

X線回折による貴石の同定

達 家 清 明, 橋 本 達 夫[※]

ひすい（硬玉，軟玉），トルコ石およびそれらの類似物について，カボション形のまま X-ray diffractometer を用いて測定した。これらの貴石は通常配向を有する小さな結晶の集合であり，測定する方向によって各結晶面での反射の相対強度は異なるが，得られた回折図形を，粉末法によって測定した回折図形と比較することにより短時間に同定出来ることが明らかとなった。

1. 緒 言

貴石の同定には，ふつう硬度，比重，屈折率，顕微鏡試験及び可視，紫外外部スペクトルなどが利用されている。しかし X 線回折はそれらの方法とは異り，その結晶構造を直接調べることとなるので，その同定はより確かなものとなる。宝石の鑑別と云えども，その方法は鉱物の同定の方法と何等変るところはないが，宝石の場合には，サンプル量が限られ，非破壊試験が前提となり，しかもふつうは指環のようにマウントされている場合が多い。そのような制約の下で，粉末 X 線回折測定用として作られた小形の X 線回折装置を用いて，X 線回折のみによってどの程度の同定が可能であるかを調べるために本実験を行った。X-ray diffractometer では一般的に，単結晶の琢磨石については回折図形を得ることは出来ないが，ひすい（硬玉および軟玉）やトルコ石のような集合結晶のものは，その結晶の配向の影響は多かれ少なかれあるが，粉末図形と同様な回折図形を得ることができ，その同定に有力な手段となり得ることが判ったので報告する。

2. 試料，装置および測定方法

実験に用いた試料を Table 1 に掲げる。ひすいおよびトルコ石の類似物，所謂“にせもの”については数多くのものが文献に記載されているが，今回はそれらのうち入手出来たものについて測定したもので，いくつかの重要なものでも測定していないものもある。真珠についてはどの程度小さな球形のものまでも測定できるか。またコランダムについては単結晶の一例としてあげたものである。

粉末試料の測定は常法によったが，カボション形，球形および原石小片などについては Fig.1 に示すような方法でアルミニウム製の枠にコンパウンドで固定し測定した。試料は枠の中央に来るようにし，カボション上部が，粉末測定時の試料面と同じ高さになるようにすると最も強い回折線が得られることが判った。

ひすいやトルコ石のような結晶の集合からなるものでは，ふつう多かれ，少なかれ結晶は配向しているので，測定方向によって，それぞれの回折線の相対強度が変わるが，それがどの程度であるかを調べるため，一つの試料について試料を回転して測定した。また図より明らかなように，小さな試料の場合 2θ が小さくなると，照射される X 線量が少なくなるので，低角度側になるに従って相対的な回折強度が弱くなることも考慮しなければならない。

測定には東芝 X 線回折装置 ADG-301 形を用い，特に入射スリットは 0.3mm とした。測定条件：Cu-K α ，30KV，15mA，Ni-filter，Time Constant 1，Scanning Speed 2θ $2^\circ/\text{min.}$ ，Chart Speed 20mm/min.，Divergency slit 1° ，Receiving Slit 1° 。

3. 結果および考察

3・1 硬玉 (Jadeite)

原石およびカボションのもの 5 点について測定し，その内 3 点については粉末での測定も行った。何れも同一のパターンを示すが，これらの内“かんざし玉” (Bead) について得られた回折図形を Fig.2 に，データを Table 2 に示した。(a)，(b)，(c) および (d) は，最初任意においた (a) 位置より試料を同一大円にそって順次 90° づつ回転して測定したもので，(e) は粉末についてのものである。これらの結果は結晶に可成り配向のあることを示しているが，粉末にしなくても，cut stone

※ 大阪税関輸入部分析室 大阪市港区築港 4 丁目 10 番 3 号

Table 1 Samples

ひすい（硬玉 軟玉）及びその類似物				
名 称(鉱物名など)	点数	品 名	性 状	産 地
Jadeite (硬玉)	5	糸魚川ひすい かんざし 玉 不 明 葉状形 彫刻品 染め ひすい	原石 白色～青灰色 不透明 球状 白色、緑色混じり 不透明 球状 黄緑、半透明 緑色 不透明 カボッション型 緑色 不透明	新 潟 県 — — — 香 港
Nephrite (軟玉)	6	Nephrite Taiwan Jade Taiwan Jade ひすい ひすい Jade stone	原石 暗緑色 不透明 原石 濃緑色 不透明 繊維状 原石 淡青緑色 不透明 葉状結晶 カボッション 緑色半透明 黒点あり 原石 カボッション 暗緑色 不透明 半球状 黄緑色 不透明	岐 阜 県 台 湾 台 湾 — — カ ナ ダ
Prehnite (ぶどう石)	1		原石 淡黄灰色 不透明	中 国
Grossularite (緑ざくろ石)	2	Jade Mottled Green A 不 明	原石 灰緑色 黒点あり カボッション 灰緑色 黒点あり	南アフリカ —
Bowenite (蚊紋石) (Serpentine)	1	彫刻品	黄緑色 不透明	中 国
Quartz (石英)	3	Blue Aventurine Aventurine quartz Chrysoprase	原石 青紫色 不透明 原石 緑色 半透明 カボッション 原石 緑色 不～半透明	— — —
人 造 品	5	Jade Qual Green Stone artificial Jade メタヒスイ 結晶化ガラス	カボッション 濃緑色 不透明 カボッション 緑色 半透明 カボッション 緑色 半透明 白色 不透明	香 港 香 港 香 港 東京 飯盛研究所 大 工 試
トルコ石及びその類似物				
Turquoise (トルコ石)	3	原 石 原 石 ト ル コ 石	青 色 青 白 色 青色 カボッション型	— — —
Amazonite (アマゾンナイト)	1	原 石	青 色	—
合 成 品	6	合成トルコ石 合成マトリックストルコ石 ボントルコ 合成トルコ石 合成トルコ石(プラスチック) ガラス模造品	青色トルコ石類似	W. Germany “ 甲 府 東京 飯盛研究所 日 本 —
真珠及び模造真珠				
Cultured pearl (養殖真珠)	2		径 4 mm 及び 8 mm	日 本
Imitation pearl (模造真珠)	2		径 8 mm 径 8 mm	パールエッセンス 日 本 パールエッセンス U S A
Corundum 鋼 玉 石				—
Corundum	3	Indian star Ruby maxrufin (special fused Alumina) White Sapphire	赤褐色 不透明 原石 ピンク塊状結晶 研磨剤用 Al ₂ O ₃ 99% 軸 受	India — —

Table 2 X-ray powder diffraction data

Jadeite		Nephrite		Prehnite		Grossularite		Turquoise	
d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
6.19	20	10.47	20	5.34	25	3.44	40	8.93	10
4.29	40	9.78	90	4.67	35	3.09	100	6.65	30
3.25	10	8.28	10	4.31	25	2.94	5	6.15	50
3.10	45	5.88	15	4.45	10	2.93	5	5.98	25
2.92	70	5.66	10	3.56	45	2.82	20	5.71	15
2.83	100	5.53	10	3.49	100	2.71	15	4.79	30
2.49	30	5.26	20	3.36	40	2.52	15	3.67	100
2.42	25	4.89	15	3.32	75	2.49	5	3.42	50
2.20	10	4.50	5	3.28	60	2.24	20	3.35	20
2.16	10	4.13	5	2.99	90	1.99	10	3.28	45
2.07	35	3.93	20	2.83	45	1.91	20	3.08	15
2.04	5	3.80	45	3.06	20	1.84	30	2.90	90
1.97	15	3.63	100	2.57	90	1.72	5	2.51	20
1.89	5	3.41	30	2.36	45			2.40	5
1.76	15	3.25	15	2.71	30			2.33	10
1.68	10	3.18	15	2.66	10			2.31	15
1.57	20	3.14	40	2.48	15			2.23	15
1.55	20	3.00	15	2.44	15			2.17	10
1.49	5	2.94	10	2.41	15			2.12	10
1.43	5	2.77	10	2.25	20			2.06	20
1.36	15	2.71	15	2.15	20			2.02	25
		2.51	20	2.06	50			1.90	10
		2.37	10	1.98	20			1.84	20
		2.34	15	1.93	25			1.82	20
		2.28	5	1.91	20			1.79	5
		2.20	10	1.87	10			1.63	10
		2.10	5	1.80	30				
		1.92	20	1.75	10				
		1.88	10	1.70	5				
		1.78	5	1.68	10				
		1.75	10	1.64	10				
		1.61	25	1.61	20				
		1.58	5	1.60	20				

Fig.1 X-ray diffraction of gems with Toshiba X-ray diffractometer TYPE ADG-301

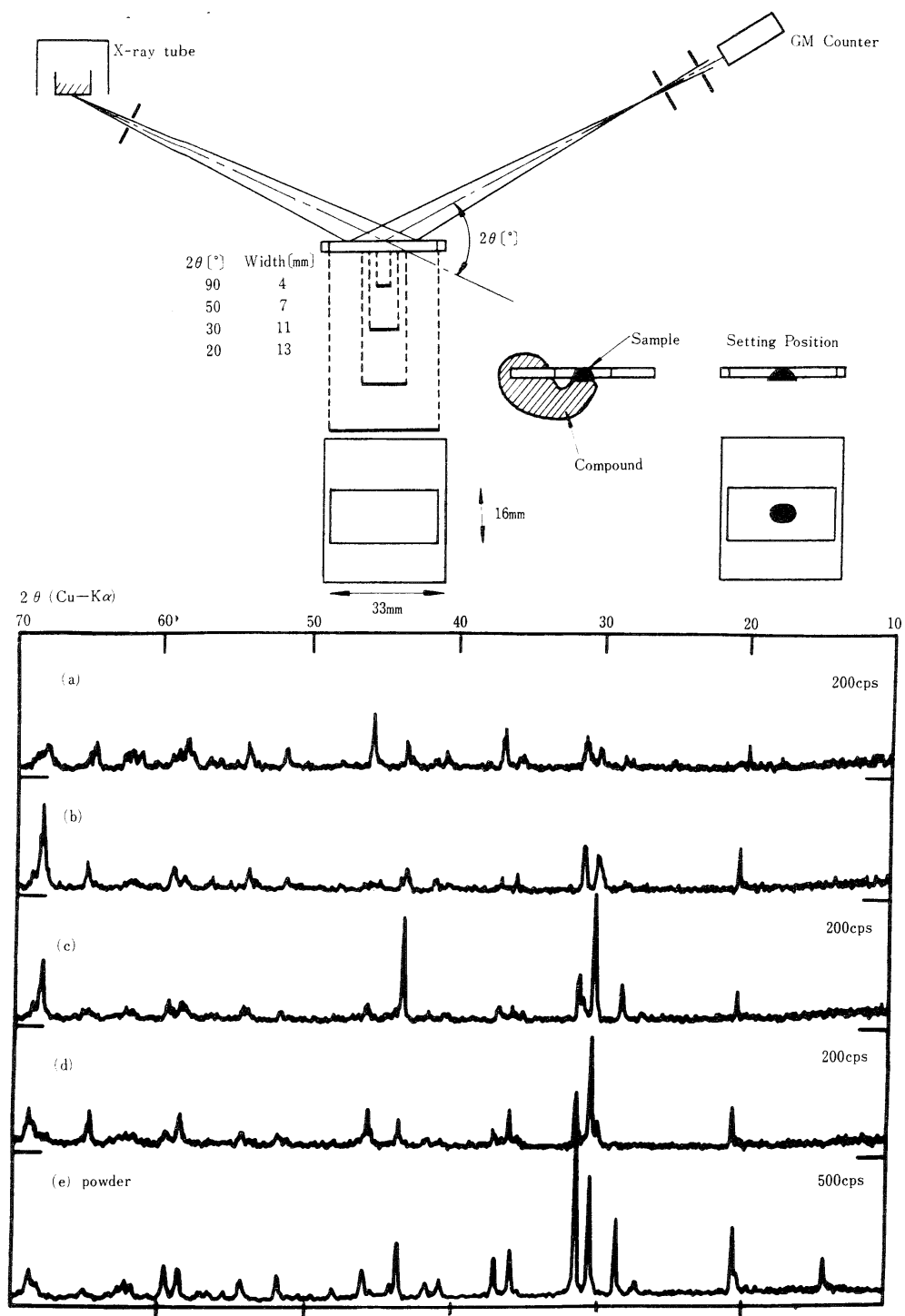


Fig2 X-ray diffraction patterns of jadeite

(a), (b), (c) and (d) : A bead was rotated on sample holder. sample dia. 11mm (e) : Same sample, Powder

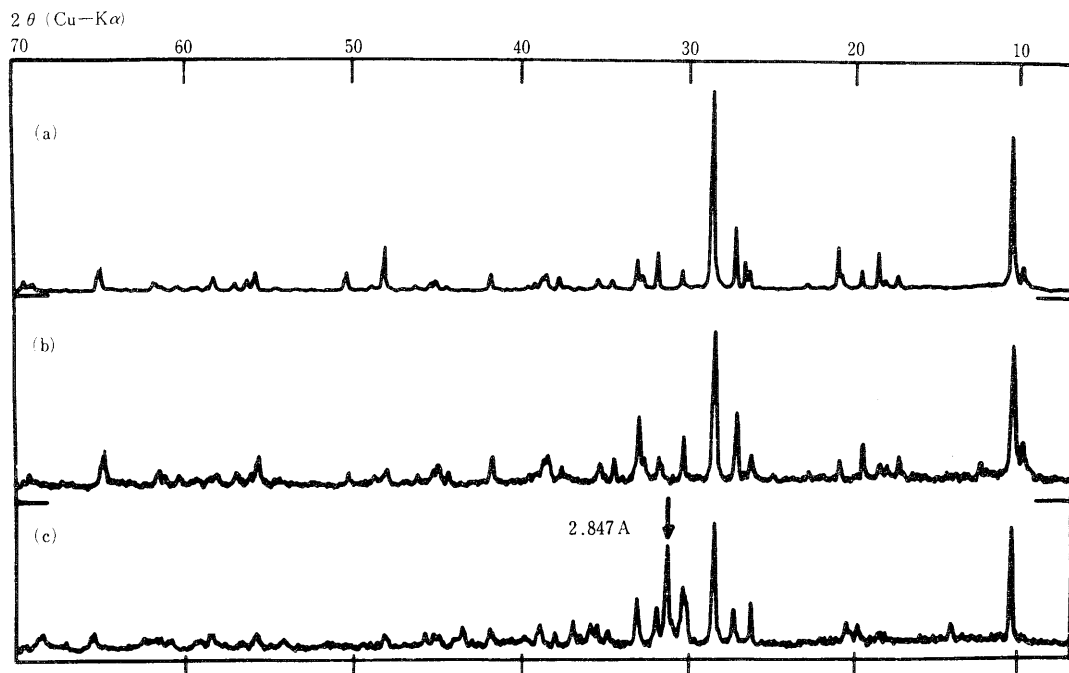


Fig.3 X-ray powder diffraction patterns
(a) Tremolite (b) Taiwan Jade (c) Jade (dark green)

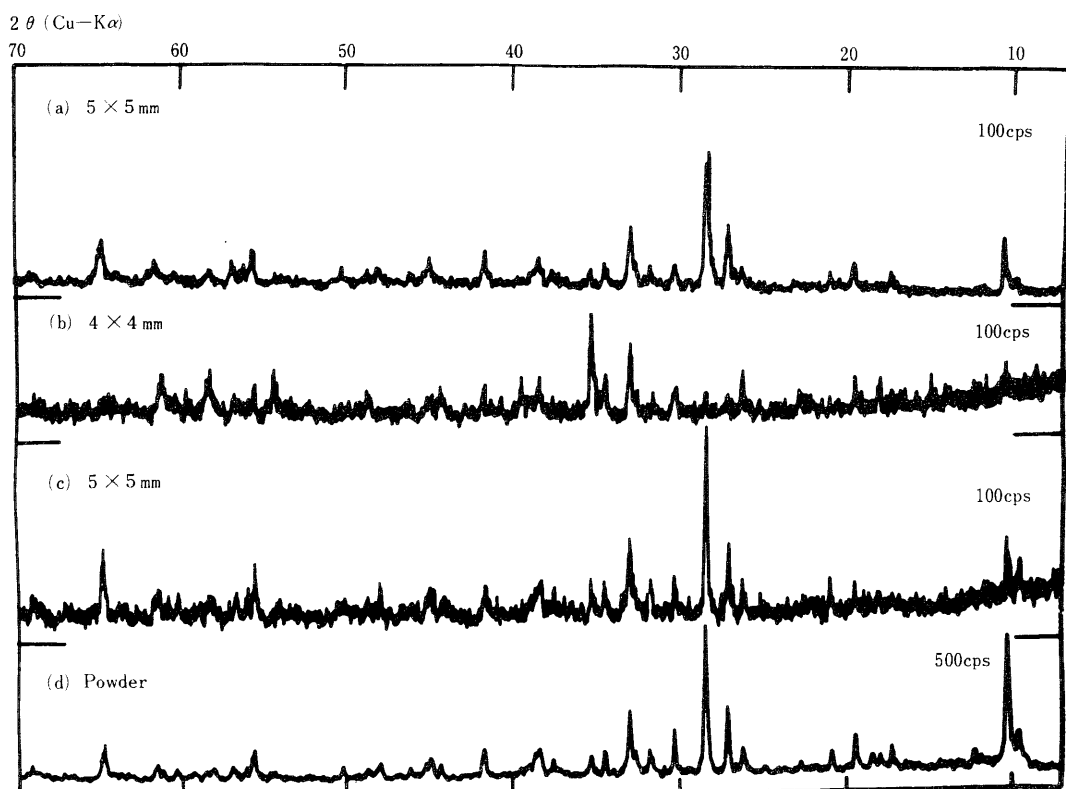


Fig.4 X-ray diffraction patterns of nephrite (Taiwan Jade)

(a), (b) and (c) : fibrous crystal mass (b) sample surface perpendicular to fiber direction
(a), (c) sample surface parallel to fiber direction (d) same sample, powder

のままの測定で、その同定のできる事が明らかとなった。

3・2 軟玉 (Nephrite)

6種のものについて原石, cut stone および粉末について測定した。軟玉は鉱物学的には角閃石族のもので、葉状もしくは繊維状に結晶の発達したものが多い¹⁾。測定したものうち、暗緑色、不透明なもの一つだけは、その回折図形が他のものと若干異なるので、透角閃石 (Tremolite) および Taiwan Jade と共にその粉末回折図形を Fig.3 にあげたが、2.847 Å の反射については明らかでない。

Taiwan Jade についての回折図形を Fig.4 に、データを Table 2 に示した。この Taiwan Jade は特に繊維状に結晶がよく発達しており、繊維方向とほぼ直角な方向の面での測定では、その回折図形が粉末のものと可成り異なる。しかし Nephrite の場合、ふつうにはそのような方向でもってカボション形にカットすることは

ないようである。これば各種のカボション形のものについての測定およびカナダ産の半球形のもの5点についての測定結果からも云えることである。しかしこのような回折図形を示す方向のあることを知っておくことは、本法で同定を行う場合必要である。Nephrite には結晶の配向の余りないものから、非常によく配向しているものまで様々であるので、その点さえ注意すれば、X線回折のみで容易に同定出来る。

3・3 ひすい類似物

(1) ぶどう石 (Prehnite)

この Prehnite は特にその色調、比重、硬度、屈折率などが Nephrite とほぼ同じであるので、これらの方法ではその同定のむづかしいものの一つである。ここに用いた試料は宝石品位のものでないが、集合結晶のもので可成り配向しているのので、その回折図形より Nephrite と明瞭に区別できる。原石及び粉末の回折図形を Fig.5 に、データを Table 2 に示した。

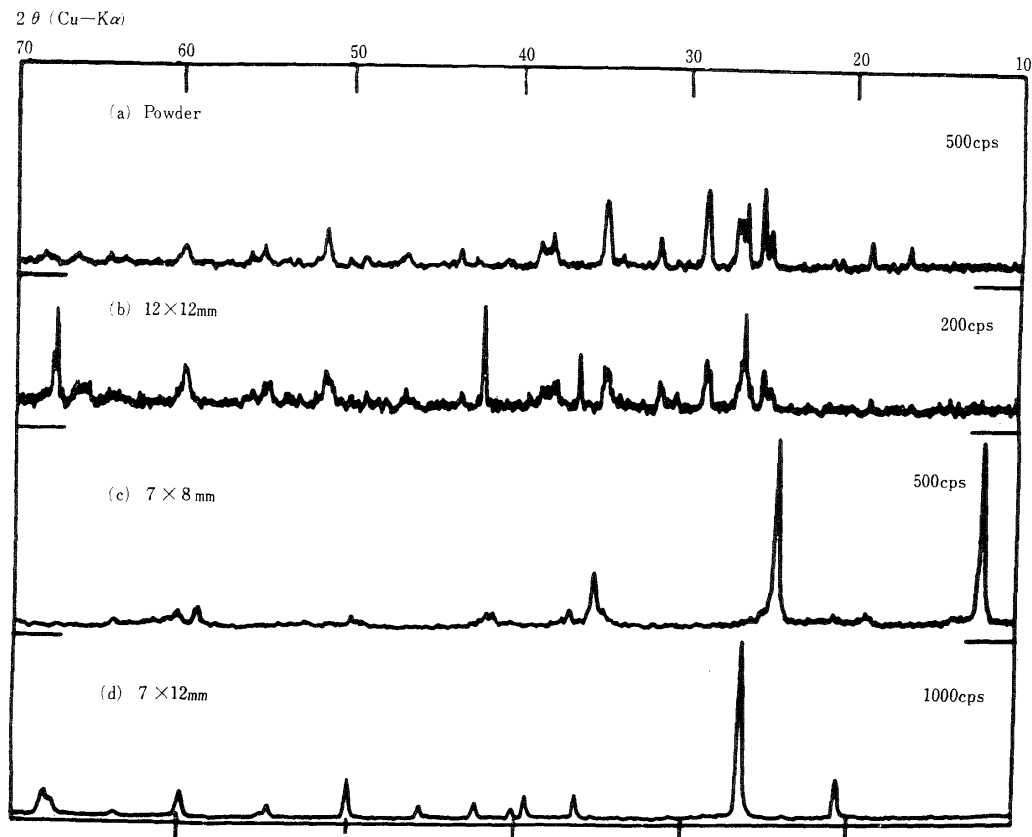


Fig.5 X-ray diffraction patterns

- (a) Prehnite (powder) (b) Prehnite (Crystal mass)
(c) Bowenite (Crystal mass) (d) Chrysoprase (Crystal mass)

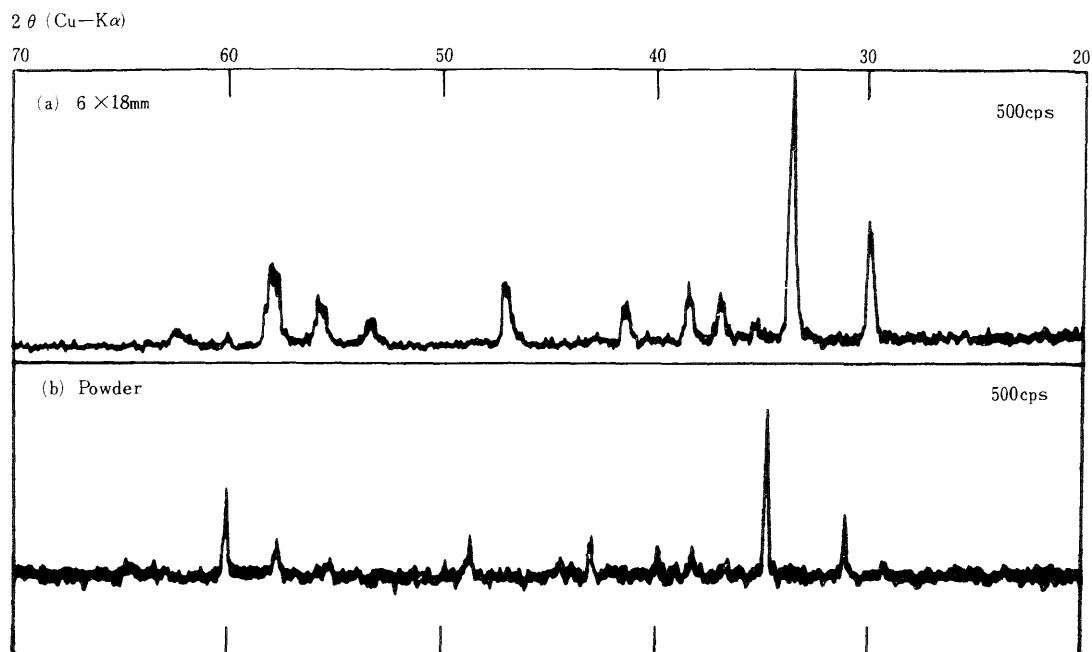


Fig.6 X-ray diffraction patterns of garnet
(a) Grossularite (Crystal mass)
(b) Pyrope (Powder)

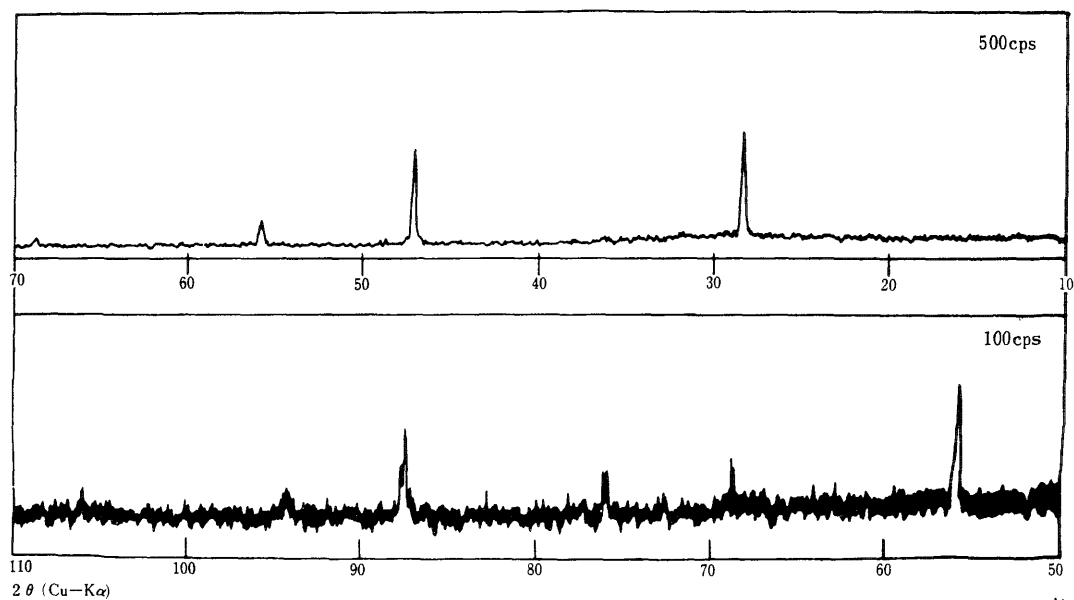


Fig.7 X-ray diffraction patterns of "Jade Qual"

(2) 蛇紋石 (Serpentine)

Bowenite, Serpentine Jade などと呼ばれている。硬度が 2.5~4 と軟かく、特に X 線回折測定を行なわなくても Jade と区別出来るが、色々の品位のものがあり、その同定のためには X 線回折が最も簡単、迅速な方法と思われる¹⁾。大形の彫刻品などでは、ナイフで 10~20mg の試料を削り取り測定すればよい。

(3) 石英系のもの (Quartz)

測定に用いた Aventurine は Indian Jade とも呼ばれている。また Chrysoprase は人工着色の玉髄 (Chalcedony) で潜晶質である。3 種のものについて測定したが、何れも石英の粉末パターンと余り差がなく (Fig.5) 容易に同定できる。Chrysoprase には白金台などをつけたひすいに非常に近い感じに着色したものもある。

(4) 緑ざくろ石 (Grossularite)

Transvaal Jade, South African Jade などとも呼ばれ、外見は Jade に類似している。これは鉱物学的にはガーネット族のもので、濃赤色のガーネットともその回折図形はいい対応を示す。何れも立方晶系で、文献にみられるとおり、回折図形からも緑ざくろ石の方が格子定数の大きいことがわかる。測定に用いた試料は

2 点共その配向は余りなく、粉末パターンとほぼ同じで、容易に同定できる。(Fig.6)。

(5) Jade Qual, Green Stone

これら 2 点は全く別々に輸入された輸入品であり、当初は何であるか不明であった。この 2 つは色は少し異なるが全く同じ X 線回折図形 (粉末) を示し、蛍石の回折図形と一致する (Fig.7)。発光分光分析では Ca, Si, Al を多量に、その他に Cu, Cr, K, B, Mn, Mg など含まれる。勿論フッ素も検出される。硬度 6.5~7, 比重 2.9 で蛍石とは一致しない (蛍石は硬度 4, 比重 3.18)。

薄片についての検鏡は Fig.8 の顕微鏡写真の通りで、見事な樹枝結晶 (dendrite structure) がみられ、どの部分でも光学的異方性はない。樹枝状にまで成長していない結晶 (巾 5 μ 程度) の形状は正八面体で、蛍石の結晶形と一致する。実際に Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 の 1 : 1 : 2 の混合粉末を発光分光分析用アークを利用して溶融、冷却すると顕微鏡下で同様な組織がみられる。また CaF_2 や NaF を多量に含むガラスは熱処理すると容易にそれらの結晶を析出して、失透することが知られている。従ってこれらのものは溶融状態より比較的急速に冷却され、ガラス質中に CaF_2 の微小結晶が析出したものと結論される。



Fig.8 Photomicrograph of dendrite structure of "Jade Qual"

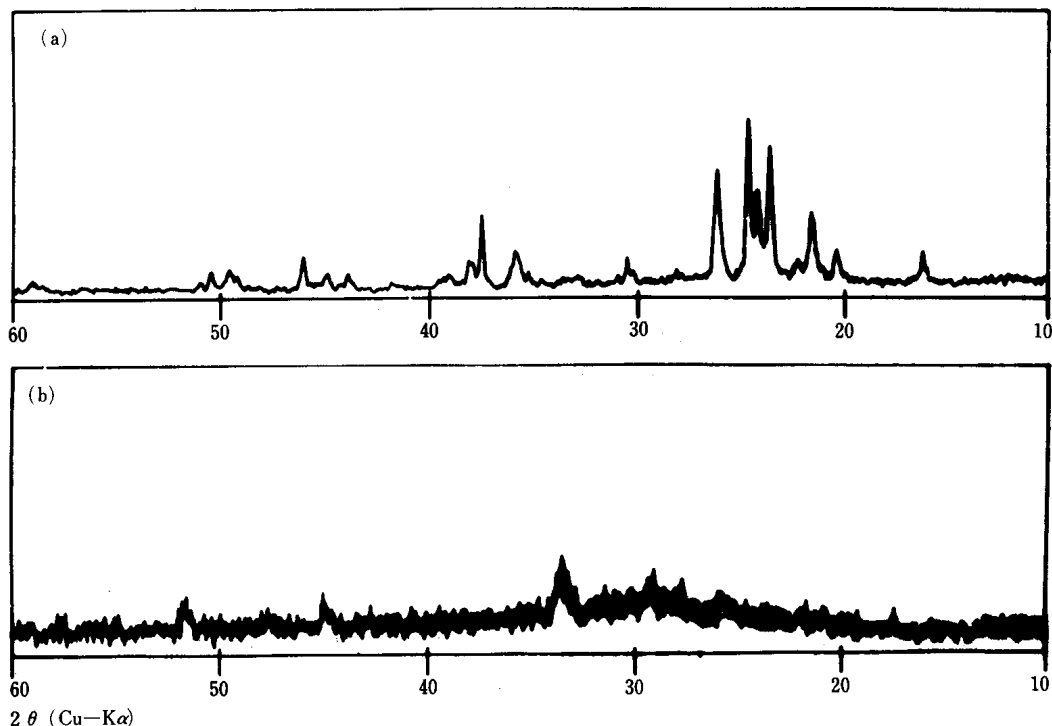


Fig.9 X-ray diffraction Patterns

(a) glass (crystallized)

(b) "Metahisui" (Iimori Laboratory) cabochon

(6) Artificial Jade, メタヒスイ, 結晶化ガラス

Artificial Jade とメタヒスイは顕微鏡下で気泡がみられる。前者は全く結晶性はないが、後者はわずかに結晶性があるが、何れもガラスである。

結晶化ガラスは SiO_2 81.0%, Al_2O_3 4.0%, Li_2O 12.4%, K_2O 2.5%, As_2O_3 (結晶化剤) 4.0%の組成を有し、850~900°Cで2時間熱処理したものである。本品は白色で宝石品位のものではないが、このようなものが着色された場合その同定がむづかしいと思われるので一例としてあげたものである。X線回折図形 (Fig.9 (a)) では、 2θ 26.6° に α -quartz, 23~25° に disilicate の特徴あるピークが3本みられる。

3・4 トルコ石

トルコ石には所謂“にせもの”というか模造品といわれるものが沢山あり、しかも殆んど不透明で従来の方法では同定のむづかしいものの一つである。文献²⁾にも、“X-ray powder photograph”が確実な方法であると記載されている。

Cat stone (cabochon) 及び原石について測定したものと粉末のものとは、そのパターンも余り違っておらず配向の殆どないことを示している。従って cut stone

についての X線回折のみで、容易に同定出来る (Fig.10, Table 2)。

3・5 トルコ石類似物

(1) 合成トルコ石 (W.Germany)

1962年頃ドイツから輸入されたものである。このものは文献³⁾に“a new German products”として1957年に作られたものと記されている。組成は baryerite と copper phosphate よりなり、マトリックスのものは amorphous iron compound を含むと云われているが測定データと一致する。結晶の配向は余りない。

(2) ボントルコ

この名称は“Bone Turquoise”とまぎらわしいが、所謂歯玉石ではない。同じメーカーのものでボンサンゴというものもあるが、X線回折では両者全く同じで、本品のカボション部分について測定した回折図形 (Fig.12 (a)) とコランダの粉末の回折図形 (Fig.14 (a)) と比較すると本品がコランダムよりなるものであることが判る。結晶の配向は余りない。勿論ベルヌイ法で作られた単結晶でないで、恐らく粉末冶金法のような

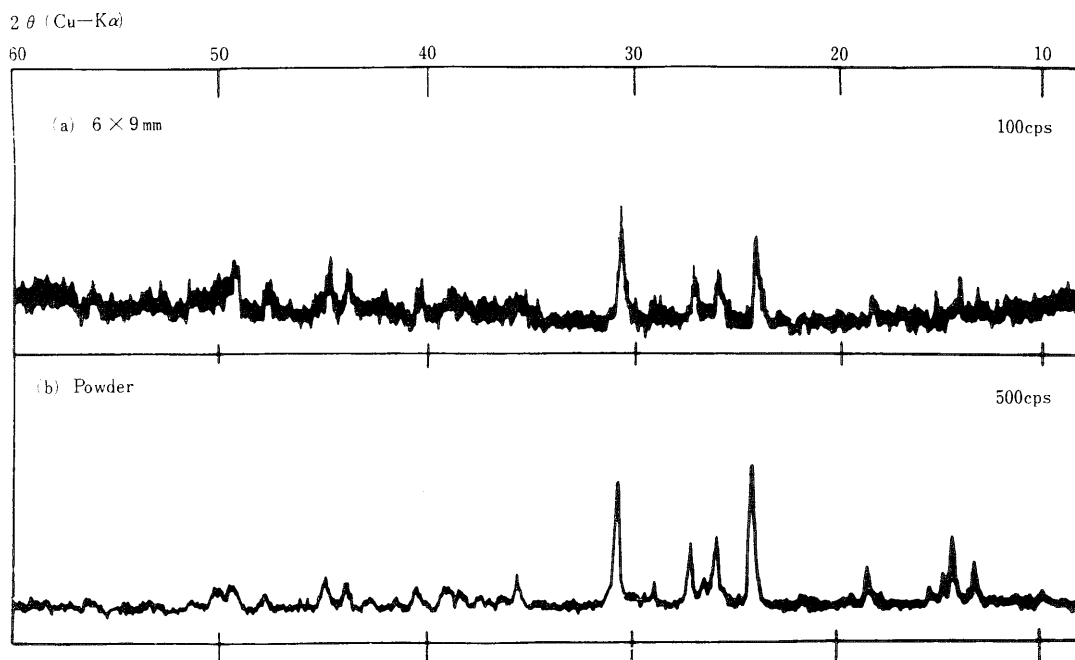


Fig.10 X-ray diffraction patterns of turquoise
(a) Cut stone (cabochon)
(b) Powder

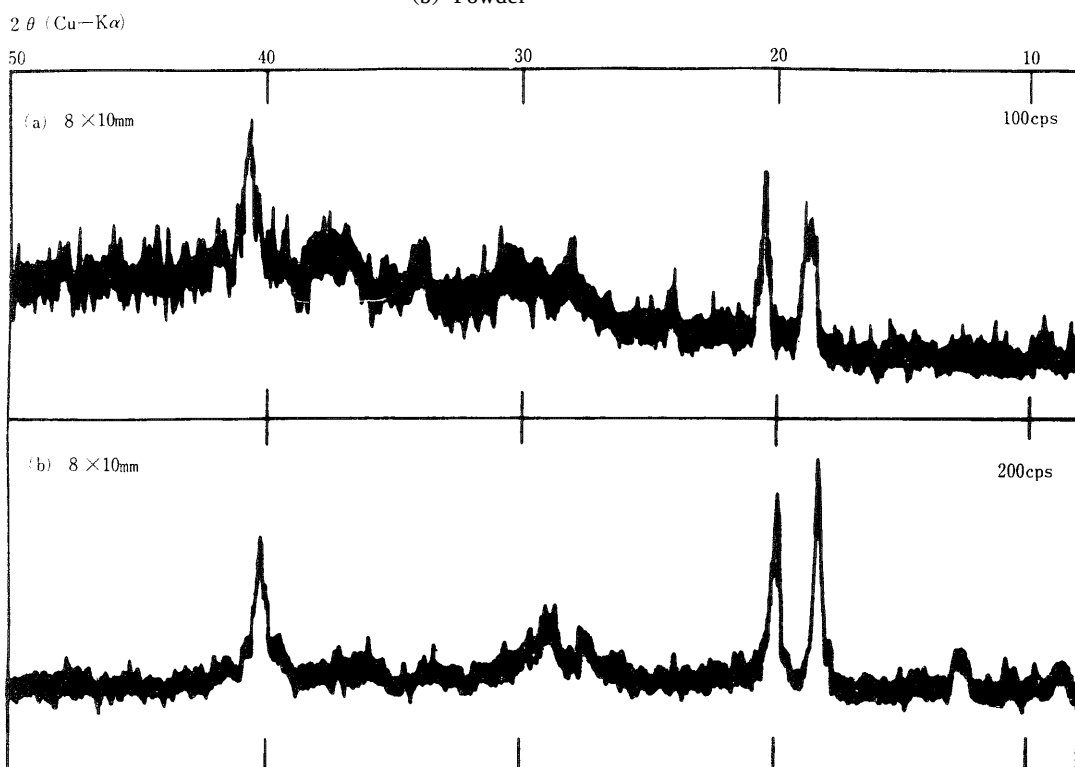


Fig.11 X-ray diffraction patterns of German synthetic turquoise
(a) matrix, cabochon
(b) Cabochon

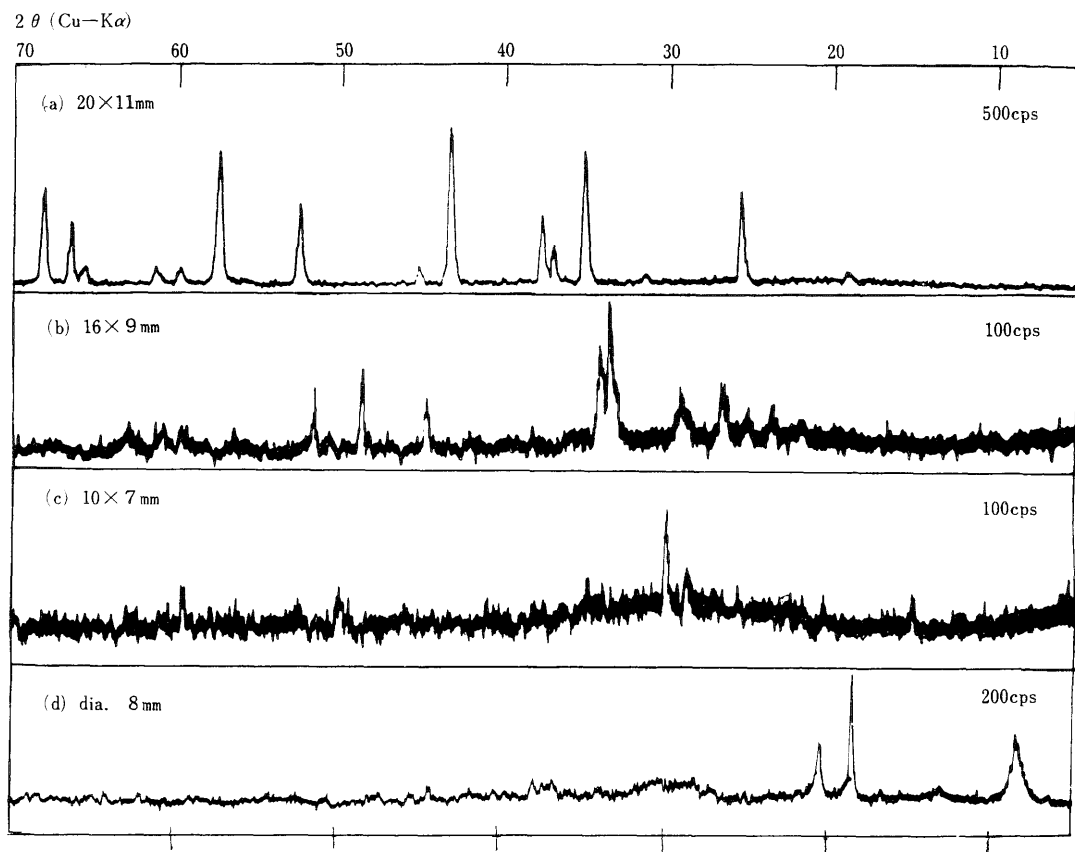


Fig.2 X-ray diffraction patterns of synthetic turquoise

- (a) "Bontoruko", cabochon
- (b) Synthetic turquoise (Iimori Laboratory), cabochon
- (c) Glass imitation
- (d) Plastic imitation

方法で作られたものではないと思われる。

(3) 合成トルコ石 (飯盛研究所)

無機材料に着色剤を加え、るつぼで溶融して作ったものであるが、その組成は明らかでない。X線回折図形からは或程度結晶性である (Fig.12 (b))。

(4) ガラス模造品

琢磨品でなくて、溶融成形品である。いくらか結晶性であるが、組成その他については明らかでない (Fig.12 (c))。

3・6 真珠

養殖真珠については径4mmのものについて測定したが、球状のものであるにもかかわらず明瞭な回折図形が

得られた。貝殻 (Aragonite) の粉末図形と比較すると真珠層の Aragonite がよく配向していることがわかる。模造真珠とは容易に区別出来る (Fig. 13)。

3・7 ルビー (Ruby)

単結晶のものの測定例としてあげた。ふつう単結晶のものは diffractometer では回折図形は得られないが、特定の結晶面の反射がカウンターに入るような位置に結晶がセットされた時には1本か2本の強い回折線の出た図形が得られる。コランダム粉末および Indian Star Ruby 原石の天然結晶面について測定したものを Fig. 14 に示す。強い2本の回折線は互に平行な (012) 面と (024) 面の反射である。合成ルビーの場合などでは、万が一の偶然でない限り回折図形は得られない (合成石 12 コについて測定したが回折線は得られなか

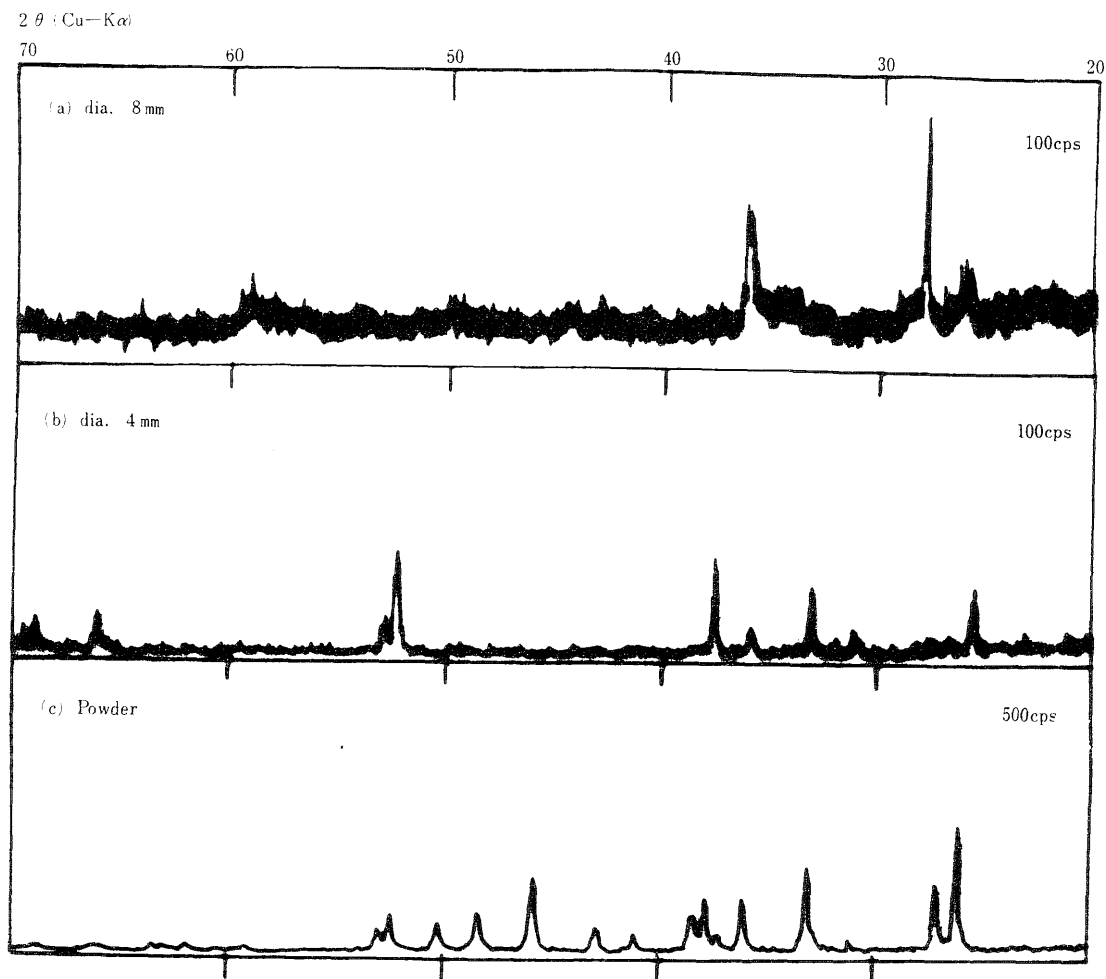


Fig.13 X-ray diffraction patterns of pearl

(a) Imitation pearl (USA pearl essence)

(b) Cultured pearl

(c) Shell powder

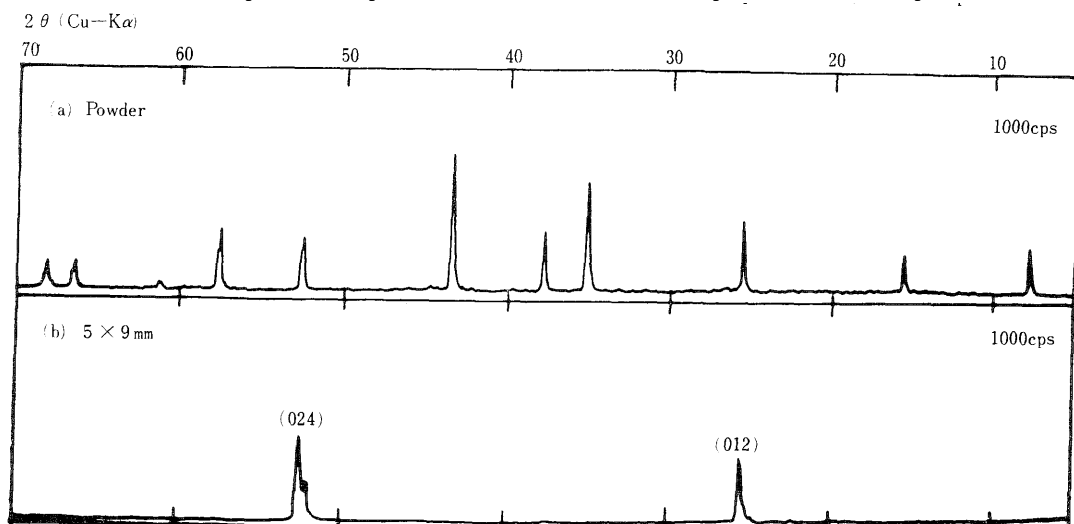


Fig.14 X-ray diffraction patterns of ruby

(a) "Maxrufin" (special fused alumina)

(b) Indian star ruby (natural crystal face)

った)。光学的な方法で結晶軸方向などが判かれれば、**diffractometer** で回折線の得られる方向もわかるが同定上殆ど役に立たない。

エメラルドのテーブル面についての測定では、いくつかのものについて回折線が得られた。これは天然の結晶面がテーブル面となっていると推測される。いずれにしても単結晶の同定には余り役に立たない。

4. 結 論

粉末 X 線回折用につくられた装置を使って、非破壊で同定出来る宝石は、小さな結晶が比較的ランダムに集合したものであって、単結晶の場合は先づ回折線が得られないので、他の方法によらねばガラス質との判別もむづかしい。

Jadeite, Nephrite, Tourquoise 及び Chalcedony などのように、小さな結晶の集まりから出来ているもので

は、Cut stone をそのまま測定することのみで同定出来る。

試料の大きさは、結晶性の程度にもよるが、指環、ペンダント位の大きさであれば、製品のままで、曲面について測定するだけでよい。しかしながら大低の場合結晶は多かれ少なかれ配向しているので、得られた回折図形から Hanawalt 法で ASTM card でもって検索することは出来ない。この点は特に注意を要する。実際の方法としては標準品と同じ大きさのチャート上で比較するか、ASTM card を用いるのであれば、予想されるいくつかのものについて ASTM card のデータから、同一の大きさのチャート上に図形を書いて比較することが望ましい。

尚本実験のために貴重な試料を提供された中塚喜善氏、飯盛里安博士、色々と御教示いただいた益富寿之助博士、阪大産研中沢基弘博士、関税局八丁調査官及び多くの御協力をいただいた大阪税関の各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 達家清明, 関税中央分析所報 No.8 (1969)
- 2) Anderson, B. W., Gem Testing, Heywood, London (1964)
- 3) Webster, R, Gems, Butterworths, London (1962)

Identification of Gems with X-ray Diffractometer

Kiyoaki Tatsuka, Tatsuo Hashimoto
Osaka Custom Laboratory
4-10-3 Chikko, Minato - ku, Osaka - city.

The X-ray diffraction patterns of cut gemstones such as jadeite, nephrite, turquoise and their simulations were obtained with X-ray powder diffractometer. These gemstones are not single crystals but crystal aggregates. Because crystal aggregates have some orientation properties, the relative intensity of the diffraction pattern of cut stone surface differs from that of powder of same stone.

Authors reached the conclusion that the X-ray diffraction method is very useful for the identification of cut or mounted crystal aggregate type gemstone

—Received April 10, 1970—