

ダイヤモンドの結晶と欠陥

関西学院大学 理工学部 鹿田 真一

常日頃ダイヤモンドを扱われている CGL 通信読者の方も、結晶や欠陥について考える機会は多くない、のではないのでしょうか。「合成ダイヤモンド」元年といわれる 2019 年の今、一度、基本に戻ってお読み頂き、天然と合成の違いを考えるのも「をかしき」ことかと、しばしお付き合い願えれば幸いです。

1) sp^3 混成軌道と単位格子

ダイヤモンドの全性質がここに起因する基本である。炭素 C は 6 個の電子を持ち、周期律表の 1 段目 K 核に 2 個、2 段目の L 核に 4 個ある。順番に詰めると図 1 の a) に示すような軌道であるが、エネルギー的に安定な b) の sp^3 混成軌道 (Hybrid orbital) が形成され、c) のような形の軌道が形成される。この正四面体構造を取る sp^3 結合の形が「対称性」を決め、「物性」を決め、「転位」を決める。

図 2 にダイヤモンドの単位格子と (010) (110) (111) 面への投影図を示す。(面の定義は後述する。) 単位格子の角 (1 ~ 8) はまたがる他の単位格子と共通の原子で $1/8$ の寄与、白抜きの原子 (A ~ F) は角面の中心にあり、隣の単位格子と折半 ($1/2$ の寄与) しており、橙色の 4 原子 (a ~ d) は全て格子内にあり、位置は格子定数の $1/4$ 入ったところである。つまり合計 8 個の炭素を単位格子に含む勘定である。ちなみに、Si は周期律表 3 段目の M 核で、全く同様の sp^3 結合を構成しており、結晶構造も全く同じである。b) c) d) は、各々 (010)、(110)、(111) 面から見た投影図である。外に記載の数字、アルファベットは重なって裏にある原子を示している。

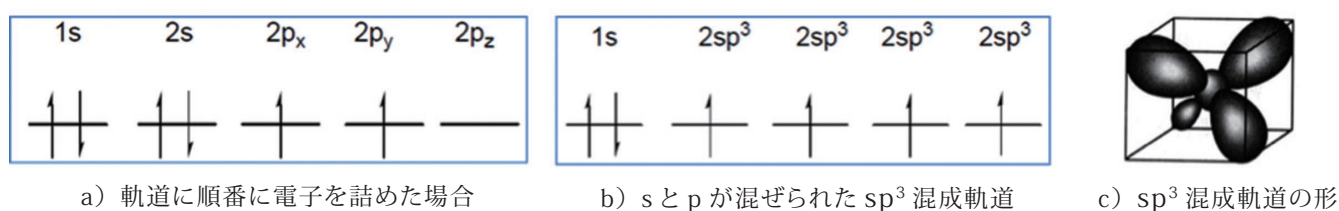


図 1. ダイヤモンドの電子軌道

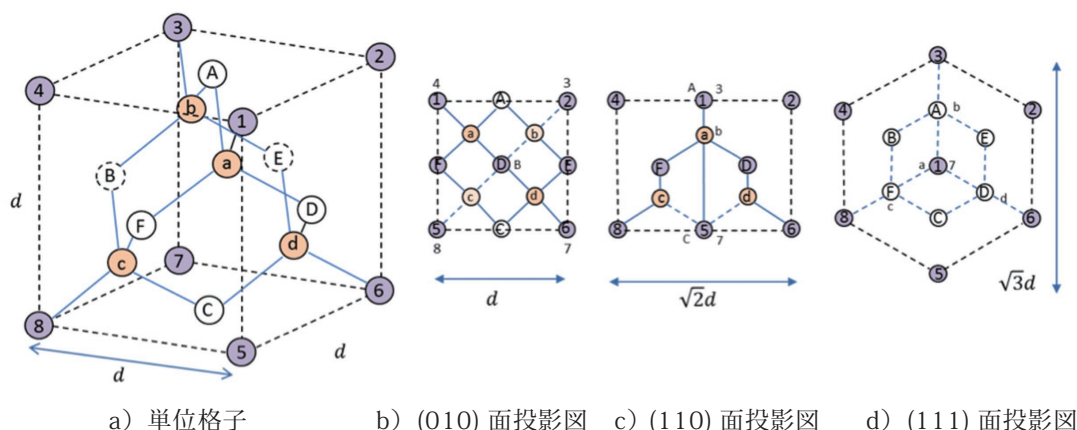


図 2. ダイヤモンド単位格子と投影図

2) 面指数と方向指数

後述の欠陥を記述するため、先に面指数の付け方を復習し、図3に示す。まずは面と軸の交点を出し、その逆数を取り、整数に直す事で面指数が求まる。マイナスの場合は、 $(1\bar{1}0)$ のように上に線をつけて(イチ イチバー ゼロ)と読む。印刷の都合で $(1-10)$ と書く場合もある。なお、中央の図で、2つは等価面であり、右端の例では $(1\bar{1}0)$ と $(\bar{1}10)$ も等価面である。

続いて、方位の付け方を図4に示す。 $r = ha + kb + lc$ の3成分を $[h\ k\ l]$ 方向とする。付け方としては原点からの座標を出し、整数に直すだけである。なお、等価面をまとめて示すことも多く、例えば (111) 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ をまとめて $\{111\}$ と記載する。方向も $[111]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[1\bar{1}1]$ をまとめて $\langle 111 \rangle$ と表示する。

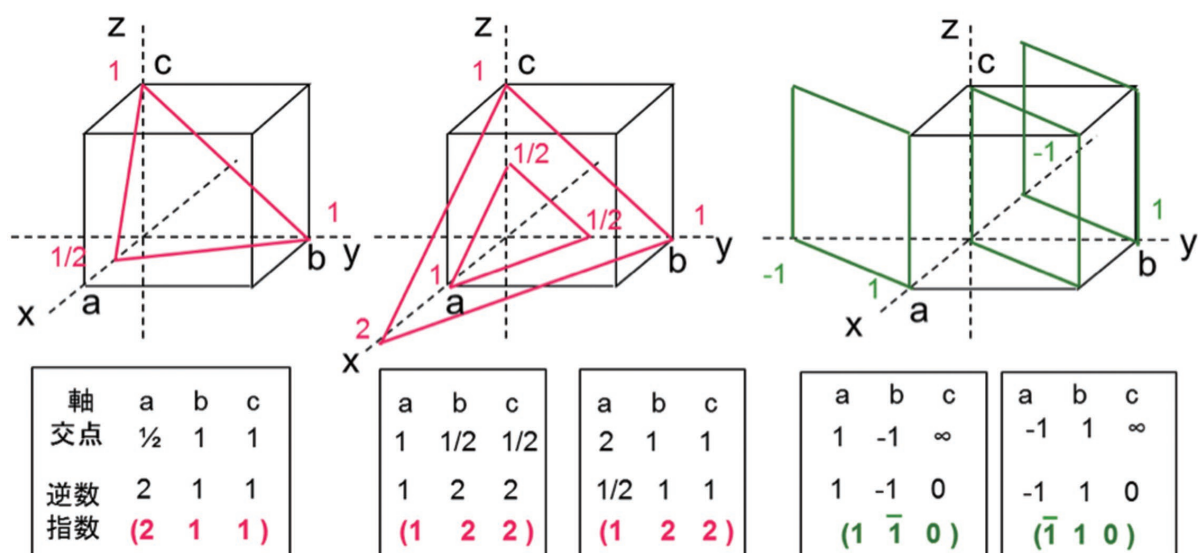


図3. 面指数の付け方

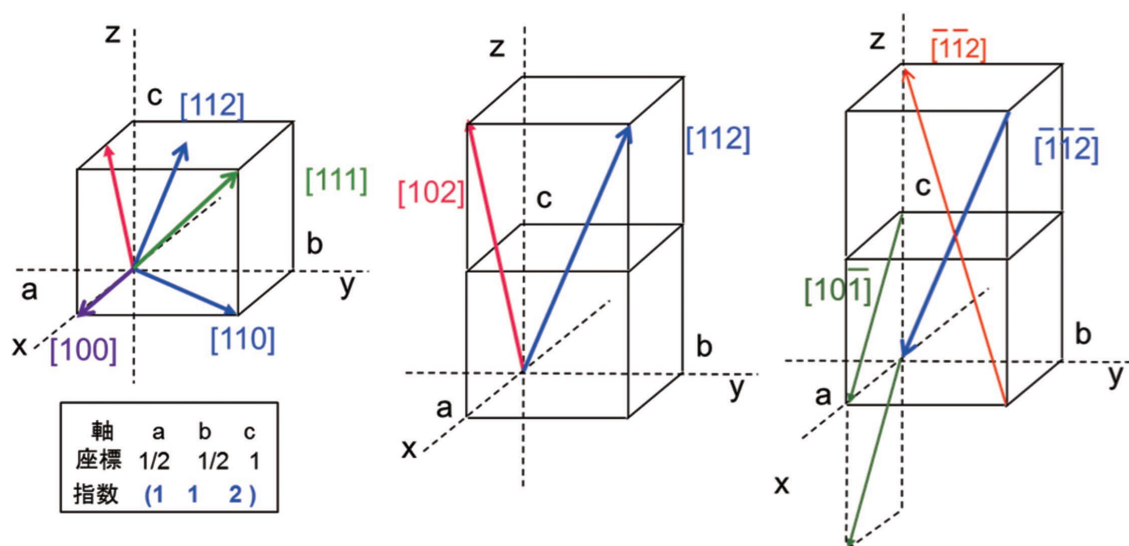


図4. 方向指数の付け方

模型が手元にあると、面や方位の勘違いや記載ミスがなくなるので、便利である。図5に示す結晶の模型は TALOU という会社で作っているモル・タロウ (<http://www.talous-world.com/>) のダイヤモンドセットで、透明、ブルー、ピンクの3種類あるので、是非作って1つ手元に置いて頂ければ、販売店のデコレーションにも、顧客との会話にもプラスになるかと思います。

- 1-138-0571 モル・タロウ ダイヤモンドセットクリスタルブルー C D C - 1
- 1-138-0560 モル・タロウ ダイヤモンドセットクリスタルピンク C D C - 2
- 1-138-0561 モル・タロウ ダイヤモンドセットブリリアントクリア C D C - 3

ちなみに [www](https://www.kenis.co.jp/onlineshop/product/11380583) で簡単に購入可 (<https://www.kenis.co.jp/onlineshop/product/11380583>) が安い。
 図 5 に示した模型は単位格子の角をピンクにして、わかりやすくした作成例である。ちなみに、ブルーはドーパントのつもりで入れた。図 5 の右下に映っている紙の模型も面方位の理解に役に立つ。簡単に作成できる。付録図に展開図を入れたので、これを A3 の厚紙か、和紙に拡大コピーして作成下さい。

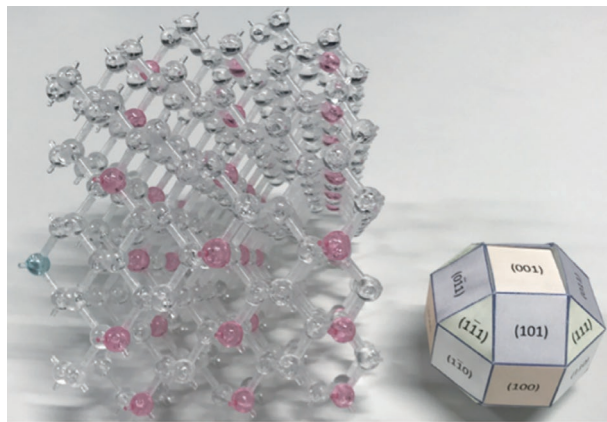


図 5. モルタルウで作成した結晶模型と付録図の展開図で作った面表示模型

3) ダイヤモンドの結晶欠陥

結晶中の sp^3 結合の図を図 6 の a) に示す。中央の炭素は 2, 3, 4 の番号をつけた炭素で支えられ、2, 3, 4 の平面よりわずかに位置が高い。また直上に 1 番の炭素がある方向が $[111]$ 方向であり、この位置関係は等価の 4 種類あることがわかる。この中央と 2, 3, 4 が連なると b) に示すように六角形にみえる疑似平面（中央炭素のみが少し高い）ができる。これを斜めから見たのが c) である。これが (111) 面を切り出した面となる。次に、二層目の疑似平面を通常の結晶の規則に従って結合させたのが図 7 である。b) は sp^3 における a) の茶色の炭素の位置を示す。c) は一層目と二層目の sp^3 の重なりを表し、左は正常、右は 60° ねじれた場合を示す。通常ダイヤモンドは、六角形を交互ずらすように $[111]$ 方向に積層した構造である。これに対して、最も発生しやすい 60° 転位の例を図 8 に示す。六角形の上に 60° ねじれて積層された状態で、下の六角形が透けて見える。このように欠陥は基本的に、結合一本のところがずれる事によって発生し、ずれ方向により欠陥の種類が決まる。すべりやすい面を単位格子で見ると図 9 に示す 4 つの (111) 面となる。

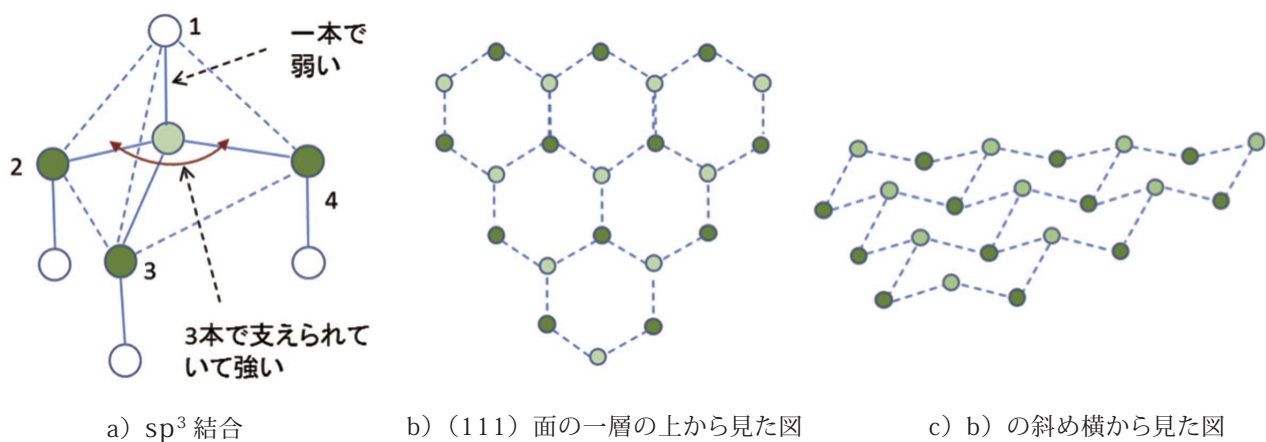
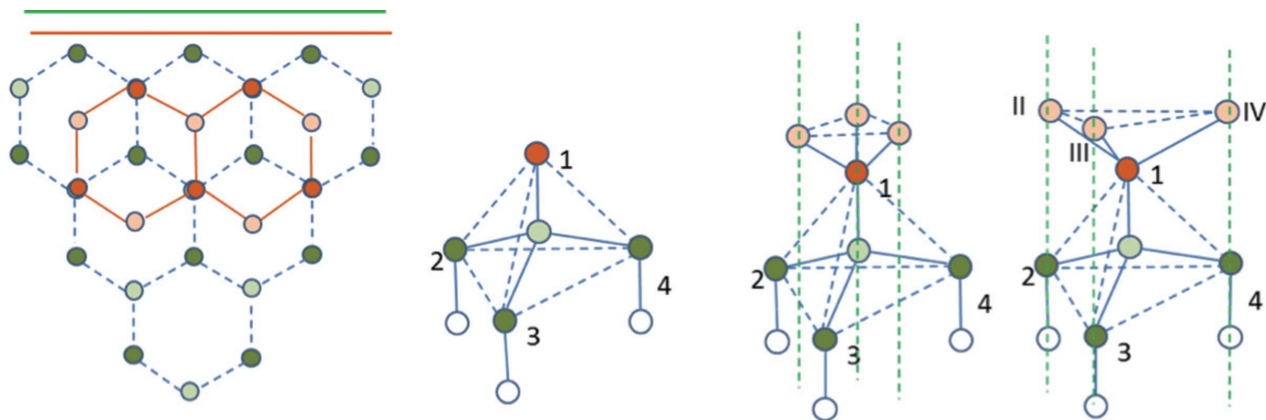
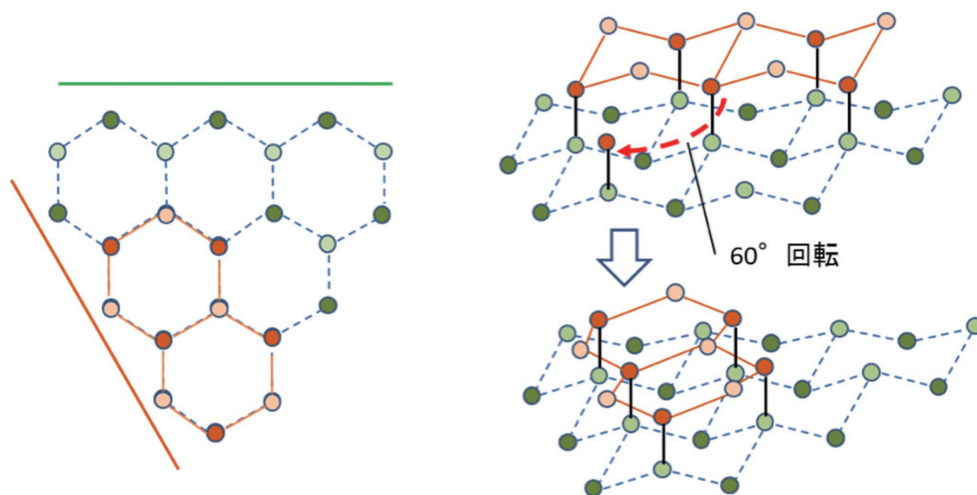


図 6. sp^3 結合と (111) 面の一層を切り出した図（欠陥を考える基本となる）



a) 二層目を結合させた図 b) 茶色の炭素の位置 c) 上下の sp^3 正常な場合 ねじれた場合

図7. (111) 面の一層目の上に二層目が結合した図 と 正常な上下の sp^3 及びねじれた場合



a) 60° 回転して一層目に二層目を結合させた図

b) a) を斜め横から見た図

図8. 60° 転位 (60° 回転した例) (所謂 hexagonal 積層)

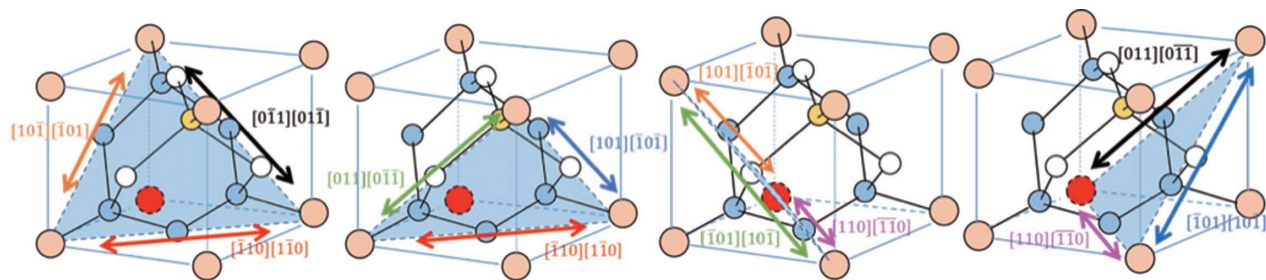


図9. ダイヤモンド単位格子で見たすべりやすい4つの面 ($\{111\}$ の4面)

4) 転位の種類

転位を含む格子のループからバーガーズベクトル (b) というベクトルを定義し、それと転位ベクトル (t ベクトル) の角度を求め、その角度を転位の呼称にしている。その例を表 1 に示す。このように 0° (らせん)、30°、45°、60°、54°、73°、90° (刃状) が知られている。欠陥ベクトルは、表にあるように <001>、<110>、<111> に加え、単位格子の半分の成分を持つ <112> が殆どである。まれに <113>、<114> など存在するようである。実際の結晶で転位を同定するのは、X 線トポグラフィを用いる。従来欠陥が多すぎて、写真が真っ黒になり判別不可能なケース、c 軸方向に長いものなど、実際の同定はかなり困難である。合成ダイヤモンドの転位は、高温高压 (HPHT) と気相合成 (CVD) でかなり異なるが、転位密度は天然より少ないようである。またこの辺に関しては、次回の稿で紹介する。◆

表 1. バーガーズベクトルと転位ベクトルによって決まる転位の種類例

b vector	t vector		cos	angle(°)	転位の種類
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	edge
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	0.71	45.00	45° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	0.71	45.00	45° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	1.00	0.00	screw
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	edge
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	0.50	60.00	60° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	0.50	60.00	60° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	0.50	60.00	60° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	0.50	60.00	60° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	0.82	35.26	edge
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	0.82	35.26	
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \end{bmatrix}$	0.87	30.00	30° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 2 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -2 & -1 \end{bmatrix}$	0.29	73.22	73° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2 & -1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -2 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	0.29	73.22	73° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -2 & -1 & 1 \end{bmatrix}$	0.87	30.00	30° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 2 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$	0.29	73.22	73° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 2 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$	0.87	30.00	30° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -2 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	0.87	30.00	30° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	0.29	73.22	73° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & -2 \end{bmatrix}$	0.58	54.74	54° 転位
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & -2 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	edge
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -1 & -2 \end{bmatrix}$	0.00	90.00	edge
$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -2 \end{bmatrix}$	0.58	54.74	54° 転位



鹿田真一

1954 生

1978 京都大学工学部卒

1980 京都大学大学院工学研究科修士課程卒

職歴

住友電気工業

光通信用デバイス研究開発と事業

(GaAs IC, ダイヤモンド SAW デバイス)

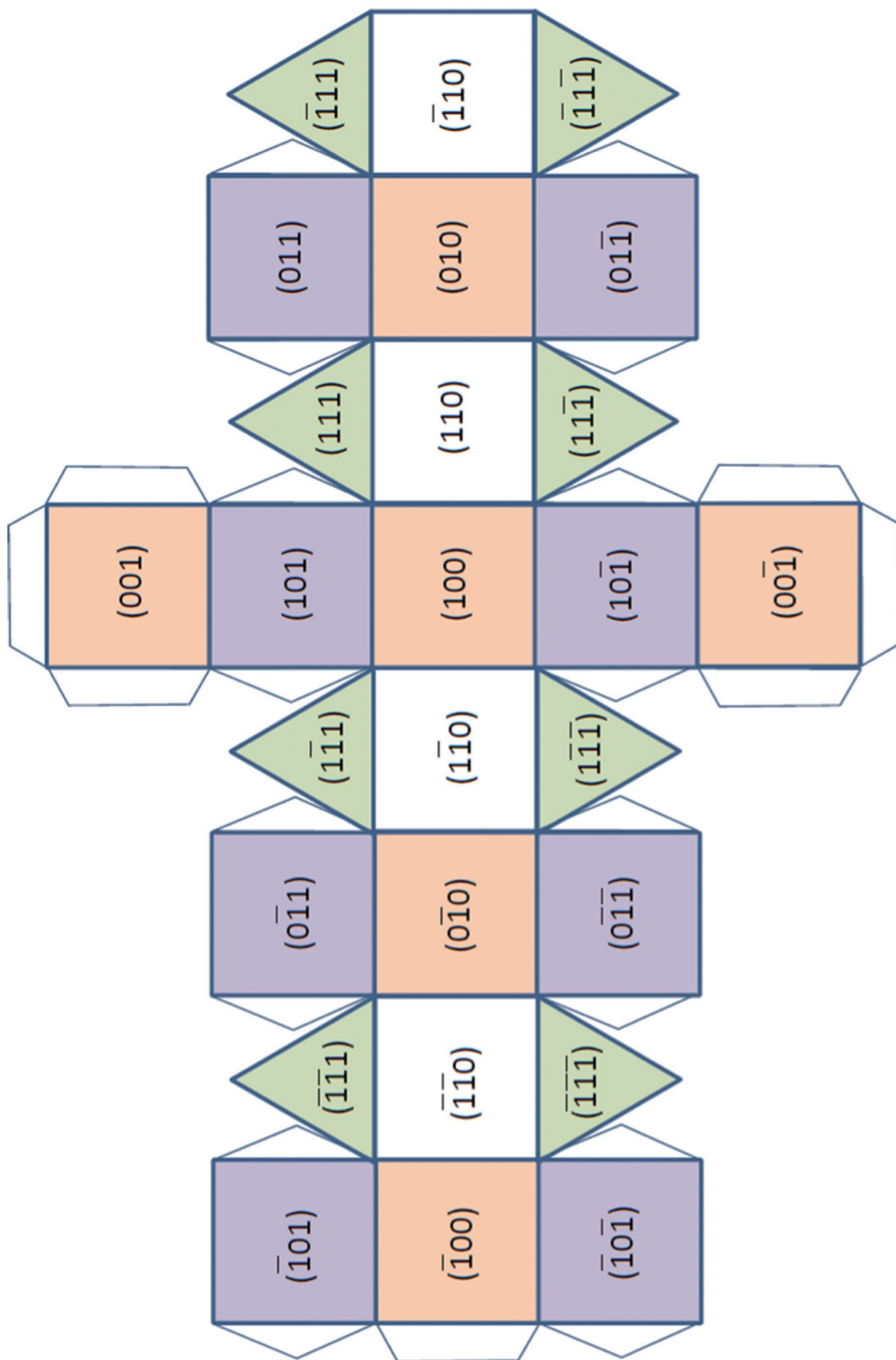
産業技術総合研究所

ダイヤモンドの基盤技術とパワーデバイス研究

関西学院大学 理工学部

ダイヤモンド中心にワイドギャップ材料とデバイスの研究

現在：関西学院大学 理工学部 教授



付録図． 結晶模型の展開図

ベトナム Luc Yen 産ルビー & サファイアの宝石学的特徴

リサーチ室 江森 健太郎、北脇 裕士

概要

ベトナム産ルビーはミャンマー産のものに匹敵する品質を持つものも存在しており、その産地鑑別は宝石学では重要な課題の1つとなっている。また、他の色のベトナム産サファイアについては、市場性は低く、そのため宝石学的特性もあまり知られていない。本研究ではベトナム Luc Yen 産コランダム 51 点（青色系 30 点、赤色系 21 点：0.16 ~ 1.70 ct）の宝石学的検査と LA-ICP-MS 分析を行い、産地鑑別の可能性について検証を行った。ベトナム Luc Yen 産コランダムは非玄武岩起源のコランダムに分類され、青色系は LA-ICP-MS 分析による Ga vs. V プロット、赤色系は Fe vs. V プロットが同じ非玄武岩起源のコランダムと区別する際の指標となることがわかった。

はじめに

ベトナムは地理的にアジアの宝石が豊富な国々に囲まれているにもかかわらず、1980 年代まで商業的な宝石採掘は行われていなかった。1983 年にハノイから北東へ 150km の Yen Bai 地方 Luc Yen で地質学者がルビーとスピネルを発見した。これがきっかけとなり、系統的な調査が開始され、1987 年にベトナムの地質調査所が同地区にルビー鉱床を発見した。また、1990 年にはハノイから南西へ 300 km の Qui Chaw でも上質のルビーが発見され、話題となった（文献 1）。しかし、発見当初はほんとうにベトナムからルビーが産出するのかと懐疑的な情報が世界を駆け巡った。その発端となったのは、ベトナム産ルビーの原石に加熱されたベルヌイ法合成ルビーが大量に混入されたことによる。当時ベトナムへ買い付けに行った国内の業者が持ち帰ったロットのうち何割かは合成であったという事実がある。このネガティブな印象を払拭したのは、1996 年に Luc Yen で新たな鉱山が発見されたことによる（文献 2）。先に発見されていた場所は Chay 川東側の Khoan Thong-An phu 地区であったが、新鉱山は Chay 川西側の Tan Huong-Truc Lau 地区である。旧鉱山では新原生代～カンブリア紀前期（およそ 10 億年～ 5 億年前）の大理石を含む変成岩からルビー、ピンクサファイア、ブルーサファイアなどを産出したが、新鉱山では古原生代～中生代（およそ 25 億年～ 10 億年前）の片麻岩および片岩中から半透明～不透明のサファイア類（スタールビーを含む）を産出した（文献 3）。日本の宝石市場ではベトナム産スタールビーとして、Tan Huong-Truc Lau 地区産のパープル系のやや半透明のものが良く知られている。

ベトナム産ルビーは、品質の良いものはミャンマー産のものに匹敵しており、その産地鑑別が重要な課題である。また、他の色のベトナム産サファイアは市場性が低く、その宝石学的特性もあまり知られていない。本報告ではこれらのベトナム Luc Yen 産のルビー、サファイアについて検査した特徴を報告する。

試料と分析方法

ベトナム産コランダム 51 点（0.16 ~ 1.70 ct）を調査に用いた。これらは 2016 年～2017 年にかけて Luc Yen の宝石マーケットで購入されたもので、購入時の申告では Luc Yen、An Phu、Chau Binh とされたが、すべて Khoan Thong-An phu 地区のもので、本報告では広義で Luc Yen 産として記述する。

色は青色系と赤色系があり、便宜上ブルー 9 点、ブルー＋バイオレット 10 点、バイオレット 6 点、バイオレット＋パープル 5 点、ピンク 14 点、ルビー 7 点の 6 種類のカテゴリーに分けた。（図 1）。詳細は下表の通りである（表 1）。なお、サンプルは加熱・非加熱のものが混在している。



ブルー (9 点、0.28 ~ 0.97 ct)



ブルー + バイオレット (10 点、0.16 ~ 0.97 ct)



バイオレット (6 点、0.27 ~ 1.62 ct)



バイオレット + パープル (5 点、0.28 ~ 0.97 ct)



ピンク (14 点、0.23 ~ 1.70 ct)



ルビー (7 点、0.25 ~ 0.62 ct)

図 1. 本研究で用いたサンプル 51 点

表 1. 本研究に用いたベトナム Luc Yen 産サンプルの内訳

	Luc Yen 地区		An Ph 地区		Chau Binh 地区	
	非加熱	加熱	非加熱	加熱	非加熱	加熱
ブルー	2	1	4	2		
ブルー + バイオレット		3	2	4	1	
バイオレット	1	4		1		
バイオレット + パープル		1	1	3		
ピンク	7		5	2		
ルビー	1		2	3	1	

外部特徴および包有物の観察には Motic 製双眼実体顕微鏡 GM168 を用いた。鉱物の同定には、Renishaw 社製 in Via Raman Microscope を用いて、514nm レーザーで分析を行なった。紫外 - 可視分光分析には日本分光製 V650 を用い、分析範囲は 220 nm ~ 860 nm、バンド幅 2.0 nm、分解能 0.5 nm、スキャンスピード 400 nm/min で室温にて測定を行った。赤外分光分析 (FTIR) には日本分光製 FTIR4100 を用いて分析範囲は 5000~1500 cm^{-1} 、分解能は 4.0 cm^{-1} 、積算回数は auto (64~512 回) で行った。LA-ICP-MS 分析には LA (レーザーアブレーション) 装置として New Wave Research UP-213 を、ICP-MS として Agilent 7500a を使用した。LA は波長 213 nm、パルス周波数 20 Hz、スポット径 30 μm 、アブレーション時間 25 秒、レーザーパワーは 10.0 J/ cm^2 で使用した。ICP-MS については、RF パワー 1200W、プラズマガス流量 14.93 l/min、補助ガス流量 0.89 l/min、キャリアガス流量 1.44 l/min で行い、 SiO_2 トーチ、Ni スキマーコーン、Ni サンプリングコーンを使用した。測定対象元素は ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{47}Ti 、 ^{51}V 、 ^{53}Cr 、 ^{57}Fe 、 ^{69}Ga である。標準試料として NIST612 を用い、内標準として ^{27}Al とし、各サンプルにつき 4 点ずつ分析を行った。

結果と考察

◆内部特徴

拡大観察の結果、ブルー系サファイアからは、成長構造に沿った色帯が観察されたが (図 2)、ミャンマー産のブルーサファイアに頻繁に観察されるような双晶面は観察されなかった。また、Chau Binh 地区産非加熱ブルー+バイオレットサファイアで緑色柱状の結晶インクルージョンが観察されたが (図 3)、結晶深くに存在していた為、顕微ラマン分光法において同定を行うことはできなかった。

また、Luc Yen 地区産ピンクサファイアからアパタイトインクルージョン (図 4、図 5)、ルビーからは角閃石の柱状結晶が観察された (図 6)。これらの鉱物種は顕微ラマン分光法で同定を行なった。また、一部のピンクサファイアからはミャンマー産のルビーにも見られるような糖蜜状組織が観察された (図 7)。



図 2. An Phu 地区産非加熱ブルーサファイア (0.56 ct) で観察された成長構造に沿った色帯

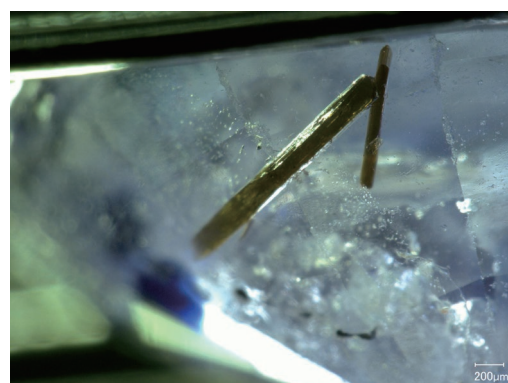


図 3. Chau Binh 地区産非加熱ブルー+バイオレットサファイア (0.97 ct) で観察された結晶インクルージョン

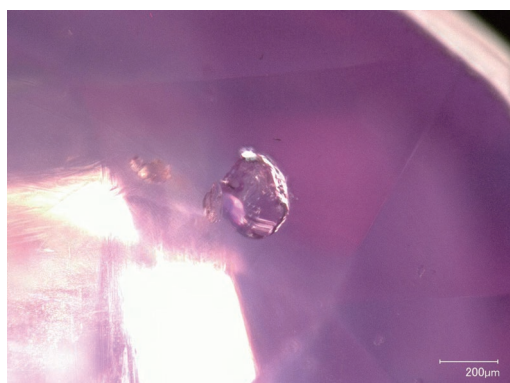


図 4. Luc Yen 地区産ピンクサファイア (0.61 ct) 中のアパタイトインクルージョン

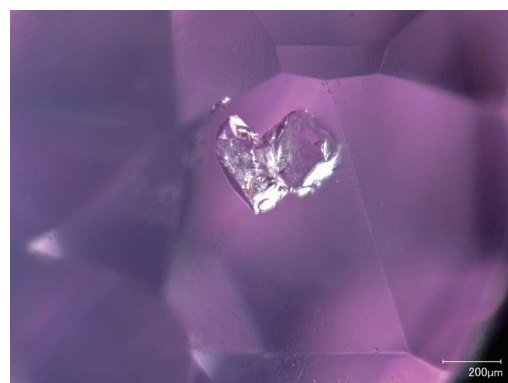


図 5. Luc Yen 地区産ピンクサファイア (0.56 ct) 中のアパタイトインクルージョン

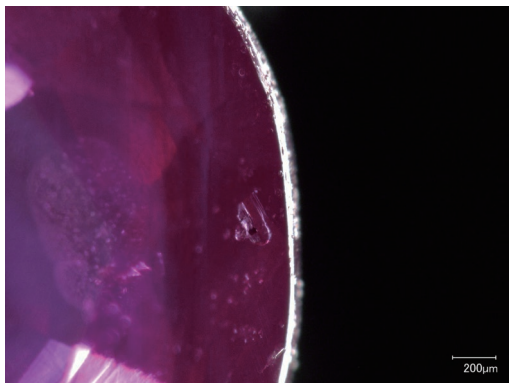


図 6. Luc Yen 地区産ルビー (0.28 ct) 中の角閃石の柱状結晶

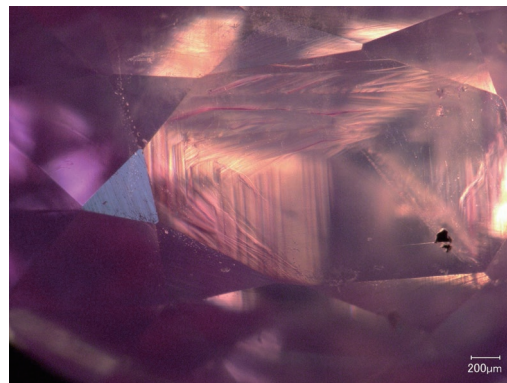


図 7. Luc Yen 地区産ピンクサファイア (0.61 ct) 中の糖蜜状組織

◆紫外－可視分光スペクトル

ブルー系非加熱サファイアの例として、Luc Yen 地区産 0.38ct ブルーサファイアの紫外－可視分光のスペクトルを図 8 に示す。338 nm に Fe^{3+} 、377 nm、388 nm、450 nm に $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ のペア、そして 580 nm に $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ の電荷移動によるブロードな吸収が観察された。これは典型的な非加熱ブルーサファイアのスペクトルであり、このブルーサファイアは $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ の電荷移動に起因した青色を呈していることがわかる。

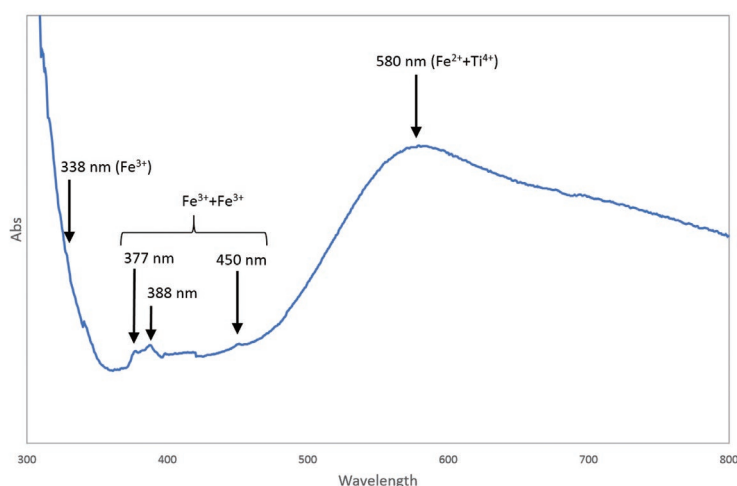


図 8. Luc Yen 地区産 0.38ct ブルーサファイアの紫外－可視分光スペクトル。

Fe^{3+} (338 nm)、 $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ (377、388、480 nm) に関する吸収、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ によるブロードな吸収が 580 nm に見られる。

また、天然非加熱ピンク、ルビーの紫外－可視分光スペクトルにおいてはピンク、ルビーの赤の原因となる Cr^{3+} の吸収 (410、558、693 nm) の吸収が確認された (図 9) が、Fe に起因するピーク類 (338、377、388 nm) は観察されなかった。これは、ベトナム Luc Yen 産のピンクサファイア、ルビーは玄武岩起源のコランダムではなく、Fe の含有量が低いためと考えられる。

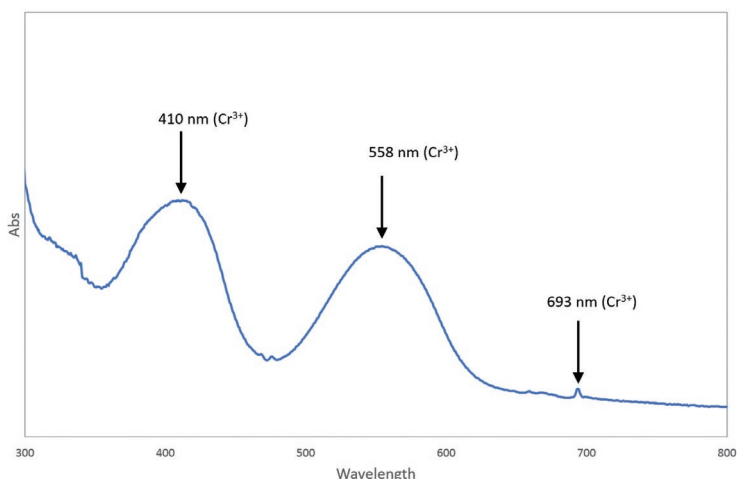


図 9. An Phu 地区産 0.62ct 天然非加熱ルビーの紫外－可視分光スペクトル。 Cr^{3+} による 410 nm、558 nm のブロードな吸収、693 nm に吸収ピークが見られ、 Fe^{3+} に起因する 338、377、388 nm のようなピークは見られない。

◆FT-IR スペクトル

FTIR による分析結果では、すべてのサンプルに共通して見られる特徴はなく、加熱されたサンプルには加熱の特徴を示唆する OH ピークである 3309 cm^{-1} シリーズ (3309 cm^{-1} を主として 3365 、 3295 、 3232 、 3186 cm^{-1}) が見られた (図 10)。他、非加熱サンプル数点からベーマイトのピーク (1985 、 2106 、 3089 cm^{-1}) が見られるものもあったが、産地の特徴を示すようなピーク類は見られなかった。また、本研究で用いたサンプルにはミャンマーの Mong Hsu 産非加熱ルビーに一般的なダイアスポアの吸収 (2040 、 2140 、 2900 、 3020 cm^{-1}) は見られなかった。

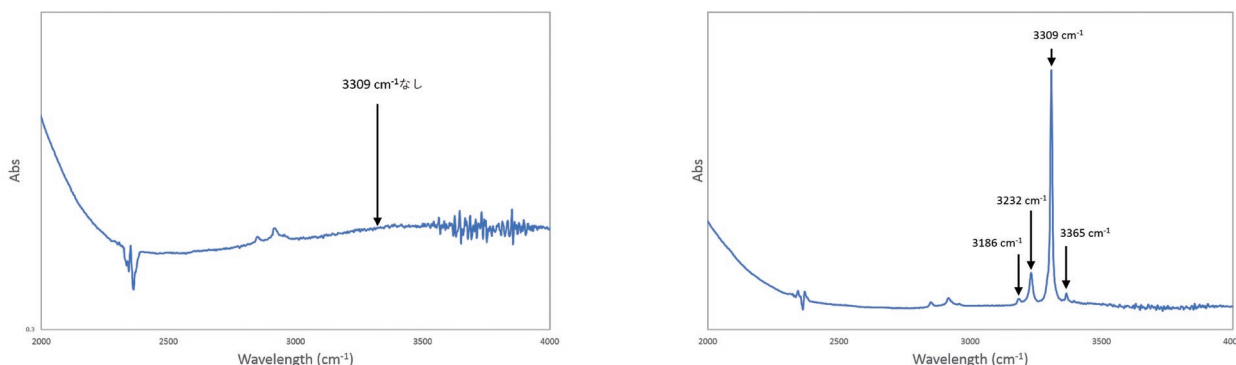


図 10. ベトナム、An Phu 地区産非加熱ブルーサファイア (0.56 ct) の FTIR スペクトル (左) と Luc Yen 地区産加熱ブルーサファイア (0.39 ct) の FTIR スペクトル (右)。加熱されたサンプルでは 3309 cm^{-1} を主とした OH の吸収が観察されることがわかる。

◆LA-ICP-MS

コランダム中に含まれる主要な微量元素 Mg、Ti、V、Cr、Fe、Ga について LA-ICP-MS 分析を行った。サンプルには色むらが存在したが、測定箇所は無作為に選び、各石につき 4 点ずつ分析を行った。Ga/Mg 比はマグマ起源、変成岩起源のブルーサファイアを分別する信頼のおける手法として使われている (文献 4)。Peucat et al. (2007) (文献) を元に CGL で収集したデータを元に作成した図にプロットをした結果を図 11 に示す。本研究で用いたサンプルにおける Ga/Mg 比は色、鉱区 (Luc Yen、An Phu、Chau Binh) 関係なく 0.03 – 3.32 であり、 10 以下であることから変成岩起源であることを示唆する。

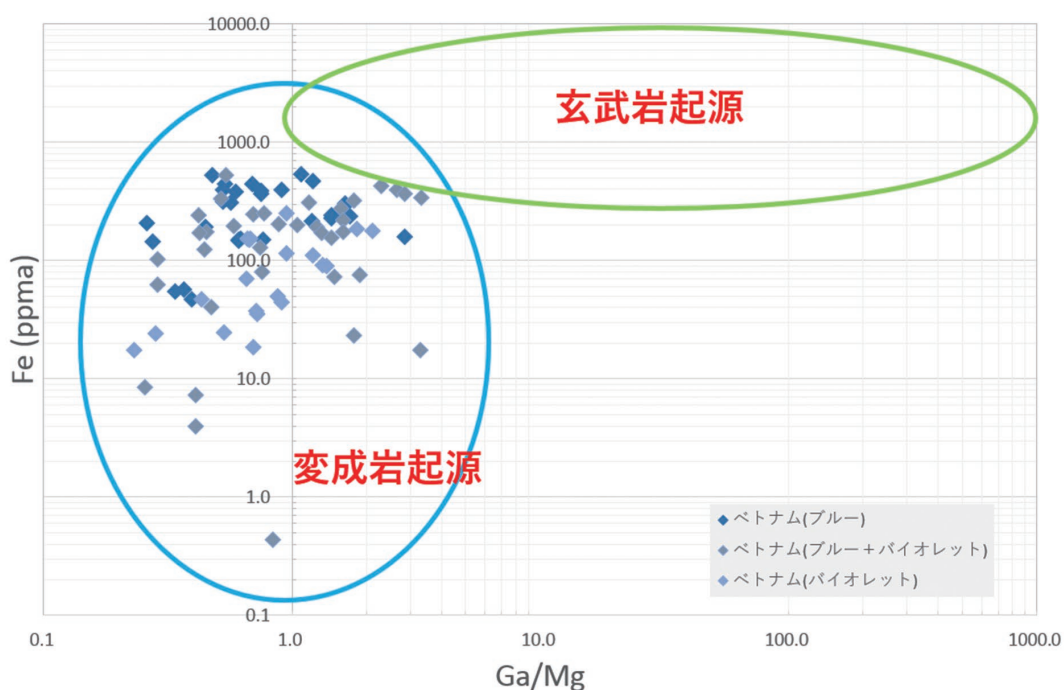


図 11. Peucat et al.2017 (文献 4) を元に作成したグラフに本研究で用いたコランダムをプロットしたグラフ

表 2 には本研究で用いたベトナム Luc Yen 産ブルー、ブルー＋バイオレット、バイオレット系サファイアの Mg、Ti、V、Cr、Fe、Ga のサンプルの最小～最大値 (ppma) と、対比用に変成岩起源のミャンマー、スリランカ、マダガスカル産ブルーサファイアの同データ (CGL 所有データベースより) を記載した。本研究で用いたベトナム産サファイアは色むらが多く、色に関連する主要元素 (Mg、Ti、Cr、Fe) に関しては同一サンプル内でも濃度のばらつきが多いという特徴がある。V、Ga はサンプル内でのばらつきは少なく、ほぼ一定している傾向にあった。Ga を横軸、V を縦軸とし、プロットを行った図を図 12 に示す。

表 2 ベトナム Luc Yen 産ブルー、ブルー＋バイオレット、バイオレット系サファイアの LA-ICP-MS 分析データ

		Mg (ppma)	Ti (ppma)	V (ppma)	Cr (ppma)	Fe (ppma)	Ga (ppma)
ブルー	ベトナム (Luc Yen)	5.03 ~ 134.30	11.43 ~ 268.97	4.38 ~ 45.54	Bdl ~ 1265.05	39.57 ~ 535.55	2.83 ~ 28.54
ブルー＋ バイオレット		5.37 ~ 118.10	2.34 ~ 846.65	2.27 ~ 74.43	62.34 ~ 995.70	Bdl ~ 528.15	5.01 ~ 33.59
バイオレット		10.47 ~ 109.03	16.49 ~ 683.97	4.92 ~ 32.17	82.24 ~ 485.71	17.41 ~ 251.10	4.61 ~ 23.96
ブルー	ミャンマー	8.35 ~ 335.22	4.98 ~ 145.85	Bdl ~ 12.60	Bdl	39.99 ~ 1775.27	10.35 ~ 36.29
(対比用)	スリランカ	25.24 ~ 312.74	18.84 ~ 258.05	1.07 ~ 25.97	Bdl	10.20 ~ 834.00	11.24 ~ 31.28
	マダガスカル	9.80 ~ 289.97	2.05 ~ 258.63	0.98 ~ 15.69	Bdl ~ 7.21	18.65 ~ 982.91	7.36 ~ 37.25

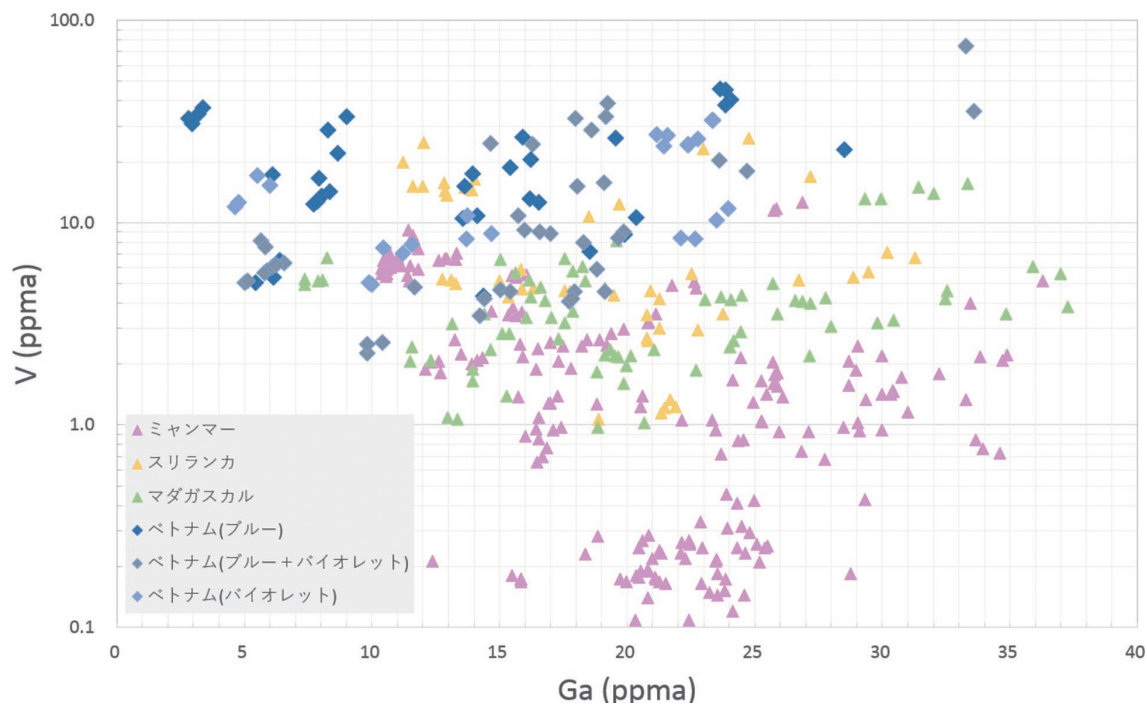


図 12 ベトナム Luc Yen 産ブルー、ブルー＋バイオレット、バイオレット系サファイアの Ga vs. V プロット

ブルー、ブルー＋バイオレット、バイオレット系のサファイアは他の変成岩起源のサファイア (ミャンマー、スリランカ、マダガスカル) 産と比較し、V が多い傾向にある。Ga vs. V プロットにおいて、ベトナム Luc Yen 産とスリランカ産はオーバーラップする部分が多いがミャンマー、マダガスカル産ブルーサファイアとは非常に良く乖離しており、産地の比較には有効であることがわかる。

またブルー系サファイア同様、表 3 にはベトナム Luc Yen 産ピンクサファイア、ルビーについて Mg、Ti、V、Cr、Fe、Ga の最小、最大値について表にまとめた。また、変成岩起源のミャンマー、モザンビーク、マダガスカル産のルビーとの対比を行った（CGL 所有データベースより）。ピンクサファイア、ルビーについても、色むらの影響で Cr の濃度が同一サンプル内でばらつきが多いという傾向にある。

表 3 ベトナム Luc Yen 産、他非玄武岩起源のピンクサファイア、ルビー LA-ICP-MS 分析データ

		Mg (ppma)	Ti (ppma)	V (ppma)	Cr (ppma)	Fe (ppma)	Ga (ppma)
ピンク	ベトナム (Luc Yen)	5.08 ~ 111.28	9.85 ~ 486.29	2.75 ~ 36.70	2.97 ~ 2909.42	Bdl ~ 123.38	2.36 ~ 26.55
ルビー		6.17 ~ 168.56	14.84 ~ 223.77	5.73 ~ 59.30	312.70 ~ 1698.87	2.82 ~ 99.69	8.65 ~ 110.30
ピンク	マダガスカル	31.68 ~ 110.00	15.25 ~ 56.70	7.58 ~ 14.66	107.46 ~ 250.25	41.43 ~ 856.31	14.64 ~ 21.97
ルビー	ミャンマー	13.27 ~ 494.71	9.49 ~ 1204.91	24.30 ~ 682.74	421.94 ~ 5099.63	Bdl ~ 346.47	3.56 ~ 35.57
	モザンビーク	24.60 ~ 85.23	7.13 ~ 39.60	1.87 ~ 4.13	1089.31 ~ 4200.57	163.16 ~ 809.83	5.80 ~ 8.42
	マダガスカル	29.56 ~ 100.83	19.15 ~ 316.80	8.56 ~ 43.49	454.79 ~ 1493.31	146.75 ~ 447.73	10.60 ~ 18.56

表 3 に挙げたサンプルを用いて、Fe vs. V プロットを行った（図 13）。ベトナム Luc Yen 産のピンクサファイア、およびルビーの V 濃度については非常に高濃度（ >100 ppma）のものがわずかに存在するが、殆どのものが 5 ppma ~ 70 ppma の範囲に収まっている。ミャンマー産のルビーの V 濃度は大多数が 70 ppma 以上であり、モザンビーク産のルビーの V 濃度が 5 ppma 未満であることを考えると、V 濃度はミャンマー、モザンビーク産とベトナム Luc Yen 産のルビー、ピンクサファイアを分別するには非常によい指標になると考えられる。また、Fe 濃度を比較するとベトナム Luc Yen 産のものは殆どが 100 ppma 以下であるのに対し、モザンビーク、マダガスカルのサンプルは 100 ppma 以上であることから Fe 濃度もまた、産地鑑別の指標として役立つことが判明した。

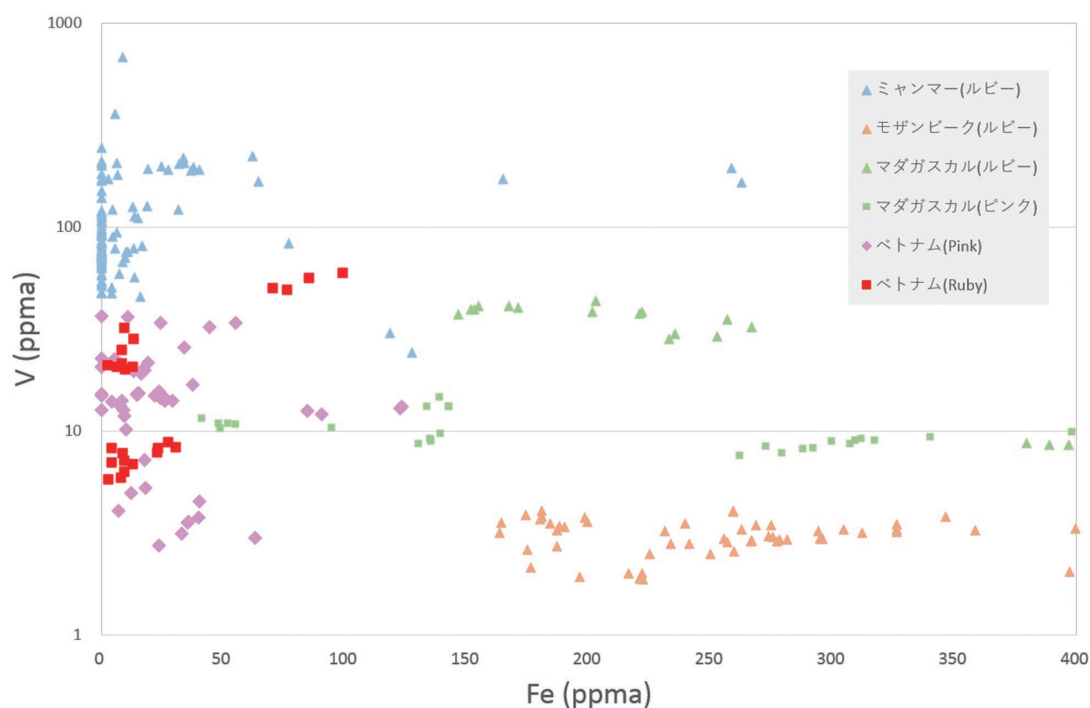


図 13 ベトナム Luc Yen 産ルビー、ピンクサファイアの Fe vs. V プロット

まとめ

ベトナム Luc Yen 産コランダム 51 点（青色系 30 点、赤色系 21 点：0.16 ～ 1.70 ct）について一般的な宝石学検査に加え、紫外—可視分光、赤外分光、LA-ICP-MS による微量元素分析を行い、他産地との比較を行った。紫外—可視分光、赤外分光分析の結果では、際立った特徴は見いだせなかったが、LA-ICP-MS 分析の結果、Ga/Mg 比が 0.03～3.32 と 10 未満であり、非玄武岩起源のコランダムであることがわかった。また、ブルー、ブルー＋バイオレット、バイオレット系のサファイアでは他の非玄武岩起源のスリランカ、ミャンマー、マダガスカル産ブルーサファイアと比較すると V に富む傾向が見られ、Ga vs. V プロットを行うとベトナム Luc Yen 産サファイアはスリランカ、ミャンマー、マダガスカル産と若干オーバーラップする部分が含まれるが、産地鑑別の一助となることが判明した。また、ピンクサファイア、ルビーにおいては同じ非玄武岩起源のミャンマー産ルビーと比較すると、V が少なく、モザンビーク、マダガスカルと比較した結果 Fe が少ないという傾向にあり、Fe vs. V プロットを行うことで、よい乖離を示すことが分かった。◆

文献

- 1) Kane R.E., McClure S.F., Kammerling R.C., Khoa N.D., Mora C., Repetto S., Khai N.D., Koivula J.I. (1981) Rubies and fancy sapphires from Vietnam. *Gems & Gemology*, vol.27, No.3, pp136–155
- 2) Long P.V., Pardieu V., Giuliani G. (2013) Update on gemstone mining in Luc Yen, Vietnam. *Gems & Gemology*, vol.49, No.4, pp233–245
- 3) Nguyen N.K., Sutthirat C., Duong A., Nguyen V.N., Ngyen T.M.T., Nguy T.N. (2011) Ruby and sapphire from the Tan Huong–Truc Lau area, Yen Bai province, northern Vietnam. *Gems & Gemology*, vol.47, No.3, pp182–195
- 4) Peucat J.J, Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik–Le Coz M., Simonet C., Lasnier B. (2007) Ga/Mg ratio as a new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires. *Lithos*, vol. 98, pp. 261–274

謝辞

浦 大樹氏、石野田 奈津代氏には今回研究に使用した試料の提供を受けました。ここに記して謝意を表します。

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	5月	6月	7月
ベーシックコース(東京)	9～10	6～7	11～12
ベーシックコース(大阪)		13～14	
ダイヤモンドコース(東京)	16～17	20～21	25～26
	29～30		
ダイヤモンドコース(大阪)			18～19
博多 ベーシックコース	22～23		
宝石鑑別コース(東京)		25～26	
パールグレーディングコース(東京)	21	12	17

※上記日程は都合により変更となることがありますので、あらかじめお問い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

ジュエリープライスプリンター J・DiPO (ジェイ・ディポ)

◆現在お使いの値札・糸付値札に簡単に印字ができます◆

速乾性インクなので、すぐに触っても大丈夫！！
ロットナンバー、バーコード、QRコードなども印字が可能！！

2秒でシュ！

ロゴ

クロス

ビニール袋



オープンプライス～

本体販売価格

¥198,000 (税別)

DiPO専用インク (黒・赤・青) 販売価格

各色 ¥19,400 (税別)

本体+専用インク (1本)

合計 ¥217,400 (税別)

その他にも

いろいろな素材に印字できます♪

クレジット・リースもご利用できます。

〈例〉5年リースの場合 (全60回)・・・

月々¥4,100 (税別)

⇒ (リースの場合 3年・4年・5年・6年の中からご利用できます。)

クレジットの場合 (全60回)・・・

月々¥4,600 (税込)

⇒ (6回～84回払いまでご利用できます。クレジットの場合は、初回のみ金額が異なります。)

(クレジット・リース共に、審査がございます。)

<印字例>



<インク色>

黒・赤・青の全3色

値札印刷コスト

1枚あたり 約 20 銭

- ◆ 誰でも簡単に、プライスライターの代わりに**値札印刷**ができます！
- ◆ **タッチパネル式**での**簡単操作**！！
- ◆ 値札 (幅約 30 mm) のフォーマットが入っているので、J・DiPOに値札を差し込むだけで、**指定の位置にキレイに印字**できます！！

コツがいらず、誰でもキレイな値札印刷ができます♪

◆ お問い合わせ・ご用命は…

中央宝石研究所

器材部：〒110-0005 東京都台東区上野 5-15-15 中田ビル 5 階
TEL 03 (3839) 1451 (代) FAX 03 (3839) 1455