

誕生石の鉱物科学

— 9月 ブルーサファイア (2) —

奥山康子¹⁾

9月の誕生石はブルー・サファイアです。昨年は誕生石一般の紹介と抱き合わせで解説してしまいましたが(奥山, 2012), その際に表に掲げた第1順位の誕生石のうち、色の名前がついているのはブルー・サファイアだけだったのにお気づきでしょうか? そうです、鉱物としてのサファイアつまりコランダム Al_2O_3 は本来無色であり、宝石であるルビーもブルー・サファイア(第1図)も微量成分の働きなどで発色する、「他色」の代表例なのです。では、赤と青以外の宝石質コランダムはあるのでしょうか、またそれらは宝石としてどう呼ばれるのでしょうか?

第2図は様々な色のコランダムの原石、第3図は同じくカットストーンです。黄色、ピンク色、オレンジ色…色彩的には結構バラエティーがあります。そしていずれの色でも、良質の石は宝石利用されます。では宝石名はというと、意外かもしれませんが、すべて「サファイア」なのです。区別する際には、ブルー・サファイア同様に、ピンク・サファイア、イエロー・サファイアなど色名をつけます。ブルー・サファイアはサファイア・ファミリーの中で別格の宝石であることを踏まえると、何となく釈然としませんが、商習慣では仕方ありません。もっとも最近ではブルー・サファイアを単に「サファイア」と呼ぶ一方、ルビーおよびブルー・サファイア以外の色のコランダムたちを「ファンシー・サファイア」と一括りする呼び方も広まってきました。宝石としてはルビーとブルー・サファイアの評価が別格なのですから、こちらの扱いの方が素直であるように私には思われます。

これまで紹介してきた他色の宝石では、ルビーにおけるクロムのように、結晶構造の中にある遷移金属原子のd軌道分裂による電子遷移状態「d-d遷移」が、発色を担っていました。ところで化合物の中の遷移金属元素は、エネルギーを吸収することで「電荷移動遷移」と呼ばれる別の遷移状態に至ることがあります。これは名前の通り原子間での電子のやり取りということであり、d-d遷移が単一の原子についての現象であったのに対して、複数の原子が関与



第1図 スミソニアン博物館所蔵「Logan sapphire」。約423カラットあり、世界第2位の大きさ。Smithsonian Institute (1999) より。



第2図 様々な色のサファイア結晶。左上と右中央の黄色系の2結晶が、長さ1.5cm。スリランカ産。

します。ブルー・サファイアの発色は、微量成分として含まれるチタンと鉄の間での電荷移動によると考えられています(白水・青木, 1989)。

色の良いブルー・サファイアには、約1%の鉄と約0.1%のチタンが含まれます。「コーンフラワー・ブルー」と呼ばれる、明るく強さを感じる青色のサファイアでの鉄とチタンの量は、この程度です。鉄もチタンもイオンの価数

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: 宝石, 誕生石, ブルー・サファイア, コランダム, チタン, 鉄, 電荷移動



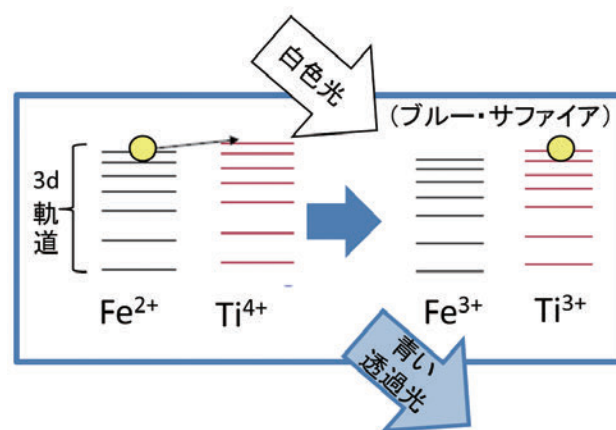
第3図 様々な色のサファイアのカットストーン. スミソニアン博物館所蔵. Smithsonian Institute (1999) より.

は1つではなく、鉄の場合はよく知られるようにプラスの2価と3価をとります。チタンはプラスの4価であることが多いのですが、還元環境下では3価になることもあります。両元素とも、イオン化に関するのはともに3d軌道の電子です。

コランダムは化学式のとおり、プラス3価のアルミニウムが酸素のマイナス電荷と電氣的にバランスを取って成立しています。ここで微量成分に注目すると、プラス2価の鉄とプラス4価のチタンが同数あれば、電氣的に破綻しません。それでは仮に、チタンも鉄も共にプラス3価の状態であればどうでしょうか？ 電氣的にはそれでもOKですね。両元素とも、イオン化に関するのはエネルギー的に類似した3d軌道の電子であり、外から何かのエネルギーを受けることで一緒に遷移状態になることができます。この状態をコランダムの結晶という巨視的な単位で2種類の不純物元素に注目して見ると、「2価の鉄+4価のチタン」という状態と「ともに3価」という状態の間を行き来していることになります。まるで鉄とチタンの間で電子をやり取りしているように見えるわけです(第4図)。

コランダム中の鉄とチタンの「電荷移動」では、可視光のうち赤から黄色の成分が選択的に吸収され、吸収されなかった青色の光が私たちの目に届きます。ブルー・サファイアの青色は、こうしたメカニズムで現れるわけです。鉄だけ、あるいはチタンだけではだめで、両者がそろって初めて魅惑の青色が生み出される—ブルー・サファイアは発色機構においてもサファイア・ファミリーの中で別格のような気がします。

ブルー・サファイアでは鉄が過剰、あるいは逆にチタンが過剰であると、理想的な色から外れる傾向があります。鉄が過剰の場合は、鉄のd電子による光の吸収が電荷移動に重なって、サファイアは「インク・ブルー」と呼ばれる暗い色調を呈すようになります。色が暗くなるにつれ、宝



第4図 ブルー・サファイアでの電荷移動と発色メカニズム. 図中の黄色い丸は、d電子.

石としての評価も下がります。一方過剰のチタンは不純物として存在しきれず、ルチルTiO₂という鉱物の細針状結晶をなして析出するようになります。このようなブルー・サファイアは、普通は透明度が下がって評価も低くなるのですが、特別な場合にはカボション研磨で6条の光の筋を発する「スター・サファイア」になり、高く評価される可能性が出てきます。

電荷移動による着色は、イオン化した際に複数の価数を取ることができ、イオン化に関する電子のエネルギー準位が近い金属元素を含む物質では、鉱物に限らず広く知られています。宝石では3月の誕生石アクアマリンの藍色をなすバラエティーで、微量の鉄が関与する電荷移動が発色に関係していることが知られています。主成分元素での電荷移動が、鉱物に色を与える例もあります。鉛丹Pb²⁺Pb³⁺₂O₄は、オレンジ色を帯びた赤色の鉱物で、合成品は顔料やさび止めペイントとして用いられます。この赤色は、鉛の2価と3価の間での電荷移動によります。鉛の化合物や鉱物は、鉛白PbO、白鉛鉱PbCO₃に代表されるように色のないことが多いのですが、例外的存在である鉛丹にはこんな秘密があったのです。

文 献

- 奥山康子 (2012) 誕生石の鉱物科学—9月 ブルー・サファイア—. GSJ地質ニュース, 1, 264-265.
 白水晴雄・青木義和 (1989) 宝石の話. 技報堂出版, 東京, 190p.
 Smithsonian Institute (1999) Smithsonian National Museum of Natural History Gem Gallery, <http://geogallery.si.edu/index.php/en/gems> (2013年8月5日 確認)

OKUYAMA Yasuko (2013) Mineralogical science of birthstones – September; Blue sapphire 2 – .

(受付: 2013年8月7日)