

エシカルジュエリー支援にむけた PIXE 分析システムの検討

村尾 智、世良耕一郎¹、後藤祥子²、高橋千衣子²

中島和夫³

(独) 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門
305-8567 つくば市東 1-1-1

¹ 岩手医科大学医歯薬総合研究所高エネルギー医学研究部門
020-0173 岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

² 日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-1

³ 山形大学理学部
990-8560 山形市小白川 1-4-12

1 はじめに

近年、新たな宝石のビジネスとして「エシカルジュエリー」が注目されている。エシカルジュエリーは、もともとはスモールスケールマイニングにみられるさまざまな問題^{1,2,3)}を解決する手段として、ある国際会議で提唱された枠組みで⁴⁾、その理念に共感した NPO や社会的起業家の実践によって発展してきた。わが国初のエシカルジュエリーのサイトでは「ジュエリーのデザイン・素材調達・生産・流通過程において、関わる全ての人の幸せを最大化し、社会や自然への負の影響を最小限にすること」が、会社の課題である旨、記述されている⁵⁾。

社会における公正さを追求するエシカルジュエリーは、フェアトレードを重視し、商人や消費者のみならず、採掘現場の労働者や仲買人にも責任を課する⁶⁾。そこで重要なポイントとなるのが、取引される宝石や貴金属の出所である。素材の出所を確認する手段としては、原産地で密封してしまう物理的なやり方と、微量成分を化学的に確認する方法があるが、多元素を同時に分析できる PIXE は、後者に有効と思われる。そこで、筆者らは、宝石中に含まれる微量元素を PIXE で測定するための試料調製法として、パラジウムを内部標準元素とする粉末標準法を検討し、真珠について良い成果を得た。また、無標準法も適用できるところまで漕ぎつけた。そこで、本稿では、真珠に含まれる微量元素の測定について報告する。

2 試料

筆者らは、将来的には、さまざまな外形を有する宝飾品を非破壊分析したいと考えている。そこで、今回の研究では、真田真珠ではなく、あえて歪な形態を持つバロック真珠を用いることにした (図 1)。試料は、マイクロネシア連邦ポナペ島で、地域コミュニティにより、*Pinctada margaritifera* を母貝として養殖されたも

のである。回収される真珠は青みがかった銀暗色を呈し「ブルーパール」と呼ばれる⁷⁾。卵型の粒子の場合、短軸の長さが7 mm 前後である。製品はフェアトレードで日本に輸入されている。実験では5粒用意し、比較的小さい3粒にS-1～S-3、比較的大きい2粒にL-1～L2と試料番号を振った。

薄片を透過光で見ると、自然由来の核*の周囲に真珠層が成長し、同心円状の構造を示している(図2)。偏光顕微鏡で観察すると、真珠層は典型的な霰石の光学性を示す。図2では、真珠層を覆うように、最外縁にフィルム状薄層が写っているが、これは、薄片制作の際に粒子が崩れるのを防ぐ目的で施した樹脂のコーティングである。この樹脂は、岩石学・鉱物学の専門家が用いるもので、分析値に影響する微量成分を一切含まない。



図1 多様な外形を示す真珠

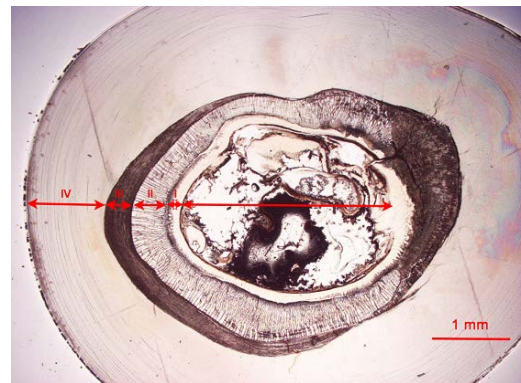


図2 薄片の顕微鏡写真。IVが真珠層。

3 測定方法

3.1 試料の準備

まず、5個の真珠全てをサンプルホルダーに固定し、同一粒子の異なる部分7か所に対して、陽子ビームを照射し、信号の取得と保存を行った。その後、S-1、S-2、L-1をサンプルホルダーからはずし、初めに金槌を用いて粗く砕いた後、メノウ乳鉢で粉末化した。金槌による粉碎は、金槌からの汚染を防ぐため、真珠をポリ袋で覆って行った。

3.2 無標準法の検討

以上の準備の後に、粉碎した3試料にパラジウムによる粉末内部標準法⁸⁾を適用し、定量分析のための条件を整備、必要なパラメータを取得した。その後、非破壊分析で予め得たS1、S2、S3、L1、L2の信号を、無標準法で解析、定量化を行った。以下に詳しい手順を示す。

- (1) 微細粉末化した真珠を2つのグループに分離。
- (2) 片方のグループに、内部標準として5%Pd-Cを、試料中Pd濃度が10,000 ppmになるように添加。3試料それぞれから3枚ずつターゲットを作成。
- (3) パラジウム入りのターゲットを照射してストロンチウムの値のみを決定**。
- (4) S-1、S-2、L-1、それぞれについて、ストロンチウム濃度の平均値を算出。

*バロック真珠を用いると個性的な宝飾デザインが可能となる。このため、養殖場では、自然由来の異物を取りこんだ母貝を利用して図1に示すような真珠をあえて生産している(真円真珠も生産)。

**霰石の中でSrは大きなピークを示すので十分な統計精度が期待できる。また、Srの辺りは吸収も検出効率の誤差も少なく、正確な信号を取得できる。

- (5) パラジウムなしの各試料から、3枚ずつターゲットを作成し、照射。連続 X 線の収量とストロンチウムのピーク面積の比をターゲットごとに決定した後、平均値を算出。
- (6) 「無標準法」のための準備作業を行う。(4)で求めた3粒子のストロンチウム濃度を平均し、(5)で求めたパラジウムなしターゲットの面積比の平均と比べて、無標準法における変換係数を決定。
- (7) パラジウム入りターゲットで濃度を求めたストロンチウムを内部標準とみなして、パラジウムなしターゲットの他元素を定量。
- (8) 非破壊表面分析においても(6)で求めた変換係数を用い、各試料・照射野ごとに、まずストロンチウム濃度を算出、それを内部標準とみなし、全元素の定量分析を実施。

3.3 測定

測定は真空 PIXE で行われた。島津製作所小型サイクロトロンより引き出した 2.9 MeV の陽子ビームを、グラファイト製コリメータにより 6 mmφ に整形し、真空チャンバー内に置いた試料を照射した。試料より発生した X 線は、2 台の Si (Li) 検出器により同時に測定した。1 台は 1000 μm マイラー吸収体とともに使用、K-Kα 以上のエネルギーの X 線を測定した。もう 1 台は、吸収体を用いず、グラファイト製コリメータにより計数率を調整、Na から K までの軽元素を測定した⁹⁾。Fe のピークが強くないため鉱物分析で使用実績のある「特殊吸収体¹⁰⁾」は使用しなかった。得られたスペクトルは、解析プログラム SAPIX により解析した¹¹⁾。

4 結果

無標準法で解析、定量化を行った結果を表 1～表 6 に示す。真珠は、10 x 7 x 0.4μm 程度の大きさを有する霰石の微細な結晶¹²⁾をβ型キチンを主とする有機物質¹³⁾(コンキリオン)が接着した真珠層が、何枚も重なる事で、出来ている。有機物質の量は 5wt%内外と言われており¹⁴⁾、微量成分の分析に大きな誤差を与えない。

表 1 ミクロネシア産真珠、比較的小粒の分析値 (1)、単位は ppm、カッコ内の値は one σ。

	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6	S1-7
Mn	-	-	13.3 (5.3)	-	3.6 (0.8)	4.5 (2.1)	6.5 (2.1)
Fe	14.8 (2.9)	8.9 (2.5)	34.2 (5.9)	7.0 (1.3)	1.9 (0.7)	9.2 (2.0)	-
Cu	-	-	4.4 (2.6)	-	1.7 (0.4)	3.3 (1.0)	2.8 (1.0)
Zn	-	3.1 (1.2)	6.7 (2.3)	3.0 (0.7)	3.6 (0.4)	8.4 (1.1)	3.8 (1.0)
Br	6.0 (1.5)	2.6 (1.3)	5.2 (2.3)	5.5 (0.7)	7.1 (0.5)	7.2 (1.1)	6.6 (1.0)
Sr	1370 (46)	1363 (45)	1201 (50)	1242 (39)	1485 (45)	1525 (49)	1262 (41)
Pb	-	-	15.7 (6.3)	-	-	-	-

表 2 ミクロネシア産真珠、比較的小粒の分析値 (2)、単位は ppm、カッコ内の値は one σ。

	S2-1	S2-2	S2-3	S2-4	S2-5	S2-6	S2-7
Mn	11.5 (9.3)	8.3 (2.2)	9.2 (3.2)	5.6 (1.4)	11.4 (8.2)	9.7 (2.9)	-
Fe	32.3 (4.9)	12.1 (2.1)	11.3 (2.9)	4.0 (1.2)	15.8 (3.5)	7.6 (2.7)	29.1 (3.8)
Cu	-	3.0 (1.1)	-	-	-	2.8 (1.3)	5.5 (1.7)
Zn	8.3 (2.2)	3.4 (1.1)	4.3 (1.4)	3.8 (0.6)	4.6 (1.5)	5.9 (1.3)	8.2 (1.6)
Br	4.4 (2.2)	8.3 (1.2)	4.9 (1.5)	4.7 (0.7)	4.2 (1.6)	5.7 (1.3)	7.1 (1.7)
Sr	1390	1356	1073	1114	938	1012	1147 (41)
Pb	-	-	-	-	-	9.2 (3.3)	23.4 (4.6)

分析では、霰石の結晶構造支配則に従う元素¹⁵⁾である Fe や Mn が ppm オーダーで検出された。特に、淡水産真珠と海産真珠を区別する重要な指標と言われる Mn¹⁴⁾を検出した事は意義深いと考えられる。定量値の範囲も、Fe の最高が 77ppm、Mn が 13.3ppm、Sr が 1660ppm と、それぞれ、海産真珠について既存の文献で報告された値¹⁴⁾に近く、PIXE は真珠分析法として適切であると判断される。

5 考察

今回の実験では、ミクロネシア真珠の特徴として、次の3点が明らかとなった。(1) Mn 濃度が低い；(2) Sr 濃度が高い；(3) Br の値が 5~10ppm に集中する。真珠に含まれる微量成分には、鉱物学的な規則に従うものと生物学的代謝に規制されるものが混在すると思われるが、今後は、それぞれの元素の分配様式を明らかにする必要がある。Br の分析値が狭い範囲に常に集中するならば、毛髪中の S のように、分析結果の質を確認する指標になる可能性があるため、情報の蓄積に努めたい。

表 3 ミクロネシア産真珠、比較的小粒の分析値 (3)、単位は ppm、カッコ内の値は one σ 。

	S3-1	S3-2	S3-3	S3-4	S3-5	S3-6	S3-7
Mn	9.9 (3.9)	7.0 (3.0)	4.7 (2.4)	-	-	-	6.6 (4.3)
Fe	26.6 (4.1)	10.6 (2.8)	6.4 (2.2)	7.9 (2.0)	18.3 (3.2)	29.3 (4.9)	77.0 (5.7)
Cu	2.9 (1.9)	-	-	2.3 (1.1)	2.9 (1.6)	7.2 (2.3)	7.8 (2.0)
Zn	9.5 (1.9)	9.8 (1.4)	11.0 (1.3)	10.4 (1.1)	12.3 (1.5)	13 (2.3)	22 (2.2)
Br	3.6 (1.7)	2.2 (1.3)	-	2.2 (1.0)	4.8 (1.4)	-	54 (3.9)
Sr	1154 (42)	1039 (36)	1114 (37)	985 (32)	979 (35)	938 (39)	891 (35)
Pb	-	9.3 (3.6)	-	-	9.3 (3.9)	-	9.9 (4.4)

表 4 ミクロネシア産真珠、比較的大粒の分析値、単位は ppm、カッコ内の値は one σ 。

	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L1-5	L1-6	L1-7
Mn	-	-	-	-	-	-	-
Fe	20.6 (3.3)	-	-	-	-	-	7.3 (2.8)
Cu	-	-	-	-	-	-	3.8 (1.5)
Zn	-	2.4 (0.8)	-	-	2.4 (1.3)	-	4.3 (1.3)
Br	9.2 (1.7)	10.0 (1.1)	9.8 (1.2)	7.9 (1.2)	10.0 (1.8)	9.6 (1.2)	10.5 (1.6)
Sr	1309 (45)	1397 (49)	1552 (49)	1498 (48)	1478 (50)	1296 (42)	1383 (46)
Pb	-	-	-	-	-	-	10.8 (3.6)

表 5 ミクロネシア産真珠、比較的大粒の分析値 (2)、単位は ppm、カッコ内の値は one σ 。

	L2-1	L2-2	L2-3	L2-4	L2-5	L2-6	L2-7
Mn	4.5 (2.3)	-	8.4 (2.3)	-	-	4.8 (2.3)	3.6 (1.8)
Fe	-	9.8 (3.0)	-	5.6 (1.7)	12.8 (3.6)	-	-
Cu	-	-	-	-	5.0 (1.7)	-	1.6 (0.8)
Zn	6.9 (1.1)	8.7 (1.5)	5.2 (1.0)	4.4 (0.8)	11.2 (1.7)	9.3 (1.2)	8.1 (0.9)
Br	7.5 (1.2)	5.4 (1.4)	6.5 (1.0)	4.7 (0.8)	10.7 (1.8)	7.3 (1.4)	4.6 (0.9)
Sr	1485 (48)	1255 (43)	1093 (36)	1127 (36)	1195 (43)	1660 (54)	1309 (41)
Pb	-	-	-	-	-	-	-

分析システムについては、エシカルジュエリーが要求する非破壊かつ高精度な分析へ向けて、基本的な条件が整った。ビームが試料に対して水平に入射し、表面をかする状態で当たるため、X線の自己吸収がほぼ無視できる状態となり、同時に歪な真珠表面の凹凸による影響も極小化され、分析精度が向上した。また、変換係数を決定したため、真珠を粉末にせず、そのままの状態ですべての元素を定量分析することが可能となった。

今後の課題としては、照射痕の残らない条件の検討が第一である。本研究で用いたビームエネルギーは 2.9 MeV、試料電流値は 70 nA であるが、試料表面にわずかにビーム照射の痕跡が残った。この痕跡は照射の際生じる熱によると思われる。真空中では放射による熱の放出しか期待できないので、NMCC に既設の大気 PIXE システム¹⁶⁾に冷却ガスを循環させる試料台を設置するなど、強制的な冷却方法が必要である。また、分析システムの照射野が小さいため、情報を消費者に提供する際、宝石の種類によっては、表面における元素の局在性を説明する必要があると思われる。これらの点については早急に対策を検討したい。

謝辞

本研究で用いたミクロネシア産真珠は HASUNA Co. Ltd. よりご提供いただいた。東京海洋大学附属図書館では真珠科学に関する文献を検索させて頂いた。この場を借りて、御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Murao, S., Maglambayan, V. B. and De La Cruz, N. (2002) Small-scale Mining in Asia, Observations Towards a Solution of the Issue, Mining Journal Books Ltd., 62pp, London.
- 2) 村尾 智 (2000) “スモールスケールマイニング”, *地球科学* 54, 348-349.
- 3) ILO (1999) “Social and Labour Issues in Small-scale Mines”, 99pp, Geneva.
- 4) CASM (2007) “Madison Dialogue Ethical Jewelry Summit, Executive Summary, October 25-26, 2007”, 22pp, Washington, D.C.
- 5) HASUNA (2013) “世界を照らす、輝きを” Retrieved April 22, 2013, from <http://www.hasuna.co.jp/products/ethical.html>
- 6) 村尾 智 (印刷中) エシカルジュエリーの現状, *地質汚染-医療地質-社会地質学会誌*.
- 7) HASUNA (2013) “MICRONESIA pearl”, Retrieved April 19, 2013, from <http://www.hasuna.co.jp/products/micronesia.html>
- 8) Sera, K. and Futatsugawa, S. (1998) “Quantitative analysis of powdered samples composed of high-Z elements”, *Int'l Journal of PIXE* 8, 185-202.
- 9) Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H., (1992) “Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)”, *Int'l Journal of PIXE* 2, 325-330.
- 10) Sera, K. and Futatsugawa, S. (1995) “Effects of X-ray absorbers designed for some samples in PIXE analyses”, *Int'l Journal of PIXE* 5, 181-193.
- 11) Sera, K. and Futatsugawa, S. (1996) “Personal computer aided data handling and analysis for PIXE”, *Nucl. Instr. and Meth. B* 109/110, 99-104.
- 12) Snow, M. R., Pring, A., Self, O., Losic, D. and Shapter, J. (2004) “The origin of the color of pearls in iridescence from bano-composite structures of the nacre”, *Am. Mineral.* 89, 1353-1358.
- 13) Levi-Kalisman, Y., Falini, G., Addadi, L. and Weiner, S. (2001) “Structure of the nacreous organic matrix of a bivalve mollusk shell examined in the hydrated state using cryo-TEM”, *Jour. Structural Biology* 135, 8-17.
- 14) 和田浩爾・藤貫 正 (1988) “真珠の微量成分含量の支配因子” *宝石学会誌* 13, 1-4.
- 15) Onuma, N., Masuda, F., Hirano, M. and Wada, K. (1979) “Crystal structure control on trace element partition in molluscan shell formation”, *Geochem. Jour.* 13, 187-189.
- 16) Sera, K., Terasaki, K., Itoh, J., Saitoh, Y. and Futatsugawa, S. (2007) “Physical quantitative analysis in in-air PIXE”, *Int'l Journal of PIXE* 17, 1-10.

PIXE application in the context of ethical-jewelry development and promulgation

S. Muraio, K. Sera¹, S. Goto², C. Takahashi² and K. Nakashima³

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan

¹Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

²Takizawa Institute, Japan Radioisotope Association
348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³ Faculty of Science, Yamagata University
1-4-12 Kojirakawa, Yamagata 990-8560, Japan

Abstract

Vacuum PIXE at NMCC was selected as an aiding tool for the ethical jewelry in that it can offer fingerprinting which is one of the requirements of the ethical-jewelry business. For the experiment, five baroque pearls from Micronesia were used. A non-destructive-standard-free method was established and then applied to the pearls. The nacre of the pearls was irradiated by 2.9MeV proton beam and the signals were successfully quantified by SAPIX. However after the measurement faint irradiation marks were observed on the pearls' surface. The authors consider it necessary, in the near future, to introduce a cooling system not to stain the jewels' surface by harnessing the in-air section that is attached to the vacuum PIXE at NMCC.