

## フラックス法によるエメラルドの合成と副産物に関する研究

A study on the syntheses of emerald by flux-method and a few by-products

上野 禎一                      福嶋 つかさ                      西山 恵梨

Teiichi UENO

Tsukasa FUKUSHIMA

Eri NISHIYAMA

小平 希望                      土橋 健太郎                      長澤 五十六

Nozomi KOHIRA

Kentaro DOBASHI

Isoroku NAGASAWA

福岡教育大学 理科教育講座

(平成24年10月1日受理)

### Abstract

Syntheses of emerald were performed by flux method using Pt-crucible and electric furnace. Starting materials are as follows. The principal ingredients are BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. The coloring reagent is Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for green color. The fluxes are MoO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O and PbO-PbF<sub>2</sub>. The mole ratio of BeO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> is 3 : 1 : 6, which is the composition of beryl. For the total weight of the principal ingredients, the weight % of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were varied between 1.0 and 2.8, and the total weight of fluxes were varied between 1.7 and 3.9 times. The maximum heating temperature was 1,100 °C and the maximum heating time was 30 days.

Although the beautiful transparent green hexagonal columnar emerald crystals (maximum crystal length for *c*-axis direction is 2.7 mm) were obtained as informed by Oishi (1994), several kinds of by-products (phenakite, β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MoO<sub>3</sub>, and PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) were also produced as for some experimental conditions. In this study, we report the crystal data of emerald and some by-products.

### I. はじめに

天然に産する鉱物は現在 4,500 種程と言われているが、その中において、古来、我々人間の目を捉え離さないものは、ダイヤモンド、ルビー、サファイア、トパーズ、ガーネット、エメラルド、キャッツアイ、アメジスト等の所謂宝石鉱物である。これら宝石鉱物は一般に産地が偏在し、産出が希である為、極めて高価に取引がなされ、容易に庶民の手に入るものではない。しかもこれら宝石鉱物は、物性にも優れたものが多く、レーザー、発振子、半導体といった IC 産業界、研磨剤、各種切断機といった工業界への高い用途があり、現代科学技術社会を広く支えてもいる。従って産業革命以来の急速な科学技術の発展と共に、これら宝石鉱物の合成が数多く試みられ、現在ほとんどすべての種類の宝石鉱物が合成されるようになってきている。人工鉱物合成の方法は、水熱法、引き上げ法、ベルヌーイ法、ダイヤモンドアンビル法、フラックス法等と多種に渡っているが、今回これら方法の内、大型で高価な機器を用いず、比較的簡単に合成出来るフラックス法によるエメラルド結晶の合成を行ってみた。

大石 (1994) がフラックス法による緑色エメラルドのやさしい作り方を示したのを契機に、長野県立諏訪高等学校化学クラブをはじめ、全国の多くの高等学校科学関連部の活動として静かなブームを呼ぶこととなった。試薬と電気炉と白金ルツボがあれば、二日程の加熱実験により、最大 2 mm 程度の六角柱状の緑色エメラルドの美結晶が高校生の手でも作れることが判ってきた。さらに、大石他 (1997) 及び大石他 (2006) は、フラックス法によるルビー結晶の育成法をも報告しているが、それらの結果も今回の研究では参考にした。これらはもの作りの楽しさを味わうと共に、化学式及び化学反応の原理、反応速度、結晶形態及び色彩、結晶表面構造、結晶構造等を理解するという大きな教育的効果をもたらしてくれる。宝石鉱物の合成は、教育学部の理科専攻の学生・院生の卒論・修論テーマとして極めて適切なものと思われ、エメラルドをはじめ、ルビー、サファイア、スピネル、ガーネット、クリソベリル (cat' eye) 等の合成を、これまでに 16 名の学部生と 3 名の大学院生の卒論・修論研究のテーマとして取り組ませたところ、おおよその結果が集積されて来た。それらの一部は、既に公表されている (上野・川原 (2010), 福森・上野 (2010), 上野他 (2011), 上野他 (2012))。

一般に実験というものは、なかなか予想通りにはいかないもので、学生・院生に実際に行わせてみると、エメラルドが合成されなかったり、複雑なフラックス化合物が生成したりで、解釈を難しくする場合も多い。出来るだけ大きくて形が良く、透明度も高く綺麗な緑色を呈するエメラルドの合成条件を見出すことを目的として為されたわけだが、必ずしも上手くいくというわけでもなく、予期せぬ物質の結晶も合成されてしまった。しかしこれを失敗として片付けるのではなく、副産物として捉え、これらについても結晶学的データをとることによりフラックス法によるエメラルド結晶合成の全体をまとめてみたので、以下に詳しく報告する。

## II. フラックス法とは

フラックス (flux) とは、本来溶融剤という意味で、化学の分野で水又は酸などの水溶液に溶けない物質を可溶性塩に変えるために混合する物質をそう呼んでいた。結晶成長の分野では、融点の高い鉱物を融液中から合成する場合に、主成分の試薬にフラックス (溶融剤) を加えることにより融点を下げ、比較的低温での合成を可能にする方法をフラックス法と定義している。一般に物質は混合させることにより両者の化合物の融点を下げることが出来る。例えば、電気工作で使用されるハンダは、錫と鉛の合金だが、錫の融点 232°C、鉛の融点 327°C よりも低い融点を持ち、工作が容易となっている。共溶系 (共晶系) の相平衡図を想定すると理解が容易となる。

## III. エメラルドとは

エメラルドは Beryl (緑柱石) という鉱物の宝石名で、中国・日本では古来、翠玉、緑玉と呼ばれていた。古代エジプトでも産したことがあり、クレオパトラがこよなく愛した宝石としても知られ、現代においては五月の誕生石として人気の宝石である。化学組成は、 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  で、純粋なものは無色透明であるが、Cr や V を含むと緑色を呈し、エメラルド (緑柱石) として珍重されてきた。モース硬度は 7.5 ~ 8 で、ダイヤモンド、ルビー、サファイア、トパーズよりは軟らかいが、ガーネット、アメジストよりは硬く、宝石鉱物の中では中程度の硬さを保有している。結晶系は六方晶系で、天然では、ペグマタイト (巨晶花崗岩) 鉱床中等に、六角柱状結晶として生じている。産地としては、南米コロンビア、ブラジル、アフリカのザンビア、ジンバブエ、タンザニア、マダガスカル、アジアのインド、パキスタン、アフガニスタン、及びウクライナ、カザフスタン、オーストラリア等が挙げられる。日本では、Fe を含み薄い青色を呈したアクアマリンではあるが、福島県石川地方、岐阜県苗木地方、福岡県長垂山、佐賀県富士町杉山村等であつて産した。

$3\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  の反応で Beryl の合成は可能であり、Cr や V を添加することにより緑色を呈したエメラルドを得ることが出来る。エメラルドの合成は、19 世紀中頃からフランスの高等師範学校、科学アカデミーを中心にタングステン酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩等を用いるフラックス法で為され始めた。中々宝石サイズの合成に至らなかったが、1935 年にアメリカの化学者、キャロル・チャザムにより比較的大型で美しい六角柱状の濃い緑色をしたエメラルドが合成され、商業化された。その製法は秘密のベールに包まれていたが、結晶を解析したところ、モリブデン酸リチウムを溶剤として用いたフ

フラックス法であると想像された。その後熱水合成法も開発され、現在はフラックス法と熱水合成法がエメラルドの二大合成法とされている。熱水合成法は、大型の高価な設備が要るのに対し、フラックス法は、電気炉、白金ルツボ、試薬があれば合成出来るので、今回はフラックス法による合成実験を試みた。

#### IV. 実験

チャザムの方法をヒントにしたと思われる大石(1994)の結果を参考にして、主成分のBeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>をエメラルドの組成(Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)になるようにモル比で3:1:6に電子天秤で秤量し、着色剤としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、主成分全体量の重量比で数%になるように添加し、さらにフラックスとしてMoO<sub>3</sub>·Li<sub>2</sub>O, PbO·PbF<sub>2</sub>等を、重量比で1.7~3.9倍程度に調合したものを出発物質とし、30分間程メノウ乳鉢でグライデイングした後、白金ルツボに入れ加熱試料とした。次に横型カンタル線電気炉に加熱試料を入れ、昇温率、最高到達温度、加熱時間、降温率等の条件を種々変え、数多くの加熱合成実験を行った。加熱試料は電気炉の温度が400℃以下に冷えた後取り出し、空气中で除令した後、濃度50%のHNO<sub>3</sub>溶液の入ったビーカーに入れ超音波洗浄機を用いて12時間程振動洗浄を行い、フラックスの残渣等を溶解除去し、最後に水洗して残った結晶を取り出した。

生成した結晶は、まず実体顕微鏡で色、形、表面構造、集合状況等を観察し、CCDカメラにより撮影を行い、画像をパソコン上で処理し画像ファイル(JPEG)として保存した。合成結晶の一部はメノウ乳鉢で粉末にし、X線粉末回折計にて物質の同定を行い、指数付け及び格子定数の算出を行った。又、結晶の一部は金蒸着した後、走査型電子顕微鏡にて結晶外形、表面構造、結晶成長模様、双晶及び集合状況等の観察をし、SEM像を撮影してパソコン上で画像処理を行い画像ファイル(JPEG)として保存した。

#### V. 合成実験結果

Table 1に実験番号、各試薬の重量、加熱温度(昇温率、降温率)、加熱時間、生成物質、生成結晶の形状・色・サイズ等を示す。

Table 1. Results of the synthetic experiments

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
TU-001	BeO = 0.250 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g SiO <sub>2</sub> = 1.204 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.018 g MoO <sub>3</sub> = 6.000 g Li <sub>2</sub> O = 0.450 g	20 ↓ 10°C/min 1,100 ↓ 5°C/min 400	96 (4days)	Emerald  flux compound (MoO <sub>3</sub> crystal)	hexagonal columnar, 1.5mm in c-axis direction, light green(transparent)  block, 0.1mm, white
TU-002	BeO = 0.313 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.425 g SiO <sub>2</sub> = 1.505 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.023 g MoO <sub>3</sub> = 7.500 g Li <sub>2</sub> O = 0.563 g	20 ↓ 10°C/min 950 ↓ 5°C/min 400	336 (14days)	Emerald  flux compound (MoO <sub>3</sub> crystal)	hexagonal columnar, 0.5mm in c-axis direction, light green(transparent)  block, 0.1mm, white
TU003	BeO = 0.235 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.320 g SiO <sub>2</sub> = 1.129 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.042 g MoO <sub>3</sub> = 3.754 g Li <sub>2</sub> O = 0.564 g	20 ↓ 5°C/min 1,000 ↓ 0.1°C/min 900 ↓ 3°C/min 400	24  24	Emerald β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	hexagonal columnar, 0.3mm in c-axis, green(transparent) octahedron, 1mm in c-axis direction, white(transparent)

Table 1 (continued-1)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
NK2-1	BeO = 0.250 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g SiO <sub>2</sub> = 1.204 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.018 g MoO <sub>3</sub> = 6.000 g Li <sub>2</sub> O = 0.450 g	20 ↓ 15°C/min 1,100 ↓ 5°C/min 400	480 (20days)	Emerald β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Phenakite	hexagonal columnar, 0.5mm in c-axis, green(transparent) octahedron, 1mm in c-axis, white(transparent) bi-rhombohedral columnar, 1mm in c-axis direction, light green(transparent)
NK3-1 Seed crystal ↓ TU-001 (1.0mm in c-axis)	BeO = 0.250 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g SiO <sub>2</sub> = 1.204 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.018 g MoO <sub>3</sub> = 6.000 g Li <sub>2</sub> O = 0.450 g	20 ↓ 5°C/min 1,000 ↓ 5°C/min 400	720 (30days)	Emerald	hexagonal columnar, maximum 2.7mm in c-axis, green(transparent)
KS2-1	BeO = 0.375 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g SiO <sub>2</sub> = 1.803 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.076 g MoO <sub>3</sub> = 9.000 g Li <sub>2</sub> O = 0.598 g	20 ↓ 15°C/min 1,050 ↓ 5°C/min 1,000 ↓ 10°C/min 400	48 (2days) 120 (5days)	Emerald	hexagonal columnar, 0.5mm in c-axis, green(transparent)

Table 1 (continued-2)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
KS3-2	BeO = 0.375 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g SiO <sub>2</sub> = 1.803 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.076 g MoO <sub>3</sub> = 9.000 g Li <sub>2</sub> O = 0.675 g	20 ↓ 4°C/min 1,100 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 3°C/min 400	24  168 (7days)	Emerald	hexagonal columnar, 0.3mm in c-axis, green(transparent)
TU005-1 Seed crystal ↓ KS3-2 (0.3mm in c-axis)	BeO = 0.375 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g SiO <sub>2</sub> = 1.803 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.076 g MoO <sub>3</sub> = 9.596 g Li <sub>2</sub> O = 0.996 g	20 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 0.2°C/min 900 ↓ 4°C/min 400	24  120 (5days)	Emerald	hexagonal columnar, 0.6mm in c-axis, green(transparent)
TU006-1 Seed crystal ↓ KS3-2 (0.3mm in c-axis)	BeO = 0.375 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.510 g SiO <sub>2</sub> = 1.803 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.076 g PbO = 2.232 g PbF <sub>2</sub> = 2.452 g	20 ↓ 3°C/min 1,000 ↓ 0.2°C/min 900 ↓ 4°C/min 400	24  120 (5days)	Emerald PbAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	hexagonal columnar, 0.6mm in c-axis direction green(transparent) bamboo color fine crystal, 0.1mm in size

## 1. TU001

主成分全体量に対し、1wt.%のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加え、3.6倍量のMoO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>Oフラックス(MoO<sub>3</sub>とLi<sub>2</sub>Oの重量比は、1:0.075)と混合させたのが、このrunの出発試料である。これらの組成比は、大石(1994)に習った。昇温率10°C/minで室温から1,100°Cに上昇させ、4日間保持した後、降温率5°C/minで400°Cまで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、薄緑色の六角柱状エメラルド(最大c軸方向に1.5mm, a軸方向

Table 1 (continued-3)

Run Nos.	Reactants	Temperatures (°C)	Heating hours	Products	Crystal form, size, color etc.
TU008-1 Seed crystal ↓ KS2-1 (0.5mm in c-axis)	BeO = 0.250 g	20		Emerald	hexagonal columnar, 0.7mm in c-axis direction green(transparent)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g	↓ 9°C/min			
	SiO <sub>2</sub> = 1.204 g	1,100	24	β-LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	octahedron, 1mm in c-axis direction, white(transparent)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.018 g	↓ 4°C/min			
	MoO <sub>3</sub> = 6.000 g	1,050	24		
KD2-1	Li <sub>2</sub> O = 0.450 g	↓ 13°C/min			
		1,000	312		
		↓ 5°C/min	(13days)		
		400			
KD2-2	BeO = 0.250 g	20		Emerald	hexagonal columnar, 0.8mm in c-axis direction green(transparent)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g	↓ 20°C/min			
	SiO <sub>2</sub> = 1.204 g	1,000	96		
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.036 g	↓ 15°C/min	(4days)		
	MoO <sub>3</sub> = 6.000 g	400			
KD2-2	Li <sub>2</sub> O = 0.450 g				
	BeO = 0.250 g	20		Emerald	hexagonal columnar, 0.5mm in c-axis direction green(transparent)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.340 g	↓ 10°C/min			
	SiO <sub>2</sub> = 1.204 g	1,000	48		
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.036 g	↓ 15°C/min	(2days)		
KD2-2	MoO <sub>3</sub> = 6.000 g	400			
	Li <sub>2</sub> O = 0.450 g				

に 1.0 mm) と白色塊状のフラックス化合物 (MoO<sub>3</sub>) の二種類であった。Fig. 1 に実体顕微鏡で観察し撮影した透明感のある緑色六角柱状エメラルドの単結晶集合体を示す。

## 2. TU002

この run の各成分の組成比は、TU001 と同一である。昇温率 10°C /min で室温から 950°C (前回より、より低温) に上昇させ、14 日間 (前回より、より長時間) 保持した後、降温率 5°C /min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、薄緑色の六角柱状エメラルド (最大 c 軸方向に 0.5 mm, a 軸方向に 0.3 mm) と白色塊状のフラックス化合物 (MoO<sub>3</sub>) の二種類であった。長時間加熱しても、到達温度が低いと大きな結晶は望めないことが判った。

## 3. TU003

前回の run の結果を踏まえ、より緑色の濃い結晶を得る目的で、主成分全体量に対し、2.5wt.% (前回の run に比べ 2.5 倍量) の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え、MoO<sub>3</sub> の量を減らして 2.6 倍量の MoO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O フラックス (MoO<sub>3</sub> と Li<sub>2</sub>O の重量比は、1 : 0.15 で、前回の run と比べて MoO<sub>3</sub> に対する Li<sub>2</sub>O の量は 2 倍としている。) と混合させたのが、この run の試料である。昇温率 5°C /min で室温から 1,000°C に上昇させ、1 日間保持した後、降温率 0.1°C /min で 900°C まで冷却し 1 日間保持し、降温率 3°C /min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃緑色の六角柱状エメラルド (c 軸方向に 0.4 mm, a 軸方向に 0.2 mm) と粒径 1 mm 程の八面体透明白色結晶の二種類であった。後者の八面体結晶は XRD により、β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> であることが判明した。エメラルドをより緑色にすることには成功したが、結晶は前回より小さく、副産物として、MoO<sub>3</sub> に対する Li<sub>2</sub>O の量を 2 倍としたためか、フラックスの Li<sub>2</sub>O と主成分が反応して β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> が生成してしまったようである。1,000°C より 900°C まで、降温率 0.1°C /min でアニーリングを試みたわけだが、生成した結晶の大きさを観る限り、アニーリングの結晶成長に及ぼす効果はあまり期待出来ない事が判明し、TU001 の run の様に 1,100°C で 4 日間保持という加熱条件の方が良いことが判った。Fig. 2 に走査型電子顕微鏡で観察し撮影したエメラルド結晶の集合体を示す。(0001) 面、(10 $\bar{1}$ 0) 面及び (11 $\bar{2}$ 0) 面が卓越した十二面体柱状結晶であることが判った。

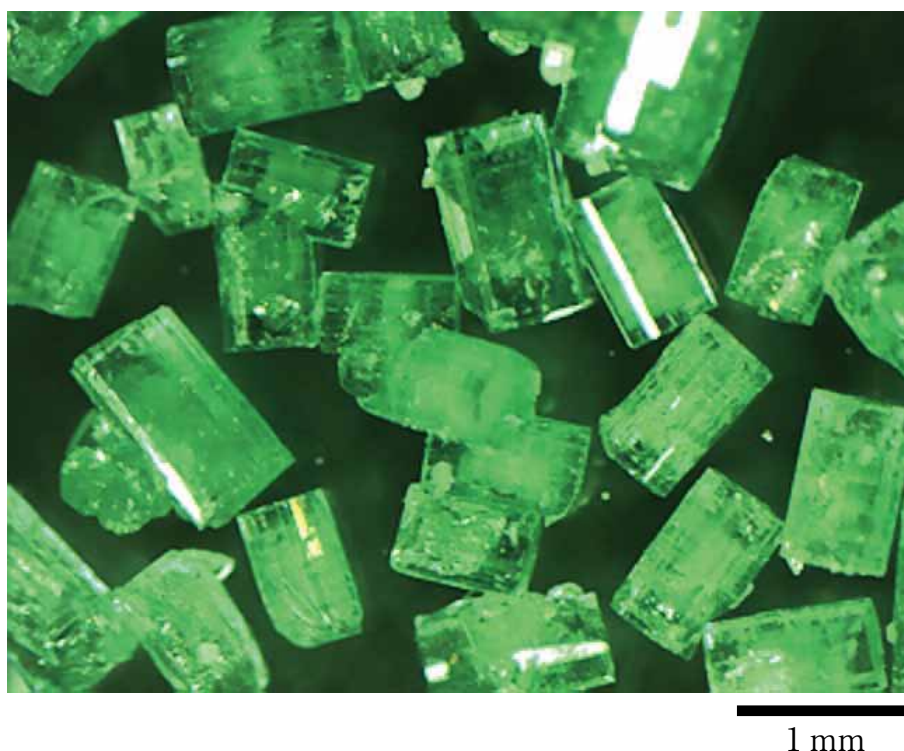


Fig. 1. Stereoscopic photograph of emerald (1).  
Sample: TU001 (BEL-41x2-6)

#### 4. NK2-1

TU001のrunと同じ成分条件とし、昇温率を15°C/minとやや大きくして室温から1,100°Cに上昇させ、20日間保持した後、降温率5°C/minで400°Cまで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃緑色の六角柱状エメラルド(c軸方向に0.5 mm, a軸方向に0.2 mm)と粒径1 mm程の八面体透明白色結晶及び粒径1 mm程の両錐菱面体柱状の薄緑色透明結晶の三種類であった。XRDにより、八面体結晶は $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>で、両錐菱面体柱状結晶はフェナカイト(Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)あることが判明した。TU001と比較して、加熱時間を長く取ったにも関わらず、生成したエメラルドは、約半分の大きさであり、副産物として、 $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>及び、フェナカイト(Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)が生成してしまった。これは、昇温率が高かったことと、1,100°Cで長時間おいた為に、フラックスのLi<sub>2</sub>Oと生成したエメラルドが反応して $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>及び、フェナカイト(Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)を生成してしまったと考えられる。 $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の無色透明八面体結晶の実体顕微鏡による写真をFig. 3に、及び走査型電子顕微鏡によるSEM画像をFig. 4に示す。 $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は正方晶系であるが、八面体の自形結晶となることが多い。さらにフェナカイト(Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)の実体顕微鏡による写真をFig. 5に、及び走査型電子顕微鏡によるSEM画像をFig. 6に示す。フェナカイトは、淡緑色の両錐菱面体柱状結晶を示し、長軸方向に最大1 mm程の大きさである。

#### 5. NK3-1

今回のrunは、種結晶として、TU001で生成した約1 mmのエメラルドの単結晶を10数個加え、温度は昇温率5°C/minで室温から1,000°Cに上昇させ、30日間保持した後、降温率5°C/minで400°Cまで冷却し電気炉から取り出した。種結晶は2倍以上に成長しており、最大でc軸方向に2.7 mmに達していた。しかし、成長した種結晶に小さな結晶が多数付着成長した複合結晶ないし多結晶集合体となっており、単結晶の大型のものは得られなかったため、大きな単結晶を生成させるには、種結晶を用いるのは問題のようである。

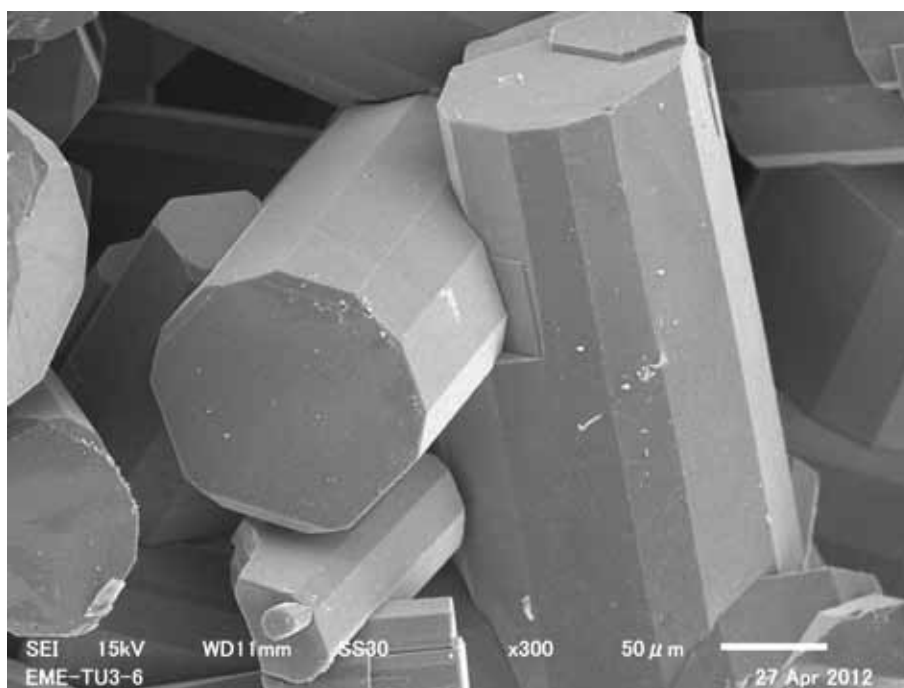


Fig. 2. Scanning electron microscope (SEM) image of emerald(1).  
Sample: TU003 (EME-TU3-6)

## 6. KS2-1

今回の run は、主成分全体及び  $\text{MoO}_3$  フラックスを前回の run に比べ 1.5 倍量 ( $\text{Li}_2\text{O}$  は、1.3 倍量) とし、2.8wt.% の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を加え、全体量を増やしたものである。高い昇温率  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,050^\circ\text{C}$  に上昇させ 2 日間保持した後、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  まで冷却し 5 日間保持し、降温率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃緑色の六角柱状エメラルド (c 軸方向に 0.5 mm, a 軸方向に 0.2 mm) であった。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量比を 3 倍弱にした為、エメラルドをより緑色にすることには成功したが、 $1,000^\circ\text{C}$  で 5 日間加熱したにも関わらず結晶は小さかった。 $1,000^\circ\text{C}$  で大きな結晶を得るためには、30 日以上での加熱が必要である。 $1,050^\circ\text{C}$  から  $1,000^\circ\text{C}$  まで、降温率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  でアニーリングしたが、この効果も観られなかった。

## 7. KS3-2

今回の run は、前日に比べ、 $\text{Li}_2\text{O}$  量を 1.13 倍増やして、 $\text{MoO}_3 : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 0.075$  とした。昇温率  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,100^\circ\text{C}$  に上昇させ 1 日間保持した後、降温率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1,000^\circ\text{C}$  まで冷却し 7 日間保持し、降温率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。生成物は、濃緑色の六角柱状エメラルド (c 軸方向に 0.3 mm, a 軸方向に 0.1 mm) であった。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量比を 3 倍弱にした為、エメラルドをより緑色にすることには成功したが、 $1,000^\circ\text{C}$  で 7 日間加熱したにも関わらず結晶は小さかった。前日に比べ、昇温率を低くして  $1,100^\circ\text{C}$  まで上昇させたにも関わらず、前回よりも結晶が小さかったのは、 $\text{Li}_2\text{O}$  量を増やしたことが逆に作用したようである。

## 8. TU005-1

今回の run は、種結晶として、KS3-2 で生成した約 0.3 mm のエメラルドの単結晶を 20 数個加え、温度は昇温率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温から  $1,000^\circ\text{C}$  に上昇させ、1 日間保持した後、降温率  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $900^\circ\text{C}$  まで冷却し 5 日間保持し、降温率  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $400^\circ\text{C}$  まで冷却し電気炉から取り出した。前回までの run の結果を踏まえ、より大きく濃い緑色の結晶を得る目的で、主成分全体量に対し、2.8wt.% の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を加え、 $\text{MoO}_3$  及



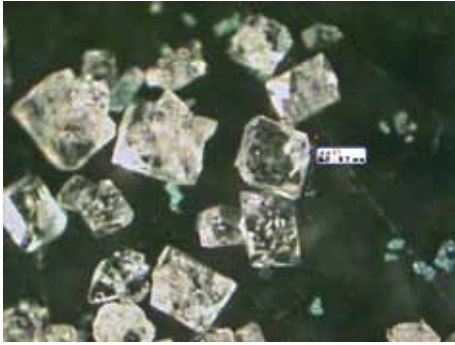


Fig. 3. Stereoscopic photograph of  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.  
 Sample: NK2-1 (BEL-NK2-1Q-8)

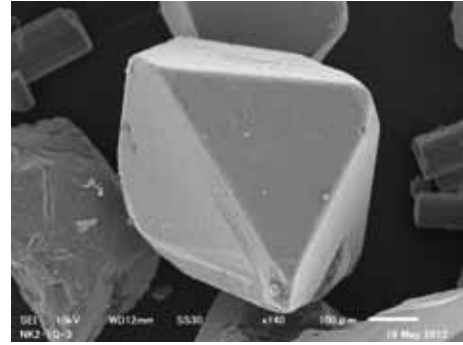


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) image of  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.  
 Sample: NK2-1 (NK2-1Q-3)

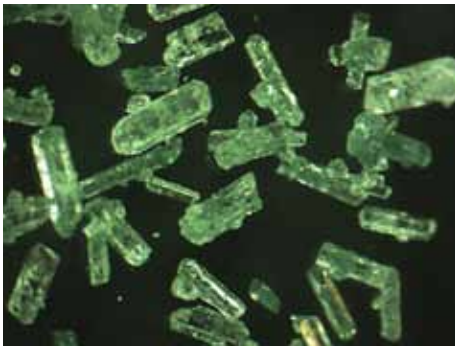


Fig. 5. Stereoscopic photograph of phenakite.  
 Sample: NK2-1 (BEL-NK2-1P-9)

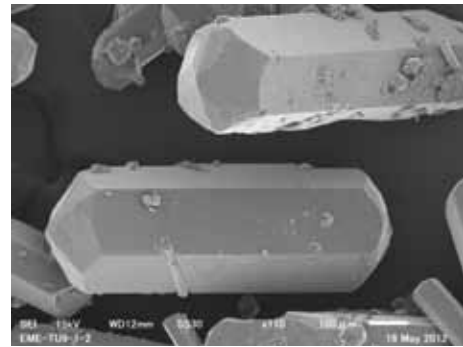


Fig. 6. Scanning electron microscope (SEM) image of phenakite.  
 Sample: NK2-1 (NK2-1P-1)

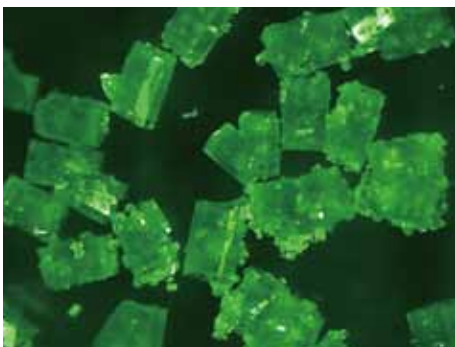


Fig. 7. Stereoscopic photograph of emerald (2).  
 Sample: TU008-1 (EME-TU8-1Lx3-4)

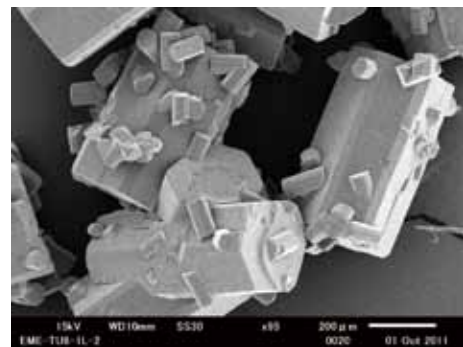


Fig. 8. Scanning electron microscope (SEM) image of emerald (2).  
 Sample: TU008-1 (EME-TU8-1L-2)



び  $\text{Li}_2\text{O}$  の量を増やして約 4 倍量の  $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$  フラックスと混合させたのが、この run の試料である。種結晶は、約 2 倍の大きさ (c 軸方向に 0.6 mm, a 軸方向に 0.2 mm) に成長した濃緑色の六角柱状エメラルドとなっていた。しかしながら、c 軸方向に 0.1 mm, a 軸方向に 0.03 mm 程の微小緑色六角柱状エメラルド結晶が多数生成し、種結晶にも数多く付着していた。 $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  やフラックス化合物 ( $\text{MoO}_3$ ) の生成はみられなかった。900°C で 5 日間保持したのはアニーリングの効果を見る目的ではあったが、あまり効果はみられなかった。

## 9. TU006-1

今回の run は、主成分及び着色剤の量比に関しては前回の run と同一であるが、フラックスを  $\text{PbO-PbF}_2$  系に変えたものである。 $\text{PbO}$  と  $\text{PbF}_2$  の量比は等モルとし、 $\text{PbO-PbF}_2$  総量は、主成分総量の 1.74 倍とした。種結晶として、前回と同じ KS3-2 で生成した約 0.3 mm のエメラルドの単結晶を 20 数個加え、加熱冷却条件は前回と同一とした。種結晶は、約 2 倍の大きさ (c 軸方向に 0.5 mm, a 軸方向に 0.2 mm) に成長した濃緑色の六角柱状エメラルドとなっていた。他に、微小な竹色の結晶が多数生成していたが、XRD により、主成分の一部とフラックスが反応して生じた  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  であると判明した。 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  というのは、天然には見られない物質であるが、組成比から、鉛長石とも呼ぶべき物質であろう。JCPDS カード No.250428 によると、単斜晶系となっているが、空間群は不明である。フラックス化合物を大量に生成した為、エメラルドの合成には、この  $\text{PbO-PbF}_2$  系フラックスは向かない様である。

## 10. TU008-1

今回の run は、主成分、着色剤、フラックスの量比に関しては runTU001 と同一であるが、種結晶として、KS2-1 で生成した約 0.5 mm のエメラルドの単結晶を 20 数個加えた。温度は昇温率 9°C /min で室温から 1,100°C に上昇させ、1 日間保持した後、降温率 4°C /min で 1,050°C まで冷却し 1 日間保持し、次に降温率 13°C /min で 1,000°C まで冷却し 13 日間保持し、降温率 5°C /min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。種結晶は、一回り大きく (c 軸方向に 0.7 mm, a 軸方向に 0.3 mm) に成長した濃緑色の六角柱状エメラルドとなっていたが、微小 (c 軸方向に 0.1 mm, a 軸方向に 0.05 mm) な薄緑色のエメラルドの結晶も多数生成していた (Fig. 7 及び Fig. 8)。1,100°C で加熱した為か、フラックスの  $\text{Li}_2\text{O}$  と主成分が反応して、 $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  も生成された。

## 11. KD2-1

今回の run は、主成分とフラックスの量比に関しては runTU001 と同一であるが、着色剤の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を 2 倍に増やし、より緑色の濃いエメラルドの生成を試みた。温度は昇温率 20°C /min で室温から 1,000°C に上昇させ、4 日間保持した後、降温率 15°C /min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成した結晶は、濃緑色の六角柱状エメラルド (c 軸方向に 0.8 mm, a 軸方向に 0.3 mm) であった。昇温率が大きいわりには、大きな結晶が得られた。

## 12. KD2-2

今回の run は、前回の run と主成分、着色成分、フラックスの量を同一としたが、温度は昇温率 10°C /min で室温から 1,000°C に上昇させ、2 日間保持した後、降温率 15°C /min で 400°C まで冷却し電気炉から取り出した。生成した結晶は、濃緑色の六角柱状エメラルド (c 軸方向に 0.5 mm, a 軸方向に 0.3 mm) であった。前回の run に比べ、昇温率を半分を抑えたにも関わらず、結晶が小さかったのは、保持時間が半分だったからと考えられる。つまり、結晶を大きくするには、昇温率を抑えるよりも、最高到達温度でより長時間保持することが一番有効であると考えられる。

# VI. 結晶学的データ

## 1. Beryl (Emerald)

今回の合成実験の主目的鉱物であるが、主成分として、 $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  を使用し、 $3\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  の反応で、すべての run において得ることが出来た。緑色に着色させる目的で、主成分

全体量に対し、1～2.8wt.%の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を加えて色の濃さの変化を調べたが、1wt.%では若干薄い色であるが、2wt.%程度で十分な緑色の結晶が得られることが判明した。合成反応をBerylの融点以下の低温で行わせる為に、 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ フラックスを主成分全体量に対し2.6～3.9倍量と変化させ、又、 $\text{MoO}_3$ と $\text{Li}_2\text{O}$ の重量比も、1:0.075～1:0.15と変化させ、大型で形の良い結晶を得る条件を探してみた。 $\text{MoO}_3$ が多すぎると最終生成物に大量の白色の $\text{MoO}_3$ 結晶が生じ、又、 $\text{MoO}_3$ に対する $\text{Li}_2\text{O}$ の量が多いと、白色の $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ 結晶が生成してしまうことが判った。従って、 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ フラックス量の最適条件は、主成分量に対して3.6倍量で、 $\text{MoO}_3$ と $\text{Li}_2\text{O}$ の重量比は、1:0.075が良い様である。又、フラックスとして $\text{PbO-PbF}_2$ を用いたrunを行ってみたが、主成分の一部とフラックスが反応して生じた $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ が生成してしまったので、エメラルドの合成には、向かない様である。出発物質にエメラルドの種結晶を入れたrunもいくつか行ってみたところ、種結晶が2倍近く成長していたが、エメラルドの小さい結晶が多数付着している場合が多く、大きな単結晶を成長させるには向かない様である。加熱条件として、一般に高温で長時間置くと、大きな結晶が得られるが、1,100°Cで20days置いたrunにおいて、副産物として、白色の $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ 結晶と薄緑色透明なフェナカイト(Phenakite,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ )の結晶が生成してしまったので、1,100°Cなら4days以下の加熱に留め、むしろ、1,000°Cで30days位加熱するのが良い様である。Table 2に、run KD2-1で得られたエメラルドのX線粉末データを示す。JCPDSのデータに比べ、a, c軸とも小さい値を示しており、最強ピークが(112)面反射となっている。又、Fig. 9に4軸回折計により得られたab投影面での原子分布図を示す。

エメラルドは六方晶系であり、a軸が赤色の線で、b軸が緑色の線で表してある。赤玉が酸素(O)、ピンク玉がアルミニウム(Al)、黄玉がケイ素(Si)、青玉がベリリウム(Be)原子を表す。アルミニウムが6配位、ベリリウムが4配位の位置を占めていることが良く判る。

Table 2. X-ray powder-diffraction data for beryl,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

1			2		
d(Å)	l	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	l
7.98	90	100	7.95	7.93	12
4.60	50	002	4.63	4.58	23
3.990	45	200	4.004	3.963	12
3.254	95	112	3.234	3.237	100
3.015	35	210	3.010	2.996	27
2.867	100	211	2.859	2.847	46
2.660	4	300	2.645	2.642	10
2.523	30	212	2.521	2.507	26
2.293	12	004	2.293	2.289	14
2.213	8	310	2.206	2.199	18
2.208	4	104			
2.152	16	311	2.149	2.138	18
2.060	4	222	2.018	2.047	10
2.056	6	114	2.000	2.047	7
1.9926	20	204	1.988	1.982	13
			1.9058		20
1.8308	8	320	1.7978	1.8189	11
1.7954	18	321	1.7866	1.7843	10
1.7397	20	304	1.7391	1.7297	15
1.7110	14	411	1.7107	1.7000	7
1.7007	4	322	1.6984	1.6903	12
1.6265	18	224	1.6237	1.6181	21
1.5953	8	500	1.5923	1.5857	12
1.5710	10	323	1.5710	1.5623	7
1.5690	8	215	1.5614	1.5620	14
1.5249	6	330	1.5105	1.5258	17

Hexagonal: P6/mcc	Hexagonal:
a(Å) = 9.215	a(Å) = 9.155
c(Å) = 9.192	c(Å) = 9.151

1, JCPDS Card No. 9-430; 2, This study (Sample No.=BEL-KD2-1)

Table 3. X-ray powder-diffraction data for  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$

1			2		
d(Å)	l	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	l
5.82	2	101	5.88	5.79	7
5.34	1	110			
4.609	7	111	4.624	4.591	12
3.913	32	102	3.900	3.879	32
3.487	100	201	3.487	3.478	100
3.164	9	211	3.164	3.158	11
2.714	1	212			
2.647	2	113			
2.384	1	310			
2.303	3	222	2.297	2.296	2
2.288	1	004			
2.262	3	213	2.251	2.248	2
2.190	1	104	2.163	2.167	2
2.114	3	312	2.109	2.108	3
2.102	2	114			
2.090	1	320			
1.939	5	303	1.930	1.930	13
1.901	4	322			
1.893	6	214			
1.884	10	400	1.881	1.884	7
1.879	9	313	1.870	1.870	5
1.829	1	410			
1.743	1	402			
1.731	1	115			
1.725	1	323			

Tetragonal: P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	Tetragonal:
a(Å) = 7.5392(6)	a(Å) = 7.535(6)
c(Å) = 9.1489(10)	c(Å) = 9.05(1)

1, JCPDS Card No. 35-797; 2, This study (Sample No.=EME-TU8-1)

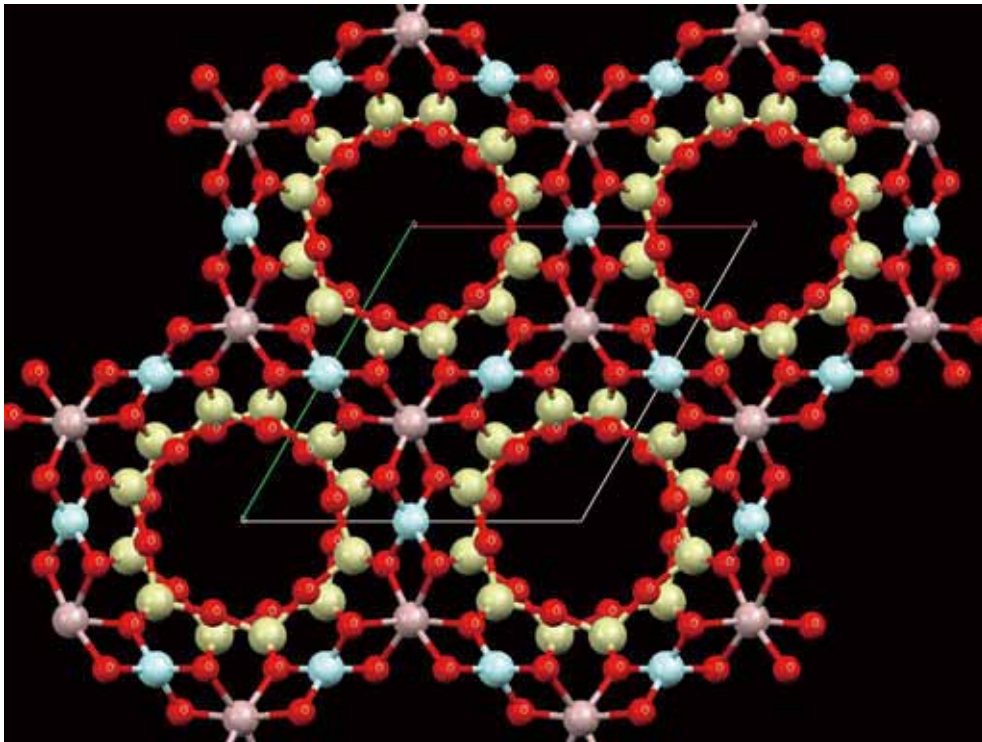


Fig.9. Ball-and-stick representation of emerald projected to  $a$ - $b$  plane. Red axis is  $a$ -axis and green axis is  $b$ -axis. Blue ball is beryllium, pink ball is aluminum, yellow ball is silicon, and red ball is oxygen.

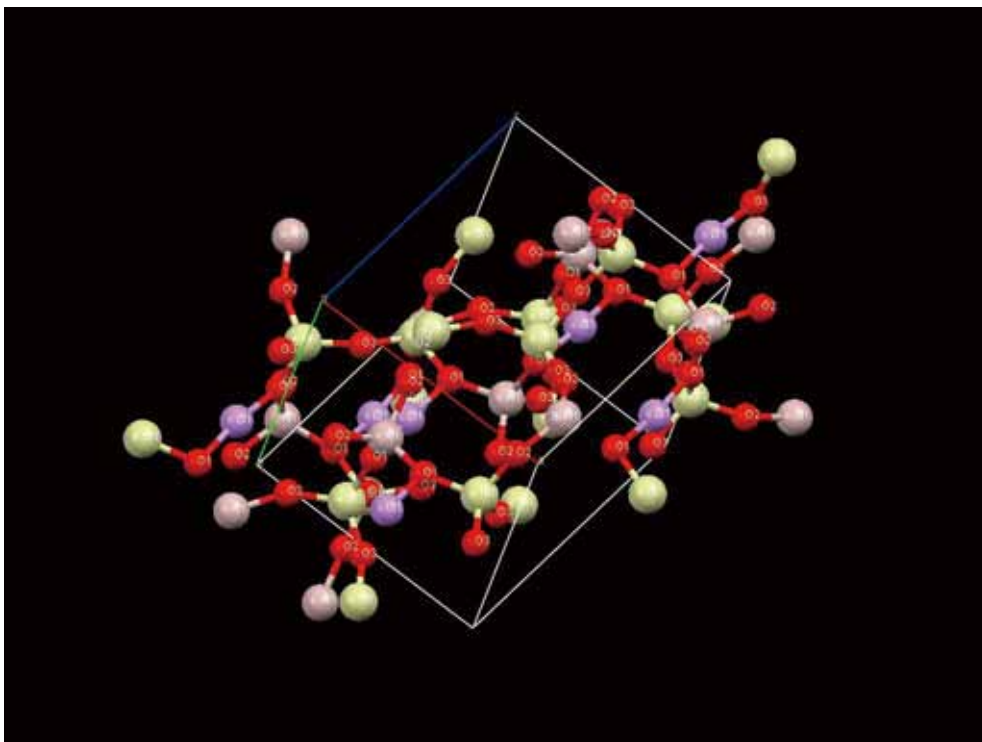


Fig.10. Ball-and-stick representation of  $\beta$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . Red axis is  $a$ -axis, green axis is  $b$ -axis, and blue axis is  $c$ -axis. Purple ball is lithium, pink ball is aluminum, yellow ball is silicon, and red ball is oxygen.

## 2. $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

この物質は、TU003, NK2-1, TU008-1 の run において得られた透明ないし白色の八面体結晶（一辺が最大 1 mm）である。後二者は、1,100°C の run で、前者は 1,000°C の run であるが MoO<sub>3</sub> に対する Li<sub>2</sub>O の重量が多い run であることから、加熱温度が高い場合か、MoO<sub>3</sub> に対する Li<sub>2</sub>O の重量が多い場合に生成される副産物と考えられる。Table 3 に、run TU008-1 で得られた  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の X 線粉末データを示す。正方晶系であるが、JCPDS のデータに比べ、a, c 軸とも若干小さい値を示しており、最強ピークと二番目のピークが良く一致している。又、Fig. 10 に 4 軸回折計により得られた原子分布図を示す。 $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は正方晶系であり、a 軸が赤色の線で、b 軸が緑色の線で、c 軸が青色の線で表してある。赤玉が酸素 (O)、ピンク玉がアルミニウム (Al)、黄玉がケイ素 (Si)、紫玉がリチウム (Li) 原子を表す。アルミニウムとケイ素が 4 配位、リチウムが 2 配位の位置を占めていることが良く判る。

## 3. Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

この物質は、NK2-1 の run において得られた薄緑色透明両錐柱状結晶（最大長 1 mm）である。1,100°C で、長時間（20 日間）加熱すると得られる結晶で、昇温率の高さ（15°C/min）も原因かもしれない。Table 4 に、run NK2-1 で得られたフェナカイト（Phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>）の X 線粉末データを示す。菱面体晶系であるが、JCPDS カードでは六方晶系として指数付されているので、それに習って計算し、データを較べたところ、a, c 軸とも少し大きい値が得られたが、d 値とピーク強度は良く一致している。又、Fig. 11 に 4 軸回折計により得られた原子分布図を示す。a 軸が赤色の線で、b 軸が緑色の線で示されている。赤玉が酸素 (O)、青玉がベリリウム (Be) 原子を表わしているが、ケイ素原子は、ベリリウム (Be) 原子の奥に位置しているため、この図では表現されていない。ベリリウムとケイ素は 4 配位の位置を占めている。

Table 4. X-ray powder-diffraction data for phenakite, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

1		2			
d(Å)	I	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	I
6.24	40	110	6.33	6.25	24
4.52	4	021			
3.86	25	012	3.89	3.87	25
3.66	80	211	3.69	3.67	58
3.601	30	300	3.636	3.611	29
3.279	4	202	3.276	3.292	6
3.119	100	220	3.144	3.127	100
2.903	18	122	2.925	2.913	13
2.817	14	131	2.834	2.825	9
2.518	75	113	2.532	2.528	88
2.358	70	410	2.371	2.364	41
2.262	6	042	2.262	2.267	4
2.187	60	303	2.197	2.195	65
2.079	50	330	2.090	2.085	48
2.026	4	104	2.037	2.036	3
1.982	10	241	1.990	1.987	12
1.914	10	502	1.923	1.920	7
1.842	4	214	1.850	1.849	4
1.829	4	422	1.808	1.835	5
1.798	6	600			
1.790	16	413	1.798	1.796	13
1.755	4	152	1.762	1.761	3
1.735	8	431	1.744	1.741	4
1.730	12	520	1.737	1.735	15
1.6581	18	333	1.6648	1.6642	17

Rhombohedral: (Hexagonal) a (Å) = 12.472 c (Å) = 8.252	R3	Rhombohedral: (Hexagonal) a (Å) = 12.508 c (Å) = 8.291
---	----	---

1, JCPDS Card No. 9-431; 2, This study (Sample No.=NK2-1)

Table 5. X-ray powder-diffraction data for PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

1		2			
d(Å)	I	hkl	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	I
6.58	100	110	6.47	6.60	10
6.53	100	020	6.55	6.56	49
6.49	5	001			
5.81	30	011	5.90	5.78	20
4.60	20	-121	4.59	4.59	32
4.14	5	-201			
3.95	15	111	3.92	3.95	23
3.81	35	200	3.86	3.82	17
3.78	10	-130	3.79	3.79	42
3.614	20	031	3.624	3.615	34
			3.562		31
3.498	20	-221			
3.454	70	-112	3.458	3.420	100
3.291	50	220	3.317	3.300	66
3.266	50	040			
3.242	50	002	3.211	3.217	44
3.240	50	-202			
3.002	25	131	2.984	3.006	81
2.917	8	041	2.899	2.921	29
2.766	35	-132	2.759	2.752	30
2.741	5	-311			
			2.617		11
2.564	60	-241	2.583	2.567	28
2.560	60	112			
2.558	60	-312	2.528	2.544	40
2.493	10	310	2.499	2.499	8
2.479	5	-240			

Monoclinic: a (Å) = 8.415 b (Å) = 13.06 c (Å) = 7.162 β = 115.13°	Monoclinic: a (Å) = 8.41(4) b (Å) = 13.11(6) c (Å) = 7.09(4) β = 114.7(5)°
---	--

1, JCPDS Card No. 25-0428; 2, This study (Sample No.=TU006-1)

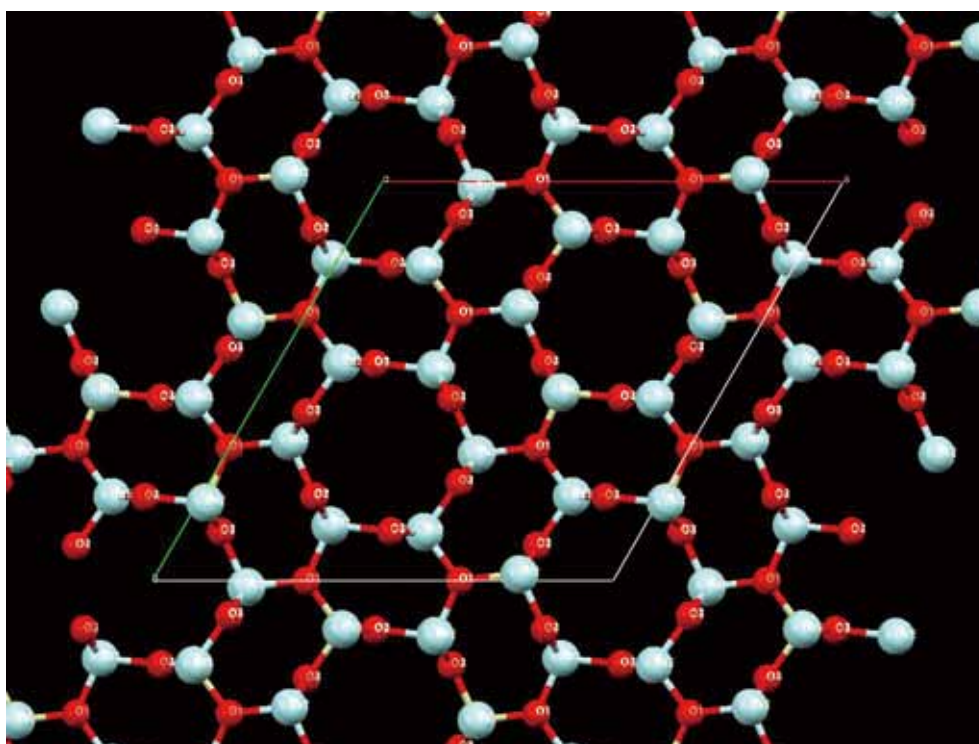


Fig.11. Ball-and-stick representation of phenakite projected to a-b plane.  
Red axis is *a*-axis and green axis is *b*-axis.  
Blue ball is beryllium and red ball is oxygen. Silicon atom exists under beryllium atom.

#### 4. $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

この物質は、フラックスとして  $\text{PbO-PbF}_2$  を用いた TU006-1 の run において得られた竹色不透明柱状結晶（最大長 0.1 mm）で、主成分とフラックスが反応して生成してしまったと考えられる。種結晶のエメラルドは約 2 倍に成長していたが、基本的に主成分とフラックスが反応してしまったことから、 $\text{PbO-PbF}_2$  フラックスは、エメラルドの合成には向かないと判断せざるを得ない。ただ、種結晶のほとんどが、単結晶の状態では成長していることから、種結晶を大きく成長させる手段としては有効であると考えられる。Table 5 に、run TU006-1 で得られた  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の X 線粉末データを示す。単斜晶系であるが、化学式を見ると、灰長石の Ca を Pb に置き換えた組成を示しているのだから、鉛の長石ということが出来る。JCPDS カードのデータと比較すると、*a* 軸の長さと同程度の  $\beta$  の大きさは同じ位で、*b* 軸が長く、*c* 軸が短いという結果となっている。ピーク強度は、JCPDS カードのデータとあまり一致していないので、他のデータとも比較して検証する必要があるであろう。

## Ⅶ. まとめ及び考察

チャザムの方法をヒントにしたと思われる大石（1994）の結果を参考にして、主成分の  $\text{BeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  をエメラルドの組成（ $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ）になるようにモル比で 3 : 1 : 6 に電子天秤で秤量し、着色剤として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を、主成分全体量の重量比で数%になるように添加し、さらにフラックスとして重量比で主成分総量の 4 倍程度の  $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 、又は 2 倍程度の  $\text{PbO-PbF}_2$  を調合したものを出発物質とし、30 分間程メノウ乳鉢でグライディングした後、白金ルツボに入れ加熱試料とした。次に横型カンタル線電気炉に加熱試料を入れ、昇温率、最高到達温度、加熱時間、降温率等の条件を種々変え、数多くの加熱合成実験を行った。加熱試料は電気炉の温度が  $400^\circ\text{C}$  以下に冷えた後取り出し、空気中で除令した後、濃度 50% の  $\text{HNO}_3$  溶液の入ったビーカーに入れ超音波洗浄機を用いて 12 時間程振動洗浄を行い、フラックスの残渣等を溶解除去し、

最後に水洗して残った結晶を取り出した。

生成した結晶は、まず実体顕微鏡で色、形、表面構造、集合状況等を観察し、CCDカメラにより撮影を行い、画像をパソコン上で処理し画像ファイル (JPEG) として保存した。合成結晶の一部はメノウ乳鉢で粉末にし、X線粉末回折計にて物質の同定を行い、指数付け及び格子定数の算出を行った。又、結晶の一部は金蒸着した後、走査型電子顕微鏡にて結晶外形、表面構造、結晶成長模様、双晶及び集合状況等の観察をし、SEM像を撮影してパソコン上で画像処理を行い画像ファイル (JPEG) として保存した。

良質で綺麗なエメラルドの結晶を育成する為には、以下の条件が必要である。

1. 主成分 ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) のモル比をエメラルドの組成 ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) となる様に、3:1:6 とする。
2. 緑色とする為の着色剤の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量は、主成分全体量の 2wt.% 程度とする。
3. フラックスとしては、 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$  フラックスを用い、その量の最適条件は、主成分量に対して重量として 3.6 倍量で、 $\text{MoO}_3$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  の重量比は、1:0.075 が良い。
4. 昇温率は出来るだけ抑え、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  程度とし、到達温度は  $1,050^\circ\text{C}$  が望ましい。  
( $1,100^\circ\text{C}$  で長時間加熱すると、フェナカイト (Phenakite,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) やフラックスと主成分が反応して出来る  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  が生成してしまう。)
5. 加熱期間は長ければ長い程良いが、管理運営の面で、最大 1 カ月程であろう。

生成したエメラルドの結晶は、緑色透明な綺麗なもので、基本的には六角柱状 (m 面, c 面) であるが、十二角柱状結晶 (m 面, a 面, c 面) や、中には錐面 (p 面, s 面, o 面) の生じている結晶も得られたが、結晶形態と合成条件との関係については今後検討の必要がある。

## 参 考 文 献

- 上野禎一・川原沙織 (2010) フラックス法によるスピネルの合成。2010 年度日本鉱物科学会講演要旨集, p.115.
- 上野禎一他 (2011) フラックス法によるエメラルドの合成と副産物。2011 年度日本鉱物科学会講演要旨集, p.217.
- 上野禎一他 (2012) フラックス法によるイットリウムガーネットの合成。2012 年度日本鉱物科学会講演要旨集, p.117.
- 大石修治 (1994) エメラルド結晶のやさしい作り方。セラミックス, 29, No. 5, 417-420.
- 大石修治他 (1997) ルビー結晶のフラックス育成。日本化学会誌, 1997, No. 2, 107-111.
- 大石修治他 (2006) ルビー結晶の酸化モリブデン系フラックス成長。化学と教育, 54, No. 6, 356-358.
- 福森崇文・上野禎一 (2010) フラックス法による YAG の合成。2009 年度日本地質学会西日本支部例会講演要旨集, p.18.