

## 放射光粉末 X 線回折法による宝石サンゴの真偽判定 Characterizing and distinguishing original and fake precious corals using SR- X-ray diffraction method

長谷川 浩<sup>a</sup>, 岩崎 望<sup>b</sup>, 鈴木 淳<sup>c</sup>, 村岡 英一<sup>d</sup>  
Hiroshi Hasegawa<sup>a</sup>, Nozomu Iwasaki<sup>b</sup>, Atsushi Suzuki<sup>c</sup>, Hidekazu Muraoka<sup>d</sup>

<sup>a</sup>金沢大学, <sup>b</sup>高知大学, <sup>c</sup>産業総合技術研究所, <sup>d</sup>新日本海事株式会社

<sup>a</sup>Kanazawa University, <sup>b</sup>Kochi University,

<sup>c</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>d</sup>SNK Ocean Co., Ltd

本研究では、宝石サンゴの真偽及び生息地を同定するための科学的手法を確立することを目的として、本物及び偽物として流通している宝石サンゴの粉末試料の X 線回折スペクトルを解析した。ビームライン BL19B2 の粉末 X 線回折装置を用いて、各試料の成分組成や産地の違いによる炭酸塩構造 (カルサイト、アラゴナイト、高マグネシウム方解石結晶の相違) や、空間的な炭酸塩構造の変化を明らかにした。

キーワード：宝石サンゴ、真偽判定、粉末 X 線回折

### 背景と研究目的：

宝石サンゴは日本が世界有数の資源国である数少ない天然資源の一つで、美しい外観から宝石やアクセサリとして高価に取引されてきた。宝石サンゴの骨格は、白、モモ、赤色で全く隙間のない密に詰まった炭酸塩結晶である。この骨格は、物理的な力に強く固く、磨き上げると光沢を放つ素材になる。宝飾品の宝石サンゴは、骨格 (鈎物) の色彩により、アカサンゴ、モモイロサンゴ、シロサンゴに区別され、古来より装身具や財宝、宗教的な祭具、医薬品として利用されてきた[1]。

宝石サンゴ製品は世界各地で広く利用されるが、太陽光の届かない深海で長い年月をかけて成長する宝石サンゴの産出地は限られており、地中海のベニサンゴ (*Corallium rubrum*) や日本近海のアカサンゴ (*Paracorallium japonicum*)、モモイロサンゴ (*Corallium elatius*)、シロサンゴ (*Corallium konojoi*)、ハワイ・ミッドウェイ沖の *Corallium secundum* が挙げられる。本物の宝石サンゴは高価で資源量が少ないため、精巧な模造品が多く流通している。我が国宝石サンゴ業界において、国産宝石サンゴの真正品の物性的な特徴を把握し、海外品や精巧な模造品を厳密に識別する指標を明確にしておくことは、サンゴ業界の産業活動上、極めて重要である。そこで本研究では、ビームライン BL19B2 の粉末 X 線回折装置を用いて、真正品及び模造品として流通している宝石サンゴの固体試料を解析し、成分組成や産地の違いによる炭酸塩構造 (カルサイト、アラゴナイト、高マグネシウムカルサイト結晶の相違) や、空間的な炭酸塩の構造変化に関して検討した。また、宝石サンゴの特性となる指標成分を探索するとともに、真偽及び生息地を同定するための科学的データの蓄積を試みた。

### 実験：

世界各地で採取した宝石サンゴの骨軸および骨片、各地で流通する真正品及び模造品を用意した。また、比較試料として造礁サンゴの炭酸塩骨格および貝類の殻試料を用いた。図 1 に本研究で検討した試料の一部を示す。

各試料をマイクログラインダで粉砕し、測定用の粉末試料を調整した。また、骨軸試料については、骨軸基部横断面について成長軸から成長輪を横切る方向で 0.2 mm および 0.4 mm 間隔で精密サンプリング (0.2 mm および 0.4 mm 間隔) を施し、粉末試料 約 0.5 mg を得た。放射光粉末 X

線回折には、SPring8 ビームライン BL19B2 の粉末 X 線回折装置を用いた。キャピラリー (Higenberg 社 ; 長さ 80mm、外径 0.30mm、ガラス厚 0.01mm) に試料を詰め、励起 X 線 16 keV の条件で大型デバイセラーカメラを利用して X 線回折データを測定した。

a) アカサngo (真正品)



c) 海竹 (模造品の材料)



b) ガラス (アカサngoの模造品)



d) シャコガイ (模造品の材料)



図 1. 宝石サngoの真正品及び模造品試料

#### 結果および考察 :

宝石サngo製品の真正品には、生物としての宝石サngoが海水中の主要溶存成分から生産した炭酸カルシウム骨格が利用される。その骨格中には、カルシウムの他にもマグネシウム、ストロンチウム、バリウム等の元素が不純物として含まれる[2]。一方、宝石サngoの模造品の材質には、(1)宝石サngo以外の海洋生物が生産した生物起源の炭酸塩、(2)ガラス、鉱物等の無機物、(3)プラスチック、木材等の有機物が用いられる。

いくつかの海洋生物の炭酸塩骨格には、骨格中に形成される年輪等の成長線と相関して結晶形の異なるカルサイトとアラゴナイトが混在することが報告されている。今回、精密サンプリングにより採取した試料を粉末 X 線回折に供して骨軸の中心から表層に向かって各層の炭酸塩構造を解析した結果、真正品の宝石サngoに関しては年輪や不純物としてのマグネシウムの濃度変化にもかかわらず、すべての種において全層が高マグネシウムカルサイトで構成されることがわかった。一方、模造品(1)として利用されるアワビ等の炭酸塩骨格では、各層でカルサイト/アラゴナイトの結晶形変化が観測された。

本研究では、更に真偽判定の観点から、真正品及び模造品の X 線回折データを蓄積した。模造品 (1) のように宝石サngo以外の海洋生物が生産した炭酸塩を材質に用いた場合、炭酸カルシウムの結晶形により一部の模造品について真偽判定を行うことができた。すなわち、シャコガイ等の骨格はアラゴナイト特有の X 線回折スペクトルを示し真正品の宝石サngo (カルサイト) とは明確に異なった (図 2-a) , d) が、海竹等の骨格はほぼカルサイトで構成されることから真正品との区別はできなかった (図 2-c))。一方、材質が炭酸カルシウムではないガラス等の模造品 (2) については、真正品とは明らかに異なる回折パターンが得られた (図 2-b))。模造品(3)に分類されるプラスチック、木材製については、試料の硬度や重さ、質感により判断が容易であるが、その他については外観で判別することは困難である。今回の測定で得られたデータは、宝石サngoの真偽判定を行う上で産業上極めて有用な知見として、全国宝石学協会等と共有して利用する予定である。

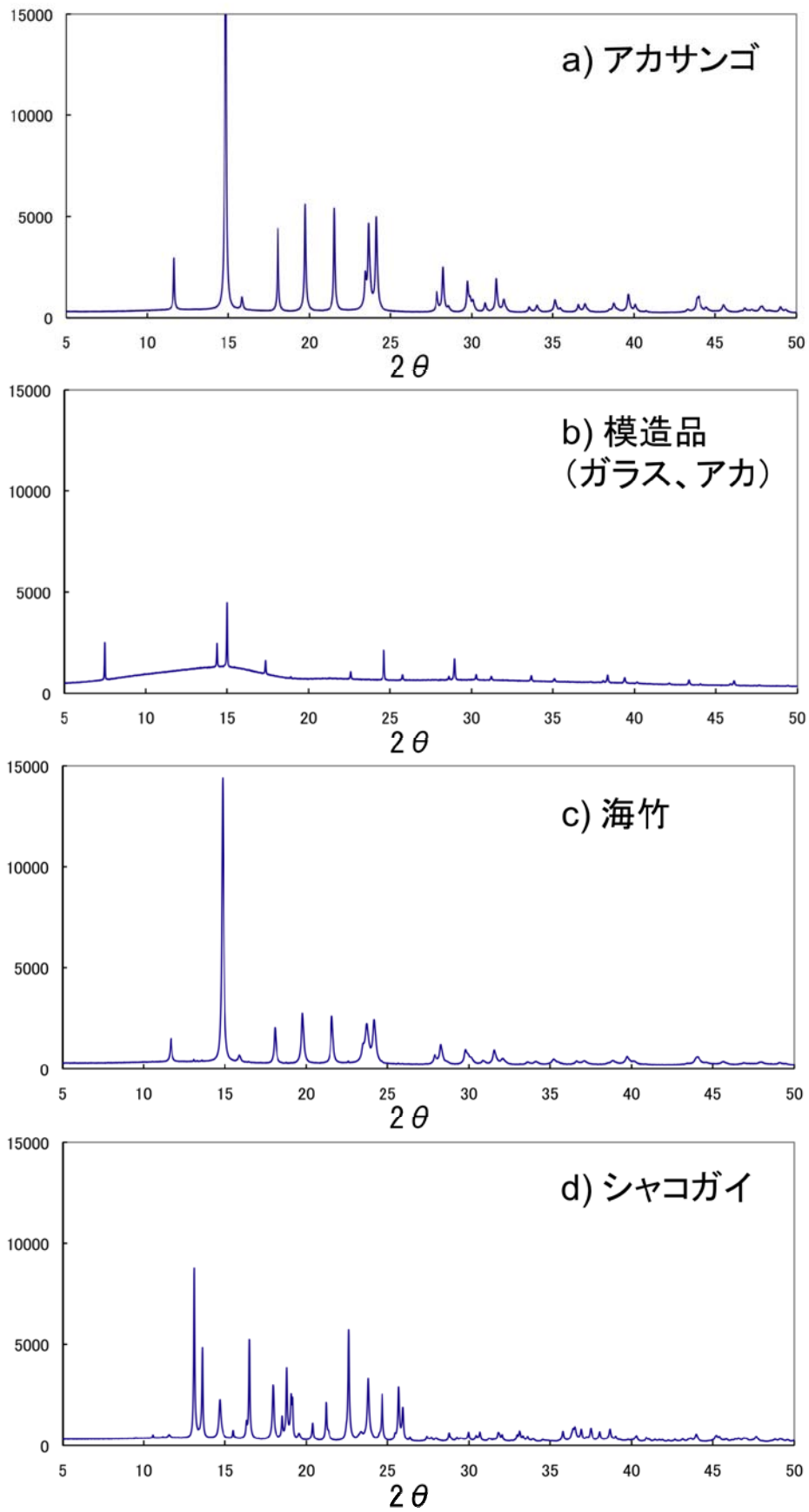


図 2. 放射光粉末 X 線回折法による測定データ

**今後の課題：**

宝石サンゴの骨軸に含まれる微量元素の分布は、生息環境と関連することが判明しつつあり、種や産地の同定技術への発展が期待されている。宝石サンゴ中における色素成分に関しても、サンゴ種を同定する指標として有望であり、生態学的に重要な情報元として今後も更なる解明が望まれる。これらの特徴を測定できる解析法として、放射光粉末 X 線回折法に加えて XRF, DART-MS 等の他の方法を併用することにより、宝石サンゴの真偽判定技術を確立することが望まれる。

**参考文献：**

- [1] 岩崎望・鈴木知彦 (2008): 宝石サンゴの生物学. 岩崎望編, 珊瑚の文化誌, 東海大学出版会, 3-27.
- [2] 長谷川浩・山田正俊 (2008): 宝石サンゴの炭酸塩骨格の化学分析. 岩崎望編, 珊瑚の文化誌, 東海大学出版会, 46-68.