

固体NMRによる天然・人工琥珀の識別

– 非晶質の局所構造をNMRで計測する –

Characterization of “Green Amber” with Solid-state ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Key words

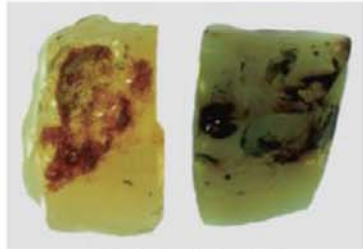
Solid-state NMR, Gem Identification, Molecular Structure

熱処理によるコパルの人工的な熟成 / Heat treatment can actually “artificially age” copal.

天然の琥珀は、コパル(未熟成の樹脂)が1万年規模の時間をかけて徐々に熟成されてきたものです。近年緑色琥珀と呼ばれる人工琥珀が開発されましたが、コパル(未熟成で低価値)から作られたものか、天然琥珀(長年熟成で高価値)から作られたのかがあいまいで、市場に混乱を引き起こしています。

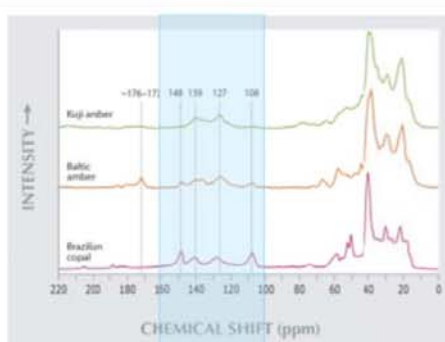
そこで、全国宝石学協会が提供した試料について物質・材料研究機構の固体NMR法装置を用いて人工琥珀の識別を試みました。固体NMR法は、他の方法と異なり、非晶質の局所構造の計測に威力を発揮することで知られています。

A peridot-like bright greenish yellow to green gem material called “green amber” has recently appeared in the gem market. It is produced by treating natural resin (amber or copal) with heat and pressure in two stages in an autoclave. Differences in molecular structure between untreated amber and copal as compared to treated “green amber” were studied by ^{13}C NMR spectroscopy, using powdered samples.



左が加熱処理前
右が加熱処理後

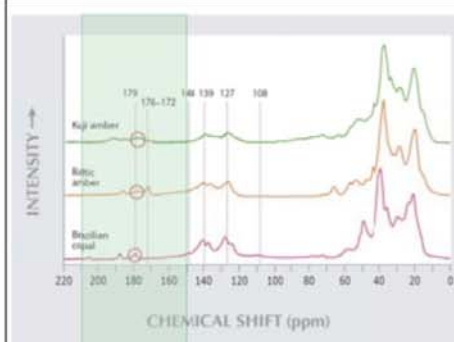
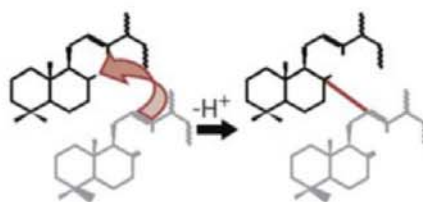
(上:年代物の琥珀 中:通常の琥珀 下:コパル)



加熱処理前の ^{13}C NMRシグナル

(上:年代物の琥珀、中:通常の琥珀、下:コパル)

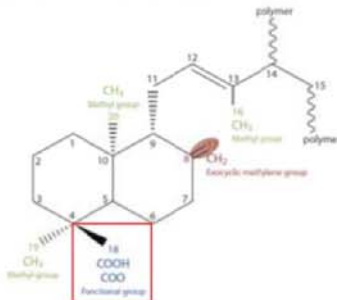
樹脂間に架橋が出来、コハクに変化する事により、炭素2重結合部 $>\text{C}=\text{C}<$ の信号が変化しています。



加熱処理後の ^{13}C NMRシグナル

(上:年代物の琥珀、中:通常の琥珀、下:コパル)

-COO領域に、新しいピーク(○印)が現れており、この領域の構造変化が緑色化に関係していると思われます。



Reference:

Gems & Gemology, 158-177, Fall, 2009.

A. Abduriyim, H. Kimura, Y. Yokoyama, H. Nakazono, M. Wakatsuki, T. Shimizu, M. Tansho, and S. Ohki.

成果

加熱処理後の全ての琥珀とコパルについて、-COO領域に新たなシグナルが観測されました。従って、このシグナルを観測することで、天然のエイジングと人工のエイジングを判別するひとつの重要な指標となります。しかし、人工琥珀に使用された原材料について、出発原料が琥珀かコパルかを判断するには他のシグナル等も詳しく解析する必要があることがわかりました。