

バレリーナ パール社で処理が施された 「チョコレート真珠」の識別

ウイ ワン、ケネス スキャラット、アキラ ハイアット、アンディ シ・ティエン シェン、
マシュー ホール共著

「チョコレート」カラーの処理養殖真珠は、複数の供給元から市場に流入している。1社(バレリーナ パール社)で採用されている「チョコレート」処理プロセスについての理解を深め、こうした真珠の識別が可能か調べるために、未処理養殖真珠と処理養殖真珠を対象に、宝石学的、分光および化学分析を行った。ブラック養殖真珠の有機成分を漂白してブラウン カラーにした可能性がある。外部の着色剤は検出されなかった。この方法で処理された養殖真珠は、珍しいカラー、特徴的な蛍光、紫外・可視・近赤外反射スペクトルおよびラマン スペクトル、微量元素組成をもとに識別することができる。

養殖真珠では、美しく安定した色の外観を実現するために、漂白、染色(硝酸銀によるものなど)や照射による処理が施されることが少なくない。2000年、「新」色の養殖真珠が市場に登場した(図1;たとえば、「米国の宝石ラボラトリー...」、2004;ザコバイ、2005;「GIAが識別...」、2006;ストラック、2006;「研究の結果...」、2006を参照)。処理によってもたらされたブラウン カラーは、「ブラック」タヒチ産養殖真珠を漂白して作り出されたと言われている。今これは業界で「チョコレート真珠」として知られ、かなり人気を得ている(ザンチェス、2004)。ニューヨークのバレリーナ パール社、ジュネーブの上海ジェムズSAをはじめとする複数の企業から供給されている(「より良い手法」、2006)。この養殖真珠を処理しているこれら企業は、処理時に色を一切添加していないと主張している(ザンチェス、2004)。しかし、現在販売されているすべての「チョコレート真珠」が同じ手法で処理されているとは思えない。

1社(バレリーナ パール社)で採用されている処理プロセスと、この新製品の識別法について理解を深めるために、いくつかの「チョコレート真珠」のほか、銀

染色タヒチ短養殖真珠と未処理のグレーおよびブラウン タヒチ産養殖真珠について、宝石学的、化学的、分光学的特性を調べた。さらに、バレリーナ パール社に、今回の研究用に4個のタヒチ産養殖真珠の処理を依頼した。

素材および検査法

今回の研究用に、3.75~21.40ct(直径9.5~19.7mm)の合計196個の養殖真珠を選んだ(たとえば、図2を参照;代表的な試料の一覧を表1に挙げている)。この中には、真珠養殖業者から直接入手したGIAのコレクションから選んだ29個の天然色タヒチ産養殖真珠(NCTCP)も含まれている。そのうち19個はグレー カラー優勢、

著者に関する情報と謝辞については本論文の末尾を参照すること。

ジエムズ & ジェモロジー、Vol. 42, No. 4, pp. 222-235

© 2006 ジェモロジカル インスティテュート オブ アメリカ

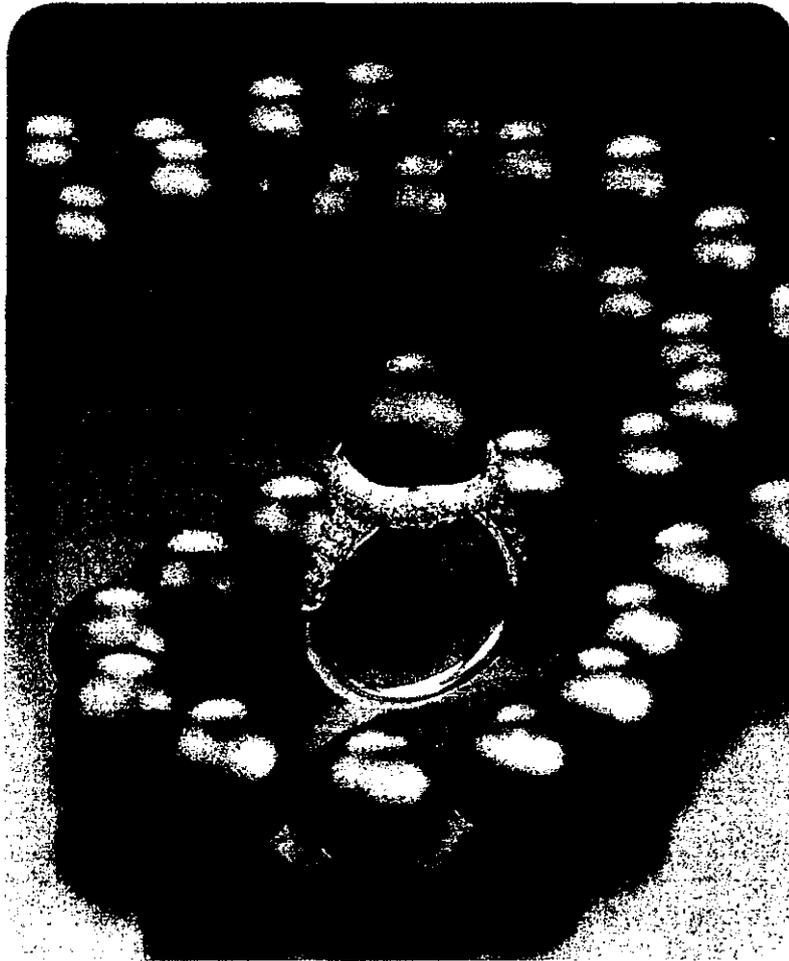


図 1.

写真に示すネックレス (12.0~13.7mm) と指輪 (12.9mm) に使用されているインテンス ブラウン「チョコレート真珠」は、バレリーナ パール社がタヒチ産ブラック養殖真珠に同社独自の処理を施して作ったものである。ブラウン優勢の天然色タヒチ産養殖真珠は稀である。エミコ パールズ インターナショナル提供。写真はロバート ウェルダン撮影。

残る10個はブラウン優勢であった。これら試料は、5年以上前からGIAコレクションに加わっており、天然色であることをラボラトリーで確認している。「チョコレート」養殖真珠 (CCP; 160個) と銀 (Ag) 染色タヒチ産養殖真珠 (DTCP; 3個) は、バレリーナ パール社とその販売店であるエミコ パール インターナショナルから提供された。2個のCCP (Bal-12, Bal-13) の真珠層を横断し、深さによる色の変化を調べた。

処理の内容は依然として企業秘密であるが、バレリーナ パール社は処理が2段階であることは明らかにしている (A. アウバハ、私信、2006)。同社は我々の要請に応じて、4個の代表的なドリル穴の空いていないNCTCP (試料Bal-02, Bal-16, Bal-18, Bal-19) に2段階処理プロセスを施して「チョコレート」カラーにしてくれた。各段階の終了後にそのうちの3個を検査した。試料Bal-02については、最終段階の終了後にのみ検査した。

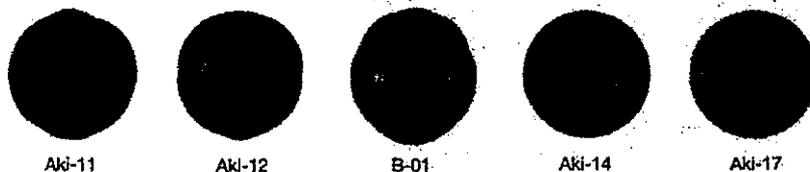
GIA真珠分類システムに従ってすべての試料の色を記

述した (ジエモロジカル インスティテュート オブ アメリカ、2000)。通常の宝石学的顕微鏡で目に見える特徴を観察した。通常の4ワット長波 (366nm)・短波 (254nm) ランプを使用して、暗い部屋で紫外線照射に対する反応を調べた。

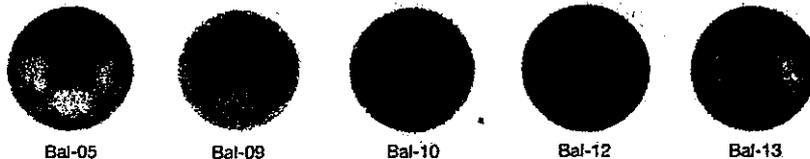
46個の赤外反射スペクトルを記録した (NCTCPの29個全部、様々な色の10個のCCP、3個のDTCP、処理の前後に調べた4個のNCTCP)。スペクトルは、サーモ・ニコレット ネクサス670フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光計にKBrビーム スプリッターとMCT-B検出器を搭載して使用し、室温で中間赤外領域 (6000~400 cm^{-1} ; 1.0 cm^{-1} の分解能) で収集した。破壊的なKBrペレット法ではなく、試料の表面に入射赤外線を当てる拡散反射法を使用した。最外層を通過する拡散光から、その試料の吸収特徴に関する情報がわかる。SN比を向上させるために、スペクトルあたり合計512回走査した。

98個の試料 (NCTCPの29個全部、様々な色の62個のCCP、3個のDTCP、処理の前後に調べた4個のNCTCP) を対象に、パーキンエルマー ラムダ950分光計を使用

NCTCP



CCP



DTCP



図 2.
今回の研究の一環で検査した、直径 9.05 ~ 13.47mm の養殖真珠の一部 (上段—天然色; 中段—処理「チョコレート」カラー; 下段—硝酸銀染色)。写真はジェシカ アーディティ、ジャン シン (ジェ) リヤオ撮影。

して、室温で190~850nmの紫外・可視・近赤外範囲の反射スペクトルを収集した(ステップ間隔=0.25nm;スリット=2.0nm)。直径約6.0mmの穴が中央に空いた黒い金属板を使用し、試料を光統合球から守りつつ、各養殖真珠の分析対象部分を選んだ。

7個(グレーとブラウンカラーの19個のNCTCP、様々な色の11個のCCP、3個のDTCP、処理の前後に調べた4個)について、室温で、488.0nmと514.5nmの2通りの励起波長のアルゴンイオンレーザーと632.8nmの励起のHe-Ndレーザーを搭載したレニショーインバリア顕微ラマン分光装置を使用して、ラマンおよびフォトルミネッセンススペクトルを記録した。単結晶シリコン基準のラマンシフトをもとに装置を校正した。過飽和を回避しつつ、当初のレーザー出力を最大信号強度に調整した。SN比を向上させるために、スペクトルあたり最大10回の走査を行った。

サーモノランスペクトレスクオンXエネルギー分散X線蛍光(EDXRF)分光計で定性化学分析を行い、サーモXシリーズ誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置にサンプリング用のニューウェーブUP213レーザーアブレーションシステムを接続して定量化学分析を行った。47個の試料(NCTCPの29個全部、様々な色の11個のCCP、3個のDTCP、処理の前後に調べた4個)をEDXRFで分析し、また、70個の養殖真珠(27個

のNCTCP、38個のCCP、2個のDTCP、処理の前後に調べた3個)を、LA-ICP-MSで分析した。EDXRF分析の場合、すべてのX線フィルターオプション(なし、セルロース、Al、薄いPd、中位のPd、厚いPd、薄いCu、厚いCu)を、それぞれ、8、10、12、20、20、28、50、50kVの加

図 3.
NCTCP (Aki-01) のこの走査型電子顕微鏡画像には、真珠層のプレートレット構造と、LA-ICP-MS分析中にレーザーが真珠層を貫通した影響が写っている。長さ約1mm、幅40μm、深さ約20μmの小さなくぼみは、分析中にできたものである。

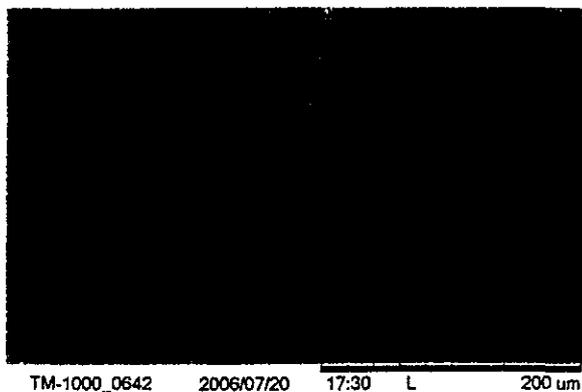


表11-1 今般の観察で検査した天然色タヒチ産養殖真珠の光沢、表面、大きさ、色、紫外線照射に対する蛍光

試料番号	カラー	光沢	表面 (斑の規模)	大きさ (mm)	紫外線照射に対する蛍	
					長波	短波
天然色タヒチ産養殖真珠 (NCTCP)						
Aki-01	グリーンニッシュ グレー	高	大	~10.11-10.39	弱いグリーンニッシュ イエロー	弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-02	ブラック	高	中	~10.66-14.14	非常に弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-03	グレーおよびグリーンニッシュ グレー	中位	小	~12.29-19.74	弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-04	暗いグリーンニッシュ グレー (+ロゼ)	高	大	~11.62-13.01	非常に弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-05	グリーンニッシュ グレー	中位	中	~13.54-17.46	非常に弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-06	暗いグリーンニッシュ グレー (+オリエント)	高	小	~11.10-16.37	非常に弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-07	暗いグリーンニッシュ グレー (+ロゼ)	高	中	~10.41-12.48	不活性	不活性
Aki-08	暗いグリーンニッシュ グレー (+ロゼおよびオリエント)	高	大	~11.22-13.49	非常に弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-09	暗いグリーンニッシュ グレー (+ロゼ)	高	中	~10.90-11.80	非常に弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-10	暗いグリーンニッシュ グレー	中位	大	~12.56-14.96	非常に弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-11	暗いバイオレティッシュ グレー	高	大	~9.50-9.56	不活性	不活性
Aki-12	グリーンニッシュ グレー (+ロゼ)	高	中	~9.05-9.52	非常に弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-13	オレンジ ブラウンおよび 暗いグレー	中位	中	~13.9	弱いグリーンニッシュ イエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-14	オレンジ ブラウン	中位	大	~11.7	弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-15	ピンクニッシュ ブラウン	中位	大	~11.8	弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-16	オレンジ ブラウン	中位	大	~12.8	弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-17	ピンクニッシュ ブラウン	中位	大	~10.4	非常に弱いイエロー	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
Aki-18	ピンクニッシュ ブラウン	低	大	~12.2	非常に弱いオレンジ	不活性
Aki-19	暗いブラウン	高	中	~9.9	非常に弱いオレンジ	不活性
Aki-20	暗いグリーンニッシュ グレー (+ロゼ)	高	中	~10.0	非常に弱いイエロー	不活性
Aki-21	オレンジ ブラウン	低	大	~11.4	弱いオレンジ	非常に弱いイエロー
Aki-22	暗いブラウン	低	大	~10.6	非常に弱いオレンジ	不活性
Aki-23	オレンジ ブラウン	中位	大	~10.9	弱いオレンジ	非常に弱いグリーンニッシュ イエロー
「チョコレート」養殖真珠 (COP)						
Bal-03	イエロイッシュ ブラウン	高	小	~11.99-12.05	na ^a	na
Bal-12	暗いブラウン	中位	中	~10.0	非常に弱いレディッシュ オレンジ	不活性
Bal-13	イエロー・ブラウン	中位	中	~10.8	中位のレディッシュ オレンジ	非常に弱いオレンジ
Bal-14	ピンク・ブラウン	中位	小	~14.0	中位のレディッシュ オレンジ	弱いオレンジ
Bal-56	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.3	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-57	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.1	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-58	オレンジ・ブラウン	高	na	~11.8	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-59	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.1	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-60	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.6	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-61	オレンジ・ブラウン (+ロゼ)	高	na	~12.3	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-62	オレンジ・ブラウン (+ロゼ)	高	na	~11.7	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-63	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.0	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-64	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.3	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-65	オレンジ・ブラウン	高	na	~13.7	中位のレディッシュ オレンジ	中位のグリーンニッシュ イエロー
Bal-66	オレンジ・ブラウン (+ロゼ)	高	na	~12.2	中位のグリーンニッシュ イエロー	中位のグリーンニッシュ イエロー
Bal-67	オレンジ・ブラウン (+ロゼ)	高	na	~12.0	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-68	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.9	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
Bal-69	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.1	弱いレディッシュ オレンジ	不活性
Bal-70	暗いブラウン	高	na	~12.2	弱いレディッシュ オレンジ	不活性
Bal-71	オレンジ・ブラウン	高	na	~12.9	中位のレディッシュ オレンジ	弱いグリーンニッシュ イエロー
染色タヒチ産養殖真珠 (DTCP)						
Bal-07	暗いブラウンニッシュ ピンク	中位	中	~10.0-10.5	不活性	不活性
Bal-18	暗いピンク・ブラウン	中位	中	~10.0-10.5	不活性	不活性

^a na=分析せず

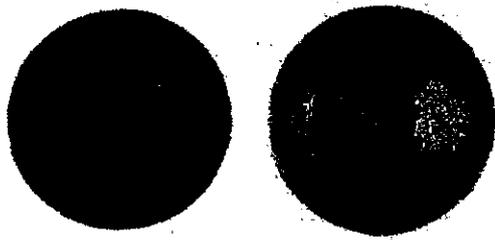


図4.
深さ約1mmまで切ったCCP試料Ba1-12(左、10.0mm)において、処理によってもたらされた暗いブラウンカラーは真珠層に均等に分布していた。CCP試料Ba1-13(右、10.8mm)では、厚さ約1.5mmの真珠層の最外層の大部分にわたってイエロー・ブラウンカラーが均等に分布していた。真珠層と核の境界部分に、明度は高いが同じ色相が認められた。写真はジャンシン(ジェ)リヤオ撮影。

速電圧で個別に使用した。直径3.5mmのコリメーターを使用した。ビーム電流を自動制御し、データ収集のむだ時間を50%に維持した。データ蓄積のライブタイムは100秒であった。スペクトルはすべて、約0.01パスカルで収集した。LA-ICP-MS分析の場合、真珠の表面全体にわたって1~2mmの線に沿って213nmの波長のレー

ザービームでラスタ走査(図3)線の端から端まで一度だけレーザーをラスタ走査し、真珠層の最外層の組成のみが測定されるよう、この条件でのアブレーション深さは約20μmであった。

結果

宝石学的観察 「ブラック」NCTCPの大半が、グリーンニッシュ グレー~暗いグリーンニッシュ グレーカラーを呈し、むらが認められることもあった(図2を参照)。バイオレット、ブルー、イエロー、グリーン、「ロゼ」のオーバートーンがよく見られた。NCTCPの10個は、顕著なオレンジまたはピンキッシュブラウンカラーを呈していた。今回の研究対象の約70%を占める良質な試料の光沢は、概して中位~高であった。

CCPはブラウン優勢であったが、一部には、イエロイッシュ、グリーンニッシュ、ピンキッシュあるいはオレンジの色相も見られた(図2を参照)。ブラウンカラーの明度は試料ごとに大きく異なり、明るいから非常に暗くにわたっていた。オリエンは概して観察されなかった。NCTCPと同様、CCPの光沢も中位~高であった。3個のDTCPP試料には、暗いブラウンカラー、透明なピンクのオーバートーンと中位の光沢が見られた。

1個の暗いブラウン「チョコレート真珠」(Ba1-12)

表2. バレリーナ パール社による「チョコレート」処理前後の4個の試料の宝石学的特徴

特徴	Ba1-02		Ba1-16			Ba1-18			Ba1-19		
	未処理	処理	未処理	予備処理	処理	未処理	予備処理	処理	未処理	予備処理	処理
カラー	グリーンニッシュ グレー	グリーンニッシュ ブラウン	暗い ブラウン	暗い ブラウン	暗い ブラウン	暗いグリーン ニッシュ グレー (+ロゼ)	グリーン ブラウン (+ロゼ)	オレンジ ブラウン (+ロゼ)	暗いグリーン ニッシュ グレー (+ロゼ)	オレンジ ブラウン	オレンジ ブラウン (+ロゼ)
光沢	中位	中位	中位	中位	高い	中位	高い	高い	高い	高い	高い
表面(斑の規模)	小	小	大	大	大	中位	中位	中位	中位	中位	中位
大きさ(mm)	~11.41-11.73		~10.22-10.34			~10.65-10.81			~10.95-11.26		
重量(ct)	10.65	10.64	7.74	7.72	7.71	8.44	8.42	8.40	9.74	9.70	9.69
蛍光											
長波紫外線	非常に弱い オレンジ	中位の グリーン ニッシュ イエロー	非常に 弱い イエロー	非常に弱い レディッ シュ オレンジ	非常に弱い レディッ シュ オレンジ	非常に弱い イエロー	非常に弱い レディッ シュ オレンジ	中位の レディッ シュ オレンジ	非常に弱い イエロー	非常に弱い レディッ シュ オレンジ	中位の レディッ シュ オレンジ
短波紫外線	非常に弱い グリーン ニッシュ イエロー	弱い グリーン ニッシュ イエロー	不活性	不活性	不活性	非常に弱い グリーン ニッシュ イエロー	不活性	非常に弱い グリーン ニッシュ イエロー	非常に弱い グリーン ニッシュ イエロー	非常に弱い オレンジ レッド	非常に弱い グリーン ニッシュ イエロー

の真珠層を深さ約1mmまで切ると(図4の左)、暗いブラウンカラーがその深さまで均等に分布しているのが認められた。しかし、真珠層を約1.5mm切って核に達したイエロー・ブラウンCCP(Bal-13)では(図4の右)、外側の真珠層の大部分全体に色相が均等に分布していたが、核との境界では明度が比較的高かった。

グレーNCTCPの大半は、長波紫外線に対して、非常に弱いオレンジ、イエローまたはグリーンニッシュイエロー、短波紫外線に対して、非常に弱いグリーンニッシュイエローの蛍光を発した。ブラウンNCTCPもこれに非常に近い反応を示した。しかし、大半のブラウン養殖真珠の表面に見られたプレミッシュは、強いグリーンニッシュイエローの蛍光を発した。これは、グレーNCTCPでは稀であった。検査対象の160個のCCP中、大部分に相当する157個は、長波紫外線に対して、弱い(約60%)から中位(約40%)のチョコレート レディッシュ オレンジの蛍光を発した。この蛍光はNCTCPでは観察されず、3個のCCPが、長波紫外線に対して弱～中位のグリーンニッシュイエローまたはイエローの蛍光を発しただけであった。短波紫外線を当てると、156個のCCPは、弱～中位のグリーンニッシュイエローの蛍光を発した(4個は不活性)。蛍光の強度とブラウンカラーの明度との間に明確な関係は認められなかった。3個のDTCPは、長波、短波のいずれの紫外線にも反応しなかった。

今回の研究用にバレリーナパール社が処理を施した4個の養殖真珠に見られた主な宝石学的特徴の変化を表2に示す。3個のグレー試料(Bal-02、Bal-18、Bal-19)における色の明らかな変化は準備段階でもたらされたものであり、処理の第2段階でブラウンカラーがさらに強化された(図5)。暗いブラウンのBal-16の色相は基本的に変化しなかったが、明度は低下し、「チョコレート」がより濃い外観になった。これら「チョコレート真珠」は処理後、重量がわずかに減少したが(0.1～0.5%)、プレミッシュは同じに思われた。4個中2個(Bal-16、Bal-18)で光沢のわずかな改善が認められた。長波紫外線蛍光に関しては、試料間で大きなばらつきが見られた。3個では(Bal-16、Bal-18、Bal-19)、非常に弱いイエローから顕著なレディッシュオレンジに変化し、強度は非常に弱いから中位にわたっていた。試料Bal-02では、非常に弱いオレンジから中位のグリーンニッシュイエローに変化した。

赤外反射スペクトル NCTCPの中間赤外領域における吸収特徴はすべて共通していた。1514～1506 cm^{-1} と878 cm^{-1} の強い吸収帯、1780 cm^{-1} 、1084 cm^{-1} 付近、713 cm^{-1} 、700 cm^{-1} の弱～中位の吸収帯である(図6)。グレー

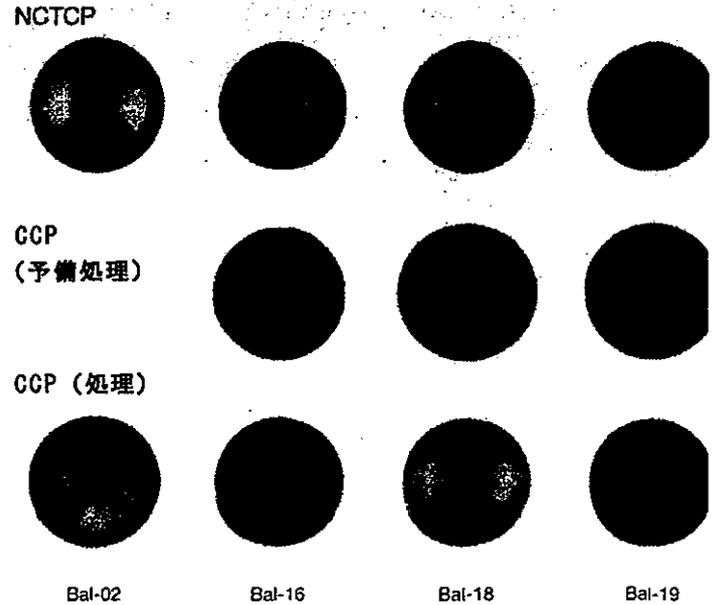
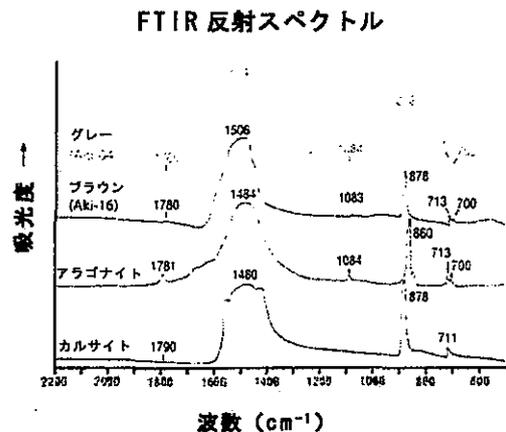


図5. 写真に示す4個のタヒチ産養殖真珠(上段;直径10.22～11.73mm)は、バレリーナパール社が「チョコレート真珠」にするために2段階プロセスで処理を施したものである。予備処理で濃いブラウンカラーになり(中段)、最終段階でそれが強化された(下段)。写真はジェシカアーディティ、ジャンシン(ジェ)リヤオ撮影。

図6. NCTCPの中間赤外反射スペクトルは、特に1084 cm^{-1} のピークがアラゴナイトのスペクトルに似ている。しかし、NCTCPに見られる878 cm^{-1} のピークは、アラゴナイトにおける860 cm^{-1} のピークよりはるかに高い位置にあり、カルサイトに見られるものとほぼ同じ位置にある。今回の研究で検査したグレーおよびブラウンNCTCPでは、まったく同じ吸収特徴が認められた。



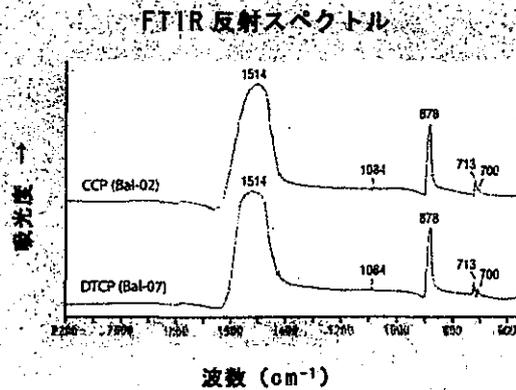


図 7.
CCP および DTCP の中間赤外吸収スペクトルは、図 6 に示す NCTCP のものとほぼ同じであった。

NCTCP とブラウン NCTCP はまったく同じ反応を示し、総じて鈹物アラゴナイトのものと同じ (図 6 を参照)、特に 1084 cm⁻¹ のピークは同じであった。しかし、NCTCP の 878 cm⁻¹ のピークは、アラゴナイトの 860 cm⁻¹ のピークとは大きく異なり、カルサイトに見られるものとほぼ同じ位置に現れた。予想どおり、NCTCP では有機成分に関連する吸収ピークは検出されなかった。NCTCP の赤外線反射スペクトルでは、CCP や DTCP とほぼ同じ吸収特徴が現れた (図 7)。今回の研究用に処理が施された 4 個の NCTCP では、処理後の中間赤外反射スペクトルに変化は認められなかった。

紫外・可視・近赤外反射スペクトル NCTCP では常に、220 nm 付近、283 nm、407 nm 付近、497 ~ 500 nm、650 ~ 694 nm 付近を中心とする広い吸収帯が現れたが (図 8)、スペクトルの基線の高さには大きな差異が見られた (概して、比較的暗い養殖真珠は、紫外・可視・近赤外反射スペクトルの基線が低くなる)。NCTCP 試料では、650 ~ 694 nm 付近の吸収帯の位置と形に著しいばらつきが認められた。この吸収帯の中心は約 44 nm もシフトした。ブラウン NCTCP の多数において、この吸収帯は肩として現れ (たとえば、図 8 の Aki-18)、グレー NCTCP で記録された吸収帯ほど顕著ではなかった。とりわけ、反射スペクトルの基線は、グレーおよびブラウンのすべての NCTCP でほぼ水平であり、320 nm 付近の光の反射率が 600 nm 付近のものに非常に近いことを示していた (これら 2 つの波長領域は、吸収帯の影響を比較的受けず、したがって、基線の判断に適した基準点になる)。

CCP では、上記の吸収帯は弱いか、ほとんど存在しな

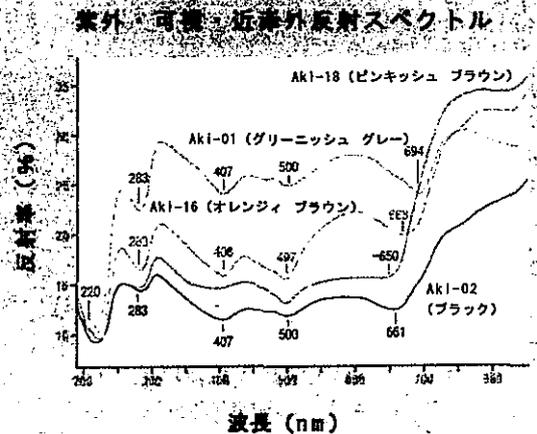
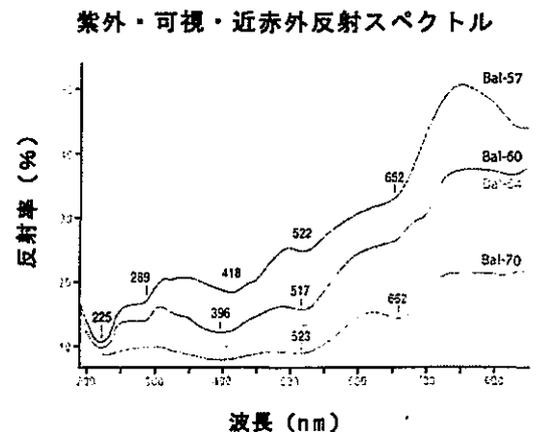


図 8.
様々な色の NCTCP の紫外・可視・近赤外反射スペクトルでは、一連の強い吸収帯のほか、ほぼ平坦な基線が現れた。

い。NCTCP と同様、位置がわずかにシフトした (図 9)。NCTCP の 497 ~ 500 nm の吸収帯は、CCP では常に高波長側 (510 ~ 529 nm) にシフトした。図 9 に示す 4 個の「チョコレート真珠」にはほぼ同じブラウン カラーが見られたが、反射スペクトル基線はブラウン カラーの明度と

図 9.
図 8 に示すスペクトルとは対照的に、CCP の紫外・可視・近赤外反射スペクトルには、低波長 (高エネルギー) 側に向けて全般的な吸収が増加する基線が現れた。有機成分に由来する吸収帯は、NCTCP で観察されたものに比べると不明瞭で、位置がシフトしたものも見られた。Bal-57、Bal-60、Bal-64 はオレンジ・ブラウン、Bal-70 は暗いブラウンである。



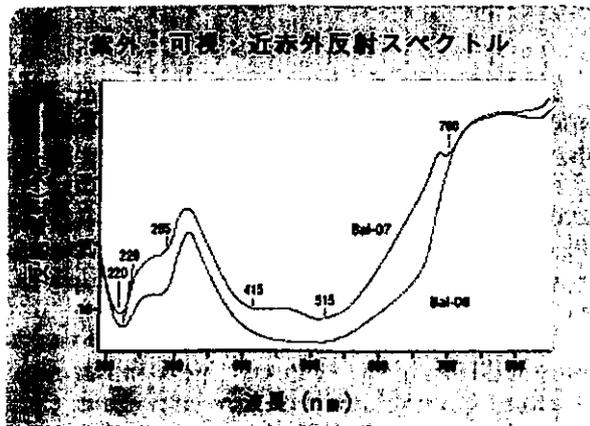


図 10.
これら 2 個の DTCP における紫外・可視・近赤外反射スペクトルは、NCTCP や CCP のものとは大きく異なる。主な特徴は、320nm 付近から 700nm 付近にわたり、500nm 付近を中心とする広い吸収帯である。

反比例していた。すなわち、明度が上昇するにつれて基線が低下した。これらスペクトルすべての基線は、低波長（高エネルギー）側に向けて吸収全般が増大した。320nm 付近の反射率は 600nm 付近よりはるかに小さかった。DTCP では、スペクトルの変化がさらに顕著であった。220nm 付近と 283～285nm 付近のピーク（および、試料 Bal-07 では 700nm 付近の弱い吸収）のみが明瞭であった（図 10）。NCTCP と CCP で観察された他のピークはすべて、DTCP では概して不明瞭であったか（415nm、515nm のピークなど）現れなかった。代わりに、320nm 付近から 700nm 付近にわたり 500nm 付近を中心とする広い吸収帯が記録された。NCTCP や CCP とは対照的に、DTCP における 320nm 付近の反射率は 600nm 付近よりはるかに大きかった（図 10 を参照）。

今回の研究用に「チョコレート」処理を施した 4 個の NCTCP において、処理前後で反射率の明確な変化が記録された（図 11）。処理前にほぼ平坦であった基線は、スペクトルの低波長（高エネルギー）側に向けて吸収が全般に増加し、また、283nm、407nm 付近、497～500nm、650～694nm 付近の 4 つの吸収帯は広く弱くなり、そのために不明瞭になった。さらに、407nm 付近の吸収帯は 402～403nm、497～500nm の吸収帯は高波長側に 8～18nm 移動し、650～694nm の吸収帯は低波長側に 10～14nm シフトした。図 8 で観察された 407nm 付近の吸収帯が一部の NCTCP で 403nm の低い位置で現れている点に注目されたい（たとえば、図 11）。処理後、3 個（Bal-02、Bal-18、Bal-19）において 250～560nm 領域

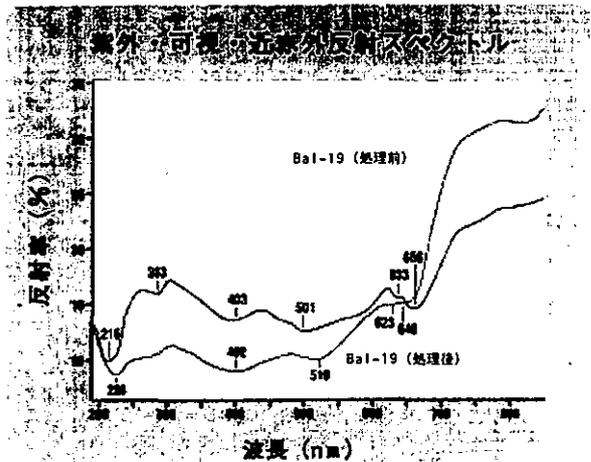
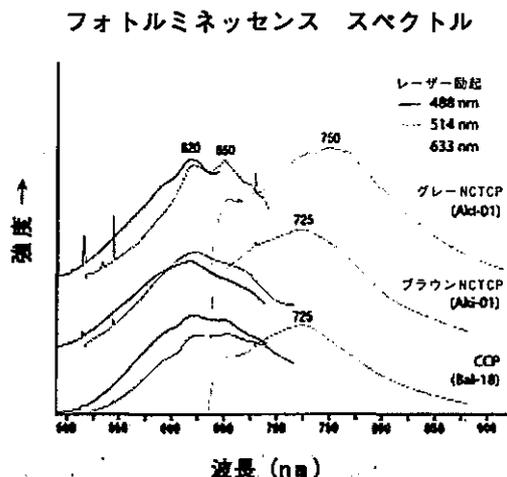


図 11.
試料 Bal-19 の紫外・可視・近赤外反射スペクトルの基線は、処理後、低波長（高エネルギー）側に向けて吸収全般が増加した。これは、この種の「チョコレート真珠」の識別に役立つ特徴であると思われる。また、有機成分に関連する吸収帯が不明瞭になった。

の反射率が著しく低下したが、この現象は出発物質の色が非常に暗い試料（Bal-16）の場合には、これほど顕著ではなかった。

図 12.
NCTCP と CCP において、強いフォトルミネッセンスが観察され、620nm 付近、650nm、725～750nm を中心とする広い発光帯が現れた。これらフォトルミネッセンスバンドに重複する鋭いピークは、真珠層のカーボネイト成分に由来するラマン散乱によって生じたものである。わかりやすくなるようにスペクトルを縦方向にずらしている。



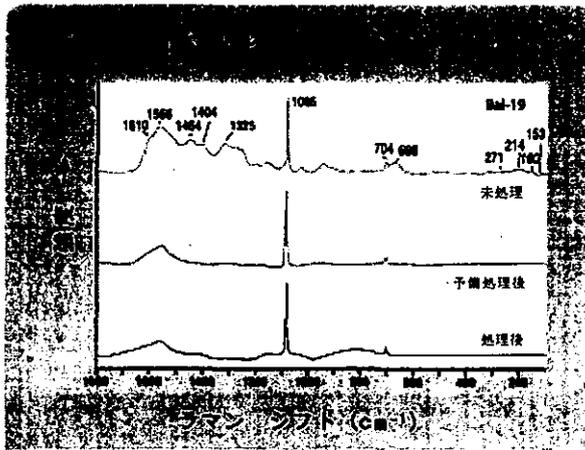


図 13. NCTCP の Ba1-19 のラマン スペクトルは、「チョコレート」処理後に大きく変化し、有機成分に由来する吸収の強度が予備処理後に著しく低下した。これらスペクトルは、488nm のレーザー励起で収集し、1085cm⁻¹ のアラゴナイトのラマンピーク強度に正規化している。わかりやすくなるようにスペクトルを縦方向にずらしている。

ラマンおよびフォトルミネッセンス スペクトル
488nm、514nm、633nm のレーザーで励起した場合、すべての養殖真珠に強いフォトルミネッセンスが見られた。620nm 付近、650nm、725～750nm を中心とする広い発光帯が観察された (図 12)。これらの強いフォトルミネッセンス バンドに、真珠層のカーボネイト成分に由来する鋭いラマン散乱ピークが重複していた。グレー NCTCP (12 個) のスペクトルと、ブラウン優勢の試料 (7 個) のスペクトルにおいて、同じルミネッセンス特徴が現れた。グレーおよびブラウン NCTCP のスペクトルでは、わずかな変化がいくつか認められた。ブラウン NCTCP における 620nm と 650nm の発光帯は、グレー NCTCP のものに比べると不明瞭であった。さらに、グレー NCTCP で観察された 750nm 付近を中心とする吸収帯は、ブラウン NCTCP では 725nm 付近に現れた。ブラウン NCTCP のフォトルミネッセンス特徴は、今回の研究で分析した 11 個の CCP (図 12 を参照) と 3 個の DTCP (図 12 には示していない) のものに酷似していた。養殖真珠のカーボネイト成分に関連する 1085cm⁻¹ のラマン散乱ピークの強度に正規化すると、CCP のフォトルミネッセンス強度は概して NCTCP のものより大きかった。最も弱いフォトルミネッセンスは DTCP で観察された。

NCTCP では、488nm、514nm のレーザー励起を使用した場合、すべての試料のラマン スペクトルに、1085cm⁻¹ の強いピーク、704cm⁻¹ の中位のピーク、300～100cm⁻¹ 領域の弱いピーク (271、214、190、153、143cm⁻¹) が

認められた (図 13)。1700～1300cm⁻¹ 領域に、1610、1568、1464、1404、1325cm⁻¹ 付近を中心とするいくつかの広い吸収帯が観察された。669cm⁻¹ 付近に弱く広い吸収帯も現れた。633nm のレーザー励起を使用した場合、704cm⁻¹ のピークは 701cm⁻¹ と 705cm⁻¹ の二重線に分解され、300～100cm⁻¹ 領域のピークは不明瞭になった。633nm のレーザー励起を使用した場合、1700～1300cm⁻¹ 領域の広い吸収帯と 669cm⁻¹ 付近のピークも現れた。

今回の研究用に処理を施した 4 個の養殖真珠では、上記のラマン ピークの強度が処理の第 1 段階後に著しく低下した。1500cm⁻¹ より下では、1085cm⁻¹ と 704cm⁻¹ のピークを除く大半のピークがほぼ消失した。処理終了後、これらピークはさらに弱くなった (図 13 を参照)。

514nm のレーザー励起で収集したスペクトルから、1085cm⁻¹ のピークの半値全幅 (FWHM) も調べた。総じて、FWHM 値は 3 つの試料カテゴリー全部において似ており、NCTCP は 5.4～7.8cm⁻¹、CCP は 5.9～8.7cm⁻¹、DTCP は 6.2～8.2cm⁻¹ であった。

化学分析 EDXRF 分析の結果、多量元素の Ca に加えて、検査対象のすべての養殖真珠の真珠層において強い Sr 信号が検出された。3 グループの試料間における唯一の顕著な差異は、染色養殖真珠で強い Sr 信号が記録されたことであった。EDXRF 分析では他の元素は検出されなかった。

LA-ICP-MS では、主として感度が高かるかに高いために、養殖真珠の真珠層で多数の微量元素が検出された (表 3)。NCTCP では、比較的高濃度の Na (5100～8200ppm)、Sr (1080～2320ppm)、K (66～410ppm)、Mg (66～274ppm)、P (5.0～24.1ppm) が検出された。微量の Li (0.33～0.58ppm)、B (12～24ppm)、Cr (1.5～4.5ppm)、Mn (最大 3.8ppm)、Zn (最大 18.7ppm)、Cd (最大 8.9ppm)、Ba (最大 2.9ppm)、Pb (最大 1.8ppm)、Ag (0.01～1.8ppm) も検出された。他の元素 (表 3 を参照) は、検出されなかったか、使用装置の検出限界に近かった。

CCP の組成は NCTCP のものに酷似しており、ほぼすべての元素の濃度が非常に近い範囲に該当した。ただし、CCP の K 濃度 (平均 47ppm) は、NCTCP (平均 197ppm) に比べてかなり低かった。CCP の Pb 濃度 (平均 12.7ppm) が NCTCP (平均 0.5ppm) より高いことも明確な相違点であった。2 個 (Ba1-18、Ba1-19) において、K 濃度が処理後に著しく低下した。しかし、Aki-16 では逆の結果が記録された。Pb 濃度については、処理の前後で大きな変化は測定されなかった (表 3)。DTCP では、Ag 濃度が高くなり (1800～1870ppm)、Sm 濃度がわずかに上

表3. 今LA-ICP-MSで判明した、天然色および「チョコレート」処理タヒチ産養殖真珠の代表組成 (重量ppm) a

試料番号	Li	B	Na	Mg	P	K	Cr	Mn	Zn	As	Sr	Ag	Cd	Ba	Pb
天然色タヒチ産養殖真珠 (NCTCP)															
Aki-04	0.42	18.55	6526	68.39	9.41	197.8	3.71	0.48	3.84	0.85	1181	0.12	0.05	0.71	0.52
Aki-05	0.44	18.57	6057	83.19	20.18	183.1	3.96	0.64	8.34	1.08	1240	0.02	0.15	2.80	0.45
Aki-06	0.36	13.79	5798	77.28	24.08	227.4	3.86	0.56	1.12	0.87	1081	0.01	0.04	0.30	0.17
Aki-07	0.37	16.93	6181	146.8	8.12	260.9	3.89	0.36	2.33	0.36	1203	0.04	8.92	0.38	1.24
Aki-08	0.35	15.61	5600	114.1	7.65	162.7	4.02	0.10	4.05	0.62	1778	0.06	0.14	0.44	0.36
Aki-14	0.35	13.83	5113	242.8	8.48	281.4	3.63	nd ^b	7.53	0.51	1845	0.13	1.02	0.81	0.24
Aki-15	0.45	15.83	5879	136.0	11.51	142.2	4.20	0.29	4.45	0.61	1891	0.16	0.03	0.82	0.35
Aki-16	0.34	15.88	5653	178.6	9.39	164.4	3.34	1.21	5.91	0.43	1932	0.16	0.21	0.62	0.34
Aki-17	0.35	16.31	6463	104.1	9.39	247.8	4.09	0.27	5.72	0.33	1581	0.20	0.09	0.52	0.41
Aki-18	0.46	13.02	7281	196.2	nd	314.9	2.64	0.44	5.83	0.53	1292	0.09	0.64	0.64	0.49
「チョコレート」養殖真珠 (CCP)															
Bal-24	0.35	13.78	5464	135.9	8.55	61.54	1.06	2.20	3.32	nd	1415	0.49	0.05	0.43	13.29
Bal-27	0.31	14.18	6487	115.9	13.13	44.30	4.45	6.93	3.64	0.02	1196	0.40	0.02	0.44	13.91
Bal-30	0.40	18.64	6762	82.51	10.51	58.85	4.88	1.19	5.47	nd	1473	0.19	nd	0.49	8.54
Bal-33	0.26	11.30	5487	175.5	8.51	15.14	3.61	1.00	1.77	nd	1095	0.06	0.03	0.50	11.03
Bal-36	0.26	11.01	5546	114.1	6.27	36.16	3.12	1.28	2.45	0.07	1283	0.15	0.02	0.22	8.20
Bal-37	0.31	13.18	6932	171.6	nd	21.88	5.17	1.31	6.01	0.35	1444	0.30	nd	0.60	16.02
Bal-40	0.34	8.75	5667	143.8	3.35	39.10	3.13	0.92	8.85	0.10	1514	0.20	0.00	0.92	22.25
Bal-43	0.36	14.30	5760	105.7	10.60	20.65	2.88	1.07	11.48	0.38	1106	0.27	0.00	0.38	19.62
Bal-46	0.44	14.19	6599	184.8	4.98	54.11	3.50	1.86	2.92	nd	1584	0.13	0.02	0.32	4.88
Bal-49	0.39	17.00	6177	119.8	15.85	55.89	3.39	2.66	15.99	0.00	1272	0.32	0.03	0.73	25.99
染色タヒチ産養殖真珠 (DTCP)															
Bal-07	0.46	20.11	7720	104.2	10.34	85.79	3.60	0.72	4.22	0.32	1571	1800	0.22	2.66	0.17
Bal-08	0.51	19.11	7947	123.6	9.16	86.66	3.26	0.21	6.12	0.17	1188	1870	0.07	0.51	0.18
処理前後のNCTCP															
Bal-16	0.45	15.66	6387	142.5	5.60	74.45	3.23	2.67	16.56	nd	1970	0.11	0.13	1.09	0.26
Bal-16 (1回目)	0.46	13.35	5724	179.0	nd	45.68	3.52	2.00	2.00	0.17	2223	0.12	0.02	0.68	0.37
Bal-16 (2回目)	0.73	11.93	6009	165.2	9.03	146.1	0.10	2.90	1.81	0.16	2458	0.04	0.06	0.76	0.31
Bal-18	0.37	13.88	6335	158.5	15.08	139.6	3.36	0.76	6.37	0.02	1723	0.03	0.08	3.14	0.45
Bal-18 (1回目)	0.37	13.62	5867	164.9	nd	54.06	2.69	0.39	3.07	nd	1890	0.06	0.07	0.64	0.45
Bal-18 (2回目)	0.49	16.96	5874	195.4	19.84	59.45	0.07	0.93	1.47	0.06	1908	0.02	0.00	0.62	0.36
Bal-19	0.46	17.32	6694	139.2	8.50	118.6	3.70	1.20	4.79	0.03	1455	0.01	0.06	0.34	0.31
Bal-19 (1回目)	0.38	15.88	5570	137.3	nd	30.11	3.49	1.39	1.53	0.06	1433	0.04	0.03	0.67	0.26
Bal-19 (2回目)	0.50	17.12	5739	158.1	17.03	92.36	0.03	1.92	0.70	0.10	1464	0.01	nd	0.18	0.19

a レーザー アブレーションのパラメータ: スポット径—40 μm, レーザー エネルギー—30% (0.007mJ), 繰り返し率—10Hz, ラスター走査速度—20 μm/秒. NIST SRM 610 および 612 ガラス標準物質 (ヒアスその他, 1996) を外部標準にして校正を行った. カルシウム濃度は、すべての養殖真珠の真珠層全体でほぼ同じであったため (CaOで約50wt.%)、これを内部標準として全試料のデータ整理を行った. 以下の同位体をモニターして元素濃度を測定した. ⁷Li, ⁹Be, ¹¹B, ²³Na, ²⁴Mg, ³¹P, ³⁹K, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁷¹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As, ⁸²Se, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹³²Cs, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁸⁵Re, ¹⁹⁷Au, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th, ²³⁸U. 太字のローマ字で表示した同位体は、濃度が装置の検出限界未満か検出限界に近かったために、上の表には含まれていない.

b nd=検出せず.

昇したが (0.24 ~ 0.29ppm; NCTCP と CCP では 0.05ppm 以下)、他の元素は未処理試料で記録された数値に近いままであった。

検討

真珠の真珠層は、アラゴナイトの形をした結晶質炭酸カルシウム (CaCO₃) のプレイトレットが重複し、これ

ら面状結晶の主要な結晶軸が表面に直角を形成したものである。アラゴナイト プレイトレットの間に様々な有機成分が存在し、真珠に多様な色をもたらしている (たとえば、キアットその他、2004; ストラック、2006)。

ラマン分光法は、鉱物識別に非常に効果的な方法であり、概して、ラマン ピークは非常に強いフォトルミネッセンス バンドよりはるかに鋭い。アラゴナイトでは、最も強いラマン ピークは 1085cm⁻¹ 付近に現れる。

また、アラゴナイトでは、705nm付近と701nm付近に二重線が現れることがあるのに対し、CaCO₃の他の一般的な多形体であるカルサイトでは、711cm⁻¹付近に単一の吸収帯のみが現れた(アースその他、1991)。未処理および処理タヒチ産養殖真珠についてラマン分光分析を行った結果、我々の試料に存在するカーボネイト鉱物成分はアラゴナイトのみであることが判明した(図13)。予想どおり、天然色、「チョコレート」処理や染色タヒチ産養殖真珠のラマンスペクトルには、カルサイトの痕跡(すなわち、711cm⁻¹のピーク)は観察されなかった。

他のラマン特徴は、コンキオリンやポルフィリンなどの多種多様な有機成分に由来していた(ゲーベルおよびゲラム、1989;ウ、2003;ワ、2006)。有機成分に由来するこれら吸収帯の強度は、NCTCP間で大きなばらつきがあったが、養殖真珠の色の明度に応じて明らかに上昇した(図13には表示していない)。第1段階の処理後、有機成分に由来するラマンピークの強度は、特に1500cm⁻¹未満で低下した。処理終了後、ピークはさらに弱くなった(図13を参照)。

たいていの場合、CCPにおけるアラゴナイトのラマンピーク強度は、天然色試料のものに近かった(図13)。多数のCCPでは、1700~1300cm⁻¹領域に比較的弱い有機成分ピークが現れたが、Bal-13を含めた少数の試料では強いピークが現れた(表示していない)。大半のCCPにおいて有機成分に由来するラマン散乱ピークが比較的弱かったことと、今回の研究用に処理を施した4個のNCTCPではこれらピークの強度が低下したことから、処理では主にアラゴナイトプレイトレット間の有機成分を変化させる作業が行われたと思われる(図3を参照)。

DTCPでは、有機関連成分は検出されず、他のラマンピーク強度はNCTCPやCCPよりはるかに弱かった。さらに、染色養殖真珠では300~100cm⁻¹領域にラマンピークは現れず、141cm⁻¹付近を中心とする広い吸収帯が認められた。キーファートその他(2001)が染色養殖真珠について過去に報告した240cm⁻¹のラマンバンドが、1個(Bal-08)において、633nmのレーザー励起の場合にのみ観察された。

赤外反射スペクトルからは、さらに複雑な結果が得られた。大半の吸収特徴はアラゴナイトのものと同じし、特に、アラゴナイトに固有の1084cm⁻¹のピークが現れた。しかし、すべての未処理タヒチ産養殖真珠に認められた878cm⁻¹の吸収帯は、カルサイトのピーク位置と完全に一致した。アラゴナイトの場合、このピークは通常、860cm⁻¹より高波数に現れる(ウイおよびリッ

ソット、1961;アドーおよびカ、1962;ルッその他、1980)。このピークはカルサイトとは関係がないと思われるため(ラマンスペクトルにカルサイト関連特徴が表れないことから)、この878cm⁻¹の比較的強い吸収の原因は依然として不明である。我々の分光分析の末、未処理タヒチ産養殖真珠と「チョコレート」タヒチ産養殖真珠の双方において、アラゴナイトピークのほぼ同じラマンおよび赤外吸収特徴が明らかになり(図6、図7、図13)、タヒチ産養殖真珠におけるアラゴナイトプレイトレットは「チョコレート」処理中も基本的に変化しないことが判明した。

NCTCPの圧倒的多数は、長波紫外線に対して、弱いイエロー、オレンジまたはグリーンニッシュイエローの蛍光を発した。それに対し、CCPは概して特徴的なレディッシュオレンジの蛍光を発した。こうした蛍光の差異は、今回の研究用に処理を施した4個の養殖真珠によって裏付けられた。蛍光色の差異の原因は不明である。有機成分の変化や構成するアラゴナイトにおける欠陥に由来するのではないと思われる。

真珠を銀塩で染色してブラックにする処理は数十年前から行われている。最初に、暗い環境で真珠を硝酸銀溶液(AgNO₃)に一定時間浸し、その後に強い光に晒すか硫酸水素塩で処理する。銀で染色すると、Ag₂Oが分解して微粒子になる(ストラック、2006)。この微粒子は、可視光を強く吸収して暗いブラウンカラーをもたらす、また、蛍光を事実上遮る。DTCPで蛍光が検知されなかったのはこのためである。

NCTCPの紫外・可視・近赤外反射スペクトルにおける比較的平坦な基線—407nm付近、497~500nm、650~694nmの広い吸収帯を伴う—は、観察されたグレーまたはブラウンカラーに対応している(図8を参照)。283nm付近の吸収帯は、コンキオリンに含まれるタンパク質に由来し、養殖真珠に共通する特徴である(たとえば、ワハおよび赤松、1994を参照)。407nm付近と497~500nmの吸収帯は、ポルフィリン色素に由来する。407nm付近の吸収は「ソーレー帯」と呼ばれ、あらゆるポルフィリンによく見られる(たとえば、ワハおよび赤松、1994を参照)。ポルフィリンの微細構造によっては、この吸収帯が390nmから425nmまでのどこにでも現れる可能性がある(フリッ、1983)。650~694nm付近の吸収帯は、養殖真珠のブラック色素に由来する。さらに、「ブラック」養殖真珠の地理的産地間でスペクトルに差異が見られる。たとえば、検査対象のタヒチ産養殖真珠で常に観察された661~694nmの吸収帯は、カラーが酷似しているメキシコ産養殖真珠では報告されていない(キーファートその他、2004)。これら吸収帯が現れ

れば、有機成分が多量に含まれている可能性が高い。

我々が多数のCCPを分析した結果、紫外・可視・近赤外反射スペクトルの基線の吸収が、常に低波長側に向けて全般的に増加することが明らかになった（高エネルギー側；図9）。この吸収は、可視光領域の全体にわたって増加し、そのために濃いブラウンカラーが生じた。CCPと今回の研究用に処理を施した4個の養殖真珠（図9および図11）で観察されたように、処理後に300～700nm領域におけるこれら3つの吸収帯の強度が低下したり、事実上、消失したりしたことも、有機成分が劇的に変化したことを示唆している。このようなスペクトルの変化が観察された場合、処理時に漂白が行われた可能性が高い。

真珠形成は主に、貝がアラゴナイトを堆積する一過程である。タヒチ産養殖真珠は、今回の研究で検査したすべての試料と同様、海水で形成されているため、様々な元素が少量または微量含まれている。ストロンチウムの地球化学的性質はカルシウムにかなり近いことから、真珠に比較的高濃度のSrが含まれているのが普通である（表3を参照）。海水には、多量のナトリウムとカリウムも含まれている。養殖真珠におけるこれら元素の存在は、LA-ICP-MSで測定して得られた組成にかなり現れている。しかし、真珠へのNaおよびKの侵入に関する情報はほとんど得られない。NaおよびKはアラゴナイト格子に部分的に侵入するかもしれないが、これら元素はアラゴナイトプレイトレット間の境界にも多量に存在することがある。未処理NCTCPにも微量のAgが含まれていたことは興味深い（LA-ICP-MS分析で最大1.8ppmであったが、EDXRFでは検出されなかった）。ただし、銀染色養殖真珠の場合のように、目に見えるカラーをもたらすにははるかに高濃度のAgが必要である。

NCTCPおよびCCPのLA-ICP-MS分析（表3）の結果、CCPでカリウム濃度が低く、鉛濃度が比較的高いことを除き、両グループの組成が非常に近いことが明らかになった。今回の研究用に処理を施した一部の試料でK濃度が低下したが（表3）、これと矛盾する結果も得ている。さらに、処理前後に分析した試料では、Pb濃度の変化は検知されなかった。Kは、結晶格子に閉じ込められていない場合、非常に移動しやすい元素になることがある（アバレットおよびホマン、2003）。CCPのK濃度の低下は、NCTCPのKの大部分がアラゴナイトプレイトレット間の境界に存在しており、処理中に部分的に移動しうることを強力に示唆している。しかし、NCTCPとCCPにおけるKおよびPb濃度の差異は、処理の前後で確認されなかった。こうした矛盾の原因は不明

である。これらデータと観察結果からすると、「チョコレート」処理によって生じた色変化は主に、外部の着色剤の使用ではなく、アラゴナイトプレイトレット間に存在する有機色素の再編成に関連すると考えるのが妥当である。化学データから、処理では化学元素を一切添加しておらず、したがって銀染色処理とは根本的に異なることが示唆された。

識別

バレリーナ社処理「チョコレート」養殖真珠の識別には、宝石学的観察、分光分析、微量元素分析を併用する必要がある。天然色養殖真珠の場合、濃いブラウンカラーを呈しているにもかかわらず、明瞭なオリエントまたはロゼのバートーンが見られないことは稀である（スキャット、1984）。真珠が顕著な「チョコレート」カラーをしているときには疑うべきである。

我々が検査したバレリーナ社処理CCPの大半に相当する160個中157個は、長波紫外線に対して弱～中位のレディッシュオレンジの蛍光を發した。残る3個は、長波紫外線に対してグリーンニッシュイエローの蛍光を發したが、これは多数の未処理タヒチ産養殖真珠の反応に似ていた。したがって、長波紫外線に対するレディッシュオレンジの蛍光は、処理の識別に役立つ特徴であるが、例外があるために注意が必要である。DTCPとCCPは色の外観が似ていることがあるが、DTCPは通常、長波、短波の両紫外線に対して不活性である。

分光分析と化学分析を行うと、識別に不可欠な情報が明らかになる。染色養殖真珠の高いAg濃度は、EDXRFまたはLA-ICP-MSで容易に検出することができる。比較的低濃度のKおよび高濃度のPbに、NCTCPに対応したAg濃度（すなわち、<2ppm）は、この種の「チョコレート」処理の特徴になると思われる。紫外・可視・近赤外反射分光法も、NCTCP、CCP、DTCP間で一貫した差異が明らかになることから非常に有効である。ブラウンNCTCPの反射スペクトルにおける重要な特徴は、基線がほぼ平坦でグレーNCTCPに見られるものに似ていることである。ただし、我々が検査したすべてのCCPの基線では常に、スペクトルの低波長（高エネルギー）側に向けて全般的な吸収が増加した。メキシコ産および南米産の未処理養殖真珠は、長波紫外線に対してCCPに似た反応を示すことがある（キフトその他、2004）。しかし、紫外・可視・近赤外範囲ではかなり異なる反射スペクトルが予想されると思われる。さらに、407nm付近、497～500nm、650～694nmの吸収が非常に弱いあるいは現れないことは、漂白処理の有力な証拠になる。アラゴ

ナイトのラマン ピークに呼応する、620nm付近と725nm付近にピークが現れる強いフォトルミネッセンスは、漂白処理の有力な証拠であるが、決定的とは言えない。

結論

ブラウン「チョコレート」カラー養殖真珠は、有名な銀染色法に加えて、新開発の漂白処理でも作ることができる。この方法は、色が美しくない、あるいは色むらがあるタヒチ産（および、おそらくは他の産地産）ブラック養殖真珠を、均一で美しいブラウン カラーに変えることができ、真珠の市場価値を高める可能性がある。バレリーナ社による漂白処理後、外部の着色剤を示す化学的痕跡は認められなかった。漂白あるいは染色が施された処理ブラウン養殖真珠は、宝石学的特性、化学組成、スペクトル特徴の組み合わせをもとに識別することができる。

バレリーナ パール社以外の供給元によるほぼ同じ「チョコレート」カラーの処理養殖真珠も市場で流通している（図14）。処理プロセスが企業秘密であり、また、出発物質の供給元が多数考えられることから、他社製の「チョコレート真珠」で類似した結果が得られるとは限らない。

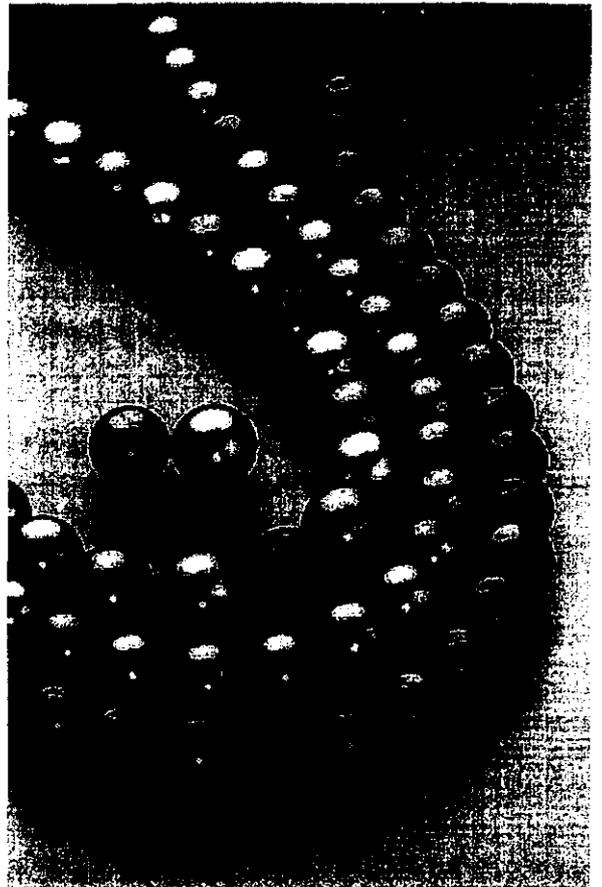


図14. 現在市場で流通する「チョコレート真珠」は、いくつかの企業によって製造されたものである。写真に示す美しい真珠は11.0mmから15.7mm。エミコ パールズ インターナショナル提供。写真はロバート ウェルダン撮影。

著者について

ワン博士 (wuyi.wang@gia.edu) は、ニューヨークにあるGIAラボラトリーの研究科学者、ハイアット氏は同じくスタッフ ジェモロジスト、ホール氏は同じく分析研究サービス部門のマネジャーである。スキャラット氏は、バンコクにあるGIA研究部門(タイ)のディレクターである。シェーン博士は、カールスバッドにあるGIAラボラトリーの研究科学者である。

謝辞：検査用に処理養殖真珠試料を提供して下さった、ニューヨークにあるバレリーナ パール社のエイブ アウアーバッハ氏とシアトルにあるエミコ

パールズ インターナショナルに感謝します。突りある討議を幾度もしてくださったGIAラボラトリー(ニューヨーク)のトム モーゼズ氏と、研究に協力してくださったGIAラボラトリー(カールスバッド)のクリストファー ブリーディング博士に厚くお礼を申し上げます。東京にある(株)ミキモトの赤松蔚氏、バーゼルにあるSSEFスイス ジェモロジカルラボラトリーのヘンリー ヘンニ博士、ニューヨークにあるAGTA ジェモロジカル テスティング センターのロア キーファート博士には、建設的な意見と提案をいただき、本論文を大幅に改善することができました。

REFERENCES

- Adler H.H., Kerr P.F. (1962) Infrared study of aragonite and calcite. *American Mineralogist*, Vol. 47, pp. 700-717.
- Albarede F., Hofmann A.W. (2003) *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Better techniques improve brown pearls (2006) *Jewellery News Asia*, No. 262, p. 60.
- Britton G. (1983) *The Biochemistry of Natural Pigments*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Frech R., Wang E.C., Bates J.B. (1980) The IR and Raman spectra of CaCO₃ [aragonite]. *Spectrochimica Acta*, Vol. 36A, pp. 915-919.
- Gemological Institute of America (2000) GIA Pearl Grading Color Reference Charts. Carlsbad, CA.
- GIA identifies three types of brown pearls (2006) *Jewellery News Asia*, No. 265, p. 80.
- Goebel M., Dirlam D.M. (1989) Polynesian black pearls. *Gems & Gemology*, Vol. 25, No. 3, pp. 130-148.
- Huang Y.L. (2006) Visible absorption spectrum representation of Tahitian black pearls and treated pearls. *Journal of Gems and Gemology*, Vol. 8, No. 1, pp. 5-8.
- Iwahashi Y., Akamatsu S. (1994) Porphyrin pigment in black-lip pearls and its application to pearl identification. *Fisheries Science*, Vol. 60, No. 1, pp. 69-71.
- Kiefert L., Hänni H.A., Ostertag T. (2001) Raman spectroscopic applications to gemmology. In I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Eds., *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York, pp. 469-489.
- Kiefert L., Moreno D.M., Arizmendi E., Hänni H.A., Elen S. (2004) Cultured pearls from the Gulf of California, Mexico. *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 1, pp. 26-39.
- Liu W.D. (2003) Characteristics of Tahitian black pearls and their application in identification. *Journal of Gems and Gemology*, Vol. 5, No. 1, pp. 1-4.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. (1996) Application of new and published major and trace elements data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, Vol. 20, No. 2, pp. 115-144.
- Sanchez L. (2004) Trade raises questions about chocolate pearls. *Jewellery News Asia*, No. 241, pp. 160, 162.
- Strack E. (2006) *Pearls*. Ruhle-Diebener-Verlag, Baden-Baden, Germany.
- Study shows chocolate pearls are "stained" (2006) *Jewellery News Asia*, No. 265, p. 78.
- Urmos J., Sharma S.K., Mackenzie F.T. (1991) Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, Vol. 76, No. 3-4, pp. 641-646.
- U.S. gem labs seek to uncover the process behind brown pearls (2004) *Jewellery News Asia*, No. 241, p. 162.
- Weir C.E., Lippincott E.R. (1961) Infrared studies of aragonite, calcite, and vaterite type structure in the borates, carbonates, and nitrates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A. Physics and Chemistry*, Vol. 65, pp. 173-183.
- Zachovay M. (2005) Gem News International: "Chocolate" Tahitian cultured pearls. *Gems & Gemology*, Vol. 41, No. 2, pp. 183-184.

2006年寄稿論文選考委員

ジェムズ&ジェモロジーでは、すべての論文に精査を義務づけ、各論文をその分野の専門家3名以上が校閲することを要請している。こうした校閲は発表される論文の正確さと読みやすさを確保するために不可欠であるが、校閲者には時間のかかる作業でもある。本誌の選考委員はすべての分野に精通しているわけではないため、外部の専門家に協力を仰ぐことがある。本誌の選考委員に加えて、2006年に本誌に発表された論文を校閲してくださった次の方々にお礼を申し上げる。

チャールズ カーモナ氏	ジョン キング氏	ディートマー シュウォーツ博士
リチャード グリッグ博士	エリス ミショロウスキ氏	ジョージ ソラリオ氏
マシュー ホール氏	アンドリュウ ランキン博士	ジェニファー ストーン・サンドバーグ博士
ハーツ ハーゼンフェルド氏	アイリーン レイニッツ博士	ウイ ワン博士
フランク ホーゾーン博士	カール シュメッツァー博士	