

No.55 - March 31, 2020

天然ダイヤモンド vs 合成ダイヤモンド

-成長履歴の違いによる鑑別-

リサーチ室 北脇 裕士

天然ダイヤモンドは、地球の深部において何億年という歳月にわたる地質学的プロセスを経て生まれ た結晶です。いっぽうで、合成ダイヤモンドは人工的に研究室や工場で作られた結晶です。合成ダイヤ モンドは、化学成分や結晶構造は天然ダイヤモンドと基本的に同じで、光学的・物理的特性も同一です。

しかし、天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドには違いもあります。天然ダイヤモンドは地下の高温高 圧下で何億年という長い年月をかけて成長し、地表に到達するまでに複雑な環境の変化をこうむります。 いっぽう、合成ダイヤモンドは人工的に閉鎖された一様な環境下で、通常数日から数週間という短い時 間で育成されます。その生い立ちの違いが結晶の中にさまざまな不均一性として刻み込まれ、それを手 がかりに両者の識別が可能となります。

本稿では、天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの成長履歴にどのような相違があり、それをどのよう に検出して鑑別に生かしているかをご紹介します。

成長履歴の観察方法

天然ダイヤモンドは成長・溶解、塑性変形や加熱などの履歴を経験しており、これらに対応した組織 が結晶の表面や内部に残されています。

結晶の表面構造は、外的要因に鋭敏に反応するため、成長条件の研究に適しています。しかし、これ らは成長の最終段階のみが残されており、成長過程の全体像を知ることは困難です。また、天然ダイヤ モンドは少なからず溶解作用をこうむっており、原石表面に残された結晶成長模様から成長史を論じるこ とは困難です。さらに、宝石ダイヤモンドを研究対象とする場合、すでにカット・研磨が施されており、 表面特徴の観察は通常不可能です。したがって、宝石ダイヤモンドの成長履歴を読み取り逆に成長条件 を推定するためには、結晶内部に残された不均一性を検知する必要があります。ダイヤモンドを始めと する天然の結晶は、常に一定の速度や一定の条件下で成長するわけではありません。結晶の形成過程 においては、成長速度あるいは成長条件が緩やかにあるいは急激に変化し、部分的な溶解・再成長が 生じることがあります。そのため欠陥密度や不純物分配が変化し、包有物、格子欠陥(点状欠陥、転位、 面状欠陥)、成長縞(累帯構造)、成長分域などが形成されます。これらの内部構造はダイヤモンドの強 固な物理・化学的性質のため、形成時のまま保持されていることが期待できます。また、ダイヤモンド に不純物として含まれている窒素原子は結晶内における拡散が極めて遅く、地球深部で結晶化した後に 地質学的な時間が経過しても窒素分布による初生的な組織がほとんど変化しません。このような特性ゆ えに天然ダイヤモンドの内部組織の研究は地球惑星学的に重要な研究対象となっています。

天然ダイヤモンドの累帯構造はさまざまな方法を用いて研究されてきました。硝酸カリウムなどの酸化 剤を用いたエッチング法もこの手法のひとつで、センター・クロス構造が始めて観察されています。X線 トポグラフ法は散乱角のわずかな変化を与える結晶内部の不完全性に因る組織などが検出できます。この

-1-

手法を用いて単結晶中のさまざまな線状欠陥(転位など)と面状欠陥(積層欠陥や双晶面など)に関 連する歪場の空間分布を捉えることができます。カソードルミネッセンス(CL)法もダイヤモンドの内部 構造を調べるひとつの手法として利用されてきました。

1990年代よりHPHT 法による装飾用合成ダイヤモンドの商業的な生産が始まり、宝飾業界からはその情報開示と明確な天然と合成の識別法の確立が切望されるようになりました。DTC (Diamond Trading Company)ではこれらの声に応えるためにダイヤモンド判別機の製作・販売を開始しました。DiamondView[™] (図1)は紫外線蛍光を用いた画像診断装置です。ダイヤモンドに波長の短い強力な紫外線を照射すると、原子レベルの欠陥や微量な含有元素の影響で蛍光を発します。微視的に研磨面を見た場合、欠陥や微量元素の濃度が成長時や成長後にこうむる環境の変化によってわずかに異なるためにさまざまな蛍光像が観察できます。これが紫外線ルミネッセンス法であり、このような蛍光像はダイヤモンドの成長履歴を反映するために、天然と合成では明確な相違がみられ、その判別を行う上で非常に有効な手がかりになります。



図1. DTC 製 DiamondView™

結晶のモルフォロジー(形態)

結晶のモルフォロジー(形態)は固体-液体の界面の状況と過飽和度などの成長の駆動力によって 決められます。駆動力の大きな条件下では一般に界面は原子的にラフな状態をとり、結晶成長のメカニ ズムは吸着型で結晶の示す形態は球晶や樹枝状となります(図2Aの領域)。駆動力の小さな条件では、 渦巻き成長機構が支配的になるので平面で囲まれた多面体の結晶が現れます(図2Cの領域)。

装飾に供されるダイヤモンドは、透明度や輝きの観点から、単結晶で平滑な面で囲まれた多面体結 晶が用いられます。実際の天然ダイヤモンドは、成長後の溶解作用による丸みを帯びた原石が一般的 ですが、結晶成長時には多面体であったと考えられます。同一種の鉱物であっても多面体結晶のモルフォ ロジーは同一ではなく様々に変化します。これは、出現する結晶面の種類、組み合わせとそれぞれの面 の垂線成長速度 R の相対的な比によって決められます。

A及びBの2種類の結晶面が出現する結晶において、Aの垂線成長速度 R の方が B のそれよりも大きければ(RA>RB)、A はやがて結晶上からは消えて行き、結晶は B>A、あるいは B だけで囲まれた多面体となります。逆の場合は最終的に A のみで囲まれた多面体となります。この例で理解できるように結晶のモルフォロジーは成長の過程で変化します。この変化の軌跡は DiamondView[™] において成長分域として観察することができます。図3は、A 及び B の2種類の結晶面が異なる速度で成長した際の成長分域の模式図です。結晶周囲の環境(温度圧力、溶質成分等)の変化によって結晶成長速度や結晶に取り込まれる元素濃度、欠陥の密度が変動するため、それぞれの成長分域内に成長縞が形成されます。



図2. 成長速度対駆動力図上に表した期待されるモルフォロジー(砂川 2004 より)



図3.A,B2面で囲まれた結晶の内部に期待される成長分域(砂川2004より)

PBC解析法

現実に出現する多面体の結晶形態を議論する際に基準となる形を想定できれば、現実結晶との差異 についての原因を解析することが可能となります。結晶のモルフォロジーを決定するのは結晶の構造と環 境条件ですから、後者の影響を無視して、結晶の構造だけを反映した形を割り出すことができればこれ を基準とすることができます。この基準の形を予測するためのモデルとして広く受け入れられているのが PBC (Periodic Bond Chain)解析法です。この方法は結晶構造の中で結合の強い原子間を結びつけ て結合鎖 (PBC)を見つけ出し、PBC を面内に何本含むかによって結晶面をF面 (Flat face)、S面 (Stepped face)、K面 (Kinked face)の3種類に分類し、これを基にその結晶に予想される基準の形を 見出そうとするものです。F面(2本以上のPBC を含む面)はスムースな界面に相当し、2次元核形成 機構か渦巻き成長機構で成長し、他の面に比べて相対的に大きく発達する面となります。これに対して K面は原子的にラフな界面で、付着型成長機構で成長するので、相対的な成長速度が速く、結晶上か らは消失していく結晶面となります。S面はF面とK面の中間的な性質を有しており、F面上の成長層の ステップの積み重なりで現れ、条線模様で特徴付けられる細長い結晶面となります。

天然ダイヤモンドの基本的なモルフォロジー(形態)

ダイヤモンドの結晶構造を PBC 解析法に当てはめてみると、{111} 面は PBC を3本含むF面、 {110} 面は PBC を1本しか含まないS面に相当し、{100} 面は PBC を1本も含まないK面に相当し ます。したがって、PBC 解析を基にしたダイヤモンドのモルフォロジーはよく発達した {111} で囲まれ た八面体で、直線的な条線模様で特徴づけられる {110} を伴いますが、{100} は結晶面上に現れません。



この理想的に発達した八面体のダイヤモンドを DiamondView[™] で観察して得られる像を考えてみま しょう。一般に八面体のダイヤモンド結晶をブリリアント・カットする場合、テーブル面が(001)面にほ ぼ平行になるようにカットされ、大小2つのダイヤモンドに研磨されます(図4)。したがって、研磨さ れた2つのダイヤモンドのテーブル面に現れる累帯構造は(001)面と {111} 面との交線のみから形 成され、木の年輪のように中心から外側に広がって行く閉じた四角形の組み合わせになることが期待さ れます。



図4.八面体原石から大小2つのカット石を取るイメージ

宝石ダイヤモンドとして最も流通量の多いのが I 型の無色ダイヤモンドであり、天然ダイヤモンドの最 も一般的な成長履歴を反映していると考えられます。

I型の無色~ほぼ無色のダイヤモンドの典型的な DiamondView[™]像を図 5 に示します。ラウンド・ブ リリアント・カットが施されたテーブル面の中心からガードルに向かって広がって行く閉じた四角形の組み 合わせが見られます。これは PBC 解析法で予想されたとおり、{111} 面のみで形成された八面体の結晶 が、その中心付近を (001) に垂直にテーブル面がくるようにカットされたことを示唆しています。画像の 明暗は発光中心の大小に関連し、形成される年輪の幅は成長速度に関連しています。このような年輪の 幅の増減は、すべての I 型天然ダイヤモンドの DiamondView[™] 像に観察されます。この写真のダイヤ モンド結晶は、四角形の年輪の幅がほぼ一定であることから、成長履歴全体を通じて単純で変化の少な い八面体の形態が維持されたことを示しており、結晶の成長パラメータに大きな変化が無かったことが

-4-

伺えます。このような状況は、駆動力の小さい平衡に近い状態での結晶成長が行われたことを示唆しており、無色~ほぼ無色の宝石ダイヤモンドの大部分はこのような成長履歴を有すると考えられます。



図 5. 天然ダイヤモンドの Diamond View[™] 像に一般的な閉じた四角形の累帯構造

通常、原石が2つにソーイングされる時、切断面はそれぞれのカット石のテーブル面としてオリエンテー ションがとられます。実際のソーイングで遺失する結晶の厚みはきわめて薄く、同一原石からカットされ たダイヤモンドのテーブル面の DiamondView™ 像は、相似形の累帯構造を示します。

天然ダイヤモンドの DiamondView[™]像は、その結晶の成長過程を反映しているので、比較的類似す るパターンを示すことはあっても、まったく同一の DiamondView[™]像を示すことはありえません。この ことから、DiamondView[™]像を個体識別の"フィンガー・プリント"とすることが可能となります。従って、 このような DiamondView[™]像の特長を用いて、2つのダイヤモンドが同一原石からカットされたことを 証明できることがあります。CGL では同じ原石から得られた二つのダイヤモンドをツインダイヤモンド[®]と して、ツインダイヤモンド[®]レポートサービスを行っております(図6)。



図6. CGL が発行するツインダイヤモンド[®]レポート

特異な成長をした天然ダイヤモンド

天然ダイヤモンドには、{111} 面のみで囲まれた単純な形態ではなく、しばしば Mixed-habit Growthと呼ばれる複雑な累帯構造が観察されます。これらからは、{111} と {100} の組み合わせか

らなる成長縞が読み取れます(図7)。{111} 面は平面ですが、{100} 面は厳密には平面ではなく、 曲面です。しかし、{100} 面も樹枝状結晶のように成長とともにその形態を変化させることは無く、定 常的にその形を維持するので、多面体の一種とみなされ、キューボイドと呼ばれています。

このような {111} 面と {100} 面の 2 種の結晶面が共存して成長した結果、十字架様の成長分域が 形成され、センター・クロス・ダイヤモンドと呼ばれています。結晶成長の初期段階に相当する十字架中 央のクロスした領域が {100} 成長分域に相当し、十字架の腕の領域が {111} 面と {100} 面が共 存する分域に相当します。結晶成長の晩期には {100} 成長分域が消え {111} 面のみで構成され、 最終的には八面体の形態となります (図 8)。この場合 {111} 成長分域内は、直線的な累帯構造を示 すのに対し、{100} 成長分域内では曲線状の累帯構造を示します。このことは {111} 面は常にスムー スな界面として振舞ったことを示し、{100} 面はラフな界面として振舞ったことを示しています。



図7.Mixed-habit Growth を示す天然ダイヤモンド の DiamondView™ 像



図8. (001) 方向に垂直で結晶中心を通る切断面上 に現れるセンター・クロス構造の模式図

このセンター・クロス・ダイヤモンドは古くから知られており、その成因について以前は塑性変形による という説もありましたが、現在では結晶成長によるものと広く受けとめられています。この構造が形成さ れるためには、{100} 面の成長速度が {111} 面の成長速度より相対的に遅れる必要がありますが、 このことは PBC 解析法から導き出された結果とは矛盾することになります。この矛盾を解釈するため、不 純物による効果、すなわちキューボイドの面上に不純物が吸着することに因ってその成長速度が遅くなり、 六面体結晶ができたと考えられてきました。それとは別に、コーテッドダイヤモンドの研究から、八面体 と六面体結晶の成長形の変化は非平衡度の変化による晶相変化で、{111} 面が平衡に近い状態での層 成長機構から、高い過飽和度での高い頻度の2次元核形成に支配された成長機構に変化することに因っ て、その成長速度を {100} 面の成長速度より増加させることに因り引き起こされたものとも解釈されて います。

このような Mixed-habit Growth の成長履歴を有するダイヤモンドはボツワナの Jwaneng 鉱山をは じめ、幾つかの鉱山から産出報告があります。Jwaneng 鉱山では産出されるダイヤモンドのうち、およ そ8%にキューボイドの成長分域が認められています。

Mixed-habit Growth の成長の結果、センター・クロスの形態を示すダイヤモンドが出現する頻度は 従来1/1000程度と予見されていました。しかし、筆者の経験では無色~ほぼ無色のダイヤモンドの場 合、センター・クロス・ダイヤモンドと呼べるものは1/100程度であると考えています。さらに、I型のピ ンク系ダイヤモンドにおいては1/3~1/10と極めて出現頻度が高いことを確認しています。市場性を 考慮すると、ピンク・ダイヤモンドのほとんどは褐色ダイヤモンドと同様にオーストラリアのArgyle 鉱山産 と思われます。Argyle 鉱山は世界のダイヤモンド鉱山の中でも唯一ランプロアイトを母岩としており、エ クロジャイト起源のダイヤモンドが多いことが知られています。ピンク・ダイヤモンドも包有物の観察結果 からエクロジャイト起源が多いことが判っており、これらの産出状況が高い Mixed-habit Growth の出 現率に関連している可能性が考えられます。

塑性変型を受けた天然ダイヤモンド

DiamondView[™]像には成長時の累帯構造だけではなく、成長後の塑性変型の履歴も記録されます。 図9と図10にIb型の黄色系天然ダイヤモンドの典型的な DiamondView[™]像を示します。



図9. Ib型天然ダイヤモンドの DiamondView™像の一例。平行する多数の線状模様が認められる



図 10. I b 型天然ダイヤモンドの DiamondView[™] 像 の一例。交差する 2 方向の線状模様が認められる

図 9 は全体に緑黄色の発光色が見られ、細い緑色の線模様がカットされた石の端から端まで認められ ます。これらの線模様はいわゆる"スリップ・バンド"で、結晶成長後の塑性変形に因って八面体面に平 行に形成されます。このスリップ・バンドは H3 センタの発光によるものです。図 10 は、明瞭な 2 方向 のスリップ・バンドが見られます。また、橙色の発光色が認められます。これらは NV センタに因るもので、 I b 型のダイヤモンドにしばしば認められます。I b 型のダイヤモンドには置換型単原子窒素(Cセンタ) が存在し、これが空孔(V)と結びついて NV となるためです。

このように I b 型の DiamondView[™] 像にはスリップ・バンドに因る細長い線模様が特徴です。これは I b 型ダイヤモンドの窒素含有量が少なく、II 型と同様に塑性変形をこうむりやすいためと考えられます。

Ib 型天然ダイヤモンドのこのような典型的なスリップ・ラインは合成ダイヤモンドには見られません。 したがって、黄色ダイヤモンドの天然・合成の識別にはきわめて重要な手がかりとなります。

|| 型天然ダイヤモンド

Ⅱ型天然ダイヤモンドの DiamondView[™] 像には、I 型に見られる {111} 面で形成された閉じた四角 形の年輪模様は認められず、モザイク状やドット状の模様が観察されます。これらは dislocation networks と呼ばれる線状欠陥の集合体で、塑性変型によるものと解釈されています。窒素の凝集体や 偏析のない II 型天然ダイヤモンドでは、転位が結晶中を伝わりやすいためにこれらの模様ができると考 えられています。

図 11 は明瞭なモザイク模様の好例です。モザイクの大きさは φ 100-150 µm です。図 12 はドット 状に見えますが、分解能の高い SEM-CL では φ 10-20 µm のモザイク模様であることが確認できます。 Ⅱ型ダイヤモンドに観察される暗い青色の発光色はバンドAに因るもので、転位に起因すると考えられて います。



図 11. Ⅱ型天然ダイヤモンドの DiamondView[™] 像 の一例。明瞭なモザイク模様が認められる



図 12. Ⅱ型天然ダイヤモンドの DiamondView[™] 像の一例。細かなドット状の模様が認められる

HPHT 法合成ダイヤモンドのモルフォロジー (形態)

天然ダイヤモンドの結晶のモルフォロジーの基本は、PBC(Periodic Bond Chain) 解析法で導き出さ れたように {111} で囲まれた八面体です(図 13)。しかし、HPHT 法合成ダイヤモンドでは {111} 面だけではなく、{100} 面も良く発達した六-八面体の結晶形をとるのが一般的です(図 14)。また、 天然ダイヤモンドでは {100} 面は常にラフな界面として振る舞い、スムースな界面として振舞うのは {111} 面のみです。しかし、HPHT 法合成ダイヤモンドでは、{100} 面は {111} 面と共に常にスムー スな結晶面として振る舞い、渦巻き成長機構による結晶成長が行われています。



図 13. 八面体の天然ダイヤモンド原石



図 14. 六-八面体の HPHT 法合成ダイヤモンド原石

このような天然ダイヤモンドと HPHT 法合成ダイヤモンドのモルフォロジーの相違は、溶媒成分の相 違に因るところが大きいと考えられています。天然ダイヤモンドでは炭素成分を含む流体中で成長する のに対し、HPHT 合成法では Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Co(コバルト)等の金属溶媒の溶液中で成長します。 天然ダイヤモンドが成長する流体中では、イオン半径の大きな酸素の存在により、{100} 表面で炭素 原子間の再構成は起こりません。一方、イオン半径の小さな金属イオンを溶媒とする金属溶液中では、 {100} 表面が再構成される可能性があります。その結果、{100} に 2本の PBC が導入され、{100} 面は F 面に転化し、渦巻き成長が可能となると解釈されています。

このような溶媒成分による結晶形への影響は、実験的にも確かめられています。金属溶媒の代わりに 炭酸塩や硫酸塩あるいは天然のキンバーライト組成の珪酸塩溶融体を用いた非金属溶媒からの HPHT 合成の研究が行われており、これらの溶媒から成長したダイヤモンドは微細ですが、天然の結晶と同様 な {111} で囲まれた八面体のモルフォロジーを有しています。

純粋な Niを使用して成長させた HPHT 法合成ダイヤモンドは {111} 面と {100} 面のみから成り、 前者が大きく発達します。Co や Fe を用いると {111} 面と {100} 面に加えて {113} 面や {110} 面も出現します。Niに他の金属元素を加えた合金を用いても {113} 面や {110} 面が出現します。また、 CoにTiを加えた合金を用いた際には {115} 面が出現することもあります。さらにHPHT 法合成ダイ ヤモンドのモルフォロジーは、金属溶媒の種類が同じであっても、合成条件によって異なることも知られ ています。特に合成温度はモルフォロジーに大きく影響します。1300℃~1400℃程度の合成温度では {100} 面が大きく発達した六面体に近い形態となり、1600℃程度以上になると {111} が大きく発達し、 八面体に近くなります(図 15)。

図 16 には低温及び高温で、種結晶を用いて合成されたそれぞれの結晶の形態と各成長分域の関係 を示します。低温型の結晶では {100} 面が大きく発達し、種結晶付近に金属溶媒を包有物として取り 込む傾向にあることを示しています。高温型の結晶では {111} 面が大きく発達し、種結晶付近には金 属包有物を低温型よりも多く取り込む傾向にあることを示しています。また、共に {100} 成長分域の窒 素濃度が高く、黄色に着色している様子を示していますが、さらに成長温度を高温にすると窒素濃度は {111} > {100} となり、{111} が黄色に着色することが知られています。







図 16. HPHT 法合成ダイヤモンドのモルフォロジーと成長分域

-9-



図 17. Ib型 HPHT 法合成ダイヤモンドの典型的 な DiamondView[™] 像。緑黄色に発光する領域が {100} で、暗い領域が {111}



図 18. IIb 型 HPHT 法合成ダイヤモンドの典型的な DiamondView™像。明るく発光する領域が {111} で、 暗い領域が {100}

図 17 と 18 には典型的な HPHT 法合成ダイヤモンドの DiamondView[™] 像を示します。前者は I b 型の黄色で、後者は II b 型の青色です。両者ともに {100} と {111} のセクターゾーニングが明瞭です。 ここで重要なのは、天然ダイヤモンドで {100} 成長分域が見られる Mixed-habit Growth では、 {100} は曲線状の成長模様を示すのに対し、HPHT 合成では直線状となっていることです。

CVD法合成ダイヤモンドのモルフォロジー(形態)

CVD 法合成ダイヤモンドの結晶は、HPHT 法合成ダイヤモンドと同様に {111} と {100} で囲まれ た六-八面体のモルフォロジーとなります(図 19)。しかし、HPHT 法合成ダイヤモンドでは、 {111} と {100} 共に渦巻成長層を示すのに対し、CVD 法合成ダイヤモンドでは {100} は常に渦巻成長層 を示しますが、 {111} は同じ結晶上で骸晶状の結晶面として現れます。このことは、PBC 解析法で導き 出された {111} と {100} の結晶面の重要度が逆転したことを意味しています。すなわち、天然ダイ ヤモンドにおいては、常にスムースな界面として振る舞う {111} が、ラフな界面として振る舞う {100} よりも形態的に重要で、平滑な {111} で囲まれたモルフォロジーとなりますが、CVD 法合成ダ イヤモンドでは {100} が常に重要な面となり、平滑な面として外形に残ります。

{111} は3本の PBC を含み、{100} は HPHT 法のように再構成が生じても2本の PBC しか含みま せん。従って、この逆転には PBC 以外の要因が必要です。

HPHT 合成では、Fe、Co 等の金属溶媒の溶液が環境相ですが、CVD 合成における環境相は水素ガスと少量の酸素です。ダイヤモンドの成長における原子状水素の役割として、非晶質炭素及びグラファイト状炭素のエッチングや非晶質水素化カーボンの合成の抑制等が知られています。このような機能を有する原子状水素は、低温で生じ易い非晶質成分の合成を抑制し、結果的にダイヤモンドの結晶の選択的成長を促進すると考えられています。

このように CVD 法によるダイヤモンド合成に重要な役割を担う原子状水素は、ダイヤモンドのモルフォ ロジーにも影響を与えると考えられます。表面自由エネルギーに対する PBC 付着エネルギーの寄与より も大きな寄与が存在すれば、{111} と {100} の形態学的重要度の逆転が起こり得ます。この要因と なるのが H₂ 分子の表面吸着です。成長する結晶の表面に吸着した H₂ 分子が表面自由エネルギーに対 して大きな影響を与えることが理論計算によって導き出されています。

CVD 法において装飾用の単結晶を育成するためには高速度成長が不可欠です。一般に高速(10 µ m/h 以上)で成長させると、成長丘と呼ばれる異常成長が生じます。これを克服するためには {100} 面を {111} 面に比べて優先的に成長させる成長条件を維持することによって {100} 基板上にエピタ キシャル成長させます。また、窒素を添加することで高速度の成長が得られ、成長丘の発生が抑制され るため長時間成長が可能となることも知られています。また、 {111} 面上には多重双晶粒子が発生しや

-10-

すく、これが 100 μ m 以上の目視可能なサイズになると、単結晶ダイヤモンド中に黒い多結晶の領域と して観察されます。したがって、良質な単結晶を得るためにも {100}の基盤が有利となります。



図 19. 天然ダイヤモンドと CVD 法合成ダイヤモンドのモルフォロジー

図 20 に CVD 合成の成長模式図を示します。これはステップフロー成長というメカニズムです。CVD 法では {100} の方位の種結晶を用いるのですが、数度のオフ角を持たせています。このオフ角を持た せることで {110} 方向に原子のステップが現れます。原子は平坦なテラスよりもステップに吸着しやすく、 ステップを中心に成長が進んでいきます。



図 20. CVD 法合成ダイヤモンドのステップフロー成長の概念図

図 21 は典型的な CVD 法合成ダイヤモンドの DiamondView[™] 像です。ステップフロー成長による積層 構造が線状模様として観察されます。このダイヤモンドは無色ですが、成長後に HPHT 処理が行われて います。高速度成長させた CVD 法合成ダイヤモンドは、多くの歪やディスロケーションを含むため褐色 味を有します。この褐色味を除去するために多くの場合 HPHT 処理が施されています。成長時の CVD 法合成ダイヤモンドは添加された窒素原子が NV センタを形成するためにオレンジ色の発光色を示しま すが、HPHT 処理後はこのダイヤモンドのように青白色~緑色の発光を示します。



図 21. CVD 法合成ダイヤモンドに特徴的な 線状模様

天然と合成の判別が困難な DiamondView™像

DiamondView[™] は、ダイヤモンドの結晶内部に残された成長史を視覚的に捉えることができ、天然 ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの識別にはきわめて有効です。天然と合成では明らかな成長履歴の相 違があり、それらの典型的な画像が得られた場合は、両者の識別は容易です。しかし、中には天然と合 成で酷似した紛らわしい画像が得られることもあり、観察者を惑わせます。



図 22. 天然ダイヤモンドの特異な DiamondView[™] 像



図 23. HPHT 法合成ダイヤモンドの DiamondView™ 像

図 22 は天然ダイヤモンドですが、部分的に合成ダイヤモンドのようなセクターゾーニングが見られま す。きわめて珍しい事例です。図23 は HPHT 合成です。単純な {100} と {111}の組み合わせではなく、 {113} 面や {110} 面が出現していると思われます。



図 24. Ⅱ型天然ダイヤモンドの特異な DiamondView[™]像



図 25. CVD 法合成ダイヤモンドの DiamondView[™] 像

図 24 はⅡ型天然ダイヤモンドです。Ⅱ型ダイヤモンドの DiamondView[™] による発光色はたいていが 暗い青色ですが、まれにこのようなピンク色が見られます。青色のモザイク模様が天然の特徴です。図 25 は CVD 合成です。成長後に HPHT 処理が施されていないものです。

最近になって CGL で鑑別する合成ダイヤモンドが増加しています。DiamondView[™] による観察は天 然と合成を判別する上できわめて有益な情報が得られます。しかし、簡易的な判別機器のように pass(天 然)や refer(再検査)のような結果を表示してはくれません。天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンド双 方の成長履歴を理解し、経験を積んだ技術者により慎重に判断される必要があります。◆

謝辞

本稿を執筆するにあたり多くの文献を参照しましたが、ここでは誌面の都合上省略しております。また、 多くの方々にご教示いただいた内容や研究成果が含まれており、関係者には謝意を表します。特に東北 大学名誉教授の(故)砂川一郎博士には長年にわたりご指導を頂きました。あらためて深謝いたします。

令和2年度宝石学会(日本) 講演会・特別講演のお知らせ

宝石学会(日本)(神田久生会長)は新潟県糸魚川市フォッサマグナミュージアムにて6月13日(土)に 総会・特別講演・一般講演会を開催します。

特別講演はフォッサマグナミュージアム元館長、宮島宏氏の「糸魚川(小滝)の翡翠再発見史について(仮 題)」、同館学芸員の小河原孝彦氏の「人工知能による深層学習を利用したヒスイ判別機の開発(仮題)」を 予定しています。

翌日6月14日(日)は糸魚川市のヒスイ関連スポット(小滝ヒスイ峡等)への見学バスツアーを予定しています。

参加ご希望の方は、宝石学会(日本)ウェブサイト(https://www.gemmology.jp/)にてお申込み下さい。 多数の参加をお待ちしております。なお、詳細については随時ホームページで案内をしております。

【お問い合わせ】

e-mail: housekigakkai.nippon@gmail.com

【講演会・総会】

日時: 6月13日(土)10:00~18:00(予定) 受付開始9:30~ 会場: 新潟県糸魚川市フォッサマグナミュージアム

特別講演

- ・「糸魚川(小滝)の翡翠再発見史について(仮題)」 フォッサマグナミュージアム元館長 宮島宏氏
- ・「人工知能による深層学習を利用したヒスイ判別機の開発(仮題)」 フォッサマグナミュージアム学芸員 小河原孝彦氏

【懇親会】

日時: 6月13日(土)18:30~20:30(予定) 会場:ホテル國富アネックス

【見学バスツアー】

日時: 6月14日(日)8:00 ~ 15:00(予定) (集合時刻 8:00 ホテル國富アネックス or 8:10 J R 糸魚川駅)

見学先 晴天の場合:フォッサマグナパーク、

小滝川ヒスイ峡、須沢海岸、等

雨天の場合:長者ヶ原遺跡、翡翠園、小滝川ヒスイ峡、等



小滝川ヒスイ峡

備考 非会員の見学会だけの参加は御遠慮下さい。また、解散時間は交通事情により前後します。

【費用について】

- ・登録料(参加費)* 会員:3,000円(学生1,000円) 非会員:5,000円(JC会員3,000円)
 ・懇親会
 ・懇親会
- ・見学バスツアー 会員・非会員とも:4,000円
- ※ 当日受付での登録料等のお支払いは、会員・非会員とも¥1,000円ずつ高くなります。 また登録料金には講演会・総会当日の弁当代を含みます。



講演会・総会の会場となるフォッサマグナミュージアム

宝石の輸入統計 (2019年1月~12月)

ダイヤモンド

	輸入	12 月数量 (Ct)	12月金額 (千円)	1月~12月累計数量 (Ct)	1月~12月累計金額 (千円)
	香港	9,178	713,264	129,269	8,299,102
	タイ	1,734	284,943	32,239	3,256,302
	インド	57,825	2,498,541	1,041,446	37,279,275
	イスラエル	15,955	675,669	86,805	8,396,739
	UAE	2,669	286,472	7,431	632,693
	オランダ	163	47,358	4,077	409,766
	ベルギー	15,352	1,591,366	111,470	14,055,217
	アメリカ	314	54,918	17,440	993,029
	オーストラリア	358	159,395	2,747	1,739,790
	その他	6,208	80,668	26,479	1,644,950
	合 計	109,756	6,392,594	1,459,403	76,706,863

ルビー・サファイア・エメラルド

輸	入	12 月数量 (Ct)	12月金額 (千円)	1月~12月累計数量 (Ct)	1月~12月累計金額 (千円)
中	中国 65,000		1,286	383,257	51,053
香	香 港 14,098		210,852	88,149	752,112
タ	タ イ 23,502		52,559	451,165	2,743,184
ミヤ	ンマー	1	313	35,314	256,351
イン	ンド	107,517	24,218	1,039,098	476,528
スリ	ランカ	832	58,986	43,251	520,955
U	ΑE	-	_	1,499	199,002
	シア	-	_	378,602	2,611
アメ	(リカ	1	1,000	4,897	36,194
	コロンビア 41		115,077	220,383	1,498,712
そ(の他	594	26,497	357,914	651,864
合	計	252,673	490,788	3,003,529	7,188,566

ダイヤモンド [1月~12月累計]

[1月~12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

	重量	:カラット		金額	頁:単位千円
	2018年	2019年		2018年	2019年
1月	182,631	165,923	1月	8,624,641	9,199,738
2月	88,798	91,462	2月	5,323,365	4,352,680
3月	158,266	135,227	3月	9,188,258	8,568,874
4月	108,714	114,556	4月	6,295,454	5,986,851
5月	136,717	94,078	5月	7,039,994	6,190,468
6月	133,742	137,513	6月	12,250,419	7,584,620
7月	133,390	143,201	7月	8,020,995	5,982,136
8月	133,242	103,910	8月	5,829,175	4,450,208
9月	141,572	146,507	9月	7,940,887	8,741,066
10月	162,225	129,252	10月	8,510,360	5,794,629
11月	102,333	88,004	11月	6,040,552	3,457,308
12月	152,950	109,756	12月	8,707,715	6,392,594

ルビー・サファイア・エメラルドの月別輸入量

	重量	:カラット		金額	頁: 単位千円
	2018年	2019年		2018 年	2019年
1月	698,973	522,633	1月	543,674	855,877
2月	43,105	312,952	2月	526,517	382,129
3月	364,348	170,454	3月	1,226,841	794,854
4月	64,357	210,718	4月	388,208	341,845
5月	131,468	292,200	5月	573,939	652,532
6月	139,583	157,680	6月	1,201,476	1,023,054
7月	972,119	178,820	7月	1,037,232	527,446
8月	46,837	42,495	8月	346,705	364,626
9月	281,467	344,933	9月	1,027,192	1,005,143
10月	100,757	94,633	10月	524,742	304,156
11月	42,011	423,338	11月	268,601	446,116
12月	130,986	252,673	12月	1,043,193	490,788

中央宝石研究所の各種セミナー

タ毎セミナーフケジュール	<u>л </u>	5日	6日
日祖セミア・ステンユ・ル	4万	57	ОД
ベーシックコース(東京)	$2 \sim 3$	$7 \sim 8$	$4 \sim 5$
ベーシックコース (大阪)	$2 \ 3 \sim 2 \ 4$		1 1~1 2
ダイヤモンドコース(東京)	$9 \sim 1 0$	$1 4 \sim 1 5$	$1 8 \sim 1 9$
		$28 \sim 29$	
ダイヤモンドコース(大阪)			
博多 ダイヤモンドコース			
宝石鑑別コース (東京)			$25 \sim 26$
パールコース (東京)	2 7	2 0	1 0

※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)

(2日間)	¥25,	000+消費税
(2日間)	¥25,	000+消費税
(1日)	¥12,	000+消費税
(2日間)	¥30,	000+消費税
	(2日間)(2日間)(1日)(2日間)	(2日間)¥25,(2日間)¥25,(1日)¥12,(2日間)¥30,

※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)



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



寸法:約115mm × 85mm × 40mm GSペットは含まれておりません。



(小中央宝石研究所



TEL:03-3839-1451(代) FAX:03-3839-1455

器材部: 〒110-0005 東京都台東区上野 5-15-15 中田ビル5階