

緑色蛍光を発する稀少なマダガスカル産スピネル

阿依 アヒマディ、鳴瀬 善久

GTSV 宝石学研究所

スピネル($MgAl_2O_4$)は等軸晶系の鉱物で、尖晶石と呼ばれています。古くから宝石として使用され、その最も有名なジュエリーは「インペリアル・ステート・クラウン」と呼ばれている英国王室の王冠の中央に嵌められているレッド・スピネルで、長年ルビーと信じられていました。

変成岩の石灰岩と片麻岩起源で形成されたスピネルは多く存在し、結晶構造に様々な遷移金属元素が含まれ、様々な色を発生しています。特にクロムを含有するレッド・スピネルとピンクスピネルは青色～紺色系、紫色～バイオレット系、オレンジ～褐色系、黄緑色系、黒色系よりも圧倒的に産出され、長波～短波紫外線下では、赤い蛍光を発するのが一般的です。鉄が含まれるスピネルはほとんど蛍光なしの不活性です。

緑色の蛍光を発するベトナム産青紫色のスピネルは 1991 年に発見され(Kammerling & Fritsch, 1991)、地色の青紫色は鉄とコバルトによる着色で、緑色の蛍光はマンガンによるものと報告されています(Wu *et al.*, 2023)。また、最近タンザニアで産出されたバイオレットスピネルに同様な緑色蛍光が観察されています。合成スピネルでは、ベルヌーイ法(火炎溶融法とも呼ぶ)で結晶化したコバルトとマンガンを含有するミント・グリーン・スピネル(www.gemstonemagnetism.com/spinel_pg_2)にも同様な緑色の蛍光が観察されています。

今回、ミュキ社からベトナム産淡い灰青色とグレー・バイオレットのスピネルとマダガスカル産灰青色と淡いバイオレットのスピネルを入手し、強い紫外線光源で両産地のスピネルの蛍光性を調べてみました (図-1a-b と 2 a-b)。

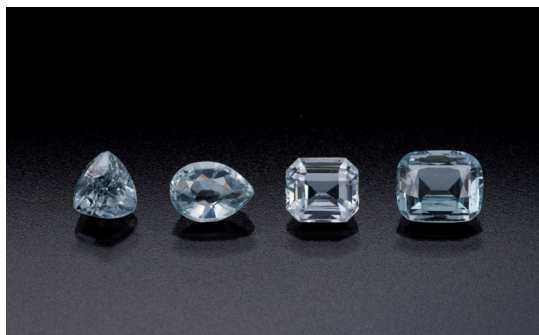
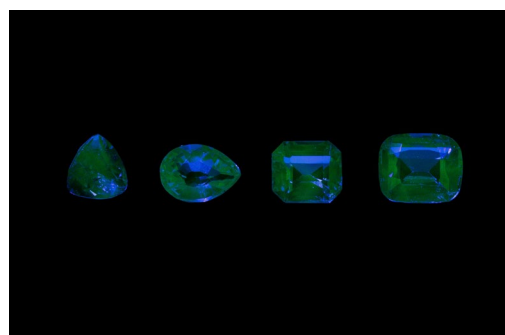


図-1a:ベトナム産灰青色と灰紫色スピネル



b:強長波紫外線下で緑色の蛍光を発する

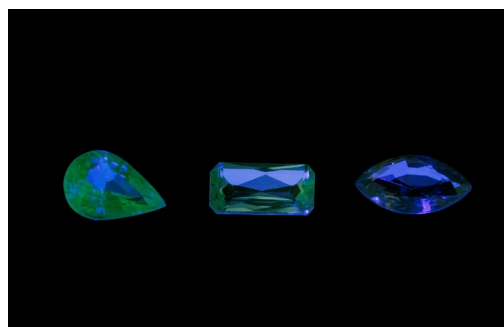


図-2a:マダガスカル産灰青色と淡紫色スピネル b:強長波紫外線下で緑色の蛍光を発する写真撮影；近山哲也

観察及び特徴

通常の鑑別用蛍光ランプよりも強い GIA LED—UV365nm ライトを用いて照射してみると、どの産地の石からも異なる強度の緑色の蛍光が発色しました。特にマダガスカル産スピネルからこのような緑色の蛍光を観察されたのは初めてのことです。

屈折計で測った値は 1.715 となり、両産地のスピネルは天然起源であること示唆しています。通常、ベルヌーイ法の合成スピネルの屈折率 RI は 1.728 を示します。拡大顕微鏡観察では、ファセットカットされたベトナム産スピネルには僅かな液体インクルージョンと平行に集合した線状欠陥と微小結晶などが観察されます（図-3）。一方マダガスカル産スピネルでは、同様な内容物がなく、ジグザグ状に配列した針状欠陥や鉄酸化物が含まれた成長管が特徴的に観察されます（図-4）。これらの内包物から両産地のスピネルは天然起源であることが裏づけられました。また、交差偏光フィルターを加えて観察したところ、すべての石に歪みがほとんどなく、天然スピネルと一致しています。

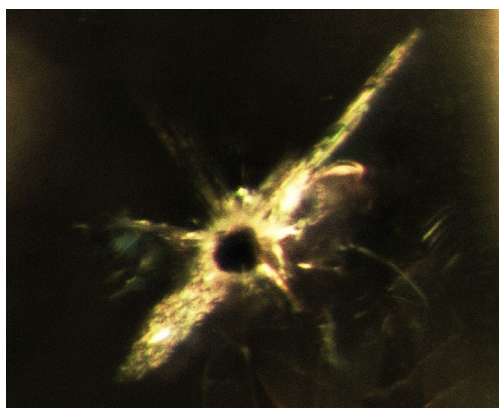


図-3:ベトナム産スピネルに含まれる黒色結晶の周囲にできた線状欠陥

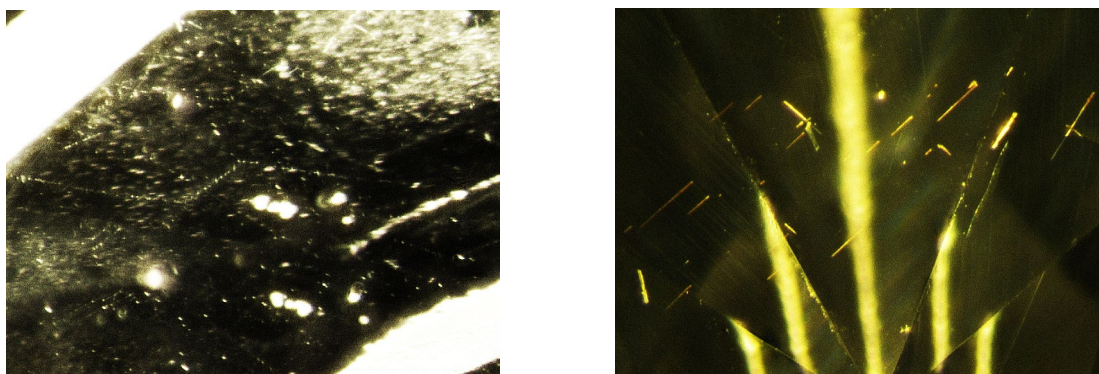


図-4:マダガスカル産スピネルに見られるジグザグ状に配列した針状欠陥と成長管に含まれる鉄酸化物。

ラマン分光分析

加熱処理有無を確認するために、ラマン分光装置を用いて 532nm のレーザー励起を使用してフォトルミネセンススペクトルを室温で測定しました。約 685nm を中心として最も強いシャープなピークと共に付随したピークが捉えられ、クロム元素発光の特徴から両産地のスピネルは加熱が施されていないことが確認されました(図5と6)。通常は加熱処理により、結晶構造に歪みが生じ、PL ピークの幅が広がり、ブロードなスペクトルが見られます。同様の効果は合成スピネルにも見られます。

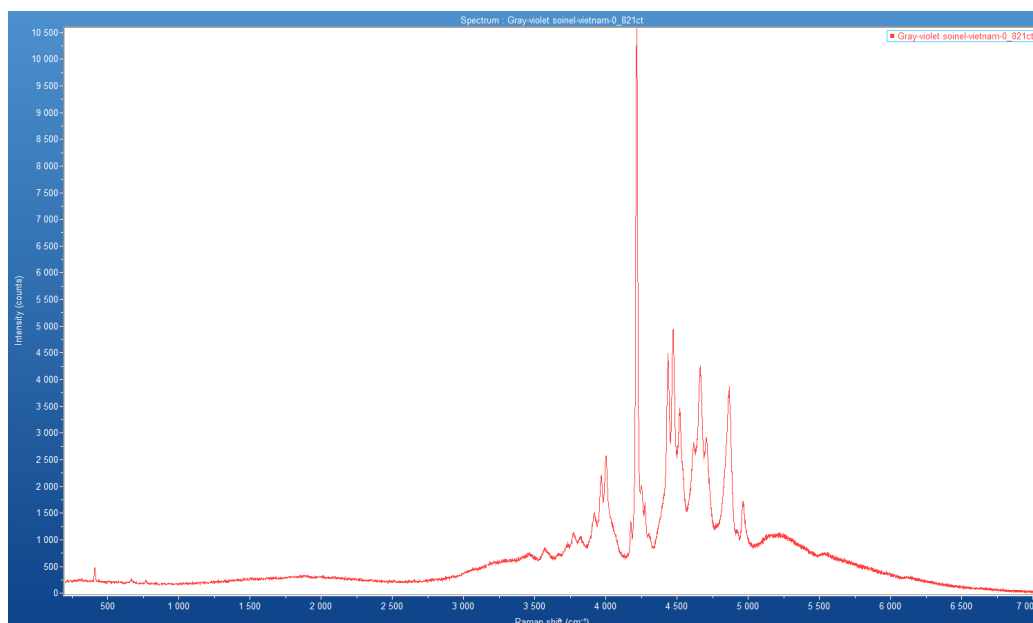


図-5:ベトナム産灰青紫色スピネルのクロムによるフォトルミネセンス・スペクトル

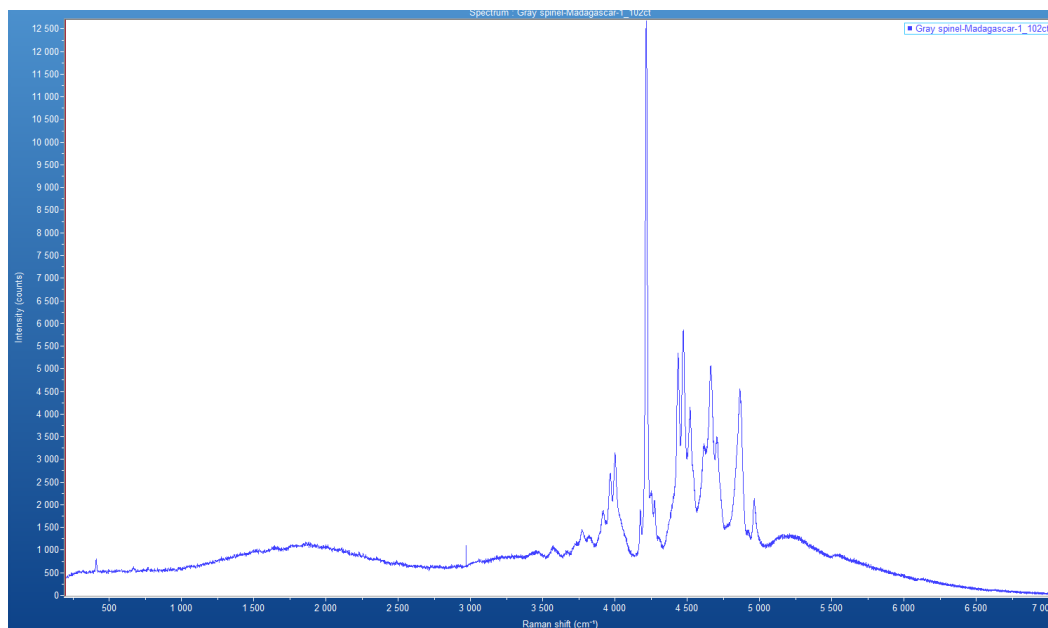


図-6:マダガスカル産灰青色スピネルのクロムによるフォトルミネセンス・スペクトル

化学組成分析

化学組成測定に蛍光 X 線組成分析を用いて、両産地のスピネルから主元素であるマグネシウム、アルミニウム以外に、高濃度の鉄と亜鉛、低濃度のマンガンとガリウムが検出されましたが、濃度の差異が認められませんでした。更に、微量元素分析にレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)を用いて測定した結果、ベトナム産スピネルに、Fe(2900~5140ppm)、Zn(1516~4023ppm)、Mn(197~271ppm)、Ga(101~135ppm)、V(16~37ppm)、Li(18~34ppm)、Ti(bdl~9ppm)、Be(1.3~6.8ppm)、Ni(0.1~2.1 ppm)、Co(0~0.1ppm)、Na(bdl~2.4ppm)、Cr(bdl~2.1ppm)が検出されました。

一方、マダガスカル産スピネルには同様な微量元素Fe(4350~5110ppm)、Zn(917~2505 ppm)、Mn(154~328ppm)、Ga(78~126ppm)、V(4.7~24 ppm)、Li(8.4~62ppm)、Ti(2~9ppm)、Be(2.9~5.5ppm)、Ni(bdl~1.3)、Co(0.1~1.9ppm)、Na(2.4~6.0 ppm)、Cr(bdl~14ppm)が検出されましたが、Fe, Mn, Naの含有量は高い値を示す傾向があります。これらの微量元素の含有量の差異と内包物の特徴から、緑色蛍光を発する両産地の灰青色とバイオレットのスピネルを識別することは可能かと思われます。

両産地のスピネルは比較的高いレベルの Mn と Fe を示しました。Fe は、結晶構造内の Mg の 2 価と Al の 3 価と置換し、地色が主に青色と緑があった青色の発色の原因になります。ただし、過剰な二価鉄イオンはスピネルの結晶構造内で蛍光を押さえる役割を果たします。遷移元素の Mn は Mg の 2 価との置換または Al の 3 価との置換を行い、スピネルの地色の黄色を発色する役割として知られています。紫外-可視-近赤外線分光分析では(図 3)、

結晶構造内の Fe と Mn の組み合わせにより、可視スペクトルの緑色の領域(520~480nm)に透過ウィンドウが提供されたため、長波紫外線を照射した際に、スピネル結晶構造の四配位に入っている二価 Mn イオンが 510-520nm を中心に緑色蛍光の発光帯が形成されたと思われます。

大理石起源のスピネルは赤色とオレンジ蛍光を示すのが一般的ですが、アフリカ産変成岩起源のスピネルから緑色蛍光が観察されたのは、タンザニア産スピネル以外では、マダガスカル産スピネルが初めてのことです。

参考文献；

Kammerling, R.C & Fritsch, E. 1991. Gem Trade Lab Notes: Spinel with unusual green fluorescence. *Gems & Gemology*, 27(2), pp. 112-113.

Wu, J.L., Sun, X.Y., Ma, H., Ying, M. 2023. Purple-Violet Gem Spinel from Tanzania and Myanmar: Inclusion, Spectroscopy, Chemistry, and Color. *Minerals*, 13, pp. 2-24.