

2020年7月13日 JGS 宝石勉強会@Zoom

『コランダムのベリリウム拡散加熱処理の現状とその鑑別』に参加して

矢野 文久

当日は、JGSの宝石勉強会@Zoomを拝聴できることに、胸をときめかしていました。

その理由は、「ベリリウム拡散加熱処理コランダム」に関して、大まかに理解していたつもりでも、最新の情報には疎く、20年近く前と現在を比較して、鑑別機関の検査能力の進化に期待していたからです。期待通り、その鑑別技術の向上には目を見張るものがありました。膨大なデータの蓄積や最新検査機器の導入とその操作技術の向上など、鑑別機関の最前線での熱い努力を感じました。ここに、その聴講をレポートさせていただきます。

ベリリウム拡散処理コランダムとは何か？

2001年の秋頃ごろから、パパラチャとみられるコランダムが市場に多く出回り、宝飾業界で関心を集めた。しかし、あまりにも多く出過ぎたので、国際的な宝石鑑別機関が疑念を抱き、より深く研究を続けた結果、2004年頃にそれがベリリウム拡散処理によるものと判明した。

ベリリウム拡散処理コランダムの特徴としては、ベリリウムが外縁部から内部に深く浸透し、それ以前のチタン拡散処理とは大きな違いを示した。また、その検査においても、中心部近くまで深く処理されているので、その看破はなかなか難しいものであった。また、約1,800度以上という高温でチタン拡散処理を行う場合、約600時間の処理条件下でも、その処理可能範囲は約一ミリであった。しかし、ベリリウム拡散処理においては約4.8時間で、その一ミリを達成し、チタン拡散処理よりはるかに短い時間で処理が可能であった。従来の加熱処理は、コランダムの中に含まれている内包物を加熱し、内部から拡散して色を変えるものであった。それに対して、チタン拡散処理とベリリウム拡散処理は外部からの処理である。また、赤系やピンク系のコランダムがなぜ、パパラチャの色に変化するということが興味深かった。ベリリウムの役割とは、ピンク系などのサファイアにベリリウム拡散処理すると、黄色からオレンジの色相が加わり美しいパパラチャ色に変化する。また、濃いブルー系のコランダムにおいては、チタンとベリリウムが結合し、鉄を追い出し、ブルーの色を薄くする効果があるされている。黄色やピンク系の色をパパラチャ色に変化させるには、足し算的働きをし、濃いブルー系コランダムにおいては、引き算的効果を発揮する。

ベリリウムの働きは、興味深いものである。

ベリリウム拡散加熱処理のコランダムの流通

2014年から2018年のCGL(中央宝石研究所)のデータでは、ベリリウム拡散処理の割合は、全体のコランダムから見た場合であるが、2~3パーセントである。赤色系は毎年0.2%~0.7%が流通している。ブルー系のコランダムはそれよりやや低い。イエロー系は12%~17%。約5個に一個ぐらいはベリリウム拡散処理されているものと考えられる。ピンクからオレンジ系のコランダムは、だいたい10%(注:5.3%~7.9%)。その他の色では、

0.2～0.5 パーセント。ベリリウムが入っている濃度は、赤色系は平均 12.67 ppm のベリリウムが、存在している。ブルー系処理コランダムは平均 9.53 ppm。イエロー系は 10.48 ppm ぐらいが含まれている。ピンクからオレンジ系のコランダムは平均すると 10.03 ppm。全体で見れば約 10 ppm のベリリウムが含まれている。

### ベリリウム拡散処理コランダムの鑑別

液浸検査をすると外縁に沿って色帯が見られる場合があるが、この外部に沿った色帯を確認する作業は、拡散処理コランダムには必要な一つの工程である。しかながら、チタン拡散処理と比べて、外から入れたベリリウムが内部に深く均等に浸透するため、さらなる検査を併用しなければならない。特に内部拡大観察を行う検査は重要である。約 1,800 度以上で拡散処理されたコランダム独特の内包物(スノーボール・コイル状など)が確認される場合がある。さらに、FTIR 検査も有効活用する。低い温度で処理される通常の加熱処理コランダムの内包物と比較して、その違いは顕著である。これらの検査で、ベリリウム拡散処理された疑いが考えられるコランダムに対して、最終的に CGL では LA-IPC-MAS(レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ-質量分析装置)を用いて検査が行われる。この場合、分析料金が掛かるため、クライアントによっては、検査を辞退する場合もある。LA-IPC-MAS(準非破壊検査)以外にも、LIBS(レーザー誘起破壊分光装置)・SIMS(二次イオン質量分析装置)などの分析機械があるが、CGL では処理速度の速さや信頼性・コストなどを考慮し、最終検査機器として LA-IPC-MAS を採用している。以上の検査以外にも、天然起源のベリリウム検査を行い、ベリリウム拡散処理コランダムの鑑別に対応している。

### ベリリウム拡散処理コランダムの最新情報

ベリリウム拡散加熱処理が発覚した当初は「天然コランダムに、天然起源のベリリウムは内在しない」と考えられていた。しかし最近の研究で、天然起源のベリリウムが単独ではなく、他の元素(ニオブ・タンタル・ハフニウム・ジルコニウムなど)との相関関係が存在し、していることが判明した。従って、これらの軽元素がベリリウムと同時に検出された場合、天然起源の可能性もある。また、これらの元素から成るナノ内包物が、未知の鉱物としての可能性も秘めていて、今後の研究が期待されている。

### 質疑応答

質問一: 貴社(CGL)が LA-IPC-MAS を使用する鑑別を勧める基準とは?

講師回答: 事前の一般鑑別に加え、FTIR(フーリエ変換赤外分光装置)などの検査を行い、その結果、ベリリウム拡散処理の疑いが消えない場合、勧めます。

質問二: 「加熱処理の時に、濃度の低いところへ濃度が高いものが移動する」とのご説明ですが、何の濃度の高低差なのでしょう?

講師回答: コランダムの外部から、内部へベリリウムが移動します。

質問三:ベリリウム拡散処理の加熱温度は何度くらいなのでしょう？

講師回答:約 1,800 度以上、とされています。

司会者の補足質問:約 1,800 度以上の加熱処理の特徴として、何かありますか？

講師回答:高温加熱独特の内包結晶物(ジルコンなど)の融解。一般的でないが、ガードル付近に極少量のガラス状物質の付着を認める場合があります。

質問四:小売店での仕入れ時に、詳細な分析が不可能なので、ベリリウム拡散処理の可否判断をどうすればよいのでしょうか？

講師回答:こちら(鑑別機関)で分析するしかないのでは。

司会者の補足アドバイス:海外からの購入来歴(処理説明などを含め)が判明している石を購入するのが大事です。

質問五:加熱処理されたと思われる藍色のスターサファイヤを観たことがあります。何を加えているのでしょうか？

講師回答:それは、ベリリウム拡散処理でなく、チタン拡散処理が考えられます。約 1,800 度以上の高温でチタンを表面から拡散処理し、その後、徐冷すればチタンがルチル化し、形成される可能性があります。

質問六:ベリリウム拡散処理により、コランダムの質量変化はありますか？

講師回答:質量の変化はありません。

質問七:ベリリウム拡散処理されたコランダムは、退色しますか？

講師回答:退色はありません。

司会者からの質問:過去において、御社に鑑別依頼されたベリリウム拡散処理コランダム石のサイズは、どのような大きさですか？ダイヤモンドカットされたメレーサイズのコランダムですか？

講師回答:コンマ数キャラットから、測定しています。メレーサイズのようなコランダム石もあります。

司会者からの質問:色としては、イエロー系が鑑別対象のコランダム全体の 12~17%を占めていて、多いですね。

講師回答:そうですね、イエロー系が多いです。

司会者からの質問:昔、チタン拡散処理された石、特にブルーサファイアを水の中に入れると、光の屈折が変わって、カラーゾーニングが観えることもありました。しかし、この検査方法では、現在のベリリウム拡散処理されたコランダムを判別できませんね。

講師回答:そうですね、解らないですね。ただ、ベリリウム拡散処理されたコランダムのリムが表面近くに僅かに存在している場合、沃化メチレン液に入れば、リムが観える場合があります。

司会者からの質問:ということは、深部まで拡散処理された石の場合、LA-IPC-MS 検査(準非破壊検査)で内部の検査をしないと最終的な鑑別ができない、ということですね。

講師回答:LA-IPC-MS 検査を必要とする前の段階で、ベリウム拡散処理された可能性が否定できない場合は LA-ICP-MS 分析を行う必要があります。

質問八:原石の状態で、ベリウム拡散処理を行わないのでしょうか?

講師回答:原石の状態では、基本的には処理されません。拡散処理された原石をカットした場合、処理されて形成された色が、きっちりと残るとは限らないからです。最低でも、予備成型が必要です。

伊藤理事長からの質問:トレーディングの現場で、ルーペのみで観る場合、カラーゾーニングを観ることが有効でしょうか?

講師回答:イエローとかピンクの石に関しては、ルーペでカラーゾーニングをきっちりと観察することが大切です。

司会者からの一言:すべての処理石に関しては、販売時にきちんと開示できるようにすべきです。国内外の業者を問わず、全員同じ責任を負っている認識を持ちたいものです。