

베릴륨 확산 처리 된 마다가스카르산 사파이어의 분광특성분석

Spectroscopic Characteristics of Sapphire from Madagascar Diffused with Beryllium

정 순 희(Soon-Hee Jung)¹ · 안 용 길(Yong-Kil Ahn)¹ · 서 진 교(Jin-Gyo Seo)² · 박 종 완(Jong-Wan Park)^{2,*}

¹한양대학교 공학대학원 보석학과

(Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea)

²한양대학교 공과대학 신소재공학과

(Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea)

요약: 마다가스카르산 사파이어를 수평 알루미늄 튜브의 전기로에서 대기중의 산화분위기 하에 1650°C, 50시간의 조건으로 Be²⁺의 확산 처리를 하였다. 자외선-가시광선 분광분석 결과는 각 시료 마다 차이는 있으나 전체적으로 Fe²⁺에서 Fe³⁺로 산화의 원인으로 청색이 얼어졌고 청자색 사파이어는 Cr³⁺에 의한 분홍색이 나타났다. Be²⁺의 확산 처리로 부분적인 갈색이 나타난 청색 사파이어에서는 진한 주황색 부분이 나타났고, 옥화메틸렌에 의한 침적실험 관찰 결과로 시료들의 가장자리에 주황색의 집중현상이 나타났음을 확인하였다. 또한 기존에 있던 내포물도 변화가 나타났다. 그러나 확산 처리 온도의 한계로 더 많은 양의 Be²⁺의 확산이 이루어 지지는 못했다.

주요어: 사파이어, 베릴륨, 확산처리, 분광학적 특성

ABSTRACT: The spectroscopic characteristics of the diffusion of beryllium into sapphire are investigated by UV-Vis and FTIR spectroscopy. The Be²⁺ diffused samples are observed in an immersion filled with methylene iodide. The blue colors were faded due to changes of iron's electrovalence (Fe²⁺ → Fe³⁺) after heat treatment in an oxidation atmosphere and the pink color appeared due to Cr³⁺ in case of violet sapphire. The blue sapphire containing light brown showed yellow orange color due to reaction of beryllium with trace elements during the beryllium diffusion. From analysis of immersion filled with methylene iodide, we could demonstrate to show yellow orange with concentrated color in the rim of samples. Also, there were some changes to the pre-existed inclusions.

Key words: sapphire, beryllium, diffusion, spectroscopic characteristics

서 론

사파이어가 산출되는 광상들은 아시아지역의 태

국, 미얀마, 스리랑카와 호주, 그리고 동부 아프리카 지역의 탄자니아, 케냐, 르완다와 마다가스카르 등이 있다. 특히 마다가스카르 광상은 프리캄브리안 말기에 대륙이 분리되기 전인 곤드와나대륙의 중앙에 위치해 있고 서쪽으로는 아프리카의 동부에

*교신저자: jwpark@hanyang.ac.kr

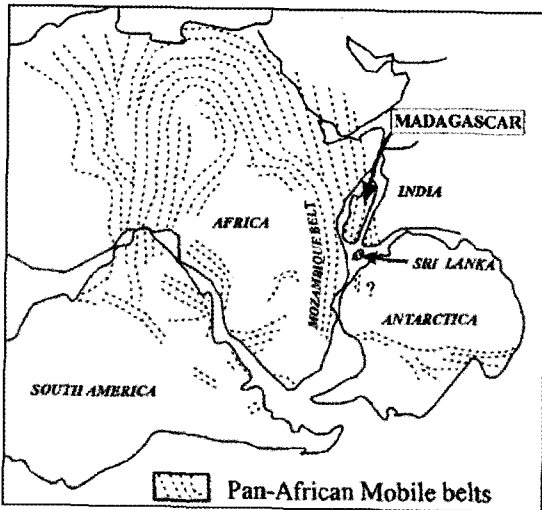


Fig. 1. Location of Madagascar in reconstruction of the Late Proterozoic Gondwana (A. Mercier *et al.*, 1999).

접해 있었고 동쪽으로는 인도 남서부 그리고 남쪽으로는 스리랑카에 인접해 있었다(A. Mercier *et al.*, 1999)(그림 1). 모잠비크 벨트의 동쪽 한 부분으로 여겨지는(kroener, 1977) 마다가스카르 섬은 Pan-African Event 동안에 Archaean에서 Proterozoic의 높은 활동이 표면의 거의 2/3에서 나타난다(Caen-Vachette, 1979; Andriamarofahatra *et al.*, 1990; Paquette *et al.*, 1994). 마다가스카르의 1차 커런덤 광상의 대부분은 섬의 남부에 위치한 Ranotsara shera zone (RSZ) 남쪽지역에 있다. 프리캠브리안 변성암 내에 있는 이 존은 3개의 그룹으로 구분되었으며(Besairie, 1967; 1973) 현재는 주요 단층선에 의한 다른 지각구역으로 구분되어 동으로부터 서쪽으로 Androyan, Bekily and Vohibory unit로 나뉘어진다(Rolin, 1991; Martelat *et al.*, 1997). 사파이어는 대부분 알칼리 현무암지역에 있는 층적층에서 얻어진다.

커런덤(강옥, Corundum, Al_2O_3)종에는 결정격자 내부에 불순물로서 들어가 있는 미량성분에 따라서 적색의 칼라를 띠는 루비(Ruby)와 적색 이외의 색을 띠는 사파이어(Sapphire)로 분류된다. 이들의 결정격자는 산소 음이온들로 구성된 육방조밀격자(Hexagonal close packing)구조를 하고 있으며 Al^{3+} 가 그 사이에 들어가서 팔면체 배위를 하고 있으며 2/3만 채워져 있는 구조이다. 루비의 적색은 미량 불순물로서 Cr^{3+} 가 결정격자 내의 Al^{3+} 자리에 대신

들어가서 주위의 리간드로서 산소와 팔면체를 이루면서 적색을 나타내는 원인을 제공한다. 즉, 크롬 원소는 전이금속으로서 다양한 산화 수를 가진다. 커런덤 격자 내에서는 Cr^{3+} 가 되어 $3d^3$ 분자궤도 함수가 리간드들과 팔면체 장을 이룰 때 이들 사이에는 정전기적 반발력이 생기게 되는데 축을 향한 분자궤도 함수들은 에너지 준위가 커지고 축과 축 사이에 있는 분자궤도 함수는 낮은 에너지 준위를 갖게 되어 결정장분리(crystal field splitting)가 일어나 이 에너지 차이 만큼의 스펙트럼 흡수가 나타나며 이때 적색을 나타낸다(Gary L. Miessler and Donald A. Tarr., 2004). 루비가 결정장이론으로 설명된 반면 사파이어는 전하보상이론(Charge transfer)으로 설명할 수 있다. 즉, 적색 이외의 모든 색의 커런덤을 사파이어라고 한다. 대표적인 청색 사파이어를 비롯해 황색, 연녹색 그리고 분홍색 등 다양한 색이 나타날 수 있다. 이들의 발색원인은 철(Fe^{3+})단독이온과 철 이온 쌍에 의한 황색, 철(Fe^{2+})이온과 티타늄(Ti^{4+})이온에 의한 짙은 청색 그리고 마그네슘(Mg^{2+})과 트랩 홀(Trapped hole)과의 쌍에 의한 황색과 밤색 등 미량원소들에 의해서 다양한 색의 변화가 나타난다. 물론 사파이어에도 Cr^{3+} 이 조금씩 들어가 있을 수 있고 이 Cr^{3+} 이 사파이어의 발색에도 영향을 미친다. 루비와 사파이어는 모스 경도가 9로 다이아몬드 다음으로 견고하고 색상 또한 다양하고 아름다워서 고가로 보석시장에서 거래되고 있다.

보석시장에 거래가 되고 있는 사파이어의 대부분은 열처리 등 인위적인 처리가 되어 나오고 있다. 특히 2002년 미국의 AGTA (미국보석무역협회)에서 태국시장에서 유통되는 황색, 주황색들의 사파이어에 베릴륨 확산 처리가 되었음을 세상에 알리게 되어 이 처리에 대한 궁금증이 전세계로 퍼져나갔다. 그 이후 베릴륨 확산 처리가 다른 여러 가지 색을 구현할 수 있고 루비의 색상에도 영향을 미친다는 것을 알게 되었다.

확산은 모재로 뿐만 아니라 확산종도 많은 영향을 미치는데 공공(vacancy)에 의한 확산보다 침입형방식에 의한 확산이 확산속도가 더 빠르게 일어난다. 즉, 커런덤(Al_2O_3)에 Al^{3+} 의 공공에 확산되는 Cr^{3+} , Fe^{3+} 그리고 Ti^{4+} 보다는 커런덤 격자의 작은 빈자리에 들어가는 침입형 확산으로서의 Be^{2+} 의 확산 처리가 훨씬 확산 속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 열처리는 여러 가지 온도에서 분위기에 따라 다양한 처리 방법들이 있다. 산화분위기는 대

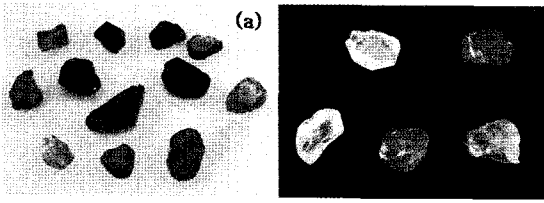


Fig. 2. Sapphire from Madagascar (a) before and (b) after Be-diffusion.

기 중이나 로에 산소를 주입시키면서 열처리를 한다. 사파이어를 산화분위기로 열처리를 하면 철이 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 되는 것들이 나타나게 되어 Ti^{4+} 와 전하보상을 하는 양이 줄어들게 되어 청색이 열리지게 되므로 짙은 청색을 열게 할 때 이 방법을 행한다. 사파이어는 여러 가지 불순물들이 결정격자 내의 Al^{3+} 자리에 치환되어 있는데 이들 미량원소들의 종류들은 대체로 Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} 그리고 Mg^{2+} 등이 있다. 여기서 볼 수 있듯이 Al^{3+} 와 같은 등가 이온(Fe^{3+} , Cr^{3+}) 즉, 삼가 이온들도 있지만 다른 이온(Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+})들도 있게 된다. 이럴 경우 이온들 사이에는 에너지레벨에 의한 전자 공여체(donor)와 전자 수용체(acceptor) 등의 역할이 나뉘게 되고 이로 인하여 이온들 사이의 에너지 준위의 차에 따라서 발색에 영향을 미치게 된다(John L. Emmett *et al.*, 2003).

따라서 본 실험에서는 Mg^{2+} 와 비슷한 에너지 레벨을 가지고 있는 Be^{2+} 를 마다가스카르산 사파이어 시료에 확산 처리 함으로 해서 사파이어의 색상변화를 알아보고 더 나아가서 자외선-가시광선 분광분석과 적외선 분광분석을 통하여 결과를 비교해 봄으로써 해서 향후 국내 시장에서 문제가 제기될 수 있는 베릴륨 확산 처리된 사파이어의 감별에 대한 이해를 돕는데 그 목적이 있다.

재료 및 실험방법

본 실험에 사용된 시료들은 마다가스카르산 천연 사파이어들이다(그림 2). 이들은 우선 천연 상태에서 시료자체에 묻어 있는 불순물들을 제거하기 위해서 불산 용액에 24시간 세척 후 꺼냈다. 정확한 데이터 값을 얻기 위해 두께를 2 mm 정도로 일정하게 커팅하였다. 커팅은 600 메쉬의 다이아몬드 디스크로 하였으며 커팅 후에는 표면을 14000 메쉬의 다이아몬드 파우더로 연마하여 균질한 평면을 만들었다. 세척은 증류수 비이커에 시료를 담근 후

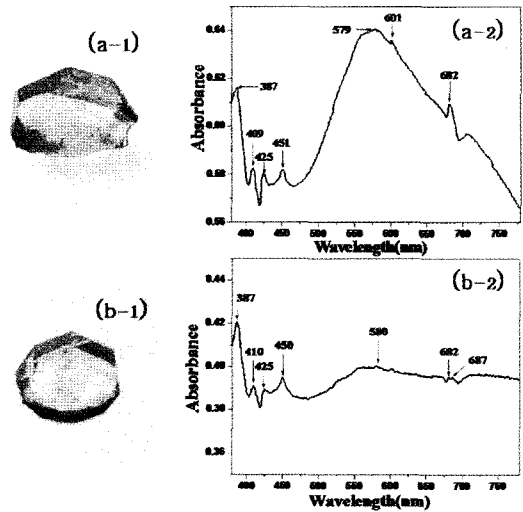


Fig. 3. Photographs and UV-Vis absorption spectra of sapphire in the region of 380~780 nm (a-1) and (a-2) S-1 sample before Be-diffusion, (b-1) and (b-2) S-1 sample after Be-diffusion.

초음파 세척기에서 10분 동안 진행하였다. 이 세척은 베릴륨 확산 처리 후에도 동일한 방법으로 진행하였다. 준비된 5개의 천연 사파이어의 시료들은 사전분석을 다음과 같이 진행하였다(그림 2). 즉, 베릴륨 확산 처리를 진행 후 변화된 모습을 비교하기 위하여 시료 내부의 내포물들을 광학현미경으로 관찰하였고 시료들을 옥화메틸렌 용액(CH_2I_2)에 침적하여 베릴륨이 확산되었는지를 확인하였다. 변화된 광학적 스펙트럼을 기존의 문헌과 비교하기 위하여 자외선-가시광선 분광분석을 Jasco사의 V-650 기기를 이용하여 밴드 폭을 5 nm로 스캔속도를 분당 100 nm로 하여 380~780 nm의 스펙트럼범위에서 측정하였고 적외선 분광분석은 DTGS detector가 장착된 Jasco사의 FT-IR 4100을 이용하여 실온에서 해상도 4 cm^{-1} 로 측정하였으며 이 변화의 원인들을 분석하기 위하여 X-선 형광 분석을 Rigaku사의 ZSX Primus I를 수평식 냉각기로 Rh target을 이용 50 kV, 70 mA의 조건에서 $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 스펙트럼 범위에서 측정을 실시하였다. 이 분광학적 분석들은 베릴륨 확산 처리 후에도 똑같이 진행하였다.

베릴륨 확산 처리를 위하여 BeO (A Johnson Matthey Company사, 99%)를 산화알루미늄과 혼합한 분말을 천연 사파이어에 덮은 후 수평 알루미늄 도가니에 넣고 고온 전기로에서 가열하였다. 이때

Table 1. Composition data of sapphires by WD-XRF

Unit: wt%	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ga
S-1		99.12	0.09	0.12	0.04	0.06	0.07	0.33				0.08
S-2		97.59	0.04	0.05	0.01	0.09	0.03	2.16		0.01		0.03
S-3		98.91	0.12	0.17			0.15	0.57	0.02	0.01	0.04	
S-4	0.02	97.77	0.17	0.06	0.04		0.05	1.86				0.03
S-5	0.04	97.20	0.51	0.13	0.06			1.96				0.10

처리 조건은 대기 중 산화분위기에서 1650℃에서 50시간 진행되었고 상온으로 서냉 후 알루미늄이나 가니에서 시료를 꺼내었다.

결과 및 토의

자외선-가시광선 분광분석

그림 3은 시료 S-1의 Be²⁺의 확산 처리 전후의 비교이다. 확산 처리후인 그림 3(b-1)에서 보듯이 확산 처리전인 그림 3(a-1)와 비교하여 청색이 많이 얼어져서 거의 무색에 가까워졌으며 청색의 색 대(Color zone)도 없어졌다. 이 원인을 자외선-가시광선 분광분석에 의한 흡수 스펙트럼을 분석해 보면 580 nm부근의 피크가 거의 사라진 것을 알 수 있다. 또한 682 nm의 피크도 작게 나타났다. 이 두 개의 피크는 Fe²⁺/Ti⁴⁺의 전하보상(charge transfer)에 의한 사파이어의 청색을 내는 주 피크이다. 따라서 Fe²⁺/Ti⁴⁺ 피크가 사라진 것은 Fe²⁺가 사라졌다는 것을 의미하며 또한 Be²⁺가 확산 처리되어 Be²⁺/Ti⁴⁺ 전하보상(Intervalence Charge Transfer; IVCT)반응을 하였을 수도 있다. 또한 Cr³⁺ 피크인 410 nm의 흡수 변화는 별로 없어 보이고 556 nm의 Cr³⁺ 피크는 적은 Cr³⁺의 함량과 더불어 Fe²⁺/Ti⁴⁺의 피크에 묻혀 거의 나타나지 않는다. 따라서 Cr³⁺에 의한 적색 감은 전혀 보이지 않는다. 그리고 387 nm와 450 nm는 Fe³⁺-Fe³⁺쌍에 의한 피크(John L. Emmett *et al.*, 2003; K. Schmetzer and Dietmar Schwarz, 2004)인데 450 nm의 피크가 상대적으로 확산 처리 후 조금 증가하였음을 알 수 있다. 시료 S-1에 대한 Be²⁺의 확산 처리후의 결과를 분석해 보면 표 1에서 미량원소 분석에서 Ti⁴⁺와 Si⁴⁺의 함한 양이 Fe²⁺와 반응하여서 청색이 나타났으나 철이 산화환경에서 확산 처리를 했기 때문에 1차적으로는 Fe²⁺가 Fe³⁺가로 산화 되었을 경우(P. Winotai *et al.*,

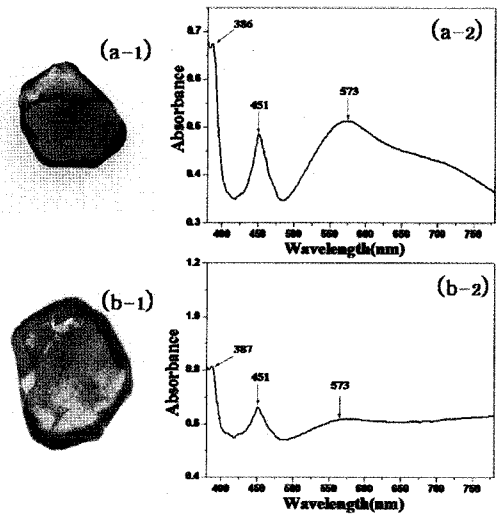


Fig. 4. Photographs and UV-Vis absorption spectra of sapphire in the region of 380~780 nm (a-1) and (a-2) S-2 sample before Be-diffusion, (b-1) and (b-2) S-2 sample after Be-diffusion.

2000)와 2차적으로 Be²⁺가 결정격자 내로 확산되어서 Ti⁴⁺가 Fe²⁺와 반응하기 전에 Be²⁺와 먼저 반응을 하여서(이 경우는 가시광선보다 더 센 에너지로 반응하여서 무색을 나타냄) 청색을 나타내는 원인을 미리 제거해서 색이 훨씬 더 얼어진 경우로 볼 수도 있다(John L. Emmett *et al.*, 2003).

그림 4는 시료 S-2의 Be²⁺의 확산 처리 전후 비교이다. 확산 처리전인 그림 5(a-1)과 확산 처리후인 그림 4(b-1)을 비교해보면 그림 4(b-1)에서 청색이 많이 얼어졌으며 약한 갈색부분이 주황색으로 변한 것을 볼 수 있다. 자외선-가시광선에 의한 흡수 스펙트럼을 분석해 보면 Fe²⁺/Ti⁴⁺의 IVCT에 의한 피크인 573 nm의 흡수세기가 확산 처리 후에 현저히 줄어 들었음을 알 수 있고 Fe³⁺-Fe³⁺쌍에 의한 피크인 387 nm와 450 nm는 큰 변화가 보이지

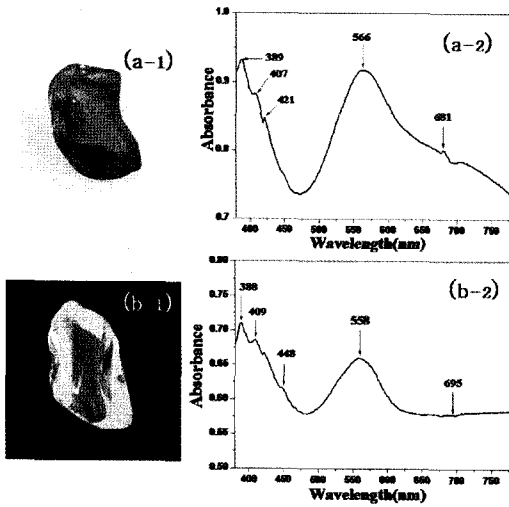


Fig. 5. Photographs and UV-Vis absorption spectra of sapphire in the region of 380~780 nm; (a-1) and (a-2) S-3 sample before Be-diffusion, (b-1) and (b-2) S-3 sample after Be-diffusion.

않는다. 미량원소로서 철의 함량이 S-1이 0.33%인데 비해 S-2는 2.16%로 상당히 많다. 따라서 Ti^{4+} 와 Si^{4+} 의 성분함량이 S-1과 S-2가 비슷하여도 열처리 후에도 상당량의 Fe^{2+} 가 남아 있음을 알 수 있다. 따라서 Fe^{2+} 와 Ti^{4+} 가 IVCT를 할 수 있는 충분한 조건이 되기 때문에 청색 감이 남아 있다. 즉 Ti^{4+} 와 Si^{4+} 의 양보다 Be^{2+} 가 더 많을 경우는 무색으로 바뀌다가 다시 Be^{2+} 가 홀(Hole)과 쌍(Pair)에 의한 황색이 나타날 수 있으나 시료상태로 보아서는 확산이 얼마 되지 않은 것으로 보여진다. 반면에 열은 갈색부분이 주황색으로 바뀐 것은 철이 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 바뀐 부분과 적은 양의 Ti^{4+} 으로 인해 Be^{2+} 가 홀과 쌍을 이루면서 철에 의한 황색에 색의 농도를 더한 것으로 보여진다.

그림 5에서는 앞의 시료와는 다른 분홍색이 확산 처리 후에 나타났다. 자외선-가시광선 분광 분석에 의한 흡수 스펙트럼도 앞의 두 시료와는 많이 다르다. 즉 Fe^{2+}/Ti^{4+} 의 IVCT 피크인 566 nm의 피크가 확산 처리 후에는 Cr^{3+} 의 피크인 558 nm의 흡수 피크로 왼쪽으로 이동되었다. 미량원소 분석에서 S-3 시료는 Ti^{4+} 가 존재하지 않으며 Si^{4+} 가 0.12% 함유되어 있고 철도 0.57%로서 적게 함유되어 있다. 그러나 Cr^{3+} 성분은 0.15%로 상당히 많이 들어가 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 것들을 종합해 볼 때 확산 처리로 인해 미량인 철의 Fe^{2+} 성분이 Fe^{3+}

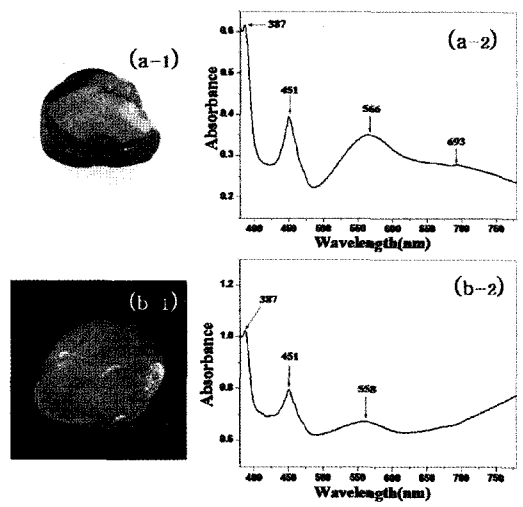


Fig. 6. Photographs and UV-Vis absorption spectra of sapphire in the region of 380~780 nm; (a-1) and (a-2) S-4 sample before Be-diffusion, (b-1) and (b-2) S-4 sample after Be-diffusion.

로 대부분 산화 되었고 Be^{2+} 가 확산으로 인해 Si^{4+} 가 Be^{2+} 와 전하 보상을 하여 청색 감을 다 없었고 미량으로 확산 되었기 때문에 홀과 쌍을 이뤄 발색할 수 있는 황색 감은 나타나지 않았으며 흡수 피크가 높았던 566 nm 피크가 사라지면서 그 속에 가리워져 있던 Cr^{3+} 피크가 나타나게 되어 분홍색을 볼 수 있게 된 것이다.

그림 6의 S-4시료는 그림 6의 S-2시료와 유사하다. 자외선-가시광선 분광 분석에 의한 흡수 스펙트럼을 분석해 보면 566 nm의 흡수 피크가 거의 사라지고 Cr^{3+} 피크인 558 nm 피크가 적은 원소 함량으로 인하여 낮게 나타났음을 볼 수 있다. Ti^{4+} 가 없음에도 불구하고 S-4(a-1)에서 보듯이 청색이 나타나는 것은 Si^{4+} 가 Fe^{2+} 와 IVCT를 하여 나타났음을 알 수 있다. 또한 Fe^{2+}/Fe^{3+} IVCT 피크가 나타나는 780 nm쪽으로 다른 시료보다 더 높게 증가함을 알 수 있다. 확산 처리 전후의 그림 비교에서 청색이 확산 처리 후에 많이 열어졌는데 이는 열처리 시에 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 일부가 산화 되면서 Si^{4+} 와 반응하는 Fe^{2+} 가 줄어 들게 되고 남아 있는 Si^{4+} 는 확산된 Be^{2+} 와 반응하면서 무색 쪽으로 가고 남아 있는 Be^{2+} 는 홀과 쌍을 이루면서 주황색을 나타내게 된다. 연한 갈색 부분이 훨씬 더 짙게 나타난 이유는 Fe^{3+} 가 Al^{3+} 자리에 더 많이 치환되어 있기 때문에 확산 처리 전에도 황색 감 또는 갈색 감이 있는데

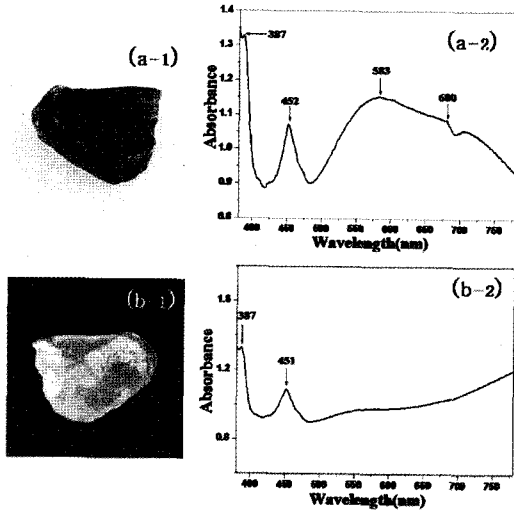


Fig. 7. Photographs and UV-Vis absorption spectra of sapphire in the region of 380~780 nm; (a-1) and (a-2) S-5 sample before Be-diffusion, (b-1) and (b-2) S-5 sample after Be-diffusion.

여기에 Be^{2+} 와 홀의 쌍에 의한 주황색에 더불어 Fe^{3+} 와 Be^{2+} 의 반응에 의한 포스트 일(post it) 황색이 더하여 짙은 주황색을 나타내게 된 것이다(John L. Emmett *et al.*, 2003).

그림 7은 S-5의 시료로서 확산 처리 후에 짙은 청색이 거의 빠지고 약간의 청색 감만 남았다. 자외선-가시광선 분광 분석에 의한 흡수 스펙트럼을 분석해 보면 확산 처리 전에는 Si^{4+} 가 Fe^{2+} 와 IVCT에 의한 피크인 583 nm에서 높은 흡수 피크가 나타났으나 확산 처리 후에는 사라지고 Fe^{3+} - Fe^{3+} 쌍에 의해서 나타나는 451 nm만 남아 있다. 여기서 황색이 나타나지 않는 이유는 다른 시료에 비해 상대적으로 많은 Si^{4+} 의 양으로 인해 확산 처리된 Be^{2+} 의 전부가 Si^{4+} 와 IVCT를 하여 무색으로 되는 반응을 하고 남아 있는 Be^{2+} 가 없기 때문에 황색이 될 수 있는 환경이 형성 되지 않은 것으로 사료된다.

적외선 분광분석

그림 8은 베릴륨 확산 처리 전후 사파이어의 적외선 분광 분석 스펙트럼이다. 모든 시료에서 확산 처리 전보다 처리 후가 $1,000\sim1,200\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 흡수 피크가 더 낮게 나타났다. $400\sim900\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Al-O 스트레칭과 Be-O 스트레칭(Lodziński M. *et al.*, 2005)이 나타나는데 Be^{2+} 확산 처

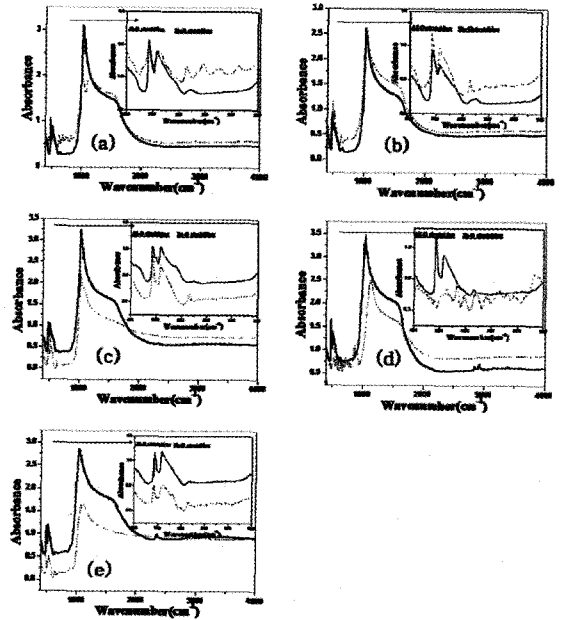


Fig. 8. The infrared spectra of before (black line) and after beryllium diffusion (red dots) in the region of $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$; (a) S-1, (b) S-2, (c) S-3, (d) S-4 and (e) S-5. Insert peaks are in the region of $400\sim900\text{ cm}^{-1}$.

리의 피크와 비교 시 Al-O 스트레칭 피크는 크게 변하지는 않았다. 그러나 Be-O 스트레칭 피크는 확산 처리 후에 다른 피크들이 나타났다.

옥화메틸렌 침적실험

베릴륨 확산 처리 후 옥화메틸렌용액에 담가서 시료의 가장자리에 열린 주황색의 색의 집중현상이 나타나는지를 관찰하였다. 그림 9는 관찰의 결과이며 전체시료에서의 주황색의 집중현상이 나타났고 시료 마다 또한 시료의 위치마다 조금씩의 차이는 있었다. 특히 (a)의 S-1 시료에서는 오른쪽과 위쪽에서 주황색의 집중이 잘 나타났고 (b)의 S-2와 (d)의 S-4 시료들은 주황색부분이 시료의 많은 부분을 차지하며 색의 집중이 잘 나타나고 있다.

내포물 조사

그림 10에서 보듯이 확산 처리 전후의 변화를 자세히 비교해 보면 시료별로 변화가 나타났음을 알 수 있다. S-1 시료에서는 처리 전에는 청색을 내면

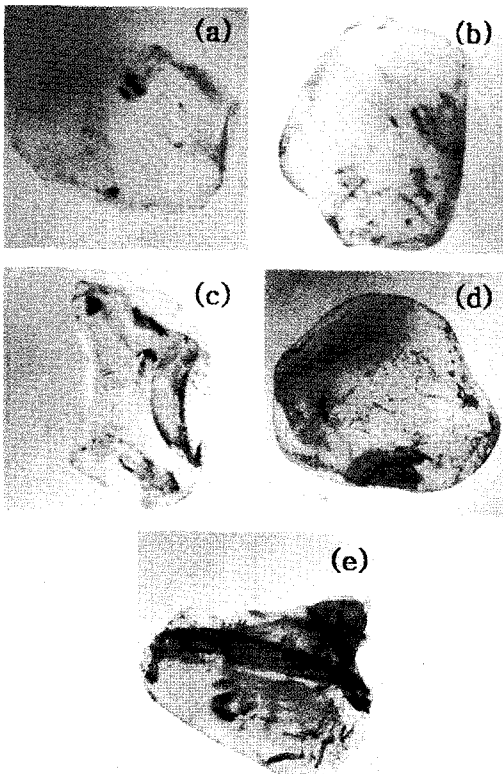


Fig. 9. This Be^{2+} diffused samples are shown in an immersion filled with methylene iodide. (a) S-1, (b) S-2, (c) S-3, (d) S-4 and (e) S-5.

서 함유 되어 있었던 청색의 직선의 색대(Color zone)가 처리 후에는 사라졌음을 알 수 있다. S-2시료는 큰 변화는 보이지 않았다. S-3 시료 또한 처리후의 색상이 열어진 관계로 액상 내포물은 더 잘 보인다. S-4 시료에서는 직선적인 청색 색대가 많이 사라진 것을 알 수 있다. S-5 시료에 들어 있는 침상 내포물들이 Be^{2+} 확산 처리 후에 많이 사라졌음을 알 수 있다. 확산 처리 후의 전체적인 내포물 변화는 색대와 침상은 많이 없어졌으나 액상 내포물과 브레이크(Break) 등은 변화가 없었음을 알 수 있다.

결 론

본 실험은 열처리가 되지 않은 원석인 마다가스카르산 사파이어를 사용하여 실험을 하였다. 금번 연구에 채택된 시료들은 Ti^{4+} 의 함량이 거의 없어서 색상변화에도 일반적인 사파이어보다 열처리 과

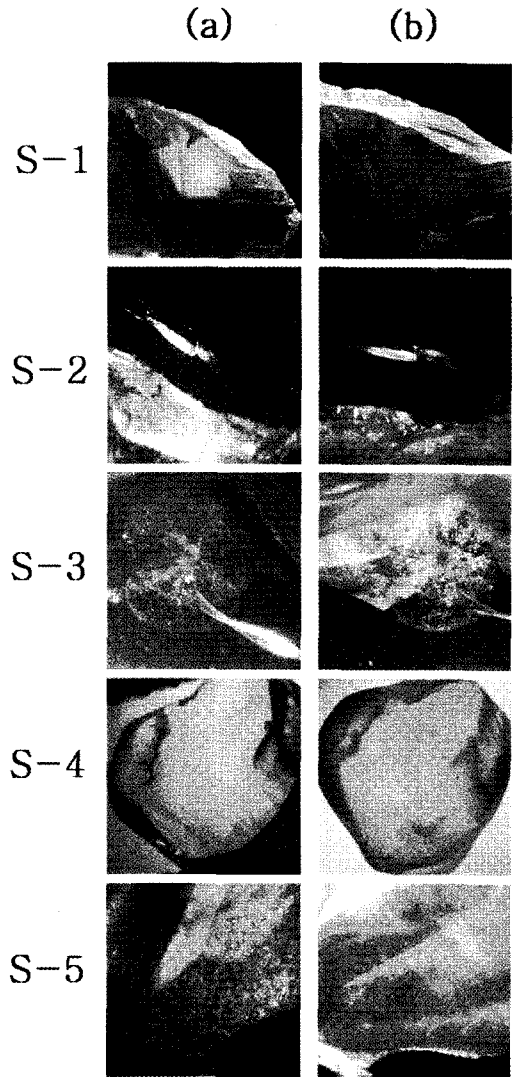


Fig. 10. Photographs of inclusion; (a) before and (b) after Be-diffusion.

정에서의 청색의 열어짐이 심하게 나타났다. 베릴륨 확산 처리는 1650°C 에서 50시간 동안 산화분위기 전기로에서 진행되었다. 확산 처리 결과 원석에 함유되어 있는 미량원소의 양에 따라 다양한 색 변화를 가져 왔다. 색의 변화를 자외선-가시광선 분광기에 의한 스펙트럼을 분석해 보았다. S-1 시료는 Ti^{4+} 와 Si^{4+} 의 함한 양이 Fe^{2+} 와 반응하여서 청색이 나타났으나 철이 산화환경에서 확산 처리했기 때문에 일차적으로는 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 가로 일부 산화되었을 경우와 이차적으로 Be^{2+} 가 결정격자 내로 확

산 되어서 Be^{2+} 와 반응을 하여서 청색을 나타내는 원인을 미리 제거해서 색이 훨씬 열어진 경우로 볼 수도 있다. 시료 S-2는 청색이 많이 열어졌으며 약한 갈색부분이 주황색으로 변한 것을 볼 수 있다. Fe^{2+} 와 Ti^{4+} 가 IVCT를 할 수 있는 충분한 조건이 되기 때문에 청색 감이 남아 있으며 열 갈색부분이 주황색으로 바뀐 것은 철이 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 바뀐 부분과 적은 양의 Ti^{4+} 으로 Be^{2+} 이 홀(Hole)과 쌍(Pair)을 이루면서 Fe^{3+} 에 의한 황색에 색의 농도를 더한 것으로 보여진다. S-3 시료는 분홍색이 확산 처리 후에 나타났다. 이것은 많은 양의 Cr^{3+} 성분으로 인해 확산 처리과정에서 없어진 청색 속에 있던 분홍색이 나타난 것으로 볼 수 있다. S-4 시료는 열처리 시에 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 일부가 산화 되면서 Si^{4+} 와 반응하는 Fe^{2+} 가 줄어 들게 되고 남아 있는 Si^{4+} 는 확산 처리된 Be^{2+} 와 반응하면서 무색 쪽으로 가고 남아 있는 Be^{2+} 는 홀과 쌍을 이루면서 주황색을 나타내게 된다. S-5 시료는 황색이 나타나지 않는 이유는 다른 시료에 비해 상대적으로 많은 Si^{4+} 의 양으로 인해 확산 처리된 Be^{2+} 의 전부가 Si^{4+} 와 IVCT를 하여 무색으로 되는 반응을 하고 남아 있는 Be^{2+} 이 없기 때문에 황색이 될 수 있는 환경이 형성되지 않았기 때문이다.

적외선 분광 분석에서는 별다른 특이점을 찾기는 어려웠으나 확산 처리 후에 $1,000\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 흡수 피크가 다 낮게 나타났고 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 영역 Al-O 스트레칭 피크는 크게 변하지는 않았다. 그러나 Be-O 스트레칭 피크는 확산 처리 후에 다른 피크들이 나타났다.

베릴륨 확산 처리 후옥화메틸렌용액에 담가서 시료의 가장자리에 열은 주황색의 색의 집중현상이 나타나는지를 관찰한 결과 모든 시료의 가장자리에서 주황색의 집중현상과 더불어 (b)의 S-2와 (d)의 S-4 시료들은 주황색부분이 시료의 많은 부분을 차지하며 색의 집중이 잘 나타나고 있다. 이것은 베릴륨이 양적으로 다소간의 차이는 있으나 전 시료에 조금씩 확산 되었다는 것을 의미한다.

내포물 검사에서는 확산 처리 후의 전체적인 내포물 변화는 색대(color zone)와 침상은 많이 없어졌으나 액상 내포물과 브레이크(break) 등은 변화가 없었음을 알 수 있다.

확산 처리 실험은 전이금속들을 비롯해 경 원소들까지도 다양하게 진행되고 있다. 본 실험은 현보석시장에서 문제가 되고 있는 베릴륨 확산 처리에 관한 것으로 감별에 도움을 주고자 시행하였다.

앞으로 확산 처리에 더 좋은 조건인 1800°C 이상에서의 확산 처리 실험을 할 수 있기를 기대한다.

참고문헌

- Andriamarofahatra J., de la Boisse, H., and Nicollet, C. (1990) Datation U-Pb sur monazites et zircons du dernier episode tectono-metamorphique granulitique majeur dans le Sud-Est de Madagascar. C. R. Acad. Sci., Paris, 310, 1643-1648.
- Atichat, W., Somboon, C., Leelawathanasuk, T., Pisutha-Armond, V., Wathanakul, P., Sutthirat, C., Sriprasert, B., and Jakkawanvibul, J. (2008) Beryllium treated light-colored sapphires from Illakaka. Proceeding, The 2nd International Gem and Jewelry Conference in Bangkok, Thailand.
- Besairie, H. (1967) The Precambrian of Madagascar, In: Rankama (Ed.) The Precambrian, Interscience Publ., London, 3, 133-142.
- Besairie, H. (1973) La geologie globale et ses application a l'ocean indien et a Madagascar. Document du Bureau Geologique, Tananarive, 186, 30.
- Bigelow, M.S., Lepeshkin, N.N., and Boyd, R.W. (2003) Superluminal and slow light propagation in a room-temperature solid. Science, 301, 200.
- Caen-vachette, M. (1979) Le Precambrien de Madagascar. radiochronologie par isochrones Rb/Sr sur roches totales. Revue de Geologie dynamique et de geographie physique, 21, 331-338.
- Callister, W.D. Jr. (2007) Materials science and engineering an introduction (7th Ed.), John Wiley & Sons, New York, 128.
- Emmett, J.L., Scarratt, K., McClure, S.F., Moses, T., Douthit, T.R., Hughes, R., Novak, S., Shigley, J.E., Wang, W., Bordelon, O., and Kane, R.E. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. Gems & Gemology, 84-135.
- Garcia-Lastra, J.M., Aramburu, J.A., Barriuso, M.T., and Moreno, M. (2006) Optical properties of Cr^{3+} -doped oxides: Different behavior of two centers in alexandrite. Physical Review B, 74, 115-118.
- Geschwind, S. and Remeika, J.P. (1961) Phys. Rev., 122, 757.
- Heber, J. and Platz, W. (1979) J. Lumin, 18/19, 170.
- Kroener, A. (1977) The Precambriangeotectonic evolution of Africa: plate accretion versus plate destruction. Precamb. Res., 77, 3-40.
- Lodzinski, M., Sitarz, M., Stec, K., Kozanecki, F., and Jurgae, S. (2005) ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. Journal of Molecular Structure, 744-747.

- Martelat, J.E., Nicollet, C., Lardeaux, J.M., Vidal, G., and Rakotondrazafy, R. (1997) Lithospheric tectonic structures developed under high-grade metamorphism in the southern part of Madagascar. *Geodinamica Acta*, 10, 94-114.
- Mercier, A., Rakotondrazafy, M., and Ravolomian-drinarivo, B. (1999) Ruby Mineralization in South-west Madagascar. *Gondwana Research*, 2, 433-438.
- Miessler, G.L. and Tarr, D.A. (2004) *Inorganic chemistry* (3rd Ed.), Pearson Education, Inc, New Jersey, 344-345.
- Paquette, J.L., Nedelec, A., Moine, B., and Rakotondrazafy, M. (1994) U-Pb, single zircon Pb-evaporation, and Sm-Nd isotopic study of a granulite domain in SE Madagascar. *J. Geol.*, 102, 523-538.
- Rolin, P. (1991) Presence de décrochements precambriens dans le bouclier meridional de Madagascar: implications structurales et geodynamiques. *C. R. Acad. Sci., Paris*, v. 312, 625-629.
- Schmetzer, K. and Gubelin, E. (1980) Alexandrite-like natural spinel from Sri Lanka. *N. Jb. Miner. Mh., H.*, 9, 428-432.
- Schmetzer, K. and Schwarz, D. (2004) The causes of colour in untreated, heat treated and diffusion treated orange and pinkish -orange sapphires- a review. *J. Gemm.*, 9(3), 149-182.
- Schmetzer, K., Bank, H. and Gubelin, E. (1980) The Alexandrite effect in minerals; Chrysoberyl, Garnet, Corundum, Fluorite. *N. Jb. Miner. Abh.*, 138, 147-164.
- Winotai, P., Wichan, T., Tang, L.M., and Yaokulbodee, J. (2000) Heat treatments of Tanzania ruby as monitored by ESR spectroscopy. *International J. of Modern Physics B*, V 14,16, 1693-1700.

접수일(2009년 5월 4일), 수정일(1차 : 2009년 5월 26일),
게재확정일(2009년 6월 2일)