

マントル深部からのダイヤモンド

Diamonds originated from the lower part of mantle

鍵 裕之

東京大学大学院理学系研究科

宝石の代表選手であるダイヤモンドは、砂川一郎先生（1924-2012）によって「地下からの手紙」と表現された。ダイヤモンドを入念に観察することで、ダイヤモンドの中に秘められた「手紙」を読み解き、地球深部の情報を知ることができるという意味であろう。これまで天然ダイヤモンドの研究から、地球内部を構成する物質の理解が飛躍的に進展してきた。特に近年になって、マントル遷移層から下部マントルに由来する超深部起源ダイヤモンドの研究が盛んに行われている。天然ダイヤモンド、特に超深部起源ダイヤモンドに関連する地球内部科学の最近の研究動向について述べたい。

地球内部はどのような構造で、どのような物質でできているのか？教科書を開けば、地表から地殻、マントル（上部マントル、マントル遷移層、下部マントル）、核（外核、内核）という層構造をとると書かれている（図 1）^[1]。もちろんそれぞれの層に境界線があるわけではない。これらの層の境界では物質の密度が不連続的に変化しているため、不連続面とも呼ばれている。このような地球内部の密度構造は、地震波が伝搬する速度が地球内部で変化する様子から求められた。物質の密度は、物質を構成する元素組成によって変化する。重い元素（例えば鉄）が主成分になれば密度は高くなるし、比較的軽い元素（例えばマグネシウム）が主成分になれば密度は低くなる。一方、化学組成が同じであっても結晶構造が変化すれば密度も変化する。地震波伝搬速度の観測から地球内部の密度分布がわかっても、密度の変化が化学組成によってもたらされたのか、結晶構造の変化によってもたらされているかはわからない。地震波伝搬速度の解析に加えて、高温高压実験、ダイヤモンドに代表される地球深部起源の天然試料の観察がまさに三位一体となって地球深部科学を発展させてきた。

高温高压実験では、地球深部に相当する温度・圧力を実験室で再現して、地球深部に存在する鉱物を推定することができる。高温高压実験には大型のマルチアンビル高压発生装置（図 2）やダイヤモンドアンビルセル（図 3）を用いる。高温高压から急冷回収された試料を様々な手法を用いて分析することも多いが、常温常圧条件では不安定な鉱物もある。そのような場合は SPring-8 や KEK Photon Factory に代表される放射光実験施設で得られる指向性が高く、細い X 線ビームを用いて、高温高压の状態のまま X 線回折を測定し、マントルに相当する条件で鉱物の結晶構造の解析が行われている。また、X 線回折では決定することが困難な結晶中の水素原子の位置を決定するためには、中性子回折の測定が不可欠である。中性子回折の散乱強度は元素の電子数に依存しないため、水素を代表とする軽元素の位置決定や Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} などの等電子数イオンを区別することが可能である。茨城県東海村に建設された大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）に、超高压中性子回折装置 PLANET（Pressure-leading apparatus for neutron diffraction）が稼働している^[2]（図 4）。

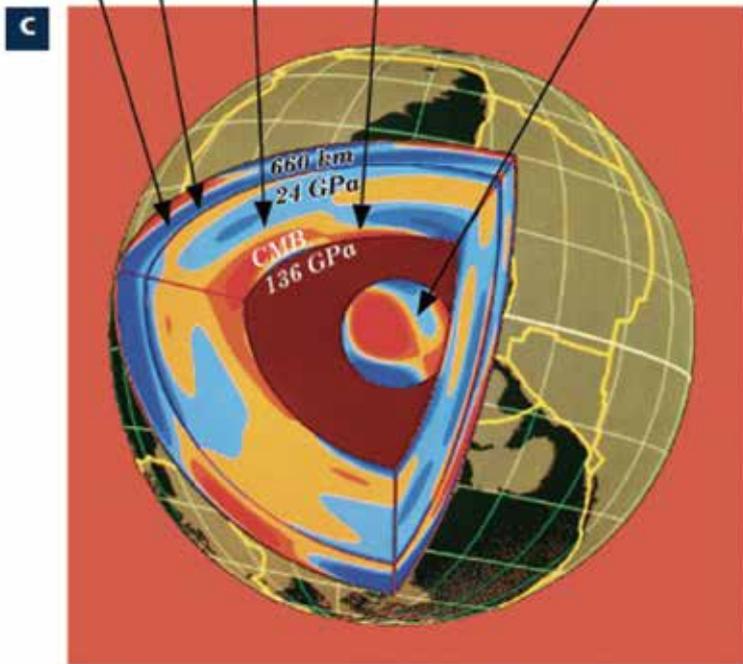
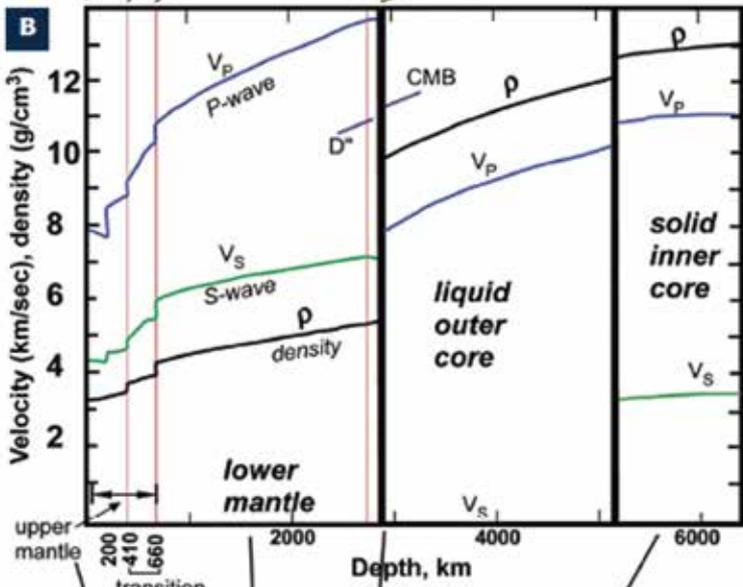
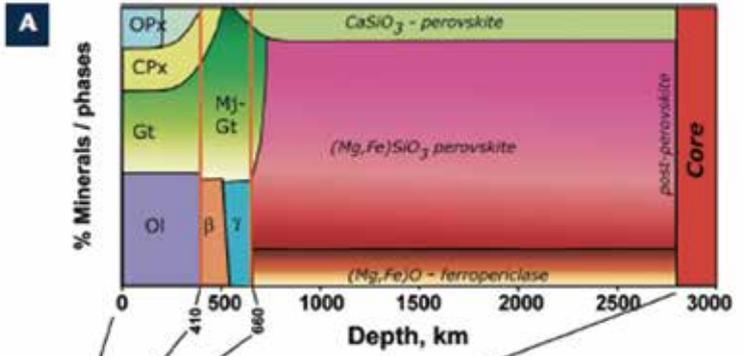
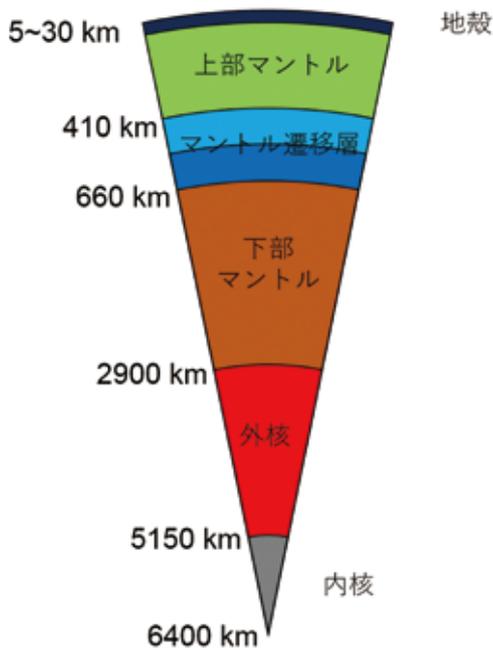


図1 地球内部の層構造（図の作成は大学院生 福山鴻君による。右図（A,B,C）は Bass and Parise（2008）からの抜粋）



図 2 マルチアンビル高圧発生装置。
愛媛大学地球深部ダイナミクスセンター
に設置されている ORANGE 3000



図 3 研究室で使用しているダイヤモンドアンビルセル。外形は約 70 mm。(左) セルの外観。3 本のネジで加圧していく。(右) セルの内部。上下に 1 対のダイヤモンドアンビルが装着されている



図 4 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された超高压中性子回折装置 PLANET (左) ビームラインの外観 (右) PLANET ビームラインに設置された大型マルチアンビル高圧発生装置 (圧姫)

冒頭に述べたとおり、ダイヤモンドは地下からの手紙である。手紙に書かれた文字が、ダイヤモンドの結晶に取り込まれている鉱物や流体などの包有物 (inclusion) と考えることもできる。包有物とはダイヤモンドが地球深部で結晶成長する際に周囲からダイヤモンドの結晶内部に取り込まれたものである。ダイヤモンドの熱力学的安定領域を考えると、ダイヤモンドは深さ 150 km 以上のマントルで生成したことになるので、ダイヤモンド中の包有物はマントルに存在している物質を取り込んだと考えられる。ダイヤモンドは最も硬い物質であるため破壊されにくく、また極端な酸化的条件でない限り反応することがないため化学的にもきわめて安定な物質である。したがって、天然ダイヤモンドは地球深部物質を包有物として安定に地表まで運ぶことができる頑丈なカプセルであり、貴重な研究試料である。地球深部で取り込まれた包有物の周囲にはギガパスカル (GPa) オーダーの圧力が残っている。図 5 に示すように地球内部でダイヤモンド中に包有物を取り込まれたときには、包有物と周囲のダイヤモンドは力学的につり合った状態にある。地球深部から地表にダイヤモンドが上昇する際に温度が下がるため包有物もダイヤモンドも体積が減少する。また、圧力が低下するため包有物もダイヤモンドも体積が増加する。包有物とダイヤモンドの熱膨張率、圧縮率はそれぞれ異なり、地表に上がると包有物の方が周囲のダイヤモンドよりも体積が大きくなるため、包有物周辺には圧力がかかる。このことを初めて報告したのは Navon (1991) で、ダイヤモンド中の石英包有物に帰属される赤外吸収スペクトルが高波数側へシフトすることから残留圧力 (約 1 GPa) を求めた^[3]。天然ダイヤモンドの包有物として、固体二酸化炭素^[4]、氷 VI 相^[5]、氷 VII 相^[6] などいずれも常圧下では存在できない高圧相が報告されている。これらの包有物はダイヤモンドが生成したマントル中に二酸化炭素や水といった揮発性物質が存在した直接的な証拠となっている。図 6 と図 7 に筆者らが測定したダイヤモンドのラマンスペクトルの 2 次元マッピングを示す。包有物周辺に圧力が残留している様子がわかる。このようにダイヤモンド中の包有物そのもの、あるいは周辺のダイヤモンドに蓄積された圧力を検出するにはラマン分光法が有益である。もちろん X 線回折によって鉱物あるいはダイヤモンドの格子パラメーターを求めても良い。圧力がかかっている物質の硬さに応じて格子パラメーターが小さくなるはずである。しかし、圧力検出の感度、そして空間分解能という意味でラマン分光法の方が圧倒的に有利である。

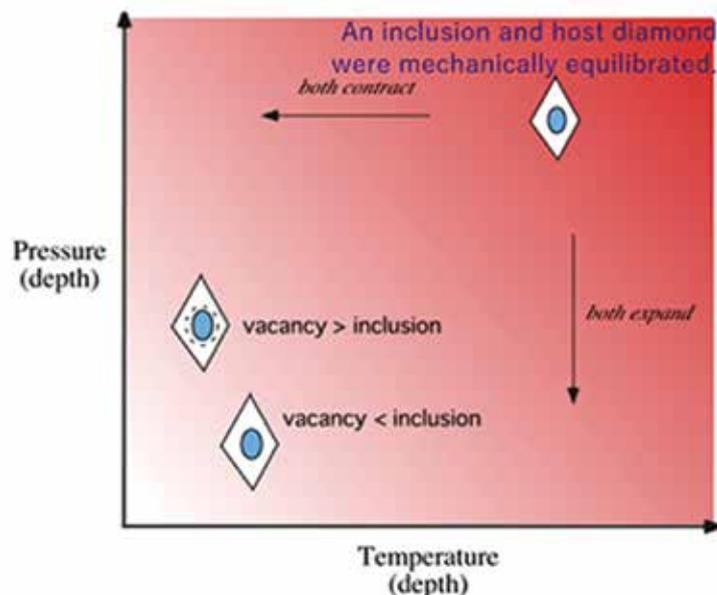


図 5 横軸に温度、縦軸に圧力を取った状態図。右上に位置する高温高压状態にある地球深部でダイヤモンドが成長し、周囲に存在していた包有物を取り込む。地表に上がる過程で包有物と宿主ダイヤモンドの熱膨張係数、圧縮率の違いから包有物に圧力が生じる。

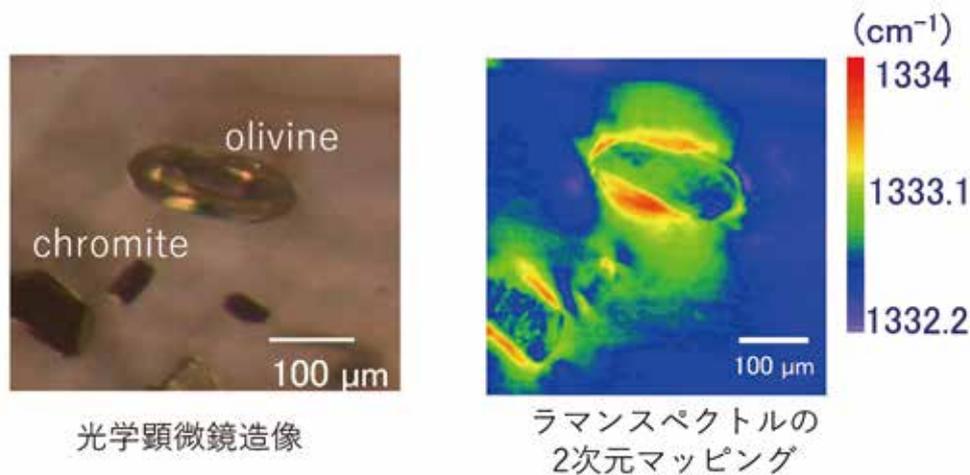


図 6 ダイヤモンド中に含まれるクロムスピネルとかんらん石の包有物。ダイヤモンドのラマンスペクトルの 2 次元マッピングを取ると包有物周辺に圧力が残留している様子がわかる。(Kagi et al., 2009 より^{[21])})

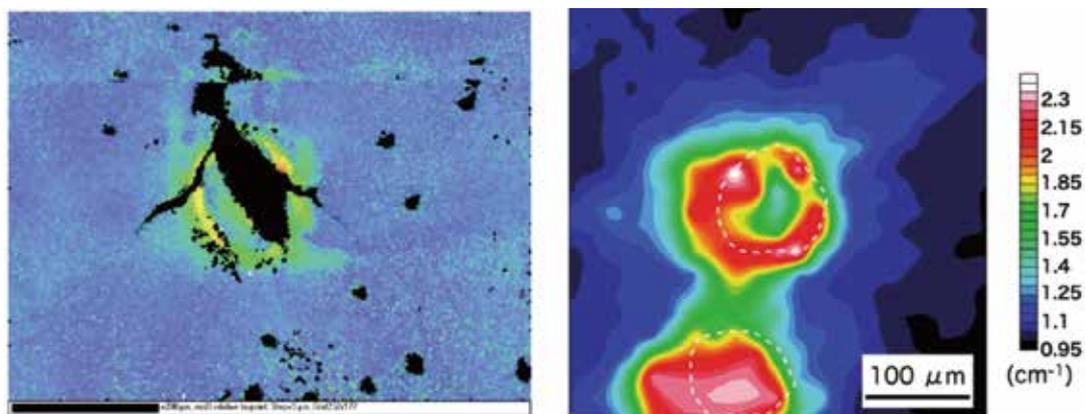


図 7 Sao-Luiz 産下部マントルダイヤモンドに含まれるブリッジマナイト包有物 (左) EBSD マップ。色の変化はダイヤモンドの結晶方位のずれを示している。(右) ラマンスペクトルの 2 次元マッピング (Cayzer et al., 2008 より^{[22])})

ごく最近発見された氷 VII 相の包有物には 10 GPa にも及ぶ圧力が残留しており、水が包有物としてダイヤモンドに取り込まれた圧力 (ダイヤモンドが生成した圧力) を復元すると 24 GPa となり、このダイヤモンドが下部マントルに起源をもつことも明らかになった。下部マントルに水が存在していた直接的な証拠と考えることもできるが、取り込まれた包有物が地上に上昇する過程でダイヤモンド内部において脱水反応を起こして水を生成したという可能性も否定できない。2018 年 8 月にボストンで開かれた Goldschmidt Conference でも Tschauner による氷 VII 発見に関する研究発表があった。Navon 教授 (前述のようにダイヤモンド中の包有物に圧力がかかっていることを最初に報告した研究者) と意見交換を行ったが、ダイヤモンド中に純粋な水が存在することはとても不思議 (信じがたい) と感じた。ダイヤモンド中の流体包有物にはカリウムイオンや塩化物イオンが含まれていることが一般的であるからだ。

多くの天然ダイヤモンドは深さ 150 km から 200 km の上部マントルに起源をもつが、上に述べたようにマントル遷移層 (深さ 410 km~660 km) や下部マントル (深さ 660 km~2890 km) に由来する包有物を取り込んだ超深部起源ダイヤモンド (英語では super-deep diamond あるいは sublithospheric diamond とよばれる) に関する研究も最近は多数報告されている。高温高压実験と地震波伝搬速度の観測から、下部マントルの主要構成鉱物はフェロペリクレーヌ (化学式は (Mg, Fe)O) とブリッジマナイト (MgSiO₃) であることがわかっているので、これらの鉱物組み合わせがダイヤモンド中の包有物として発見できれば、そのダイヤモンドは下部マントルに起源を持つと推定することができる。Scott Smith et al. (1984) は、最初にこれらの下部マントル鉱物を南アフリカの Kofffontein キンバライトパイプから産出されたダイヤモンドから発見した^[7]。その後 1990 年代に入り、ブラジルか

ら多くの下部マントル起源のダイヤモンドが発見された¹⁸⁾。超深部起源ダイヤモンドに関しては優れたレビュー論文がいくつか出版されているので、専門的な詳細についてはそちらを参照されたい^{19,10)}。2018年に入って、これまで見つかっていなかったCaSiO₃ペロブスカイトが天然ダイヤモンド中の包有物として発見された¹¹⁾。ホスト鉱物であるダイヤモンドの炭素同位体組成を二次イオン質量分析計で測定したところ-2.3‰から-4.6‰の範囲で分布し、特にCaSiO₃ペロブスカイトが取り込まれていた部分の炭素同位体組成は-2.3‰で、典型的な上部マントル起源のダイヤモンドがもつ炭素同位体組成(約-5.5‰)と比べて有意に高かった(炭素の安定同位体には¹²Cと¹³Cがあり、炭素同位体比は標準物質の炭素同位体比からの相対値 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{試料}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}} - 1] \times 1000$ で表される。生物起源の有機物は軽い同位体である¹²Cに富むため-25‰前後であるのに対し、炭酸塩の炭素同位体組成は約0‰となる。)。このことは海洋地殻と炭酸塩起源の炭素が地表から下部マントルの深さまで沈み込んでいることを示唆している^{12,13)}。CaSiO₃ペロブスカイトはケイ酸塩の結晶構造に入りにくい不適合元素であるK, U, Thを高濃度で結晶構造中に取り込むことができる性質をもつ。Kは放射性同位体である⁴⁰Kをもち、U, Thは放射性元素であるため、これらの元素は放射壊変の際に熱を発し、地球深部での熱源となる。地球内部の熱収支を議論する上でも重要な発見と言える。

マントル中の水(水素)に関連した重要な発見もダイヤモンドの包有物の研究から報告された。2014年にリングウッドイト(ringwoodite, かんらん石の高圧相で深さ500 kmから660 kmのマントル遷移層の領域で安定)の含水相がダイヤモンド中の包有物として見つかった¹⁴⁾。マントル遷移層の主要構成鉱物であるリングウッドイトには、高温高压実験から最大で2 wt.%程度の水が取り込まれることが既にわかっていた¹⁵⁾が、実際に地球内部にこれだけの濃度の水が存在するかどうかは全くわかっていなかった。天然ダイヤモンド中から見つかった含水リングウッドイトは、高温高压実験と同様の濃度レベル(1 wt.%)の水を含んでおり、このダイヤモンドが成長したマントル遷移層での水の存在を示す直接的な物証となる。今後、このような含水リングウッドイトの包有物がさらに発見されて、水素同位体組成が測定されれば、地球の進化過程で水がどのように地球深部に取り込まれたかが明らかになるだろう。

ところで、ダイヤモンド中の包有物として窒素が最近、注目されている。窒素はダイヤモンドの結晶構造に取り込まれる最も主要な不純物であることは言うまでもない。ダイヤモンドの赤外吸収スペクトルから決定される窒素の欠陥構造は天然ダイヤモンドが受けた熱履歴を知るうえで重要な情報をもたらす。窒素は大気的主要成分であるが、地球全体で考えると窒素の量は不足しており地球深部に現在でも取り残されている可能性がある。ダイヤモンド中に包有物として窒素あるいは窒素を主成分とする物質が発見されれば、地球深部に窒素のリザーバー(貯蔵庫)が存在する有力な証拠となりうる。KaminskyとWirthは透過電子顕微鏡(TEM)観察から下部マントル由来の超深部起源ダイヤモンドから鉄窒化物(Fe₂N, Fe₃N)と鉄炭化窒化物(Fe₉(N_{0.8}C_{0.2}))の包有物を発見した¹⁶⁾。これらの包有物はマントル最下部で液体の鉄と反応して生成したと考えられ、窒素がマントル最下部から核の領域に存在していることを示唆している。また、TEM観察と赤外吸収スペクトルの観察から、乳白状のナノインクルージョンとしてアンモニアがダイヤモンドに取り込まれているという報告もある¹⁷⁾。窒素は酸化状態に応じて窒素酸化物、N₂、アンモニアといった分子形態を取り、アンモニアの存在はマントルの還元的条件での窒素の化学状態を反映していると考えられる。超深部起源ダイヤモンドからはマイクロインクルージョン(平均150 nm)とナノインクルージョン(20-30 nm)の存在が透過電子顕微鏡の観察から報告されている¹⁸⁾。Navonらはこのような微小な包有物が固体結晶状の窒素($\delta\text{-N}_2$)でできていて、その残留圧力が約11 GPaに及んでいることなどを報告している¹⁹⁾。窒素の微小な包有物は、ダイヤモンド格子に不純物として含まれていた窒素原子が、地球深部の条件で離溶して生成したと解釈されている。

ごく最近になって、ホウ素を含む青色のtype IIbダイヤモンドが下部マントルに起源をもつという論文が発表された²⁰⁾。ホウ素は周期表上では窒素と同様に炭素に隣接する元素で、ダイヤモンド結晶中に

は窒素と同様に容易に取り込まれる。しかし、ホウ素は地殻に濃集している元素で、マントルにおけるホウ素濃度はきわめて低いと考えられていた。今回の発見はマントル深部（下部マントル）にもホウ素が豊富に存在することを示唆しており、これまでの地球化学的な常識を大きく覆した研究結果と言える。この論文では海洋堆積物が地球深部に沈み込んでリサイクルされる際にホウ素と一緒に地球深部まで潜り込んだと解釈している。一方で、地表からマントル遷移層・下部マントルまでどのような化学形態でホウ素が移動していったのか、特定のマントル構成鉱物にホウ素が安定に取り込まれることがあるのか、と言った研究課題に今後は取り組んでいく必要性を感じた。今後もダイヤモンドの研究が起爆剤となって、高温高压実験とも連携しながら新たな地球内部の理解が進んで行くであろう。◆

【参考文献】

- [1] J. D. Bass and J. B. Parise (2008) Deep earth and recent development in mineral physics. *Elements*, 4, 157–163.
- [2] T. Hattori, A. Sano–Furukawa, H. Arima, K. Komatsu, A. Yamada, Y. Inamura, T. Nakatani, Y. Seto, T. Nagai, W. Utsumi, T. Iitaka, H. Kagi, Y. Katayama, T. Inoue, T. Otomo, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai, T. Yagi (2015) Design and performance of high–pressure PLANET beamline at pulsed neutron source at J–PARC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 780, 55.
- [3] O. Navon (1991) High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. *Nature*, 353, 746.
- [4] M. Schrauder, O. Navon (1993) Solid carbon dioxide in a natural diamond. *Nature*, 365, 42.
- [5] H. Kagi, R. Lu, P. Davidson, A. F. Goncharov, H.–k. Mao, R. J. Hemley (2000) Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high P–T near infrared spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 64, 1057.
- [6] O. Tschauner, S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirrotti, K. Tait (2018) Ice–VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth’s deep mantle. *Science* 359, 1136.
- [7] B.H. Scott Smith, R.V. Danchin, J.W. Harris, K.J. Stracke (1984) Kimberlites near Orroroo, South Australia. In: Kornprobst, J. (Ed.), *Kimberlites I: Kimberlites and related rocks*. Elsevier, Amsterdam, pp. 121–142.
- [8] B. Harte, J.W. Harris, M.T. Hutchison, G.R. Watt, M.C. Wilding (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd*: Geochemical Society Special Publication No. 6, pp. 125–153.
- [9] B. Harte (2010) Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones. *Mineralogical Magazine*, 74, 189.
- [10] F. Kaminsky (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of ‘super–deep’ mineral inclusions in diamond. *Earth–Science Reviews*, 110, 127.
- [11] F. Nestola, N. Korolev, M. Kopylova, N. Rotiroti, D. G. Pearson, M. G. Pamato, M. Alvaro, L. Peruzzo, J. J. Gurney, A. E. Moore, J. Davidson (2018) CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature* 555, 237.
- [12] M. J. Walter, S.C. Kohn, D. Araujo, G. P. Bulanova, C. B. Smith, E. Gaillou, J. Wang, A. Steele, S. B. Shirey (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*, 334, 54.
- [13] D.A. Zedgenizov, H. Kagi, V.S. Shatsky, A.L. Ragozin (2014) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São–Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chemical*

Geology, 363, 114.

[14] D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans, L. Vincze (2014) Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature* 507, 221.

[15] D. L. Kohlstedt, H. Keppler, D. C. Rubie (1996) Solubility of water in the a,b and g phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123, 345.

[16] F. Kaminsky, R. Wirth (2017) Nitrides and carbonitrides from the lowermost mantle and their importance in the search for Earth' s "lost" nitrogen. *American Mineralogist*, 102, 1667.

[17] J. Rudloff-Grund, F.E. Brenker, K. Marquardt, D. Howell, A. Schreiber, S.Y. O'Reilly, W.L. Griffin, F.V. Kaminsky (2016) Nitrogen nanoinclusions in milky diamonds from Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Lithos*, 365, 57.

[18] H. Kagi, D. A. Zedgenizov, H. Ohfuji, H. Ishibashi (2016) Micro- and nano-inclusions in a superdeep diamond from Sao Luiz, Brazil. *Geochemistry International*, 54, 834.

[19] O. Navon, R. Wirth, C. Schmidt, B. M. Jablon, A. Schreiber, S. Emmanuel (2017) Solid molecular nitrogen ($\delta\text{-N}_2$) inclusions in Juina diamonds: Exsolution at the base of the transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 464, 237.

[20] E. M. Smith, S. B. Shirey, S. H. Richardson, F. Nestola, E. S. Bullock, J. Wang, W. Wang (2018) Blue boron-bearing diamonds from Earth' s lower mantle. *Nature*, 560, 84-87.

[21] H. Kagi, S. Odake, S. Fukura, and D. Zedgenizov D. (2009) Raman spectroscopic estimation of depth of diamond origin: technical developments and the application. *Russian Geology and Geophysics*, 50, 1183-1187

[22] N.J. Cayzer, S. Odake, B. Harte and H. Kagi (2008) Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations. *European Journal of Mineralogy*, 20, 333-339

【著者紹介】

鍵 裕之

1965 年 生まれ

1988 年 東京大学理学部化学科卒業

1991 年 東京大学大学院理学系研究科博士課程中退

1991 年 筑波大学物質工学系助手

1996 年 ニューヨーク州立大学研究員

1998 年 東京大学大学院理学系研究科講師

2010 年 同 教授 現在に至る。

■研究内容：地球化学、地球深部物質科学、高圧下での化学反応・物質の構造変化



ダイヤモンドはきわめて高い物理的・化学的安定性を有しているため、インクルージョンにとっては非常に優れた保護容器（カプセル）となります。したがって、ダイヤモンド中のインクルージョンは地球深部の情報を直接提供してくれる優れた研究試料となります。

ダイヤモンド中のインクルージョンは鉱物の種類や化学組成からPタイプとEタイプに大別されています。Pタイプはオリビン、エンスタタイト、ダイオプサイド、パイロップなどを含み、Eタイプはパイロップ / アルマンディン、オンファサイト、ルチル、カイヤナイト、クロマイトなどを含みます。このようなPタイプとEタイプの相違は母結晶のダイヤモンドの生成起源に関連しており、インクルージョンの詳細な研究により、それぞれの成因が議論されています。いずれにしても、これまでの研究ではダイヤモンドのほとんどは地下 150-200 kmで生成したと考えられてきました。ところが、本誌掲載の鍵裕之教授の解説にあるように、最近では地下 410-660km よりも深い起源をもつ超深部起源のダイヤモンドの存在が明らかとなっています。

超深部起源のダイヤモンドには宝石ダイヤモンドとして良く知られている Cullinan などの大粒のⅡ型ダイヤモンドやホープなどで知られるⅡb型のブルーダイヤモンドも含まれます。

このように宝石ダイヤモンドでは“キズ”としてクラリティを下げざるを得ない要因となるインクルージョンですが、地球科学の発展に寄与する重要な研究対象でもあります。

【Pタイプのインクルージョン】

Pタイプは Peridotite（ペリドタイト）起源の鉱物インクルージョンを含みます。無色透明結晶はオリビンかエンスタタイトです。両者を視覚的に区別するのは困難ですが、顕微ラマン分光分析にて明確に識別することができます。鮮やかな緑色結晶はクロムダイオプサイドです。紫赤色の結晶はパイロップガーネットです。緑色と赤色の色彩のコントラストが綺麗です。

【Eタイプのインクルージョン】

Eタイプは Eclogite（エクロジャイト）起源の鉱物インクルージョンを含みます。橙色の結晶はアルマンディン / パイロップガーネットです。灰緑色の結晶はオンファサイトです。橙色と灰緑色の結晶の組み合わせはEタイプ起源の典型で、色彩のコントラストが鮮やかです。しばしば赤色の結晶が見られますが、これはガーネットではなくルチルの結晶です。頻度は低いのですが、青色の鮮やかな結晶が見られることがあります。これはカイヤナイトで、Eタイプの特徴となります。黒色の結晶は様々ありますが、クロマイトはEタイプに多く見られます。

【その他のインクルージョン】

いっぽう、インクルージョンには黒雲母、白雲母などのPタイプにもEタイプにも属さない鉱物も有ります。これらのインクルージョンもダイヤモンドの形成時に取り込まれたものと考えられており、キンバーライトのマグマ起源の可能性も指摘されています。また、何らかの結晶インクルージョンを取り囲むように黒色の円盤状のインクルージョンが見られることがあります。これらは宝石学では“カーボンブラック”と呼ばれることもあり、たいていは二次的に生成したグラファイトインクルージョンです。◆

【Pタイプのインクルージョン】

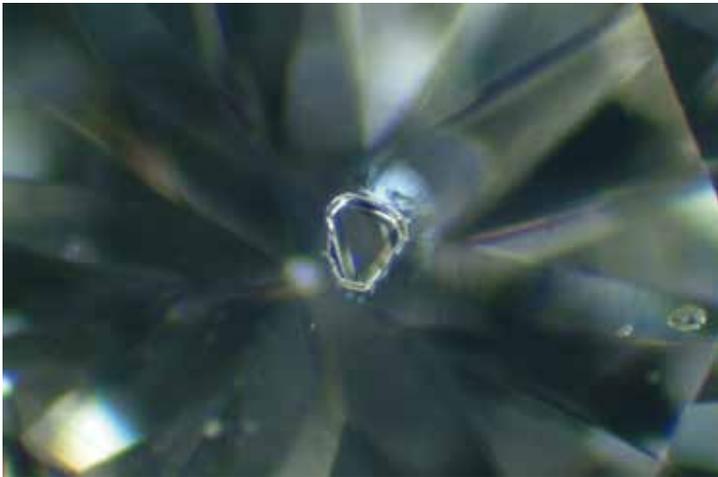


写真1：オリビン インクルージョン



写真2：クロムダイオプサイド インクルージョン

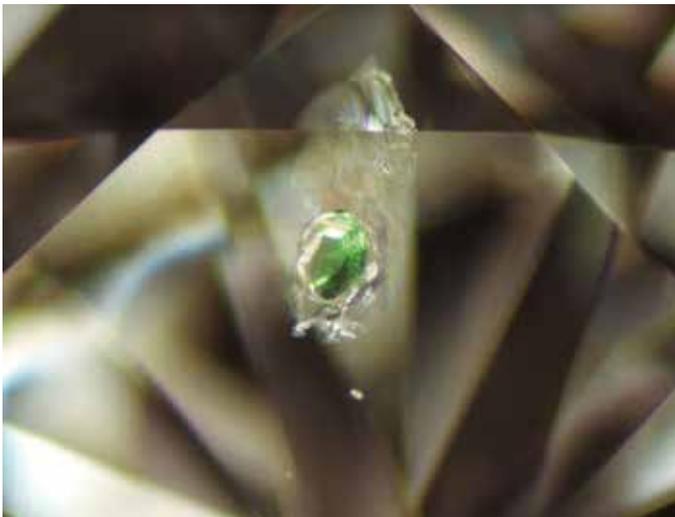


写真3：クロムダイオプサイド インクルージョン

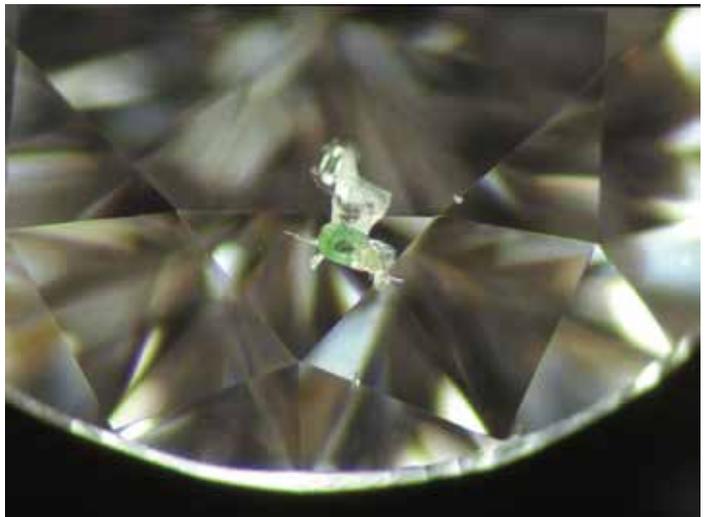


写真4：クロムダイオプサイド インクルージョン

【Pタイプのインクルージョン】



写真5：クロムパイロープガーネット インクルージョン
(自然光下)



写真6：クロムパイロープガーネット インクルージョン
(白熱灯下)

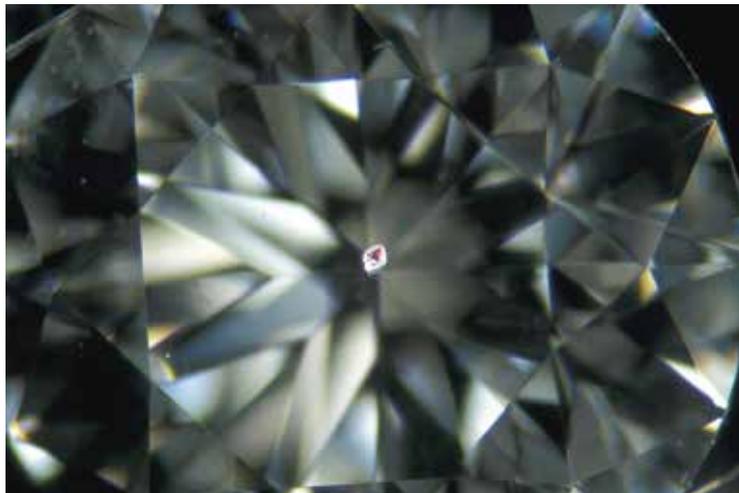


写真7：パイロープガーネット インクルージョン



写真8：パイロープガーネット インクルージョン

【Pタイプのインクルージョン】

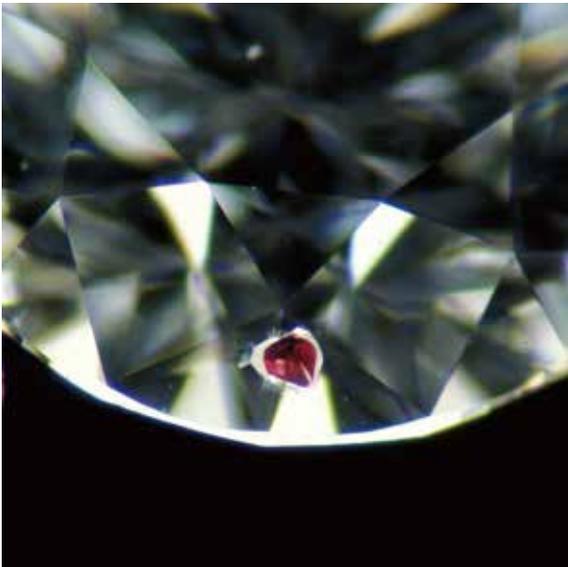


写真9：パイロップガーネット インクルージョン

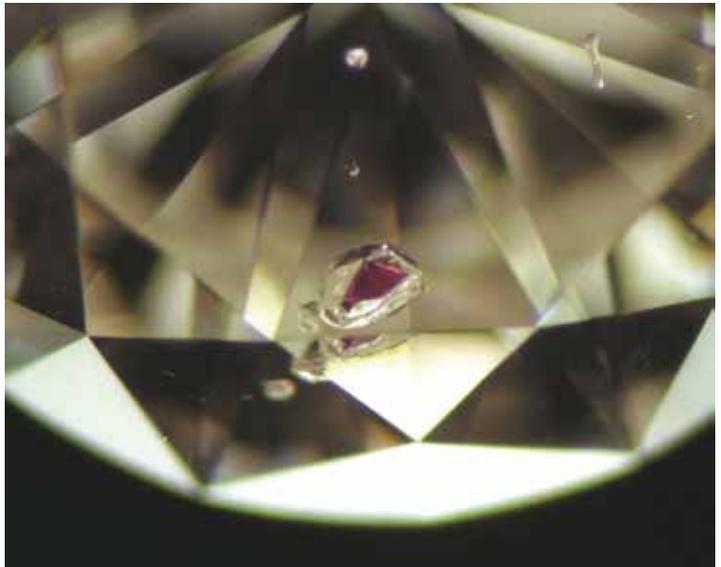


写真10：パイロップガーネット インクルージョン

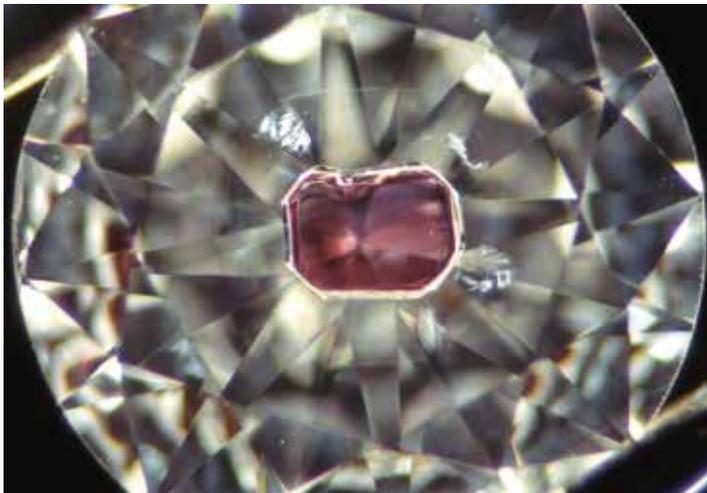


写真11：パイロップガーネット インクルージョン

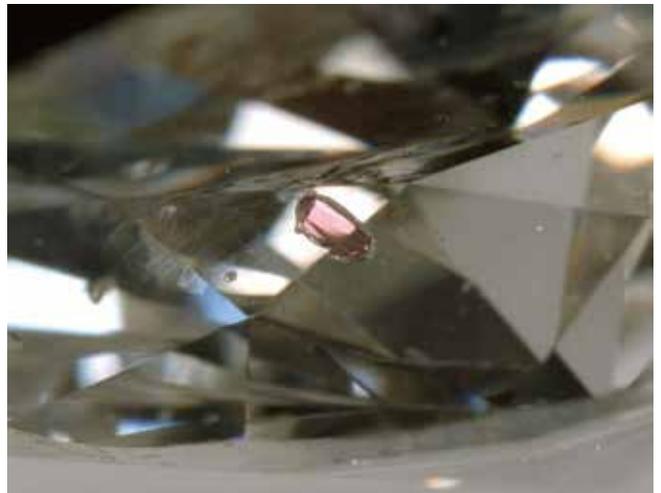


写真12：パイロップガーネット インクルージョン

【Eタイプのインクルージョン】

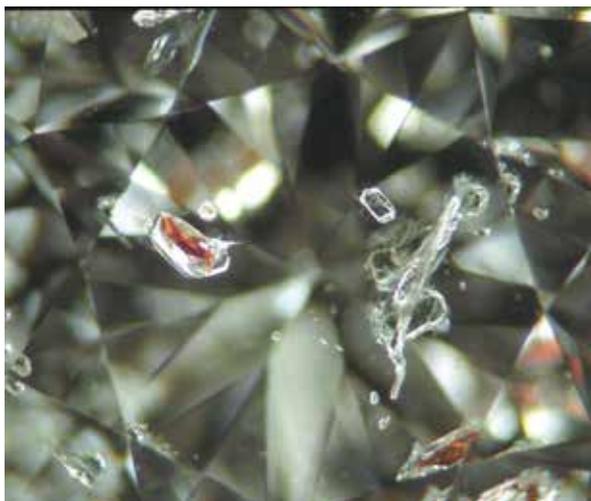


写真 13：パイロープ／アルマンディンガーネット
インクルージョン（赤橙色）とオンファサイト
インクルージョン（灰緑色）



写真 14：パイロープ／アルマンディンガーネット インクルージョン
（橙色）とオンファサイト インクルージョン（灰色）

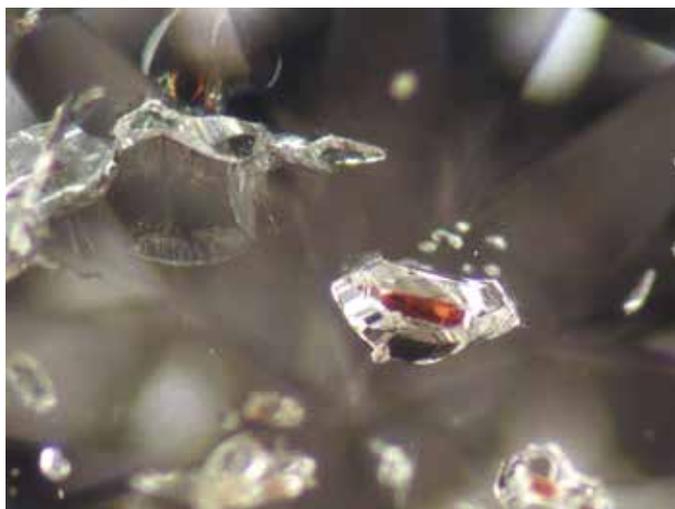


写真 15：オンファサイト（灰緑色）とパイロープ／
アルマンディンガーネット（赤橙色）インクルージョン



写真 16：パイロープ／アルマンディンガーネット
インクルージョン

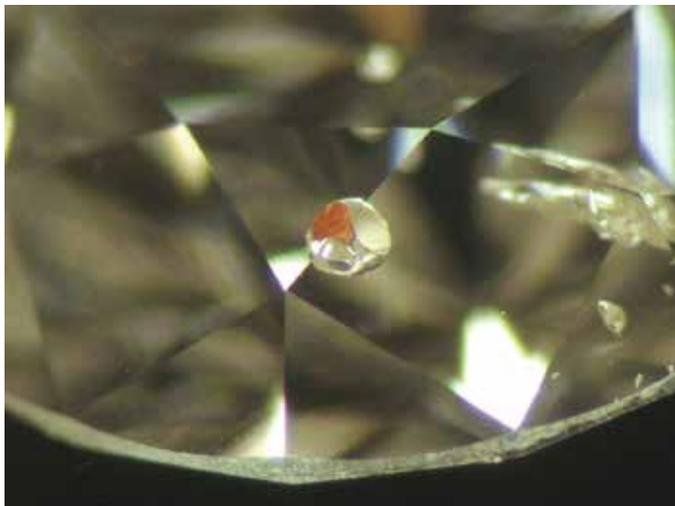


写真 17：パイロープ／アルマンディンガーネット
インクルージョン

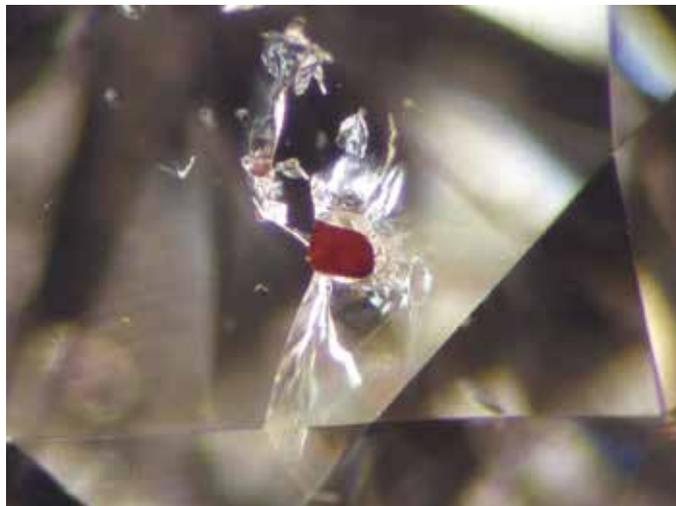


写真 18：ルチル インクルージョン

【Eタイプのインクルージョン】

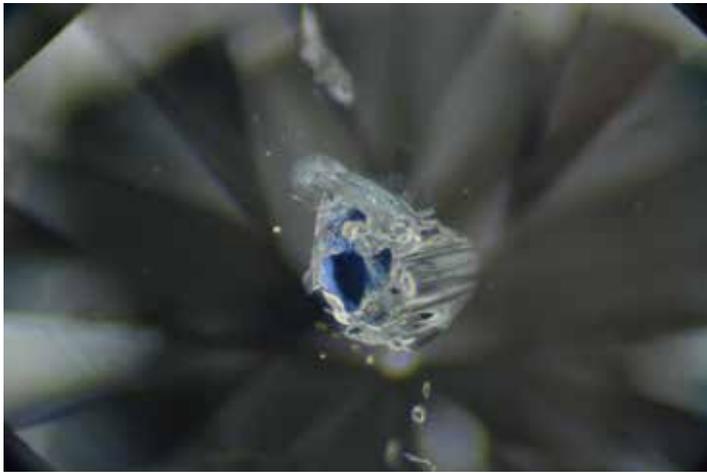


写真 19：カイヤナイト インクルージョン

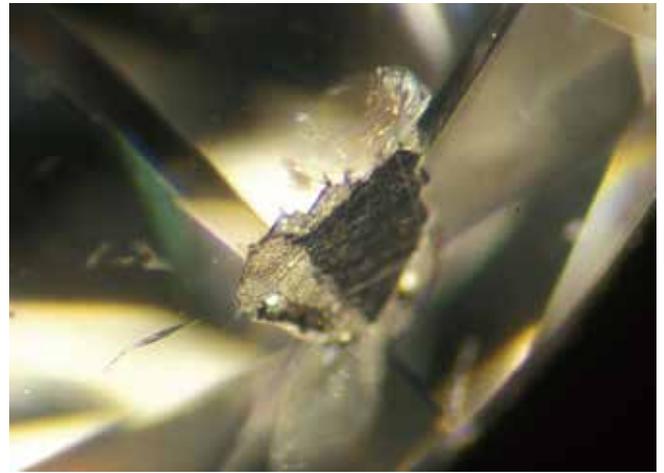


写真 20：クロマイト インクルージョン

【その他のインクルージョン】

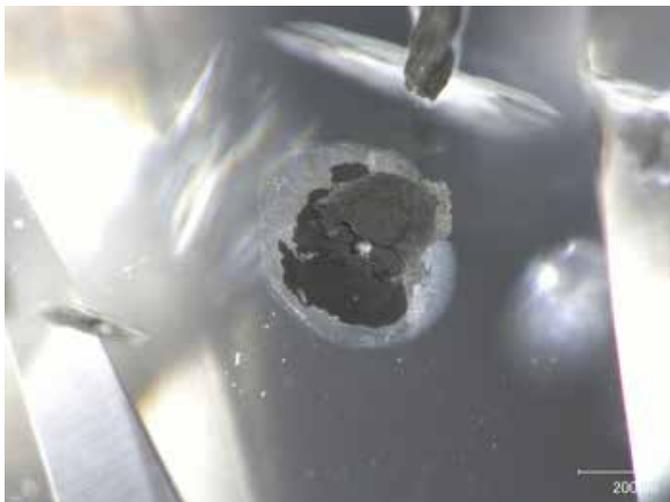


写真 21：結晶インクルージョン（未知）と黒色インクルージョン（おそらくグラファイト）

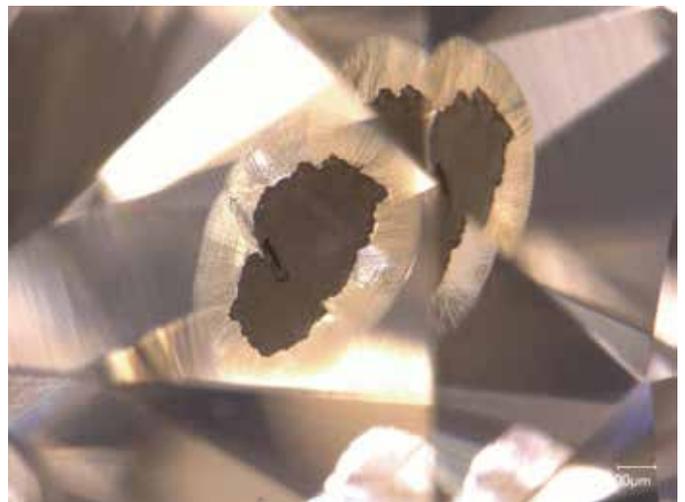


写真 22：黒色インクルージョン（おそらくグラファイト）

無色～ほぼ無色の HPHT 合成ダイヤモンドへの電子線照射処理実験報告

リサーチ室 北脇裕士、江森健太郎

無色～ほぼ無色のメレサイズの HPHT 合成ダイヤモンドに電子線を照射する実験を行った。その結果、照射の強度に応じて蛍光および燐光が共に弱くなり、最終的には燐光がほぼなくなった。この際、照射強度を強くすると地色が淡青色に変化した。見かけ上無色のままの照射強度において完全に燐光が消えたものは一部だけであった。

2015 年頃から世界的な宝石市場において大量のメレサイズの HPHT 合成ダイヤモンドが流通を始め、業界関係者はその対応に追われている。紫外線透過性、紫外線発光、赤外分光などを応用した各種の判別器機が開発されているが、装置の原理が未公表のブラックボックス的なものも販売されている。これらの中で紫外線下での燐光を検出する装置はルースでもジュエリーにセットされた状態でも短時間で検査できるという利便性があり、国内の輸入業者を中心に幅広く利用されている。

2018 年 4 月、香港の器機開発業者から「HPHT-grown diamonds might escape detection as synthetics, once they are treated with irradiation」というアラートが配信された (Diamond Services, 2018)。HPHT 合成ダイヤモンドは紫外線照射後、ミリ秒～数十秒の燐光があり、燐光を示さない天然と区別する事ができる。しかし、一旦照射処理が施されると室温で燐光を測定する装置では識別ができなくなるというものである。このアラートに呼応して IIDGR や GIA は自社製の判別装置における信頼性に問題はないと報告している (Rapaport News, 2018)。

さて、このような背景のもと、電子線照射により無色～ほぼ無色の HPHT 合成ダイヤモンドの燐光が減衰するののかの実験を行った。実験に用いた試料は 0.008-0.032ct の見かけ上無色の中国製 HPHT 合成ダイヤモンドで、それぞれ 5 個ずつ A と B の 2 つのグループに分けて段階的に照射を行った。

電子線はコッククロフトウォルトン型の放射線発生装置を用いて、

試料 A グループには総線量： $1.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 、 $10.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 、 $50.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 、

B グループには総線量： $5.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 、 $25.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 、 $100.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ をそれぞれ照射した。

これらを国内での利用率の高い中国製の判別装置を用いて照射前後の蛍光と燐光の写真を撮影した。その結果を図-1 と図-2 に示す。試料 A グループにおいて総線量： $1.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ では燐光に減衰は見られないが、 $10.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ では若干の燐光の減衰が見られた。 $50.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ では明らかな減衰が見られ、②の試料では完全に消滅した。試料 B グループにおいては総線量： $5.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ で燐光に若干の減衰が見られ、 $25.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ では明らかな減衰が見られ、①の試料では完全に消滅した。 $100.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ では未処理で燐光の非常に強かった試料②を除いて他の 4 個はすべて燐光が消失した。図-3 は試料 A グループの $50.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 照射後の試料と燐光の写真である。試料①③⑤は白色のグレーダーの上に乗せてルーペで観察するとわずかに青色味を感じる。これは電子線照射により、GR1 センタが形成したためである。しかし、この程度の淡い色調はジュエリーにセットされてしまえばほぼ無色に見えると思われる。図-4 は試料 B グループの $100.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 照射後の試料と燐光の写真である。グレーダーに乗せてルーペで観察すると、②の試料はほぼ無色のままであったが、他の 4 個は明らかな GR1 センタに因る青色味が感じられた。このように照射する電子線の強度が強いと GR1 センタに因り青色に着色する。青色に着色する程度の強度で照射されたものはほぼ燐光がなくなったが (5 個中 4 個)、ほぼ無色のまま変化のない強度では燐光が完全に消滅したのは一部 (5 個中 1 個) であった。

以上のようにメレサイズの HPHT 合成ダイヤモンドに電子線を照射することで燐光を減衰あるいは消滅できることがわかった。しかし、ダイヤモンドを無色のままで燐光を完全に消滅させるのは困難である。したがって、燐光の画像を目視して観察者自身が判別する装置の信頼性は今後もある程度担保されるが、その解釈には慎重な対応が必要となる。◆

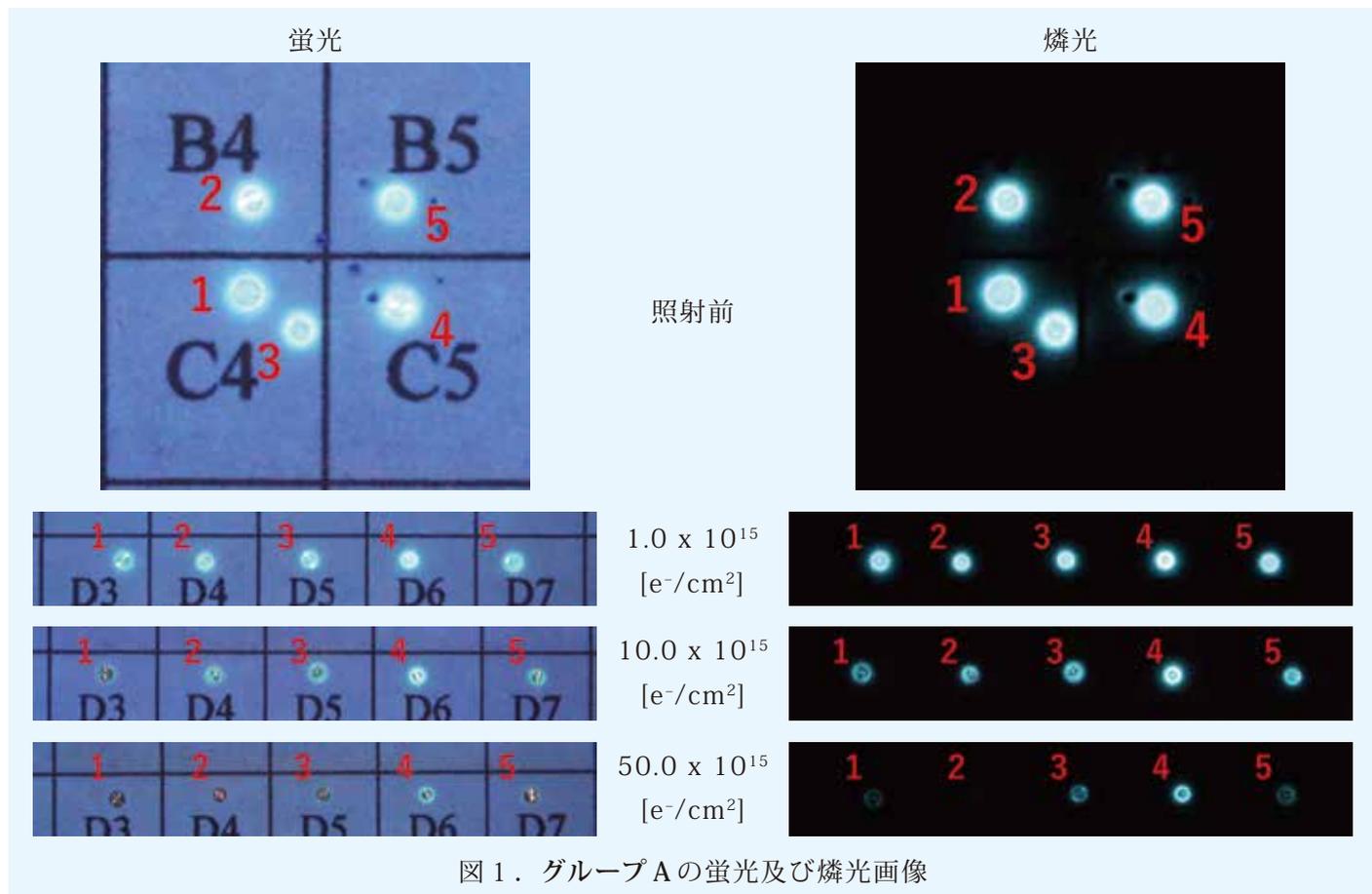


図 1. グループ A の蛍光及び燐光画像

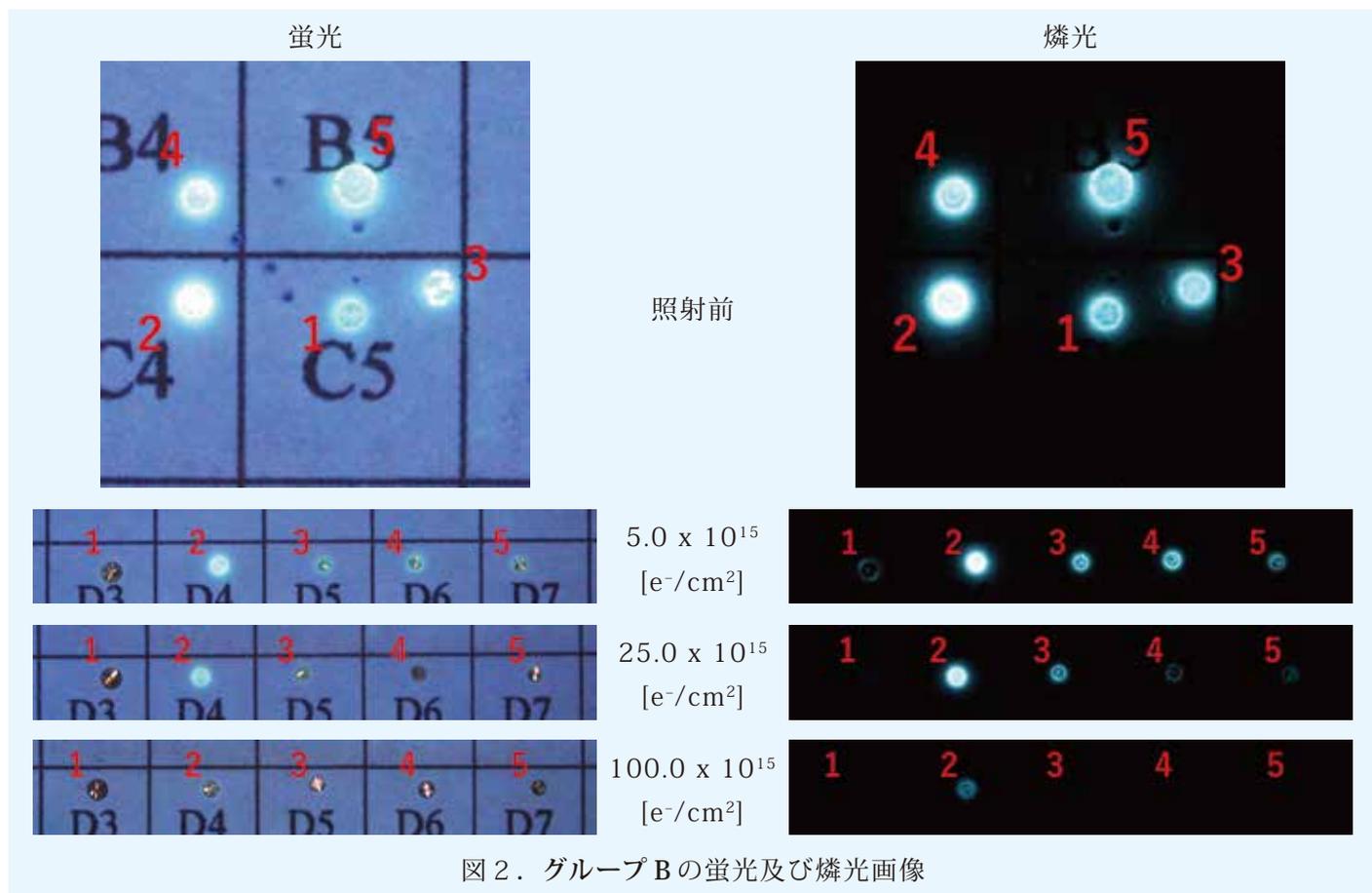


図 2. グループ B の蛍光及び燐光画像

デーライト



燐光



図 3. グループ A に $50.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後の地色と燐光画像

デーライト



燐光



図 4. グループ B に $100.0 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後の地色と燐光画像

【参考文献】

Eaton-Magaña S., Shigley J.E. and Breeding C.M., 2017. Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: A review. *Gems & gemology*, 53(3), 262-284

Diamond Services, 2018. HPHT-grown diamonds might escape detection as synthetics, once they are treated with irradiation, *Lab Alert* 2018

Rapaport News, 2018. Labs Refute Claims HPHT Escaping Detection, Apr 25, 2018

宝石の輸入統計 (2018年1月～6月)

ダイヤモンド

※宝石の輸入統計のデータは財務省貿易統計 (<http://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm>) の発表をもとに加工したものです。

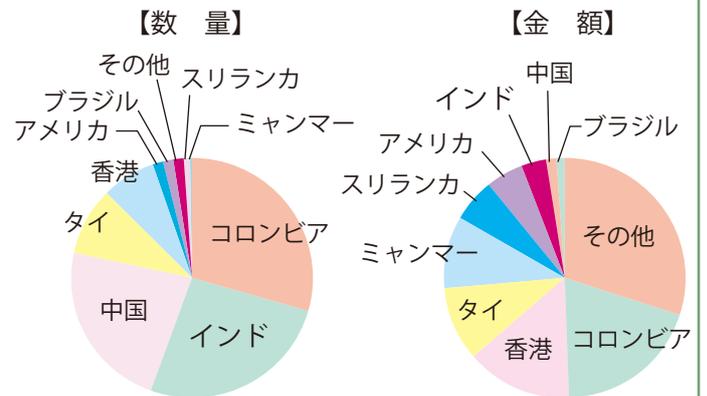
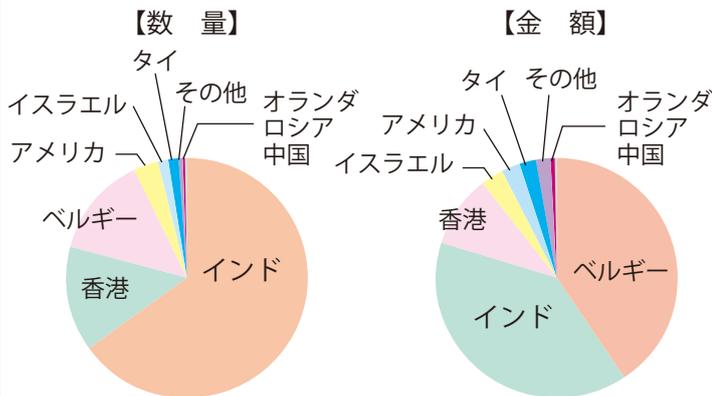
輸 入	6月数量 (Ct)	6月金額 (千円)	1月～06月累計数量 (Ct)	1月～06月累計金額 (千円)
中 国	80	10,646	2,256	119,246
香 港	18,740	1,182,224	90,149	5,149,191
タ イ	1,670	271,122	12,477	1,870,231
イ ン ド	87,165	4,805,864	582,671	23,305,898
イスラエル	1,832	394,113	27,033	5,279,652
オランダ	205	52,524	965	214,194
ベルギー	18,466	4,969,852	59,883	10,027,321
ロ シ ア	91	14,254	4,498	103,376
ア メ リ カ	4,479	284,023	14,565	787,956
そ の 他	1,014	265,797	14,371	1,865,066
合 計	133,742	12,250,419	808,868	48,722,131

ルビー・サファイア・エメラルド

輸 入	6月数量 (Ct)	6月金額 (千円)	1月～06月累計数量 (Ct)	1月～06月累計金額 (千円)
中 国	31,888	17,750	786,121	25,519
香 港	10,229	172,218	61,929	1,019,587
タ イ	12,534	118,194	147,158	1,190,851
ミャンマー	375	117,200	630	173,813
イ ン ド	36,646	40,884	322,317	163,113
スリランカ	1,139	70,475	7,498	281,502
ドイ ツ	0	0	160	12,459
ア メ リ カ	1,954	59,980	4,680	119,456
コロンビア	41,118	233,722	98,473	963,374
ブラジル	1,869	10,178	2,845	44,255
そ の 他	1,831	360,875	10,023	466,726
合 計	139,583	1,201,476	1,441,834	4,460,655

ダイヤモンド [1月～06月累計]

[1月～06月累計] ルビー・サファイア・エメラルド



ダイヤモンドの月別輸入量

ルビー・サファイア・エメラルドの月別輸入金額

	重量：カラット		金額：単位千円	
	2017年	2018年	2017年	2018年
1月	145,651	182,631	9,115,479	8,624,641
2月	89,202	88,798	7,038,546	5,323,365
3月	126,545	158,266	8,892,147	9,188,258
4月	99,783	108,714	7,607,836	6,295,454
5月	97,271	136,717	5,039,051	7,039,994
6月	136,962	133,742	7,991,933	12,250,419
7月	146,171		6,301,877	
8月	104,617		5,081,365	
9月	132,202		8,531,812	
10月	135,286		6,728,867	
11月	92,491		5,219,667	
12月	128,648		7,936,709	

	重量：カラット		金額：単位千円	
	2017年	2018年	2017年	2018年
1月	153,551	698,973	428,170	543,674
2月	101,684	43,105	1,478,334	526,517
3月	280,892	364,348	1,582,610	1,226,841
4月	64,868	64,357	284,193	388,208
5月	89,148	131,468	1,023,477	573,939
6月	202,006	139,583	1,723,399	1,201,476
7月	512,462		406,476	
8月	30,079		274,818	
9月	240,471		872,694	
10月	235,050		507,820	
11月	93,847		302,192	
12月	233,760		621,703	

中央宝石研究所の各種セミナー

各種セミナースケジュール	10月	11月	12月
ベーシックコース(東京)	4～5	8～9	6～7
ベーシックコース(大阪)	18～19		13～14
ダイヤモンドコース(東京)	25～26	21～22	20～21
ダイヤモンドコース(大阪)		15～16	
博多ダイヤモンドコース			
宝石鑑別コース(東京)	11～12		
パールグレーディングコース(東京)	16	26	11

※上記日程は都合により変更となることがありますので、あらかじめお問合わせの上お申し込みください。

受講料 (税込)

ベーシックコース	(2日間)	¥25,000+消費税
ダイヤモンドコース	(2日間)	¥25,000+消費税
パールグレーディングコース	(1日)	¥12,000+消費税
宝石鑑別コース	(2日間)	¥30,000+消費税

※一度ご入金いただきました受講料のご返金は致しかねます。予め御了承下さい。

セミナー時間

【東京】10:00～17:00 【大阪】10:30～17:00 (会場都合による)
【博多】10:00～16:30 (会場都合による・開催最低人数5名)

各種セミナーのご紹介

- **ベーシックコース**
- **パールグレーディングコース**
- **ダイヤモンドコース**
- **宝石鑑別コース**
- **特別研修生コース** 募集中【2019年度入学時期は<10月>になります】

各セミナー関連の情報は当社WEBサイトでもご覧いただけます！

<http://www.cgl.co.jp/cgl/seminar.html>

お申し込み・セミナー内容のお問合せは下記までお願い致します

東京TEL:03-3837-0855 FAX:03-3839-1455
大阪TEL:06-6245-5187 FAX:06-6245-5197
博多TEL:092-472-3038 FAX:092-472-3046

教育部:〒110-0005 東京都台東区上野5-15-15 中田ビル 5階
TEL 03-3837-0855 / FAX 03-3839-1455

2019年度 ジュエリーカレンダー

《 自然の輝き 》

↓ 綴じ部は環境に配慮した紙製です。



1-2月 **ダイヤモンド**

<仕上がリイメージ>

納期	お申込締切	発送予定
1回目	09月20日	10月下旬
2回目	10月19日	11月下旬



3-4月 **パール**



5-6月 **エメラルド**

● 価格 *消費税別

1部 ￥1000 (送料がかかります。)

[名入れの場合]

50部以上	￥640	100部以上	￥600
200部以上	￥550	500部以上	￥500
1,000部以上	￥450		

* 名入れは50部から承ります。

* 店名刷込み代初版のみ￥3,000(税別)。改版代は実費。

* 送料 1梱包(50部入)につき￥1,000(税別)。

* 貴社名は一番下に入ります。印刷は黒1色です。

* 販売部数に限りがあります。その場合は申し込み先着順とさせていただきます。第1回目締切りにて売り切れの場合もございますのでお早めにお申し込みください。

好評ご予約受付中！！

【ご注文・問い合わせ先】



中央宝石研究所

器材部：TEL 03(3839)1451(代)

FAX 03(3839)1455



7-8月 **パライバトルマリン**



9-10月 **タンザナイト
ルビー**



11-12月 **ボルダーオパール
イエローサファイア**