

トルコ石の鑑別

八 丁 直 義*

Identification of Turquoise and it's Simulations

Naoyoshi HATCHO *

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

Simulations of Turquoise are Lazulite, Variscite, Odontolite, stained Chalcedony & etc. Without destruction X-ray diffractometry gave satisfactory results to identify the distinction among Turquoise, Turquoise simulation and synthetic Turquoise such as composed by aluminum hydroxide & etc. But in many cases, Turquoise were covered, impregnated, or bonded with synthetic resin. They have faked cracks suitably colored to imitate true turquoise matrix. X-ray diffractometry could not detect the presence of synthetic resin. Synthetic resin contained in Turquoise and its simulations does show weekly infrared spectra of synthetic resin and endothermic and exothermic curve from 390 to 500. Then, the presence of synthetic resin were detected by infrared spectra or differential thermal analysis.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

貴石及び半貴石として、関税率表第 71.02 号に分類されるトルコ石は、空色ないし青緑色の不透明な石で、加工が容易なため古くから宝石や装飾品として珍重されてきた。トルコ石は変質した岩石中に褐鉄鉱等とともに細脈状で産出する二次鉱物で、アルミニウムと銅を含有する含水りん酸塩鉱物の一種と考えられるいるが、アルミニウムの一部は鉄で置換されている。

トルコ石は多孔質で染色等の表面処理が容易なため、染料や合成樹脂を含浸させて色調や光沢を改善する事例が多く、またトルコ石の粉末を合成樹脂でかためた再生品や、水酸化アルミニウム、りん酸塩、染料等を配合した合成品もある。このほか、Odon tolite (別名ポーントルコ石)や、けいくじゃく石 (Chrysocolla) 等トルコ石に類似した外観を呈する天然石がトルコ石と称されている場合もある。また

関税率表解説第 71.02 号には、トルコ石の一種として Variscite 並びに Variscite の一種である Vthallite 及び Amatrix が掲名されているため、トルコ石の鑑別に際し問題を生じることもある。これらのものについて X 線回折法等により分析を行った結果若干の知見を得たので報告する。

2 実験及び結果

2・1 試 料

トルコ石 (天然のもの、合成樹脂を含浸させたもの)

天然石 (外観がトルコ石に類似したもの)

試薬; 水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウム

2・2 発光分光分析

島津製作所、平面回折格子分光写真機 GE - 340 型により次の条件で測定した。

直流 アーク法、電流; 5 アンペア、露光時間;

*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

30 秒, スリット巾; 13 ミクロン, 回折格子; 600 本/mm, 乾板; Kodak SA - 1, 電極; 炭素 - 炭素。

測定結果は Table 1 のとおりである。けい素が多量に検出されたものが 1 点あったが, このけい素は脈石としてトルコ石中に含まれていた石英によるものと考えられる。その他の試料からは, 銅, アルミニウム及びりんが検出されており, このことは Table 2 のトルコ石の組成からみても当然の結果と考えられる。トルコ石の着色原因は, トルコ石中に含まれる銅や鉄によるものではないかともいわれているが, 青色のトルコ石から鉄が検出されていることから, 銅はトルコ石の構成成分であり, 着色原因は微量に

含まれている鉄によるものと考えの方が自然である。人造トルコ石からはナトリウムが微量検出されており, これは原料として使用された水酸化アルミニウム等に由来するものと考えられる。トルコ石からはナトリウムが検出されていないので, ナトリウムの有無も人造トルコ石鑑定の一要素になりうるものと考えられる。chalcosiderite はトルコ石よりもやや比重が大きいもので, 組成的には, トルコ石のアルミニウムを鉄で置換したものと考えられている。しかしながら置換の割合は連続的に変化しているので, トルコ石の認定には注意が必要である。

Table 1 Components of Turquoise (by spectrographic)

	Cu	Al	P	Ca	Mg	Na	Si	Fe	Cr	Ti
Turquoise (wax-like luster) (white color)	+	t	-	-	t	-	++	-	-	t
Turquoise (wax-like luster) (blue color)	++	+	+	-	t	-	t	t	-	-
Turquoise (white color)	++	+	+	t	t	-	t	-	-	-
Turquoise (blue color)	++	+	+	t	t	-	t	t	-	-
Synthetic Turquoise	++	+	+	t	t	t	-	t	-	t

Table 2 Turquoise & Simulations

Name	color	Density	Hardness	
Turquoise	sky blue	2.6 ~ 2.91	5 ~ 6	cryptocrystalline aggregate, mass is to some extent porous $\text{CuAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Chalcosiderite	blue~bluish green	3.23	4.5	Iron-turquoise replacement of the aluminium by iron $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Lazulite	blue~deep blue	3.08 ~ 3.38	5 ~ 6	replacement of the magnesium by iron $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
Variscite Uthallite, Amatrix	greenish blue	2.4 ~ 2.6	5	replacement of some of the aluminium by chromium & iron, referred to as 'australian turquoise' $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Wardite	bluish green	2.81	5	in cavities of nodular Variscite $\text{NaAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Odontolite	blue	3	5	referred to Bone turquoise, actually the fossilized bone, or more often the teeth, replaced by Apatite, Calcite & etc CaCO_3 , & etc
Amazonite	light green bluish green	2.5 ~ 2.6	6	variety of microcline feldspar KAlSi_3O_8
Chrysocolla	bluish green	2	2 ~ 4	cryptocrystalline $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, but the composition is somewhat variable
Chalcodony	bluish green sky blue	2.65	7	cryptocrystalline aggregate SiO_2

2・3 赤外吸収スペクトル

KBr ディスク法により測定したトルコ石 (ろう光沢) 等の赤外吸収スペクトルを Fig.1, 2 に示す。トルコ石 (ろう光沢) は, トルコ石 (含水りん酸塩) による吸収のほかにアルキッド樹脂による弱い吸収も認められることから, トルコ石にアルキッド樹脂を含浸させて光沢を改善したものと考えられる。人

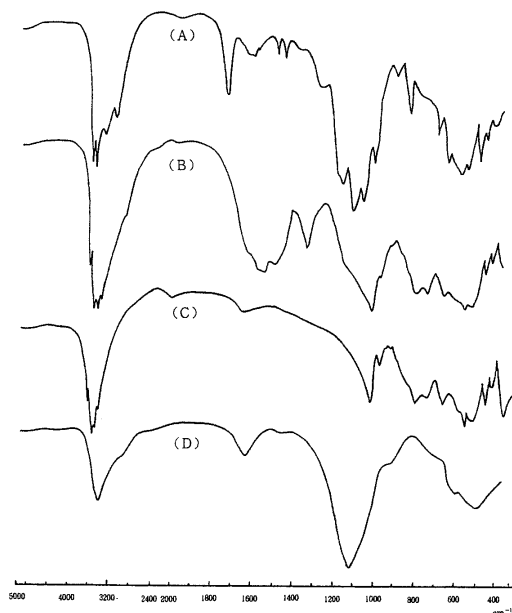


Fig.1 Infrared spectra of Turquoise & etc

(A) Turquoise (wax - like luster)

(B) Synthetic Turquoise

(C) Hydrated aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

(D) Aluminium phosphate $\text{Al}(\text{PO}_4)$

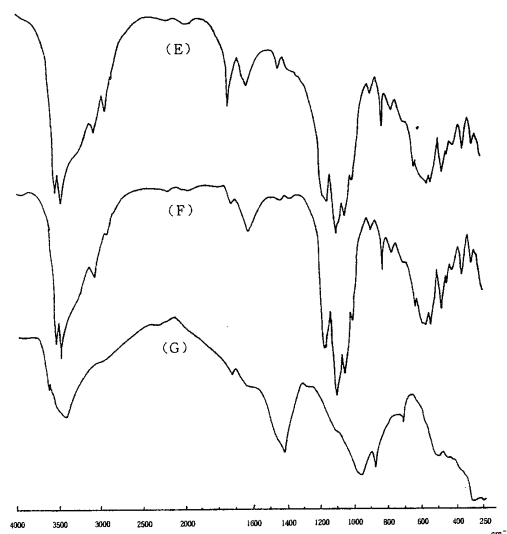


Fig.2 Infrared spectra of Turquoise & etc

(E) Turquoise (impregnated With polyester resin)

(F) Turquoise (residue of (E) by chloroform extraction)

(G) Bone Turquoise CaCO_3

造トルコ石は、水酸化アルミニウム； $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及びメラミン樹脂による吸収が認められる。りん酸アルミニウム； $\text{Al}(\text{PO}_4)$ による吸収は認められないが、発光分光分析でりんが検出されていることから、少量のりん酸アルミニウムが添加されているものと考えられる。ポリエステル樹脂を含浸したトルコ石では、ポリエステル樹脂による弱い吸収も認められるが、このものからクロロホルム可溶分を抽出すると、ポリエステル樹脂による吸収は消失し、トルコ石による吸収のみが認められる。ポーントルコ石は、炭酸塩及びけい酸塩による吸収が認められる。これらのことから、トルコ石に含まれる合成樹脂は赤外吸収スペクトルにより検出できるものと考えられる。しかしながら検出された合成樹脂が、含浸されたものであるか、または膠着剤として使用されたものであるかの認定は困難であり、自然石に認められる石脈や共存鉱物等についても検討する必要がある。

2・4 示差熱分析

理学電機株式会社TG-DTA 高温型により次の条件で測定した。

熱電対；白金-白金，13%ロジウム，試料重量；8～16mg，標準試料； $-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，昇温速度；10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，感度； $\pm 50 \sim 100 \mu\text{V}$

トルコ石、水酸化アルミニウム等による示差熱曲線（以下D.T.A曲線と略す）及び重量変化曲線（以下T.G曲線と略す）をFig.3～5に示す。トルコ石のD.T.A曲線は、270 $^{\circ}\text{C}$ 付近に構造水の離脱によると考えられる吸熱曲線が、また790 $^{\circ}\text{C}$ 付近には変態によると考えられる発熱曲線が認められる。トルコ石（ろう光沢）やポリエステル樹脂を含浸したトルコ石は、390～500 $^{\circ}\text{C}$ 付近に、これらの樹脂の分解、燃焼によると考えられる吸発熱反応曲線が認められる。これらに対応するT.G曲線では、いずれも200～500 $^{\circ}\text{C}$ 付近に、上記反応による重量の減少が認められる。

水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウム及び人造トルコ石のD.T.A曲線及びT.G曲線をFig.5に示す。

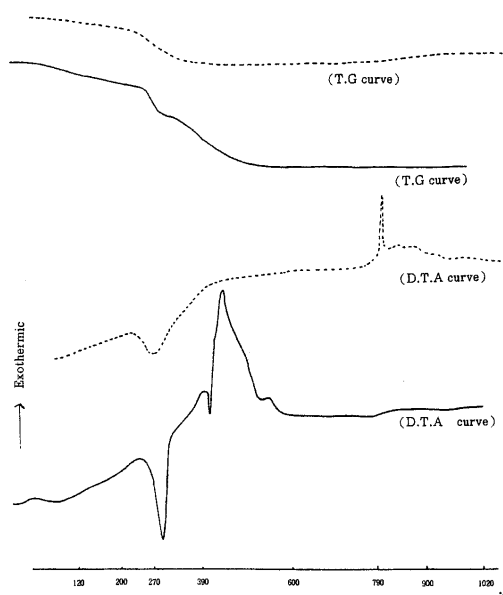


Fig.3 Thermal diagram of Turquoise
Synthetic Turquoise
Turquoise

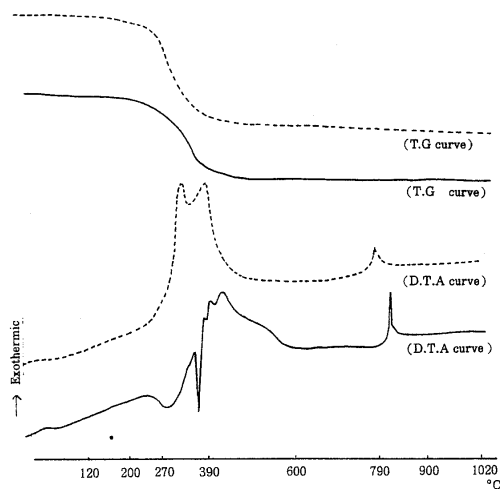


Fig.4 Thermal diagram of Turquoise
Turquoise (wax like luster)
Bone Turquoise (CaCO_3 Ca_3SiO_5)

水酸化アルミニウムの D.T.A 曲線は、270 付近に構造水の離脱による吸熱反応曲線が認められ、これに対応して重量も減少している。人造トルコ石の D.T.A 曲線は、270 付近に水酸化アルミニウムと同様の吸熱反応曲線が認められるとともに、390~500 付近にメラミン樹脂の分解、燃焼によると考えられる吸発熱反応曲線が認められる。トルコ石に認められる 790 付近の発熱反応曲線は認められない。

2・5 X線回折試験

理学電機㈱, X線回折装置 D-9C 型により次の条件で測定した。

管球; 銅対陰極, 管電圧; 35kv, 管電流; 20mA, ダイバージェンススリット; 1° , レシービングスリット; 0.15mm, 検出器; シンチレーションカウンター, 走査速度; $4^\circ/\text{min}$

トルコ石(ろう光沢), 人造トルコ石等の X線回折図形を Fig.6,7 に示す。トルコ石は微細な結晶の集合体であるため, そのままの状態では X線回折図形が得られる。トルコ石の X線回折図形は、3.66 及び 2.89 の回折線が強く、人造トルコ石の場合は、水酸化アルミニウムによる 4.87 の回折線が強いので両者の区別は容易である。

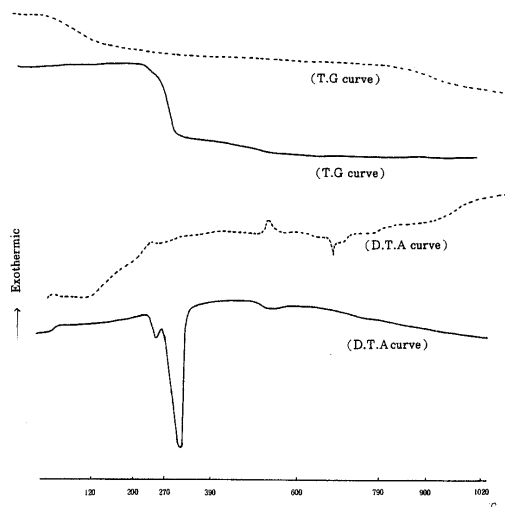


Fig.5 Thermal diagram of hydrated aluminium & etc
Hydrated aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$
Aluminium phosphate $\text{Al}(\text{PO}_4)$

人造トルコ石の X線回折図形は、水酸化アルミニウムの場合よりもベースラインの変動が大きい。これはりん酸アルミニウムや膠着剤として添加された合成樹脂の影響によるものと考えられるが、X線回折図形からこれらのものを同定することは不可能である。

トルコ石の X線回折図形は、3.66 及び 2.89 の二本の強い回折線が認められるが、この強度は結晶化の程度により変化し、Fig.6 の (B) 又は (C) にみられるようになりかなり変化する。トルコ石中の乳白色部分の X線回折図形は青色の部分のそれと同様であり、トルコ石の色調による X線回折図形の差は認められない。また合成樹脂の含浸や、膠着剤の添加による X線回折図形の変化も認められない。したがって、X線回折図形からこれらの添加物を同定することは不可能である。

トルコ石及びその類似物の性状及び回折 X線による測定データを Table 2 及び 3 に示す。Chalcosiderite は、トルコ石に類似した回折線が認められるが、その他のものはいずれもトルコ石とは異なる回折線が認められるので、トルコ石との区別は容易である。Odontolite (別名 Bone turquoise) は古代動物の歯、牙、骨等が化石化したもので、その一部を Apa-

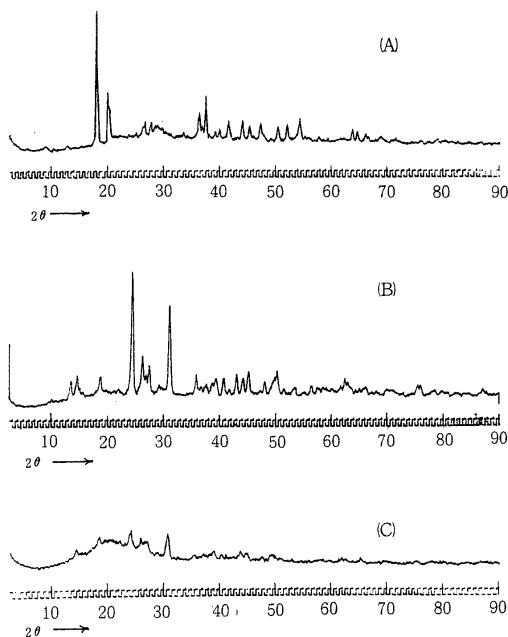


Fig.6 X - ray diffraction pattern of Turquoise

(A) Synthetic Turquoise

(B) Turquoise (wax - like luster)

(C) Turquoise

- tite ; $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$, Calcite ; CaCO_3 等で置換したものであり、共存鉱物によってそのX線回折図形は異なる。Uthallite はアメリカのユタ州から産出する Variscite であり、Amatrix は Variscite , Chalcedony 及び石英の混合物からなる天然石でアメリカのネバダ州から産出するものであるが、いずれもトルコ石とは異なる回折線が認められる。

2・6 蛍光X線分析

理化学機械株式会社 SX - 1 型により次の条件で測定した。

管球；クローム対陰極、管電圧；50kv、管電流；40mA、分光結晶；ふっ化リチウム、マスク；アルミニウム円板、

トルコ石及び人造トルコ石の蛍光X線による定性結果を Fig. 8 ~ 10 に示す。トルコ石は銅による特性X線のほかに、鉄による弱い特性X線も認められるが、いずれもほぼ同様なパターンが得られる。人造トルコ石は、チタンによる特性X線が認められるほ

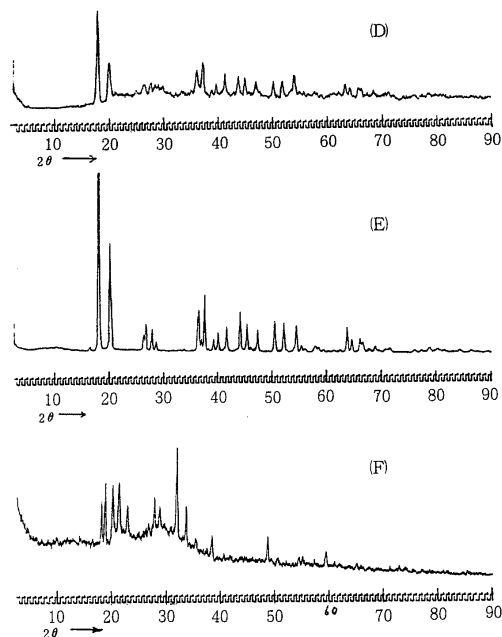


Fig.7 X - ray diffraction pattern of Turquoise & etc .

(D) Synthetic Turquoise

(E) Hydrated aluminium Al (OH)₃(F) Aluminium phosphate Al (PO₄)

Table 3 D - Value of Powder Diffraction Patterns

Name	Composition	D-value (Å)	JCPDS* NO
Turquoise	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.68 x, 2.91 x, 6.17 x	6 - 214
Chalcocite	Cu_2S	3.70 x, 2.93 x, 3.31 x	25 - 260
Lazulite	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$	3.07 x, 3.14 x, 6.15 x	14 - 137
Variscite	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.04 x, 5.36 x, 4.26 x 4.29 x, 5.39 x, 4.83 x	25 - 19 25 - 18
Wardite	$\text{NaAl}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.74 x, 2.99 x, 2.59 x 4.77 x, 4.73 x, 3.09 x	11 - 330 13 - 403
Chrysocolla	$\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1.49 x, 17.9 x, 2.90 x	27 - 188
Amazonite (Feldspar)	KAlSi_3O_8	2.96 x, 2.06 x, 2.29 x	20 - 848
Chalcedony	SiO_2	3.34 x, 4.26 x, 1.82 x	5 - 490

JCPDS* Joint Committee on Powder Diffraction Standards

か、トルコ石にくらべ鉄による特性X線の強度が強くなっているのが特徴的である。特に黒色の縞模様の多いもの〔人造トルコ石(D)〕の場合、鉄による特性X線は銅のそれよりも強くなっている。したがってチタン又は鉄による特性X線の強度も、人造トルコ石鑑別の一要素になるものと考えられる。また、Lazulite, Variscite 等のトルコ石類似物は、トルコ石と組成が異なるため、蛍光X線による知見は鑑

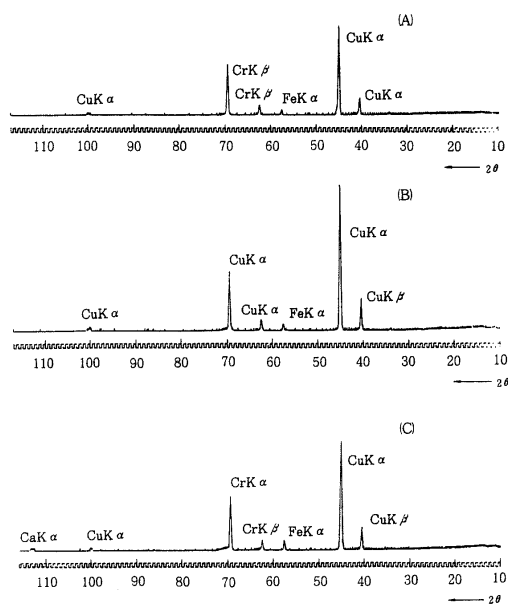


Fig.8 Fluorescent X - ray diagram of Turquoise
(A). (B). (C). Turquoise

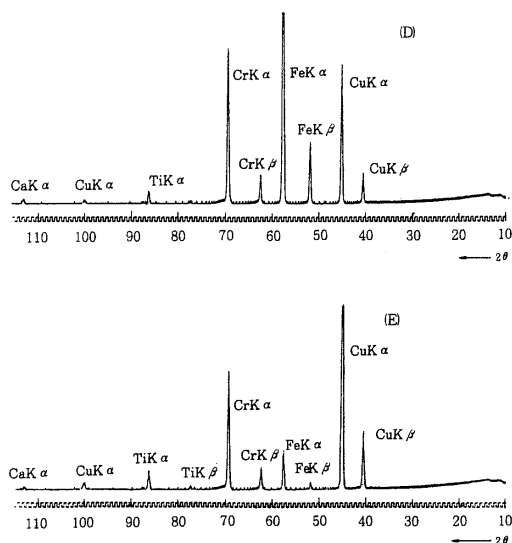


Fig.9 Fluorescent X - ray diagram of Turquoise
(D). (E). Synthetic Turquoise

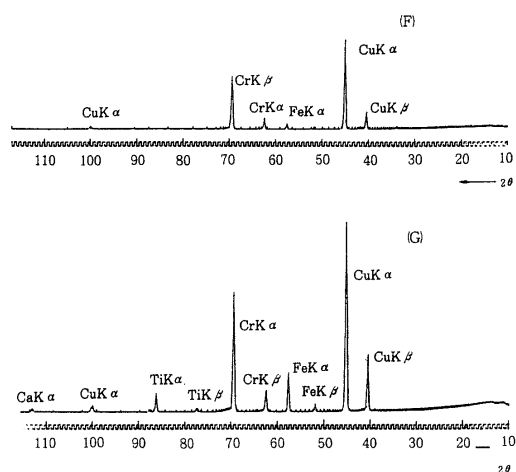


Fig.10 Fluorescent X-ray diagram of Turquoise
(F) Turquoise
(G) Synthetic Turquoise

別の重要な要素となる。

3 要 約

トルコ石とその類似物は、組成又は結晶形が異なるため、X線回折試験や蛍光X線分析法等の非破壊分析によって鑑別を行うことができる。しかしながらトルコ石は、硬度もひくく、多孔質であるため、染料や合成樹脂等により色調や光沢等を改善したものが多い。合成樹脂による処理の有無については、示差熱分析や赤外吸収スペクトルにより判別できるが、これらの方法は非破壊分析でないためその使用も限定的にならざるを得ない。トルコ石の粉末を合成樹脂系膠着剤によってかためた再生石の鑑別は、石脈や不純物の分布状態等を、肉眼又は顕微鏡で観察する等の経験に依存する部分も多いと考えられる。

文 献

- 1) Encyclopedia Britanica ; Vol. **22** p.629 (1966)
- 2) Robert Webster, “ GEMS ” Vol. 1 p.192 t etc Butterworths , London (1962)
- 3) Encyclopedia of minerals p.634 Van nostrand reinhold Co .
- 4) 森本信男他：鉱物学 p.485 , 岩波書店
- 5) 達家清明他：本誌 **10** , 13 (1970)