

# 誕生石の鉱物科学

## — 2月 アメシスト —

奥山康子<sup>1)</sup>

連載の前回 12 月は、誕生石がトルコ石で、テーマは最強(?)の発色機構「白色」でした。白色の場合は、宝石鉱物を成り立たせる主成分元素が発色を担うことが強さ(?)の秘密でした。では、それと反対の脆弱な(?)発色メカニズムが何かあるのでしょうか。例えば熱に弱かったり光を当てると褪せるなどという? これは、永続性で評価される宝石にとって、本来、あまり望ましくない性質です。

鉱物の世界では、本来無色透明になるはずの化学組成を持ちながら何らかの原因で着色する、「他色」と呼ばれる現象が広く知られています。その中には、特定の微量成分と発色の様相が結びつかない例も数多くあります。最もわかりやすい例が、岩塩 (NaCl) やカリ岩塩 (KCl) というアルカリ塩化鉱物の着色です。これらは無色透明なこともあります。しばしば淡い黄色、オレンジ色、青色などに色づいて産出します。化学分析してみても、かならずしも着色の原因となる特定の微量不純物に行き当たらないこともあります。このような発色をもたらす原因の多くが、「着色中心」と呼ばれる格子欠陥です (白水・青木, 1989)。

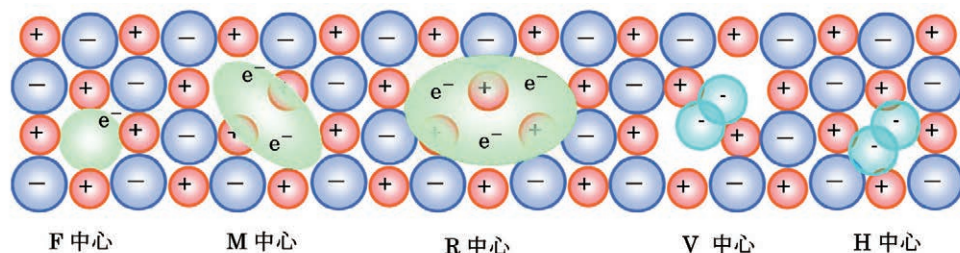
アルカリ塩化鉱物のようなイオン性結晶では、正・負の電荷をもつイオンが 3 次元的に規則的にパッキングしています。ここで何かの原因で、本来あるべきイオンが欠落する格子欠陥ができると、不足する電荷を埋める必要が

できます。陰イオンが欠けた場合は、電子を取り込みます (第 1 図)。陽イオンが欠けた場合も、局所的な電荷のアンバランスを解消する格子欠陥が発生します (第 1 図の V 中心)。陽イオンが欠けた場合の格子欠陥は、身近にもある半導体のうち「p 型」と呼ばれるタイプの半導体の機能につながる「正孔」とほぼ同じものです。取り込まれた電子あるいは発生した正孔には、周りを配位子で囲まれた遷移金属元素での d 電子のように、特定の波長の光を吸収する「選択吸収」の働きがあるため、本来無色のアルカリ塩化鉱物が色づいてしまいます。これが着色中心の発色メカニズムです。なお、遷移金属元素による発色については、連載の前回をご参照ください (奥山, 2012)。

アルカリ塩化鉱物の着色中心ができる様子は、人工の純粋なアルカリ塩化物を使った実験で手に取るように理解できます。NaCl を実験的に高温下で Na 蒸気にさらすと、結晶から塩素が追い出されてナトリウムが取り込まれ、ナトリウム過剰になるとともに、青系に発色することが知られています。天然の岩塩で認められる青系の色も、同じようなイオンのアンバランスが原因だろうと考えられています。この場合、分析しても発色の原因となる遷移金属などの不純物は見つからないことになります。

着色中心の不安定さは、同様に人工アルカリ塩化物の性質から想像されます。過剰の金属蒸気を当てるほかにも、高電圧をかけたり、X 線を照射するなど余分のエネルギーを加えることで、簡単に着色中心が形成されて

しまいます。簡単にできるということは、簡単に「変更」が効くことも意味します。インターネットで調べものをしていたら、Q & A ページに「結晶の X 線回折の実験をしていたら、試料の NaCl が黄色くなっちゃ



第 1 図 アルカリ塩化物での着色中心の例。  
陰イオンが抜けた後に電子が取り込まれる場合 (F 中心で 1 個, M 中心で 2 個, R 中心で 3 個),  
陽イオンの欠落を埋める正孔 (V 中心), 過剰の正孔 (H 中心) など, 多様なタイプが知られている。  
今村 (2001) より。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: 宝石, 誕生石, アメシスト, 石英, 他色, 着色中心, 格子欠陥



第2図 アメシスト結晶。  
メキシコ産。画面の幅が約 5 cm 相当。



第3図 アメシストのカットストーン。  
産地不明。エメラルド・カット、約 3.5g。

った、なぜ〜？」という書き込みを見つけてしまいました (<http://okwave.jp/qa/q104509.html> 2012/11/30 確認)。物理実験をしていた学生さんがパニックで書き込んだようです。

さてこの着色中心、塩化鉱物だけではなく、実は宝石の発色としても決して珍しくありません。なかでも石英の仲間の発色原因として重要と考えられています。石英  $\text{SiO}_2$  は本来、発色の原因となる元素を含みませんから、「水晶」として知られるように無色透明です。しかし実際にはさまざまに色づいた石英や水晶が知られています。中でも今月の誕生石「アメシスト」は、最も優れたものでしょう。アメシストは、紫色をした結晶質の石英（水晶）のことです（第2, 3図）。透明で紫色が美しい宝石はごく少なく、このために高い評価につながっています。ちなみに名前もアメシストです、アメジストではありません！

アメシストでは、ごく微量（ppm オーダー）の三価の鉄が四価の珪素に代わって結晶に入り込むことで、近くに着色中心ができ、紫色に発色すると考えられています。発色するには、自然環境でのごく弱い放射線にさらされる必要があるとされています。

同じように、ごく微量のアルミニウムが珪素を置き換える場合、石英はくすんだ茶色、灰色、黒色といった色を呈するようになります。これが「煙水晶」、「黒水晶」と呼ばれる水晶の仲間で、この場合もごく弱い放射線の作用が必要とされます。また、ごくごく微量のマンガンが存在すると、美しいピンク色の「バラ石英」になる場合があります。

アメシストや煙水晶の例のように、着色中心による発色には放射線照射のようなエネルギー的な乱れが必要です。これは人為的に処理をすることで発色の様子を変えることができる可能性を示し、実際、このような処理をする宝石もあります。逆に、エネルギーを加えるこ

とで乱れが解消して、時には退色することもありうるわけです。実際にバラ石英は、光に当て続けると著しく退色することが知られています。福島県石川町周辺では昭和30年代にペグマタイト鉱床が盛んに開発されて、大量の石英や長石が出荷されました。ここでは普通の白い石英とともに美しいバラ石英が、1m以上の大きな塊で出たものですが、現地のお年寄りから「大きなバラ石英を床の間に飾ってたが、ある時見てみたらほとんど色がなくなっていた」というお話を、苦笑いとともに聞いたことがあります。

アメシストは、さすがにこれほど極端に退色することはありません。しかし、400℃程度で熱処理すると、着色中心が解消され三価の鉄本来の黄褐色系の色に変わってしまいます。こちらは安定した発色で、もう変化することはありません。そしてこの性質から、あまり質の良くないアメシストが別の宝石鉱物に「変身」させられることがあります。これについては、また別の機会にご紹介することとしましょう。

## 文 献

- 今村玲子 (2001) RbI におけるエキシマーレーザー照射による高密度励起光学過程, [http://www.center.osaka-wu.ac.jp/~buri/Student/2001\\_A.htm](http://www.center.osaka-wu.ac.jp/~buri/Student/2001_A.htm) (2012/12/14 確認)
- 奥山康子 (2012) 誕生石の鉱物科学—12月 トルコ石—. GSJ 地質ニュース, 1, 376-377.
- 白水晴雄・青木義和 (1989) 宝石の話. 技報堂出版, 東京, 190p.

OKUYAMA Yasuko (2013) Mineralogical science of birthstones — February: Amethyst—.

(受付:2012年12月18日)