

合成 Lapis Lazuli について

八 丁 直 義*

1 緒 言

Lapis Lazuli は、古代から飾物やモザイク等にしばしば用いられてきた貴石類である。これを精選，粉碎したものはUltramarine(Beyond the Seaの意)として顔料に使用され，金と並ぶ貴重品であった。しかし1828年フランスのGuimetがその合成法を考案して以来，天然のUltramarineは顔料としての地位を失った。

Lapis Lazuli は，貴石または半貴石として関税率表第71・02号に分類される。青色のベースに黄金色のPyrite粒子をちりばめたものが最上とされている。模造品にはDyed Jasper，Glass等があるが，Synthetic Ultramarineを固めて製造したと思われる合成Lapis Lazuliについて若干の知見を得たので報告する。

2 試 料

Synthetic Ultramarine (Ultramarine Blue) powder，合成Lapis Lazuli(Gilson, Others)，炭酸バリウム(試薬1級)。

3 装置及び測定条件

- (1) Rayner Hardness Pencil
- (2) 紫外線検出器：入江製作所 UV - LS - DI 型
- (3) Multi Purpose 自記分光光度計：島津製作所 MPS50
- (4) 万能発光装置：島津製作所 QL - 170
(測定条件：直流アーク，カーボン電極)
- (5) X線回折装置：理学電機 ガイガーフレックス 2012 型
(測定条件：ニッケルフィルター，電圧 35kV，

電流値 20mA，カウントフルスケール，1000cps，
スキャンングスピード 2°/min，チャートスピード 10mm/min.)

- (6) 赤外分光光度計：日本分光 IRA - 1 型
(測定条件：スキャンングスピード 2min.)
- (7) 示差熱分析装置：理学電機 サーモフレックス 8002 型

4 実験と結果

4・1 比重，硬度，紫外線蛍光

比重及び硬度の実測値は次のとおりで，Lapis Lazuli(Others)の比重がやや小さいが，Pyriteの含有率によっても変化するので，比重のみに頼ることは危険

Table 1 Specific gravity and hardness of Lapis Lazuli

	S . G .	Hardness(Mohs scale)
Gilson	2.70	approx . 6
Others	2.40	approx . 6

Table 2 Physical characteristics of Lapis Lazuli

Chemical Composition	Na ₈ S ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄
Chrystallographic	Cubic
Hardness(Mohs scale)	5.5 ~ 6，depending upon amount of impurities
Specific Gravity	2.5 ~ 3.0，normal 2.75*
Refractive	1.50
Acid Effect	decompose slowly by HCl

* 東京税関晴海出張所 104 東京都中央区晴海 4 - 6 - 29

*Depending upon coexistence of Pyrite

である。

紫外線(365.0nm 及び 253.7nm)による蛍光は認められない。Lapis Lazuli の性質を Table2 に示す。

4・2 可視部吸収スペクトル(反射法)

Lapis Lazuli の発色原因は、構造内に含まれる酸化数の異なる硫黄の共鳴と考えられている。可視部吸収スペクトルは比較的単純で、いずれも 600～610nm 付近に最大吸収を示し、450nm 付近にかなり強い反射が認められるにすぎない。肉眼で観察すると、Synthetic Ultramarine, Lapis Lazuli(Gilson), Lapis Lazuli(Others)の順に鮮度が低下していく。吸収スペクトルの最大値と最小値の差もこの順に少なくなっていく。しかし、この差は試料表面の凹凸の具合によっても変化するものであり、Synthetic Ultramarine と Lapis Lazuli(Gilson 及び Others)の可視部吸収スペクトルは同一と考えてよい。

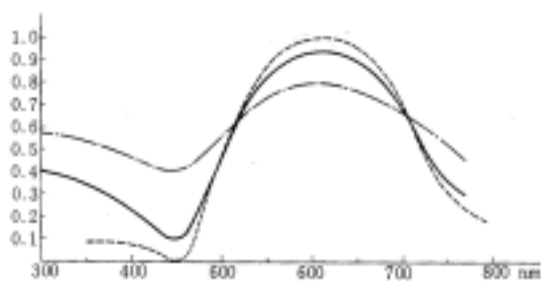


Fig. 1 Visible spectra (reflection)

----- Lapis Lazuli(Gilson)
 ————— Lapis Lazuli(Others)
 - - - - - Synthetic Ultramarine

4・3 発光分光分析による定性試験

Lapis Lazuli は, Sodalite 系鉱物である Sodalite ; $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ の Cl を S で置換したものといわれ、その組成を $\text{Na}_8\text{S}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ と書くこともあるが、実体は、数種の Sodalite 系鉱物の混合物である。主要な鉱物は Larurite ; $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{S}, \text{Cl})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ であるが、Sodalite, Hauynite ; $(\text{Na}, \text{Ca})_8\text{SO}_4(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$, Noselite ; $\text{Na}_8\text{SO}_4(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ 等も、構成鉱物と考えられている。

不純物としては、Pyrite ; FeS_2 , Calcite ; CaCO_3 , Diopside ; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Augite ; $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) \cdot (\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$ 等が知られている。

発光分光法による定性結果は、Table3 のとおりである。蛍光 X 線による定性では、この他に、Lapis Lazuli(Gilson 及び Others)に Pb が認められる。Lapis Lazuli(Gilson)は Synthetic Ultramarine に比べ、Ba, Zn, Pb, B 及び P が認められる。一方 Lapis Lazuli(Others)は Ba, Sr, B 及び Pb が認められる。これらの成分は、天然 Lapis Lazuli には認められないものである。

4・4 X線回折図形

Synthetic Ultramarine と Lapis Lazuli(Gilson)の X 線回折図形を比較すると、後者の場合 20～40 度(2 θ)に弱い「ハロー」が認められるが、主要な回折線の強度及び位置は同じと考えてよい。なお、前に述べた Sodalite, Hauynite 及び Noselite の X 線回折図形は、Synthetic Ultramarine のそれと極めて近似しており、これらのものを回折 X 線のみによって同定することは

Table 3 Coexistent elements

	Ba	Ca	Mg	Sr	Na	K	Al	Si	Fe	Cu	Zn	B	P
Synthetic Ultramarine	-	+	+	-	#	T	#	#	+	+	-	T	-
Lapis Lazuli (Gilson)	+	+	+	-	#	+	#	#	+	T	#	+	+
Lapis Lazuli (Others)	+	#	T	+	+	-	+	+	T	-	-	T	-

Table 4 X-ray powder diffraction data

Lazurite		Ultramarine blue		Lapis Lazuli (A)		Lapis Lazuli (B)		BaCO ₃	
dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
6.43	40	6.37	35	6.37	15	6.41			
4.86	6								
4.54	18	4.57	11	4.53	8	4.54		4.56	9
3.71	100	3.74	100	3.67	100	3.70		3.72	100
3.56	6								
3.43	6								
3.21	16					3.22		3.22	15
3.03	6					3.04		3.03	4
2.872	45	2.88	26	2.86	14				
2.755	4								
2.622	80	2.63	39	2.62	22	2.61		2.628	24
2.502	4							2.590	23
2.427	16	2.43	4	2.42	4				
2.272	25	2.27	7	2.27	4	2.26		2.281	6
2.233	4								
2.194	4								
2.141	35	2.14	13	2.13	4	2.13		2.150	28
2.087	4					2.02		2.104	12
1.937	4					1.94		1.940	15
1.782	30	1.78	13	1.78	6				
1.734	2							1.737	2
1.702	2	1.691	1					1.706	1
1.660	6					1.65		1.649	4
1.635	2								
1.606	20	1.609	6	1.60	2				
1.559	10	1.559	1						
1.514	10	1.515	1						
1.475	14	1.478	1						
1.370	18	1.370	1			1.37		1.375	6
1.340	2								
1.312	10	1.312	1						
1.286	6								
1.286	2								
1.237	16	1.237	1						
1.042	6								

Table 5 Powder diffraction data (JCPDS)

JCPDS No.	Name	Composition
2-32	Ultramarine Blue	$\text{Na}_{45}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{28}\text{S}_{4.3}$
5-378	Barium Carbonate	BaCO_3
17-538	Nosean syn	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{SiO}_4)_6$
17-749	Lazurite	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{AlSiO})(\text{SOSCl})$
20-1070	Sodalite	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$
20-1087	Haunyne	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{AlSiO})(\text{SO})$

困難である。

Synthetic Ultramarine は、250 程度迄は安定だといわれている。空气中で 300~400 に加熱すると脱色して灰白色となるが、X 線回折図形は変化しなかった。この程度の加熱では、結晶構造の変化は起らないが、空气中で加熱すれば、酸化数の異なるいおうが消失し、酸化数の異なるいおう間の共鳴がなくなることにより、発色原因が失われたものと思われる。

Lapis Lazuli(Others)の X 線回折図形は、 BaCO_3 のそれとほとんど一致し、Synthetic Ultramarine の回折線は僅かに認められる程度である。Synthetic Ultramarine と BaCO_3 を 1:1 の重量比で混合した場合、色彩は Synthetic Ultramarine とほとんど変わらないが、X 線回折図形は BaCO_3 のそれと一致する。

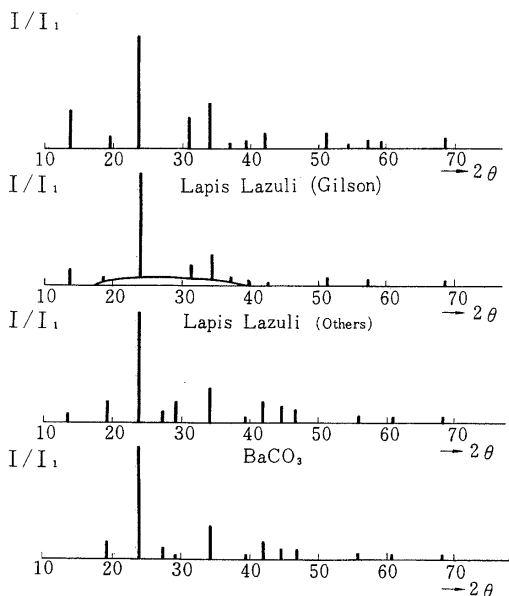


Fig. 2 Synthetic Ultramarine X-ray diffraction patterns

4・5 赤外吸収スペクトル (KBr法)

Synthetic Ultramarine と Lapis Lazuli(Gilson)の赤外吸収スペクトルは一致する。Lapis Lazuli(Others)の赤外吸収スペクトルは、 BaCO_3 と Synthetic Ultramarine の赤外吸収スペクトルを重ね合わせたものに近いパターンを示すが、Synthetic Ultramarine と BaCO_3 を、重量比 1:1 で混合したものの赤外吸収スペクトルよりはやや複雑である。Lapis Lazuli(Others)のメタクレゾール可溶分の赤外吸収スペクトルは、フェノール樹脂に類似している。

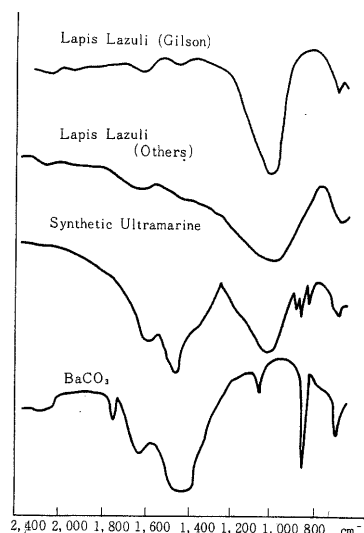


Fig. 3 Infrared spectra

4・6 示差熱分析(常温~750)

Synthetic Ultramarine の場合、加熱による重量減は僅かであり(実測値 5.1%)、Lapis Lazuli(Gilson)と殆んど差がない(実測値 5.6%)。また示差熱曲線も、加熱温度約 750 程度迄の間は、吸熱又は発熱のピークが認められない。このことは Lapis Lazuli (Gilson)についても同様である。

Lapis Lazuli(Others)は、約 400~420 の間で、急に重量が減少(実測値 27.4~28.2%)、それ以後の重量変化は殆んど認められない。示差熱曲線は、404 付近で小さな吸熱ピークを示した後、450、475 及び約 500 附近と、連続した三個の発熱ピークを示す。Synthetic Ultramarine、 BaCO_3 及び Synthetic Ultramarine と BaCO_3 の混合物の示差熱曲線が、いずれも常温~750 の範囲では、吸、発熱ピークを示さないことからみて、Lapis Lazuli (Others) の 400 から 500 にお

4 結 論

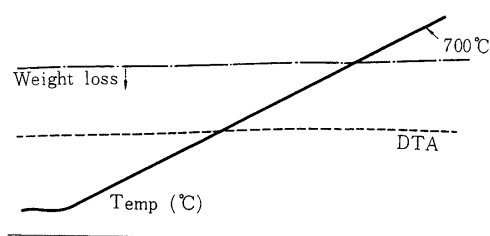


Fig.4 Thermal analysis of Synthetic Ultramarine

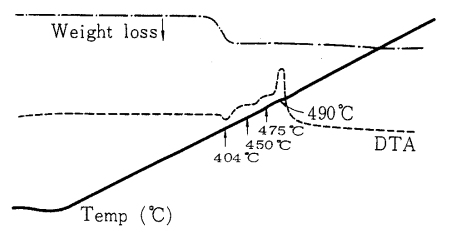


Fig.5 Thermal analysis of Lapis Lazuli(Others)
Thermo-couple Pt-Rh, Heating rate 10 /min, Sensitivity of DTA 100 μ V, Temp. full scale 10mV, Sensitivity of TG 100mg, Chart speed 4mm/min

ける減量及び吸発熱反応は, Lapis Lazuli(Others)に含まれる有機物の燃焼によるものと推定される。

貴石又は半貴石の非破壊分析では, X線回折図形, 可視部吸収スペクトル等がよく利用され, 特に天然石と同じ組成を有する合成石の同定に際し, 有力な知見を得ることが多い。Synthetic Ultramarineを固めた合成 Lapis Lazuli の場合, 可視部の吸収スペクトルは Synthetic Ultramarine と同様であり, このことから Synthetic Ultramarine の存在が推定できる。さらに Lapis Lazuli(Others)では, 合成樹脂系膠着剤による比重低下を防ぐために BaCO_3 が添加されており, このことが回折 X 線によって確認される。Lapis Lazuli(Gilson)では, 無機系膠着剤が使用されており, これが回折 X 線によって検出できないため, 天然石か合成石かの判定が困難となり, 蛍光 X 線による定性分析が必要となる。

なお, 試料を肉眼で観察すると, 青色の均一な地に, 黄金色の Pyrite の小粒が散在しているのが認められ, 顕微鏡で拡大してみても青色の地は均一である。

天然の Lapis Lazuli が数種の Sodalite 系鉱物の混合物であり, 顕微鏡で拡大した場合, 青色部分と白色部分が縞状に混在し, かつ, Pyrite 以外の不純物の存在も予想されることから, 天然 Lapis Lazuli の同定には, 顕微鏡による観察も重要であるが, 試料の入手が困難であったので, 顕微鏡による天然 Lapis Lazuli の所見は省略する。

文 献

- 1) Encyclopedia Britanica ; Vol , 13 , p . 716 (1966) .
- 2) Robert Webster ; " GEMS " Vol . 1 , p . 200 , Butterworths , London (1962) .
- 3) 河嶋千尋 : " 無機顔料 " - 新しい工業材料の科学 , B - 13 , p . 170 , p . 223 , 金原出版 (1968) .
- 4) JCPDS : " Powder Diffraction File " Card No . 2-325 , 5-378 , 17-538 , 17-749 , 20-1070 , and 20-1087 (1976) .

Identification of Synthetic Lapis Lazuli

Naoyoshi HATTCHO*

*Tokyo Customs, Harumi Branch, 4-6-29 Harumi, Chuoh - ku, Tokyo 104 Japan

Received Sept. 30, 1977