

口頭講演 | R1：鉱物記載・分析評価（宝石学会(日本)との共催セッション）

■ 2024年9月12日(木) 10:00～12:00 | 会場 ES024 東山キャンパス

R1：鉱物記載・分析評価（宝石学会(日本)との共催セッション）

座長:黒澤 正紀(筑波大学)、北脇 裕士(中央宝石研究所)

10:00～10:20

[R1-01] 電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）による極微量元素定量分析の測定条件決定：電流と計数時間

「招待講演」

*加藤 丈典¹ (1. 名古屋大・ISEE)

10:20～10:35

[R1-02] ブリッジマナイトのメスバウアースペクトルとFe²⁺とFe³⁺の四極子ダブルレットピークの強度テンソル

*篠田 圭司¹、小林 康浩²、奥地 拓生² (1. 大工大・院理、2. 京大・複合研)

10:35～10:50

[R1-03] 光熱変換型赤外分光法（O-PTIR）による粘土鉱物の同定

「発表賞エントリー」

*城戸 太郎¹、鈴木 庸平¹ (1. 東大・院理)

10:50～11:05

[R1-04] 宝飾用合成カラー・ダイヤモンドの特性評価と宝石鑑別

*北脇 裕士¹、江森 健太郎¹、久永 美生¹、山本 正博¹ (1. (株)中央宝石研究所)

11:05～11:15

[1Lecture-201-07-5add] 休憩

11:15～11:30

[R1-05] オーストラリア産サファイアとその産地特徴

*江森 健太郎¹、北脇 裕士¹ (1. (株)中央宝石研究所)

11:30～11:45

[R1-06] エメラルドの原産地特徴と原産地鑑別における問題点

*趙 政皓¹、北脇 裕士¹、江森 健太郎¹ (1. 中央宝石研究所)

11:45～12:00

[R1-07] 宝石品質のジルコンとサファイアの年代測定とその原産地同定への応用；オーストラリア、ニューサウスウェールズ州、ニューイングランド地方のサファイア鉱山からの研究例

*阿依 アヒマディ¹ (1. Tokyo Gem Science LLC.)

電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）による極微量元素定量分析の測定条件決定：電流と計数時間

Determination of analytical conditions in quantitative electron probe microanalysis of ultra-trace elements: probe current and sampling time

*加藤 丈典¹

*Takenori KATO¹

1. 名古屋大・ISEE

1. ISEE, Nagoya University

電子マイクロプローブアナライザー（EPMA）は、加速した電子を試料に照射し、発生するX線の強度を計数してミクロンスケールの化学組成を非破壊で分析することができる。近年EPMAを用いた極微量元素定量分析が様々な地質学的試料に対して行われ、分析条件などについて様々な検討がなされている。電子が試料に照射された時、特性X線と連続X線が発生する。特性X線の真の強度を直接計数することができないため、波長分散型分光法（WDS）では、通常バックグラウンドとなる連続X線の強度（ I_{BG} ）を推定し、ピーク強度（ I_{OBS} ）から差し引いて特性X線の真の強度（ I_{PK} ）を推定する。すなわち、

$$I_{PK} = I_{OBS} - I_{BG} \quad (\text{式1})$$

となる。この時、特性X線の強度の誤差は、

$$\delta I_{PK}^2 = \delta I_{OBS}^2 + \delta I_{BG}^2 \quad (\text{式2})$$

と表される。ただし、 δX はXの誤差を表す。微量元素の測定において、（1）検出限界から分析条件を決定する場合と、（2）目標とする濃度と相対誤差を決めて決定する場合について考える。測定対象元素の臨界励起ポテンシャルと試料内での電子線の散乱をどこまで許容するか、および、どの程度のX線強度を得る必要があるかが決まれば加速電圧はほぼ決まる。そこで、照射電流と計数時間の積について検討する。以下では計算を簡略化するため、ピーク強度と連続X線の強度の計数時間は同じであるとし、照射電流は一定であるとする。また、X線の計数値はポアソン分布に従うものとする。さらに、標準物質や補正計算に起因する誤差は無視できるものとする。

(0) 単位電流・単位濃度あたりの特性X線とバックグラウンド強度の推定

特性X線の強度は濃度にほぼ比例する。そこで、標準物質を測定し、その濃度と分析条件から、電流1 nAあたりの濃度1 $\mu\text{g/g}$ における特性X線強度（ f_1 ）を求める。次に、未知試料の測定を行い、電流1 nAあたりのバックグラウンド強度（ I_2 ）を求める。これらの値をあらかじめ測定しておき、以下のように分析条件を求める。

(1) 検出限界から電流と計数時間を決定する場合

検出限界は、単純に特性X線の真の計数値（ N_{PK} ）がバックグラウンドの計数値（ N_{BG} ）の誤差の3倍で定義されるものとする。この時、ピークの計数値（ N_{OBS} ）は、

$$N_{OBS} = N_{BG} + 3 \cdot (N_{BG})^{1/2} \quad (\text{式3})$$

と表される。検出限界を C_{DL} $\mu\text{g/g}$ とすると、照射電流が i nA、計数時間が t 秒である場合の検出限界は、

$$(f_1 \cdot C_{DL} + I_2) \cdot it = I_2 it + 3 \cdot (I_2 \cdot it)^{1/2} \quad (\text{式4}) \text{ となる。}$$

$$\text{したがって、} it = 9I_2 / (f_1 \cdot C_{DL})^2 \quad (\text{式5})$$

(例) $f_1 = 0.001 \text{ cps} \cdot \text{nA}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ で $I_2 = 3.2 \text{ cps} \cdot \text{nA}^{-1}$ の場合、

$$it = 2.88 \times 10^7 / C_{DL}^2 \quad (\text{式6})$$

が得られる。

(2) 目標の濃度と相対誤差を設定する場合

濃度 C_T $\mu\text{g/g}$ における誤差を δC_T とし、 $\text{RSD} = \delta C_T / C_T$ とする。照射電流が i nA、計数時間が t 秒である場合、特性X線の真の計数値 (N_{PK})、バックグラウンドの計数値 (N_{BK}) 及びピークの計数値 (N_{OBS}) はそれぞれ、

$$N_{\text{PK}} = f_1 \cdot C_T \cdot it \quad (\text{式7})$$

$$N_{\text{BK}} = I_2 \cdot it \quad (\text{式8})$$

$$N_{\text{OBS}} = (f_1 \cdot C_T + I_2) \cdot it \quad (\text{式9})$$

となる。RSD = $\delta N_{\text{PK}} / N_{\text{PK}}$ として、

$$\text{RSD} = [(f_1 \cdot C_T + I_2) \cdot it + I_2 \cdot it]^{1/2} / [(f_1 \cdot C_T + I_2) \cdot it - I_2 \cdot it] \quad (\text{式10})$$

となり、

$$it = (f_1 \cdot C_T + 2I_2) / (f_1 \cdot C_T \cdot \text{RSD})^2 \quad (\text{式12})$$

と表すことができる。

以上のように照射電流と計数時間の積が得られるので、試料の損傷や測定時間を考慮して適切な分析条件を決める。そして、実際に測定を行い要求が満たされているか評価し、必要に応じて照射電流や計数時間を変更することで最適な測定条件を決定する。

さて、式2に表されるように、微量元素のEPMA定量分析ではバックグラウンドの不確かさが主要元素の分析に比べて大きく影響する。バックグラウンドの誤差要因として、計数値のほかに、(1) 微弱な発光スペクトルの重なり、(2) バックグラウンド形状のモデルの正しさや、(3) バックグラウンドホールの影響などがある。これらについて、あらかじめ十分に検討しておかなければならない。また、大電流測定ではX線強度が高くなるため、不感時間補正の正確さも重要になる。

キーワード：電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、微量元素、定量分析、分析条件

Keywords: electron probe microanalysis (EPMA), trace elements, quantitative analysis, analytical conditions

ブリッジマナイトのメスバウアースペクトルと Fe^{2+} と Fe^{3+} の四極子ダブルレットピークの強度テンソル

Mössbauer Spectra and Intensity Tensors of Quadrupole Doublets for Fe^{3+} and Fe^{2+} of Bridgmanite

*篠田 圭司¹、小林 康浩²、奥地 拓生²

*Keiji SHINODA¹, Yasuhiro Kobayashi², Takuo Okuchi²

1. 大工大・院理、2. 京大・複合研

1. Osaka Met. Univ. Sci, 2. KURNS

はじめに ブリッジマナイトは地球の下部マントルの主要な構成鉱物と考えられている高圧鉱物である。ブリッジマナイトは、代表的な化学組成が MgSiO_3 で、ペロブスカイト構造をとり、直方晶系に属する。ブリッジマナイトは無水鉱物であるが、水素をOHの形で結晶構造中に取り込むと考えられ、下部マントルでの“水”のリザーバーとなりうると考えられている。Purevjav *et al.* (2024)は高圧合成後のメスバウアースペクトル測定を考慮して、 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を出発物質の一部として用いて、化学組成($\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Al}_{0.03}$)($\text{Si}_{0.88}\text{Al}_{0.11}\text{H}_{0.01}$) O_3 のブリッジマナイトの高品質な単結晶を高圧合成し、中性子回折・赤外分光測定などを用いて結晶構造中の水素の位置を決定した。Purevjav *et al.* (2024)では合成ブリッジマナイト単結晶中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の量比をメスバウアースペクトルを用いて解析している。ブリッジマナイトの Fe^{2+} と Fe^{3+} はそれぞれ四極子分裂幅が異なるダブルレットピークを示す。四極子分裂ピークは ^{57}Fe メスバウアー原子核位置での電場勾配に起因する。電場勾配は3行3列のテンソル量として表される。四極子分裂ダブルレットピークの低速度側のピーク強度を I_l 、高速度側のピーク強度を I_h とした時、高速度側の相対強度（ピーク強度： $[I_h/(I_h+I_l)]$ ）は電場勾配と相関を持ち、ピーク強度は3行3列のピーク強度テンソルから計算できる。単結晶試料の場合、一般的に I_l と I_h は等しくなく入射ガンマ線の方向に対する結晶方位に依存してそのピーク強度は変化する。しかし、Purevjav *et al.* (2024)におけるブリッジマナイト単結晶のメスバウアースペクトルの解析では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の四極子ダブルレットピークの分離においてそれぞれのピーク強度が等しいと仮定して分離している。粉末試料の場合にはピーク強度が等しいとして解析できるが、単結晶の場合にはピーク分離の際にピーク強度も解析時のパラメーターとして考慮しなければならない。本研究では、X線回折法で結晶方位を定めたブリッジマナイト単結晶のメスバウアースペクトルを測定し、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の四極子ダブルレットの強度テンソルを求めピーク分離を行った。

実験と結果 Purevjav *et al.* (2024)が合成したブリッジマナイト単結晶2粒を、X線プリセッションカメラを用いて結晶方位を特定し、 a , b , c 軸に垂直の定方位研磨片とし単結晶メスバウアースペクトル測定試料とした。直方晶系の場合、四極子ダブルレットのピーク強度を決める強度テンソルは3行3列の対角行列と設定できる。結晶軸方向に対するガンマ線入射方向を等方的に複数選び、その複数のスペクトルを足し合わせ平均化することにより、ピーク強度は強度テンソルの対角成分の値に関わらず0.5とできる。本研究では等方的にガンマ線入射方向を9方向選び、単結晶メスバウアースペクトルを測定した。9つの単結晶メスバウアースペクトルの透過率を規格化・平均化したスペクトルに対して、ピーク強度0.5と固定して、メスバウアースペクトル解析ソフトウェアMosswinnを用いて Fe^{2+} と Fe^{3+} の四極子ダブルレットピークに分離した。このピーク分離で得たアイソマーシフト、四極子分裂幅、半値幅の値を用いて9つの単結晶メスバウアースペクトルを解析し、結晶軸方向に対するガンマ線の入射方向とピーク強度を求めた。そしてZimmermann (1975)の方法を用いてガンマ線の入射方向とピーク強度の関係から、ブリッジマナイトの Fe^{2+} と Fe^{3+} の四極子ダブルレットの強度テンソルを求めた。

REFERENCES:[1] Purevjav, N. *et al.* (2024) *American Mineralogist*.

<https://doi.org/10.2138/am-2022-8680>[2] Zimmermann, R. (1975) *Nucl. Instr. and Meth.* **128**, 537-543

キーワード：ブリッジマナイト、メスバウアー分光法、強度テンソル

Keywords: Bridgmanite, Mössbauer spectroscopy, Intensity tensor

光熱変換型赤外分光法（O-PTIR）による粘土鉱物の同定

Clay mineral characterization by Optical Photothermal Induced Resonance (O-PTIR)

*城戸 太郎¹、鈴木 庸平¹

*Taro Kido¹, Yohey Suzuki¹

1. 東大・院理

1. The University of Tokyo

粘土鉱物の同定で最も有効な分析手法は粉末試料のX線回折法（XRD）である。粘土鉱物の中でも膨潤性に富むスメクタイトは、エチレングリコールで処理することで底角側のピークがシフトすることで同定が可能である。しかし、この方法では岩石中の鉱物から形成した微量の粘土鉱物を同定する場合にはしばしば問題が発生する。例えば、岩石中で一次鉱物と粘土鉱物の位置関係を明らかにできない問題、また十分な量の試料が得られないと明瞭なピークの取得が困難という問題がある。これらの問題を解決するために、結晶中の結合の情報と元素情報の両方を明らかにできる赤外分光法、特に光熱変換型赤外分光法（O-PTIR）を用いた粘土鉱物の同定を試みた。O-PTIRの原理は、試料に波長を変えられる赤外光レーザーを照射し、試料を赤外光で熱膨張させ、その熱膨張を赤外光レーザーと同軸の可視光レーザープローブで測定する。このように、O-PTIRは通常の赤外分光法と同様のスペクトルが得られる分析手法である。通常の赤外分光法の分析では、透過試料を作成する必要があり、透過しない岩石薄片から赤外スペクトルを得ることは困難であった。一方で、O-PTIRでは試料の上部から非接触・不透過で分析可能なため、岩石薄片に含まれる粘土鉱物の赤外スペクトルを容易に得られることが予想される。粘土鉱物の標準試料を顕微赤外分光法（ μ FT-IR）とO-PTIRで分析し、O-PTIRで粘土鉱物の赤外スペクトルが得られるか検証した。また、O-PTIRの分析で標準試料から得られたスペクトルと天然試料との比較することで、岩石薄片に含まれる粘土鉱物の位置の特定と同定を実施した。天然試料には東北沖のマントルゼノリスを含むプチスポット火山の玄武岩を対象とし、噴出後の深海底でマントルゼノリスと海水が反応することで形成した粘土鉱物を同定することを目的とした。モンモリロナイトの標準試料（JCSS-3101）の μ FT-IRの分析では、 910 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} 、 1110 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} のピークが認められ、O-PTIRでも同様のピークが認められた。よって、O-PTIRの分析では粘土鉱物、特にスメクタイトからスペクトルが得られることが確かめられた。当日の発表では、標準試料と天然試料について、 μ FT-IRとO-PTIRのスペクトルだけでなく、顕微ラマン分光法による分光分析やエネルギー分散型X線分光装置付属の走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)による元素分析の結果と比較し、天然試料におけるO-PTIRによる粘土鉱物の同定の可能性や分析対象の拡張性について議論する。

キーワード：スメクタイト、赤外分光法、ラマン分光法、X線回折法、SEM-EDS

Keywords: smectite, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, SEM-EDS

宝飾用合成カラー・ダイヤモンドの特性評価と宝石鑑別

Characterization and Identification of Synthetic Colored Diamonds for Jewelry Use

*北脇 裕士¹、江森 健太郎¹、久永 美生¹、山本 正博¹

*Hiroshi KITAWAKI¹, Kentaro Emori¹, Mio Hisanaga¹, Masahiro Yamamoto¹

1. (株)中央宝石研究所

1. Central Gem Laboratory

宝飾用に供される合成ダイヤモンドのサイズおよび品質は年々向上しており、現在ではカット研磨後に50ctを超える大型の無色石も製造が可能である。いっぽうで、メレサイズ（0.2ct未満の小粒石）の各色のファンシーカラー・ダイヤモンドもジュエリーの素材として利用され始めている。宝飾用合成ダイヤモンドの製造はHPHT法とCVD法の2つの製法が用いられているが、両者では得られた製品の諸特徴が異なるためにそれぞれについて理解を深めておくことは宝石鑑別にとって重要である。

本研究では、CVD合成ダイヤモンドとして市販されていた0.1 ct未満の小粒の合成ファンシーカラー・ダイヤモンドを入手し、その特性評価を行い、鑑別特徴について検討した。試料はGreen、Greenish Blue、Yellow、Pink、Orangy Pink、Reddish Orange、Orangeの7種類の色に分類し、それぞれ5個ずつ計35個を用いた。これらについて宝石顕微鏡による観察、赤外吸収スペクトルおよび紫外-可視吸収スペクトルの測定、DiamondViewTMによる深紫外線蛍光像の観察、顕微Raman分光装置を用いての457nm、488nm、514nm、633nmおよび830nmレーザーによるフォトルミネッセンス分析(PL)を行った。結果的にOrangeの2個のみがCVD合成法で製造されたもので、他の33個はHPHT合成法で製造されたものであった。

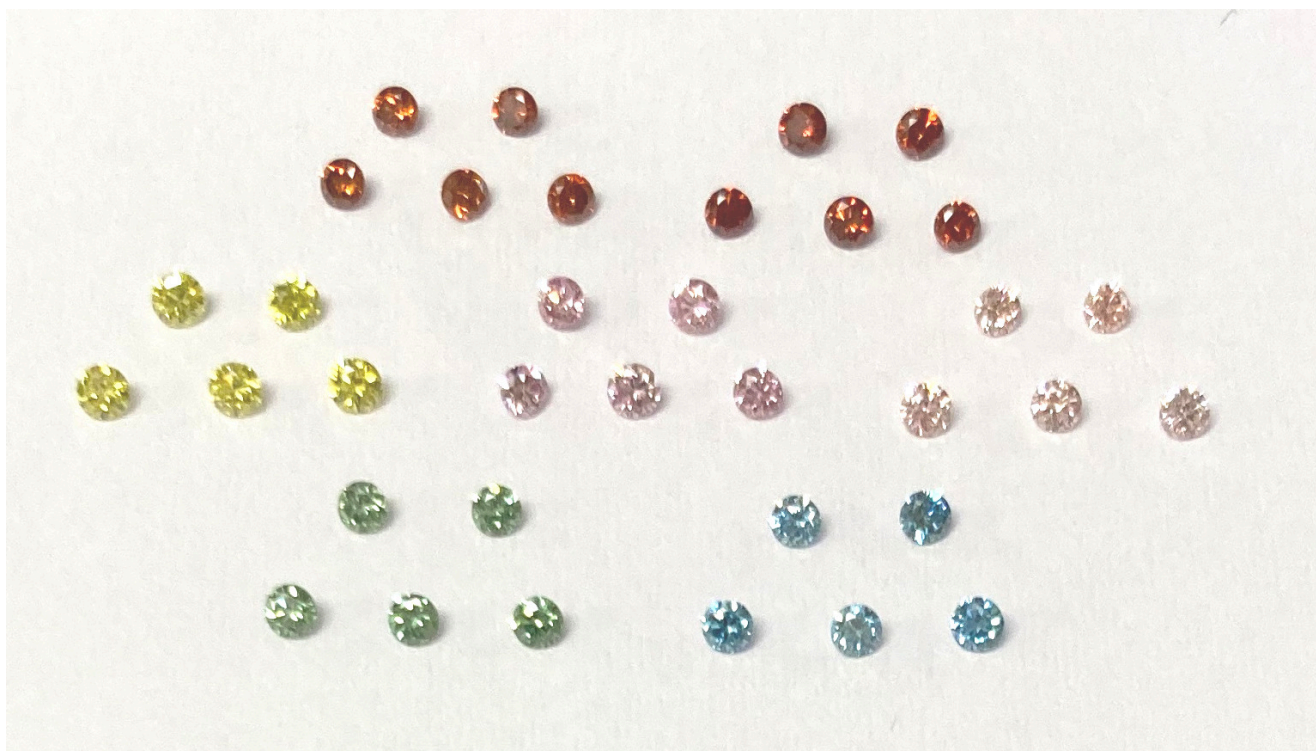
GreenおよびGreenish Blueについては、赤外吸収スペクトルで窒素が検出限界未満であり、紫外-可視吸収スペクトルとPLスペクトルで明瞭な741 nm(GR1)が観察された。また、GreenからはPLスペクトルにてGR1 (741 nm)より強い575 nm (NV^0)と488.9nm、470.2nm (TR12) が検出された。深紫外線蛍光像の観察でHPHT合成特有の像が得られたが、Greenは黄橙色、Greenish Blueは青緑色の蛍光を呈した。これらのことからGreenおよびGreenish Blueには放射線照射が行われているが、Greenish Blueはさらに低温下（500℃程度）のアニールが施されていると考えられる

Yellowは赤外吸収スペクトルから高濃度のAセンタを有するIa型であり、微弱なCセンタおよび 3107cm^{-1} が検出された。さらにPLスペクトルにおける544.5nmおよび523.8nmの存在などから、HPHT合成後に放射線照射とHPHT処理が施されたと考えられる。

Pink、Orangy Pink、Reddish Orange、Orangeは赤外吸収スペクトルで微弱な窒素関連の吸収が見られた。これらの色調のものにはすべてにおいて非常に強い575nm (NV^0)とそれよりも弱い637nm(NV)のPLピークが見られた。また、Reddish Orangeには741 nm(GR1)が紫外-可視吸収スペクトルとPLスペクトルの双方に見られた。このようにPink~Orange系の色調のものは合成後に放射線照射とアニリング（800℃程度）が施されることで575nm (NV^0)、637nm(NV)および741 nm(GR1)が形成され、これらの強弱により色調が変化するものと考えられる。また、Orangeの2個については深紫外線蛍光像の観察とPLスペクトルの737nmの存在からCVD法で合成されたことが明らかとなった。

本研究では、メレサイズのファンシーカラー合成ダイヤモンドについてルースの状態での検査を行いその特性を評価した。CVD合成石として入手したが、CVD合成とHPHT合成が混在し、放射線照射やHPHT処理など複数の処理が施されていた。これらがジュエリーにセッティングされた状態で検査に供された場合、分析手法に制限がかかり、得られる情報が限定的となることも予測される。したがって、合成法や処理の特性を十分に理解し、鑑別に臨むことが重要である。

キーワード：メレサイズ、合成ダイヤモンド、ファンシー・カラー・ダイヤモンド、CVD、HPHT
Keywords: melee size, synthetic diamond, fancy color diamond, CVD, HPHT



口頭講演

R1：鉱物記載・分析評価（宝石学会(日本)との共催セッション）

座長:黒澤 正紀(筑波大学)、北脇 裕士(中央宝石研究所)

2024年9月12日(木) 10:00 ~ 12:00 ES024 (東山キャンパス)

11:05 ~ 11:15

[1Lecture-201-07-5add]休憩

オーストラリア産サファイアとその産地特徴

Blue Sapphire from Australia and its origin

*江森 健太郎¹、北脇 裕士¹

*Kentaro Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹

1. 榊中央宝石研究所

1. Central Gem Laboratory

サファイアは歴史的に最も好まれてきたカラー・ストーンの一つである。現在でもサファイアとルビーを合わせたコランダムは、世界のカラー・ストーン市場に流通する宝石の1/3~1/2を占めると言われている。また、宝石の原産地は、歴史的に認知度の高い地域はブランドとして宝石に付加価値を与えるだけでなく、昨今のトレーサビリティなどの社会的欲求や消費者の知的好奇心を満たす不可欠な情報となっている。

筆者らは2015年の本会においてLA-ICP-MSを用いた宝石コランダムの原産地鑑別についての報告を行った。その後も研究を継続し、新たな原産地のアップデートを行っている。昨年はグリーンランド産ルビー、アメリカ合衆国モンタナ産ブルー・サファイアについて報告したが、今回は、オーストラリア産サファイアについて報告する。

オーストラリアでは1850年頃のゴールドラッシュで最初にサファイアが発見されており、大陸東部のアルカリ玄武岩噴出地域において3か所の重要な採掘地がある。ニューサウスウェールズ州のNew England Fields、クイーンズランド州のAnakie Fields およびクイーンズランド州北部のLava Plaines である。1800年代後半頃はロシアからの出稼ぎ労働者やドイツからの宝石商人らが買い付けを行い、一部はロシア皇帝一族に献上され、多くはロシアを初めとするヨーロッパの上流階級に供給されていた。その後、第一次大戦が勃発し、帝政ロシアの凋落により、オーストラリアでの採掘は実質的に停止した。その後、1960年代後半にタイの宝石商人が大挙して買い付けに訪れ、大量の原石を自国に持ち帰って加熱処理を行い、世界の宝石市場に供給した。オーストラリア産のサファイアは玄武岩関連起源で殆どが暗い色調であるため、タイの技術による加熱処理を施す必要があった。1970~1980年代には全世界のブルー・サファイアの生産量の70%近くがオーストラリア産であったと言われている。当時、タイのディーラーにより、品質の良いものはスリランカ産やタイ/カンボジア産として販売され、黒くて質の悪いものがオーストラリア産として供給されていた。そのためオーストラリア産には低品質のイメージが付きまとっていたが、近年はオーストラリアのディーラーが自国のサファイアをプロモートし、世界の宝石市場に供給している。日本国内においては、近年新たに市場供給されているものだけでなく、過去にジュエリーとして使用されていた還流品のサファイアにオーストラリア産が多く含まれており、オーストラリア産サファイアの原産地鑑別は非常に重要なものとなっている。

本研究では、日本国内にもっとも多く供給されたと思われるクイーンズランド州Anakie Fields産サファイア30点を用いた。うち20点はファセットカットされており、10点は原石の状態であった。色はイエローグリーン、ブルーグリーン、ブルー、イエローである。標準的な宝石学的検査に加え、分析にはフーリエ変換型赤外分光分析装置(日本分光FT/IR4100)、紫外可視分光光度計(V650)、LA-ICP-MS (LAとしてESI NWR213、ICP-MSとしてAgilent 7900rb)を用いて分析を行った。

オーストラリア産サファイアの包有物は他の玄武岩関連起源のサファイアと類似した特徴を示し、殆どは加熱処理が施されているため、原産地鑑別の手助けとなるケースは少ない。時折パイロクロアの結晶が見られ、カンボジア産の特徴とされるパイロクロアは赤味が強いのにに対し、オーストラリア産は概して橙色である。LA-ICP-MS分析の結果、微量元素組成は玄武岩関連起源のブルー・サファイアの特徴と一致する。玄武岩関連起源のブルー・サファイアとしてはタイ、カンボジア、ナイジェリアといった原産地がよく知られている。これらの産地と比較し、オーストラリア産ブルー・サファイアはMg、Ti、Vの量は同レベルを含有するが、FeとGaの含有量が非常に高いという特徴があることが分かった。

LA-ICP-MS法を用いた微量元素測定の結果は一部がオーバーラップするが、オーストラリア産サファイ

アは比較的特徴があり、詳細な内部特徴の観察や標準的な宝石学特性を併用し相互補的に用いことで原産地鑑別の精度を向上させることができる。

キーワード：LA-ICP-MS、コランダム、原産地鑑別、オーストラリア

Keywords: LA-ICP-MS, corundum, origin determination, Australia

エメラルドの原産地特徴と原産地鑑別における問題点

Emerald origin characteristics and problems in origin determination

*趙 政皓¹、北脇 裕士¹、江森 健太郎¹

*Zhenghao Zhao¹, Hiroshi Kitawaki¹, Kentaro Emori¹

1. 中央宝石研究所

1. Central Gem Laboratory

エメラルドはベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) の一種であり、 Al^{3+} を置換する Cr^{3+} や V^{3+} によって鮮やかな緑色を呈する。古くから貴重な宝石として認識され、16世紀以降コロンビア産の高品質のエメラルドが最も高く評価されている。近年では、世界各地から品質の良いエメラルドが産出するようになり、トレーサビリティの観点からもエメラルドの原産地鑑別の重要性が急速に高まっている。

エメラルドの原産地鑑別についてはこれまで複数の先行研究があり、いくつかの分類法が提唱されている。例えば、S. Saeseaw et al. (2019)はエメラルドの形成環境と宝石学的特徴によって、エメラルドを熱水/変成型（以下熱水型と略す）と片岩ホスト/マグマ型（以下片岩型と略す）の2種類に分類した。世界中のエメラルドの大多数は片岩型であり（例えばザンビア・カフブ地域、ブラジル、ロシアなど）、Beを含有する花崗岩マグマがCrを含有する苦鉄質岩に侵入することでエメラルドを形成する。一方、熱水型エメラルドに属する産地は比較的少なく、コロンビアがその代表である。熱水型エメラルドの形成は、熱水による岩石内部の元素の移動に起因する。エメラルドの形成過程の違いはそれぞれに異なる諸特徴を生じ、原産地鑑別の重要な手がかりとなる。

本発表では主要な宝石エメラルドの原産地特徴と筆者らが採用している原産地鑑別の手法を紹介し、新たに明らかになった問題点についても言及する。本研究にはコロンビア、ザンビア、ブラジル、ロシア、アフガニスタン、パキスタン、エチオピアなど主要10ヶ国の産地のエメラルド合計284石を用い、宝石顕微鏡による内部特徴の観察、屈折率測定、赤外吸収スペクトルおよび紫外-可視吸収スペクトルの測定、LA-ICP-MSによる分析を行った。

国内での流通量が最も多いコロンビア産エメラルドは、熱水型に属し、他に多く存在する片岩型エメラルドに比べ、いくつか際立った特徴がある。例えば、ギザギザとした輪郭をもつキャビティ中に液体と気泡とNaCl結晶を含む三相包有物が頻度高く観察される。これは、形成時に取り込んだ熱水の性質に起因している。また、アルカリ金属と鉄の含有量が低いことにより、吸収スペクトルにも特徴があらわれる：赤外スペクトルに 5447 cm^{-1} 付近の金属イオンに影響されていない H_2O の吸収が見られる；紫外可視スペクトルに Fe^{2+} による 830 nm 中心の吸収がほぼ認められない。

しかし、これらの特徴は他の熱水型の産地（例えばアフガニスタンとザンビア・ムサカシ地域）の石にもしばしば観察されている。さらに、本研究において図1に示すように、コロンビア産エメラルドにも明瞭な 830 nm 中心の吸収を示すものもあることがわかった。このように宝石学的な諸特徴が類似する場合にもLA-ICP-MSによる微量元素の分析が極めて有効であることがあらためて確認できた。

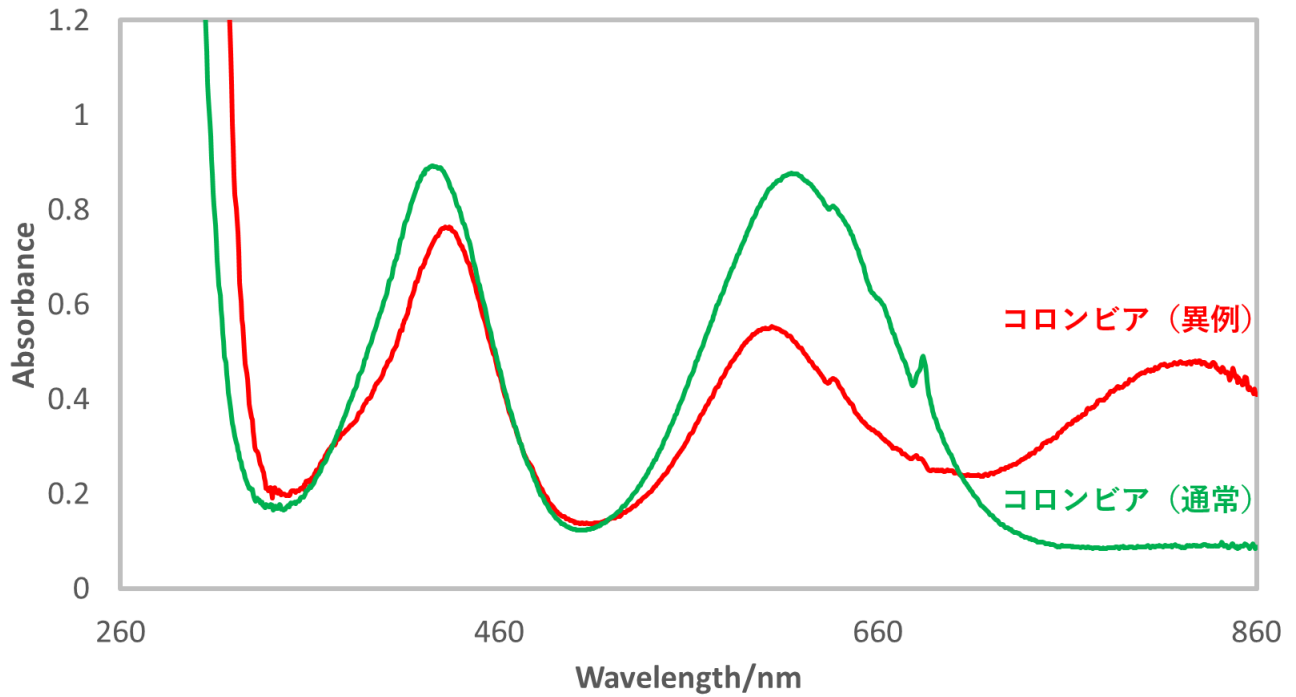
また、同じ原産国であっても採掘される場所や時期により得られる分析結果が異なることもある。例えば、現在国内に流通しているブラジル産エメラルドは主にミナス・ジェライス州産であるが、過去にバイーア州産のものも多く流通していた。両者とも片岩型であるが、それぞれの微量元素に特徴が見られた。しかし、バイーア州で最近採掘されたとされるエメラルドは、過去のものに見られなかった特徴を示し、むしろザンビア産に近似するものであった。このような場合においてもLA-ICP-MSによる微量元素の分析と線形判別分析による解析が極めて有効であることがわかった。

このように、明らかなコロンビアの諸特徴を示すもの以外のエメラルドについては原産地の決定をサポートするために微量元素の正確なデータが常に必要である。エメラルドの原産地については新たな産地が発見されるだけでなく、過去に流通したものについても精通しておく必要があり、データベースも常に更新しておくこ

とが極めて重要である。

キーワード：エメラルド、原産地鑑別、フーリエ変換赤外スペクトル、紫外可視近赤外スペクトル、レーザーアブレーションICP質量分析

Keywords: Emerald, Origin determination, FTIR Spectrum, UV-Vis-NIR Spectrum, LA-ICP-MS



宝石品質のジルコンとサファイアの年代測定とその原産地同定への応用；オーストラリア、ニューサウスウェールズ州、ニューイングランド地方のサファイア鉱山からの研究例

Gem zircon and sapphire age dating and application of origin determination; A study from New England sapphire fields, New South Wales, Australia

*阿依 アヒマディ¹

*Ahmadjan ABDURIYIM¹

1. Tokyo Gem Science LLC.

1. Tokyo Gem Science LLC

宝石品質のジルコンは、玄武岩質由来の残積層と漂砂層のサファイア/ルビー鉱床によく見られ、コランダムと同様に耐久性が高く、宝飾品として古くから使用されてきた。このようなジルコンは、オーストラリア東部、東南アジア、ロシアの大陸縁辺、アフリカ、マダガスカルに沿って広く分布している。また、内包物として変成岩と玄武岩起源のルビー/サファイアにも含まれている。地球化学的な年代測定法は鉱物試料に広く用いられているが、LA-ICP-MS分析装置によるU-Pb年代測定法は1990年代後半から宝石分野へ導入するようになり、オーストラリアのクインズランド産ブルー〜グリーンサファイア、2015年以降に、ミャンマー、マダガスカル、スリランカ産などのブルーサファイアに含まれる微小なジルコン結晶を直径30~20ミクロンのエキシマレーザーで短時間照射し、U-Pb年代測定を行うようになったが、内包物であるジルコンを表面露出するまで研磨しなければならない。また、宝石の原産地を正確に同定するために、内包物の識別や分光分析や微量元素によるフィンガープリントの組成分類法などが応用されているが、U-Pb年代測定による年代情報から原産地同定への応用例は少ない。年代測定の研究例として、本発表の前半では、オーストラリア東部、ニューサウスウェールズ州、ニューイングランド地方のインベレル地区の白亜紀後期-新生代アルカリ玄武岩に関連する漂砂コランダム鉱床で発見されたジルコン斑晶について、LA-ICP-MS分析技術を用いた化学組成と地質年代学的データを提示する。インベレル地区に分布するキングスプレーンズ(Kings Plains)、スワンブルック(Swan Brook)、メアリーアンガリー(Mary Anne Gully)の3つの産地では、宝石品質の透明なブラウンとイエローのジルコンが産出され、そのほとんどが10mm未満。ブラウンジルコンはHfとREEの相対的な濃縮を示すが、色間の相対的な遷移金属元素の濃度に違いがなく、単結晶内の化学的均一性は、安定した結晶化条件を示す。3つの産地からのジルコンの²⁰⁶Pb/²³⁸U年代は、それぞれ174-216 Maと37.7-45 Maの古いグループと若いグループに分けられる。このインベレル地区の漂砂鉱床から産出されたジルコンには、三畳紀後期-ジュラ紀前期と始新世のエピソードの前後で、2つの主な形成時期があった。ほとんどはリソスフェアメントルに由来し、その後ホスト玄武岩質のマグマによって地表にもたらされた。発表の後半では、インベレル地区のブルーサファイアに含まれる縦幅60~100ミクロン、横幅30~40ミクロンのジルコンインクルージョンを標的とした年代測定例を報告する。その結果、²⁰⁶Pb/²³⁸Uの平均年齢は34.9±1.4 Maが得られた。形態的特徴に基づいて、ジルコンはサファイア内部に共生インクルージョンとして観察され、サファイアの成長とジルコンインクルージョンの成長はほぼ同じ形成年代があることが示された。したがって、インベレル地区のブルーサファイアは始新世の間に形成され、始新世後期の火山噴火に関連している可能性があるかと推定される。異なる鉱床からのコランダムは、異なる地質時代に形成された可能性があり、年代測定法は、原産地の同定に役立つ証拠となり得る。

キーワード：ジルコン、サファイア、U-Pb年代測定、原産地、LA-ICP-MS
Keywords: zircon, sapphire, U-Pb age dating, geographic origin, LA-ICP-MS