

잠비아산 천연 자수정의 열처리에 따른 색상변화

Color change of Zambian amethyst by heat treatment

전 미 리(Mi-Lee Jun)¹ · 서 진 교(Jin-Gyo Seo)² · 김 영 출(Young-Chool Kim)³ ·
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)

³한미 보석 감정원

(Hanmi Gemological Institute, Laboratory, 3F, 35-1, Bongik-dong, Jongno-gu, Seoul 110-390, Korea)

요약 : 천연 자수정을 열처리 하면 황수정으로 변색하는 것으로 알려져 왔다. 그러나 잠비아산 천연 자수정 시료를 350~380°C에서 1시간 열처리한 결과 총 8개의 시료 중 5개의 시료가 황수정으로 변화하였고 3개는 백수정으로 변화하였다. 이들의 발색의 차이는 열처리 전 본래의 자수정이 가지고 있던 색상에 의해 영향을 받는 것 같다. 열처리 전 황색을 함유한 자수정은 열처리 후에 황수정으로 변하였고, 황색을 함유하지 않은 자수정은 백수정으로 변하였다. 색상 변화의 차이를 분석하여 비교한 결과, 적외선 분광분석에서 3,400 cm⁻¹의 피크의 세기와, 5,200~5,400 cm⁻¹의 영역에서 피크의 존재 유무에 차이점을 나타냈으며, WD-XRF에서 미량원소인 Cr의 양에 차이가 나타났다. 열처리 전과 후의 FT-IR 스펙트라의 동일한 결과는 열처리가 주 구성성분이나 결정구조의 변화를 일으키지 않는 것으로 사료된다.

주요어 : 잠비아 자수정, 황수정, 열처리, 색상변화, 발색원인

ABSTRACT : It is known that the natural amethyst is changed to citrine after heat treatment. However, when all amethyst samples from Zambia were heat-treated in the temperature range of 350~380°C for 1 hour, the result was that five out of eight samples were changed to citrine and all the rest of samples became rock crystal quartz. These differences in the color appearance seem to be influenced by the original colors contained in the amethyst before the heat treatment. The amethyst containing yellow color changed to citrine and the amethyst without containing yellow color changed to rock crystal quartz after the heat treatment. The results compared after the instrumental analysis on the difference of color change, it showed the differences of peak intensity in 3,400 cm⁻¹ and the existence and non-existence of peak at the range of 5,200~5,400 cm⁻¹ in FTIR. It revealed the difference in the quantity of Cr which is a trace element in the WD-XRF analysis. The identical result in the FTIR spectra before and after the heat treatment reveals that the heat treatment did not cause any change in the main composing elements or crystal structure.

Key words : Zambian amethyst, citrine, heat treatment, color change, cause of color

*교신저자: jwpark@hanyang.ac.kr

서 론

순수한 수정은 SiO_2 로 이루어져 있으며 삼방정계의 결정구조를 가지고 있다. 수정의 주된 성분은 Si와 O이며, Al, Li, B, Fe, Mg, Ca, Ti, K, Rb 등의 원소가 미량으로 존재한다(김원사 외, 1988). 수정은 Si원자가 4개의 O원자로 둘러 쌓인 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 4면체로 되어 있으며 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 4면체의 꼭지점에 연속적으로 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 4면체가 연결되어 있는 망상구조를 이루고 있다(박준원, 2002). 수정은 미량원소가 불순물의 형태로 포함되어 색을 띠는 타색광물이며 색상에 따른 다양한 변종이 존재한다. 이 중 자색을 띠는 수정을 자수정(amethyst), 무색을 띠는 수정을 백수정(rock crystal quartz), 황색을 띠는 수정을 황수정(citrine), 갈색이나 회색 및 검은 색조를 띠는 수정을 연수정(smoky quartz)이라고 한다. 자수정과 황수정은 Fe^{3+} 에 의해 자색과 황색을 띠는 광물이며, 한 결정에서 동시에 이색성(dichromatism)을 보이는 자-황수정은 자수정과 황수정의 기원이 서로 같음을 증명한다. 수정은 흔히 열처리나 방사선처리에 의해 색상 변경이 가능하며 과거부터 다양한 색 변종을 얻기 위해, 또는 수정의 상업적인 가치를 높이기 위해 다양한 처리가 행해져 왔다. 일반적으로 수정은 열을 가하면 색상이 열어지거나 탈색되고, γ -선이나 α -선 등을 조사하면 다시 색상이 회복되는 흥미로운 변화를 보인다(G. Lehmann and H.U. Bambauer, 1973). 특히 열처리는 보석의 색을 밝게, 어둡게 또는 완전히 변화시키기 위해 적용 가능한 가장 흔한 방법으로 아주 어두운 색상의 자수정은 밝은 색을 만들기 위해 열처리 된다.

자수정의 발색원리에 대해 Lehmann은 수정의 결정구조인 SiO_2 내로 Fe^{3+} 이온이 함입될 때 침입형과 치환형의 고용체를 동시에 형성하고 이때 Si^{4+} 위치에 Fe^{3+} 가 치환되므로 전기적 불균형이 발생하여 +1의 전하량을 갖는 hole이 생성된다. 여기에 γ -선과 같은 에너지가 가해지면 이 hole이 color center로 작용하여 자색을 나타낸다고 했다(G. Lehmann and H.U. Bambauer, 1973).

한편, 홀 칼라 센터(hole color center)에 의해 발색한 자수정을 약 400도 정도로 가열하면, 치환된 전자는 그것의 뒷으로부터 자유로워진다. 그리고 본래의 사이트로 되돌아오며 다시 쌍을 이룬 전자로써 순회한다. 그리고 나서 결정의 색상은 본래의 색상인 황수정으로 돌아간다. 다시 방사선 처리를

하면 홀 칼라 센터는 결정이 과열되지 않는 동안은 다시 생산되며 이 과정은 무한히 반복될 수 있다. 결정에 열을 가하는 과정은 홀 칼라 센터를 파괴하며 이를 “표백 또는 탈색”이라 한다. 오늘날 유통되는 대부분의 황수정은 자연적으로 형성되는 것은 드물고 인위적으로 자수정을 열처리하여 얻어지는 데 일반적으로 원하는 색상을 얻기 위해 열처리 조건을 조절한다. 이전의 연구에서 자수정은 열처리 후에 황수정으로 색상이 변하는 것으로 알려져 왔다(Nassau K, 1981; 윤시내, 2006; 김원사, 2004). 그러나 본 연구에서는 같은 산지에서 산출된 잠비아산 자수정을 동일한 조건에서 열처리 한 결과, 일부의 시료가 황수정이 아닌 백수정으로 변하는 현상이 나타났다. 이는 자수정을 열처리 하면 황수정으로 변한다는 과거의 연구결과와 차이가 있다. 따라서, 본 연구에서는 기존의 연구에서는 시행되지 않았던 동일한 산지의 자수정을 동일한 조건으로 열처리 하여 나타나는 다양한 색상변화에 대해 살펴보고 이들의 발색차이의 원인을 규명하기 위하여 일반 보석학적 검사 외에 첨단 분석장비를 사용하여 비교 조사하였다.

연구 방법

연구를 위해 잠비아산 자수정 8개를 A와 B그룹으로 분류하였다. 시료는 A그룹-A1, A2, A3, A4와 B그룹-B1, B2, B3, B4으로 각각 4개씩 총 8개가 사용되었으며 그룹의 분류 기준은 자수정 본래의 색상에 따라 분류하였다(그림 1). 즉, 육안으로 관찰할 때, 황색을 포함하지 않은 자색을 띤 경우를 A그룹으로, 황색을 포함한 자색을 띤 경우 B그룹으로 분류하였다. 시료별 특징은 표 1에 나타나 있다. 시료는 기기분석을 위해 6~8 mm의 판상의 형태로 가공되었다. 열처리 전에 시료에 대한 기본적인 정보를 얻기 위하여 Mark VII 보석용 쌍안현미경, Duplex II 굴절계 및 편광기, GIA Gem calcite dichroscope로 샘플에 대한 기본적인 검사를 실시하였다. 각 샘플들은 열처리 전과 후에 각각 FT-IR (퓨리에 변환 적외선 분광기), UV-VIS-NIR Spectroscopy (자외선-가시광선-근적외선-분광광도계), WD-XRF (파장 분산형 X선 형광분석)으로 분석 하였으며, FT-IR은 Perkin Elmer의 Spectrum One을 사용하여 자수정의 특정결합의 진동모드를 측정하기 적절한 범위인 450~6,000 cm^{-1} 의 범위에서 4 cm^{-1} 의 분해능으로 Transmittance (투과) 모드

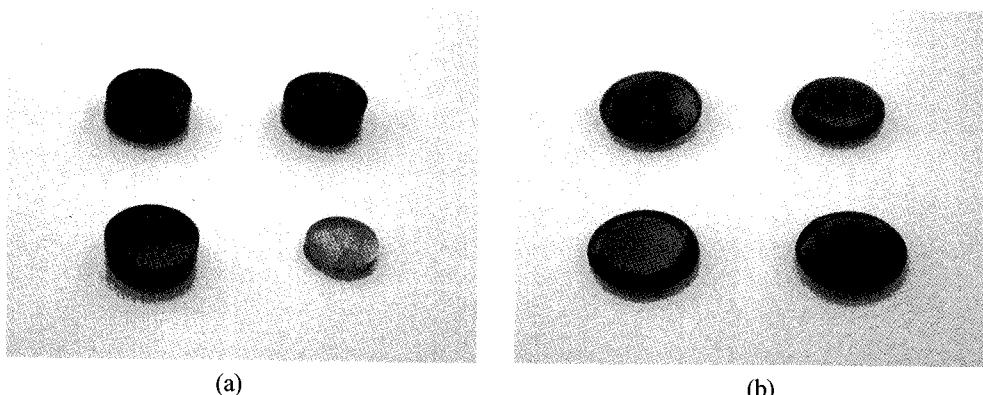


Fig. 1. Photographs of Zambian amethyst before heat treatment. (a) group A (Top left: A1, Top right: A2, Bottom left: A3, Bottom right: A4), (b) group B (Top left: B1, Top right: B2, Bottom left: B3, Bottom right: B4).

Table 1. Characteristic of amethyst sample

Sample	Color	Pleochroism	Carat	Impurity	R.I	Optic Character
A1	bluish Purple	M.Purple/M.brownish Purple	6.43	Fluid	1.544~1.553	DR(U ⁺)
A2	bluish Purple	M.Purple/M.brownish Purple	6.64	Fluid	1.544~1.553	DR(U ⁺)
A3	bluish Purple	M.Purple/M.brownish Purple	6.25	Fluid, Negative Crystal	1.544~1.553	DR(U ⁺)
A4	Light Purple	M.Purple/L.Purple	1.71	Fluid	1.544~1.553	DR(U ⁺)
B1	yellowish Purple	M.reddish Purple/L.brownish Purple	10.9	Fluid, Color Zoning	1.544~1.553	DR(U ⁺)
B2	yellowish Purple	M.reddish Purple/L.brownish Purple	7.33	Fluid	1.544~1.553	DR(U ⁺)
B3	yellowish Purple	M.reddish Purple/L.brownish Purple	9.45	Fluid, Color Zoning	1.544~1.553	DR(U ⁺)
B4	yellowish Purple	M.reddish Purple/L.brownish Purple	10.1	Fluid, Negative Crystal	1.544~1.553	DR(U ⁺)

로 측정하였다.

UV-Vis-NIR은 Shimadzu의 UV-3101PC를 사용하여 360~800 nm의 가시광선 범위를 0.1 nm의 분해능으로 Absorbance (흡수) 모드로 측정하였다. 연구에 사용된 WD-XRF는 ED-XRF보다 정확하며 $^{80}\sim^{92}\text{U}$ 까지 원소를 측정할 수 있는 Shimadzu의 XRF-1700을 사용하여 측정하였으며 X-ray source는 Rh로 40 kv/95 mA로 정량과 정성 분석을 하였다. 측정 시, 시료의 크기에 따라 0.3~1 cm 범위의 허더를 선택하여 표면에서 100 μm 깊이의 시료 전체 범위를 측정하였다. 열처리는 산화환경의 350~380°C의 온도 범위에서 약 1시간 동안 시행 하였다.

A와 B그룹의 시료 모두 동일한 조건에서 열처리하였다.

결과 및 토론

보석학적 검사 및 열처리 결과

현미경과 굴절계, 편광기를 사용한 시료의 보석학적 검사 결과, 굴절율은 RI: 1.54~1.55의 범위로 측정되었으며, 편광반응은 DR(U⁺)로 나타났다. 8개의 시료 모두 천연의 내포물을 함유하고 있었으며 주로 천연 자수정의 특징인 액상, 침상 내포물 및

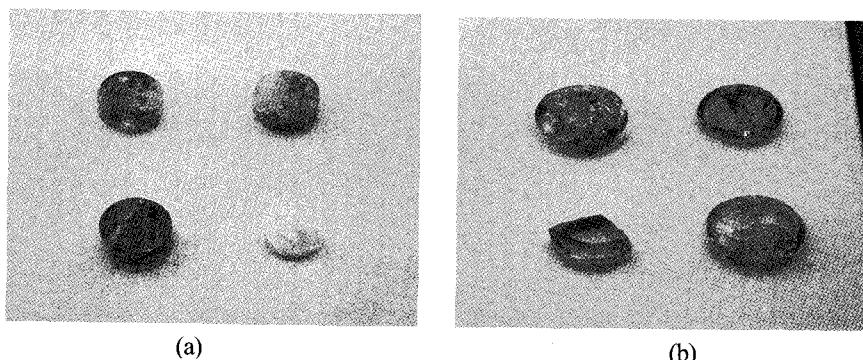


Fig. 2. Photographs of Zambian amethyst after heat treatment. (a) group A (Top left: A1, Top right: A2, Bottom left: A3, Bottom right: A4), (b) group B (Top left: B1, Top right: B2, Bottom left: B3, Bottom right: B4).

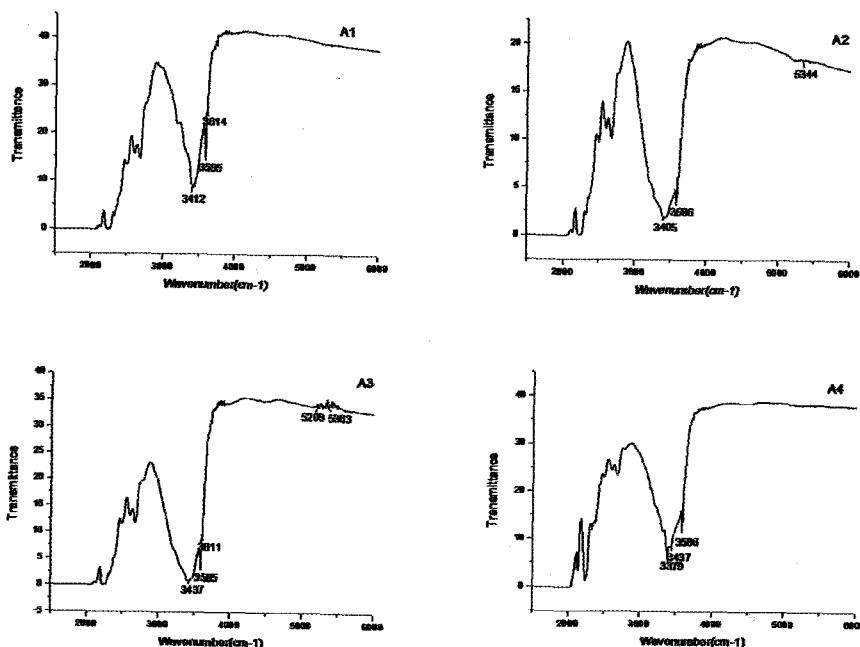


Fig. 3. FTIR Spectra of group A amethyst before heat treatment.

네거티브 크리스탈 등이 발견되었다.

열처리 결과, 열처리 전 황색을 함유하고 있지 않은 자색을 가진 A그룹의 시료 총 4개 중 3개(A1, A2, A4)가 무색의 백수정으로 변화하였고 나머지 1개(A3)는 황수정으로 변하였다. 열처리 후 시료의 색상은 전체적으로 균일하게 변했지만, 부분적으로 색상이 흐리거나 진하여 색의 농담에는 약간씩의 차이를 보였다. 이는 자수정의 성장방향에 따라 나타나는 칼라 존(Colour Zoning) 및 천연의 내포물이 열처리 시간 및 색의 농담에 영향을 미칠 수 있

음을 의미한다. 실제로 그림 1a에서 A1샘플은 열처리 전 내포물이 집중되어 있던 부분이 열처리 후에도 여전히 자색으로 남아있음을 볼 수 있다. 열처리 시 액상내포물의 뚜렷한 경계를 나타낸 시료 B3의 경우 열처리 도중 깨지는 현상이 발생했다. 본래 황색을 함유한 자색을 가진 B그룹의 시료 총 4개(B1-B4)는 모두 녹색을 띤 황색의 황수정으로 변화하였다. 자수정의 열처리를 통한 색상변화는 그림 2에 나타나 있다(그림 2a, 2b).

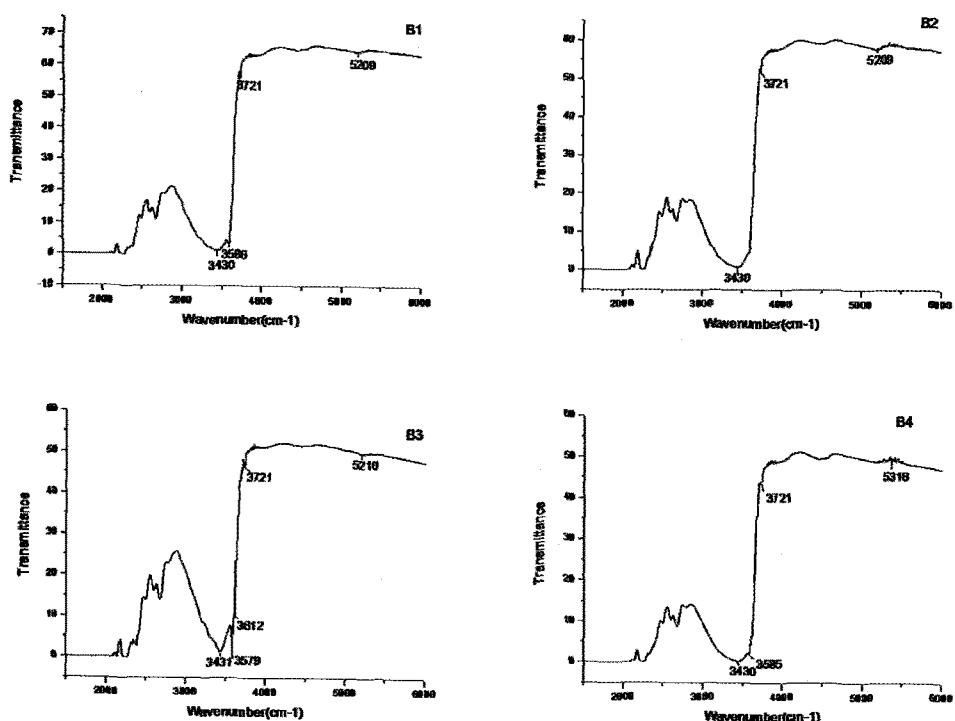


Fig. 4. FTIR Spectra of group B amethyst before heat treatment.

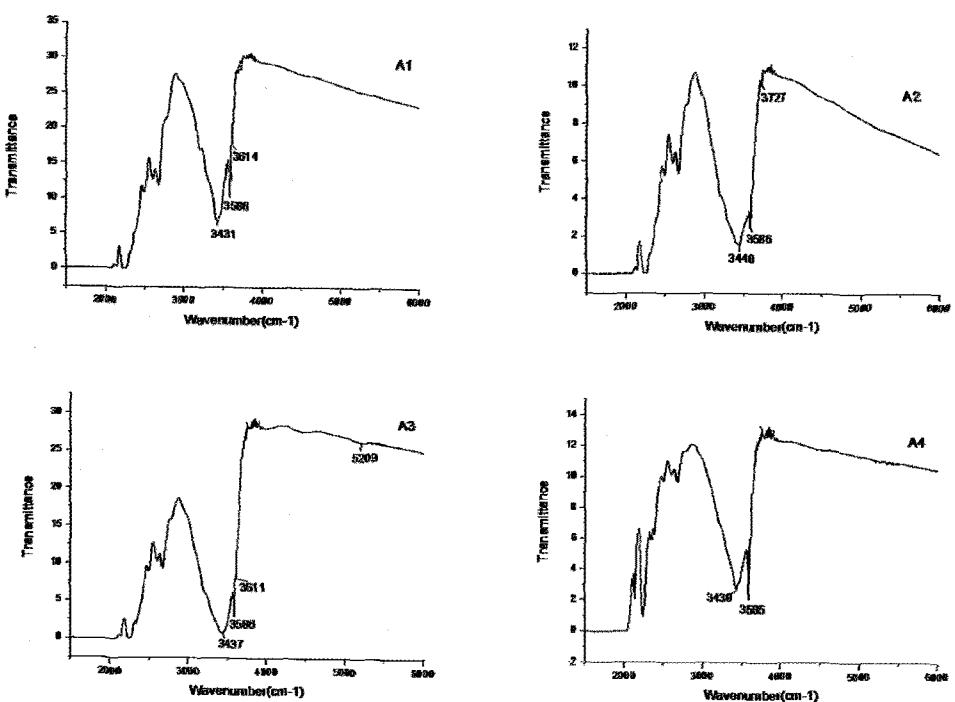


Fig. 5. FTIR Spectra of group A amethyst after heat treatment.

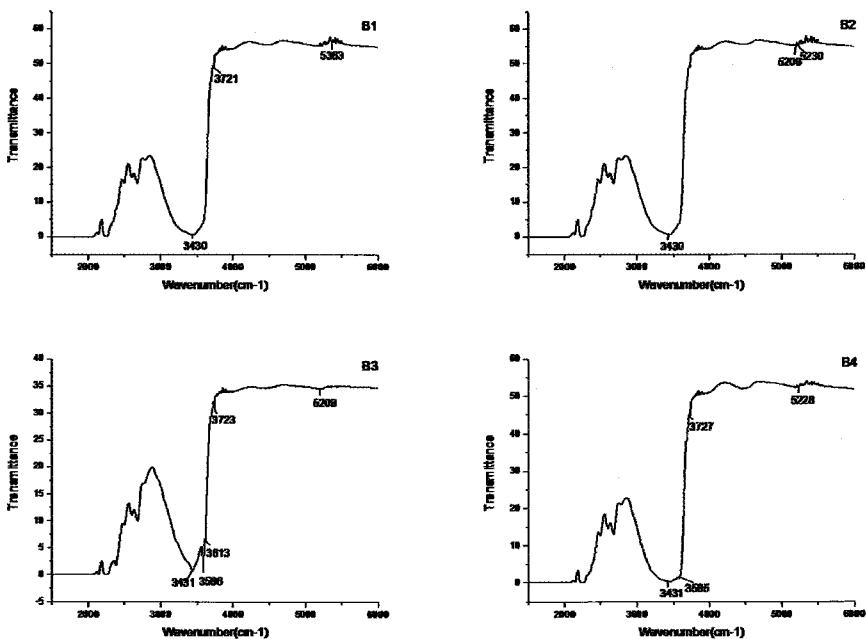


Fig. 6. FTIR Spectra of group B amethyst after heat treatment.

FT-IR 결과

FT-IR을 이용한 자수정에 대한 연구는 주로 $2,500\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 중적외선 영역에서 수행되어 왔다. 특히 $3,000\text{--}3,800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역은 자수정의 천연 및 합성여부를 판별하는데 중요한 단서를 제공하는 영역이며, 이 영역의 특정 피크들을 통해 천연 자수정의 산지 감별 및 천연과 합성 수정의 감별에 이용하기도 한다. 하지만, 이번 연구에서는 위의 중적외선 영역 외에 황수정의 특징적 피크의 관찰을 위해 $5,000\text{--}6,000\text{ cm}^{-1}$ 까지 측정범위를 확대하여 시행하였다.

자수정의 FT-IR 측정 시 다양한 물 분자에 의한 피크들이 관찰되었는데, 특히 $3,000\text{--}3,800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에 다양한 피크들이 관찰되었다. 한 결정에서 잘라 연마한 시료 A 그룹의 경우 이 영역에서 4개의 시료 모두 거의 동일한 스펙트라를 보였다(그림 3). 또한, 한 결정에서 잘라 가공한 시료 B 그룹의 경우에도 4개의 시료가 거의 동일한 스펙트라 결과를 보였다(그림 4). 이 영역에서의 특징적인 피크는 $3,400\text{--}3,430$, $3,585$, $3,613$, $3,721\text{ cm}^{-1}$ 이다. $3,000\text{--}3,800\text{ cm}^{-1}$ 사이의 피크들은 수정의 OH 결합에 의한 분명한 흡수피크와 함께 완만한 흡수밴드를 보인다(Kats, 1962). 특히, 샘플 A1과 A3에서는

$3,543\text{ cm}^{-1}$ 를 동반하지 않은 $3,585$ 와 $3,613\text{ cm}^{-1}$ 근처의 피크들이 관찰되었는데, 이는 천연임을 입증하는 지표가 될 수 있다(Vladimir S. Balitsky *et al.*, 2004). $3,400\text{ cm}^{-1}$ 근처의 넓은 벤드는 물 분자와 관련이 있으며, $3,585\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 피크와 상대적으로 조금 약한 $3,613\text{ cm}^{-1}$ 근처의 피크들은 수정 결정내의 OH 결합의 존재 때문인 것으로 조사 되었다(Rossman G.R, 1988).

그림 5와 그림 6의 FT-IR 측정결과 $3,000\text{--}3,800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서는 열처리 후 황색으로 변한 시료들(A3, B1-B4)이 무색으로 변한 시료들(A1, A4)보다 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 흡수의 강도가 높게 나타났다. 또한, 열처리 후 황색으로 변한 시료들은 물 분자에 의한 피크인 $5,200\text{--}5,400\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 특정 피크를 나타냈다.

이번 연구에서 자수정의 열처리 후 색상 변화는 3가지로 나누어 볼 수 있다. 열처리 후 완전한 무색으로 변한 것(A1과 A4), 열처리 후 황색으로 변한 것(A3와 B1-B4), 무색으로 변했지만 부분적으로 황색을 포함한 것(A2)이다. 이 시료들의 발색의 차이를 열처리 전 FT-IR의 결과를 가지고 설명해 볼 수 있다. 과거의 연구에서 자수정 색조의 강도의 증가는 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 영역의 스펙트라와 관련이 있는데 이때, 황색이 증가함에 따라 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 영

잠비아산 천연 자수정의 열처리에 따른 색상변화

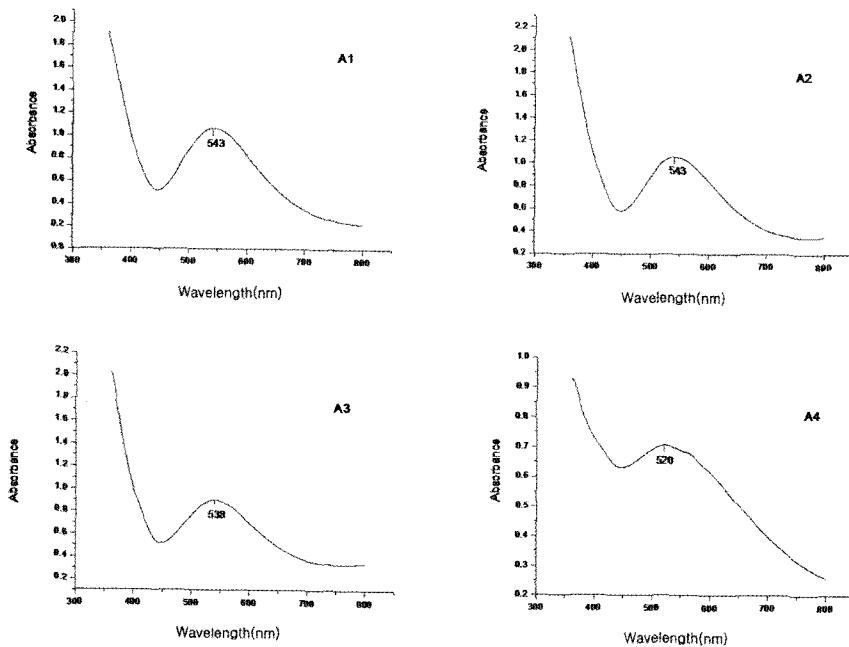


Fig. 7. UV-VIS-NIR Spectra of group A amethyst before heat treatment.

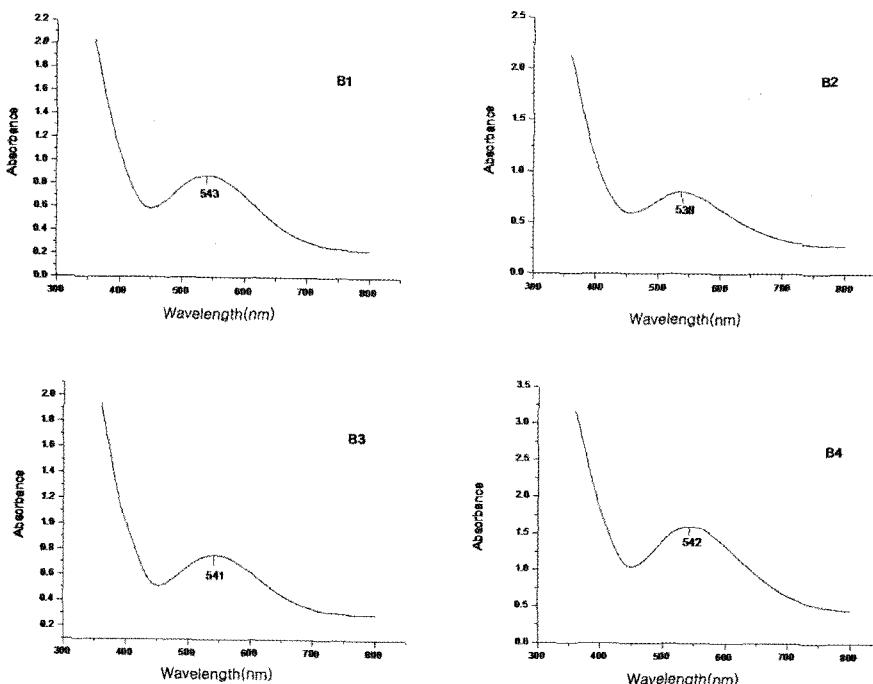


Fig. 8. UV-VIS-NIR Spectra of group B amethyst before heat treatment.

역의 확산된 밴드의 흡수도 커진다고 하였다(Vladimir S. Balitsky and V. Balitskaya, 1986). 이번 연

구에서 열처리 후 황색으로 변한 시료들의 스펙트라를 살펴보면 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 영역의 흡수가 무색으로

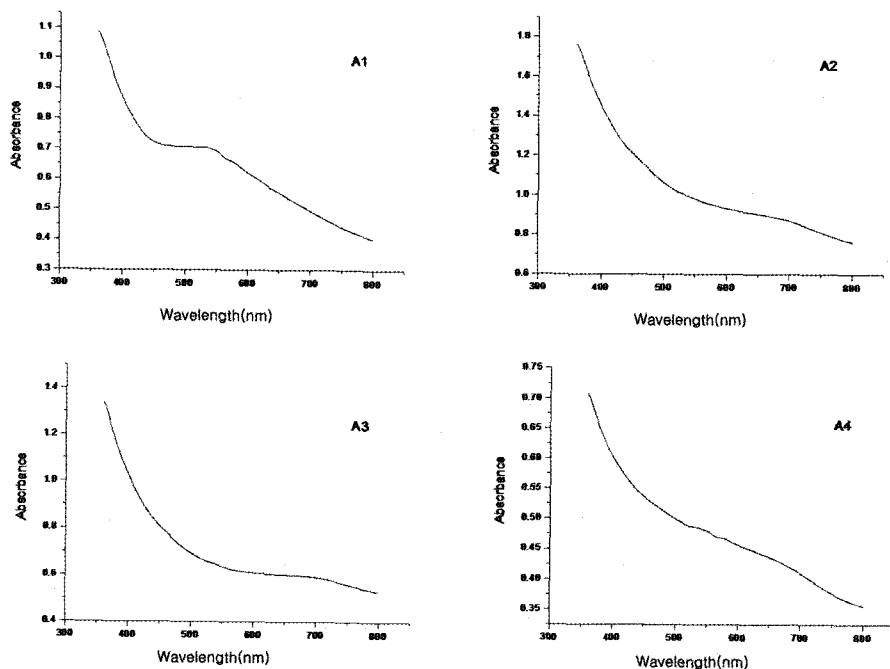


Fig. 9. UV-VIS-NIR Spectra of group A amethyst after heat treatment.

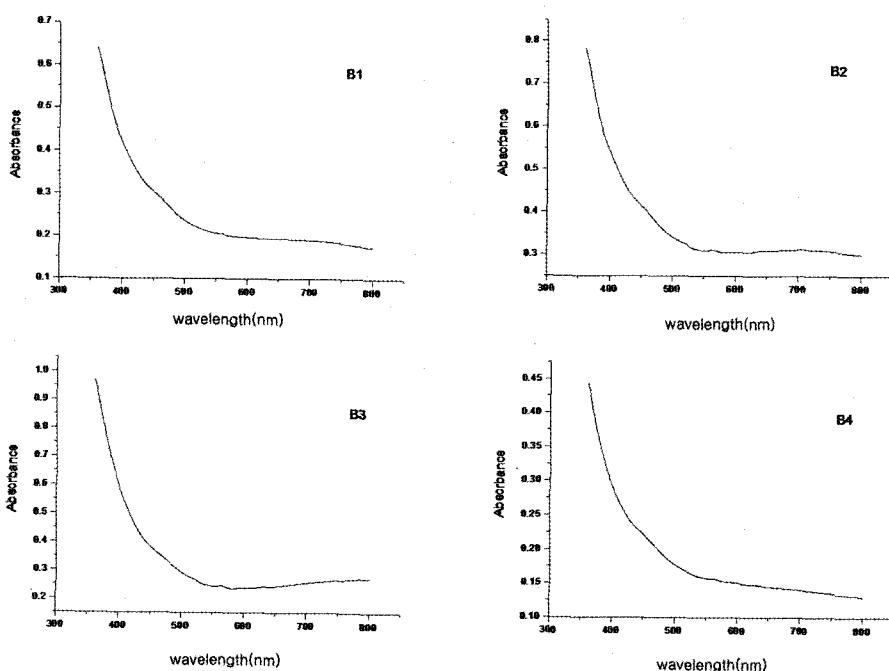


Fig. 10. UV-VIS-NIR Spectra of group B amethyst after heat treatment.

변한 시료들의 스펙트라보다 흡수의 강도가 큰 것
을 볼 수 있으며 이는 이전 연구 결과와 일치한다.

또한, $5,200\text{~}5,400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타난 피크들을
가지고 열처리 후 시료들의 발색차이를 설명해 볼

Table 2. Chemical composition of amethyst before heating by WDXRF

(unit: wt%)

Sample	O	Si	Fe	Cr	K	Na	Ca	Other component
A1	79.670	20.322	0.006	0.001	-	-	-	Sn (0.001)
A2	79.663	20.319	0.003	0.002	-	-	-	Se, Zn (0.004), Bi (0.005)
A3	80.452	19.427	0.030	0.020	0.005	0.064	-	Ni (0.002)
A4	81.586	18.408	0.006	-	-	-	-	
B1	81.885	18.104	0.005	0.006	-	-	-	
B2	79.974	20.006	0.008	0.005	0.002	-	0.005	
B3	80.079	19.880	0.009	0.006	0.020	-	-	Se, Rb (0.003)
B4	80.385	19.590	0.007	0.007	0.004	-	-	Se (0.004), Ni (0.003)

수 있다. 5,200~5,400 cm⁻¹ 영역에서 어떤 피크도 나타나지 않았던 시료들(A1, A4)은 열처리 후 완전한 무색으로 변했으며, 이 영역에서 비교적 뚜렷한 피크를 나타냈던 시료들(A3, B1-B4)은 완전한 황색으로 변했다. 또한, 열처리 후 무색으로 변했지만 부분적인 황색을 나타냈던 A2시료의 경우 5,344 cm⁻¹의 영역에서 약한 피크를 보였다. 이로써 5,200 ~5,400 cm⁻¹의 영역이 황색의 발색과 관련된 피크임을 입증할 수 있다. 과거 연구결과에 따르면, 5,200 cm⁻¹의 피크는 천연의 황수정에서 나타나는 특징적인 피크로 알려져 있으며 이는 이번 실험 결과와도 일치한다(김영출 외, 2003).

UV-VIS-NIR 결과

360~800 nm의 가시광선 영역을 측정한 자외선 가시광선 근적외선 분광광도계의 결과, 열처리 전에는 시료 모두가 530~550 nm 범위에서 넓은 흡수를 보였으며, 450 nm의 영역에 투과를 보였다(그림 7, 8). 이는 자수정의 색상인 자색의 발색과 관련된 흡수피크이며 이전의 연구 결과와도 일치한다(윤시내, 2006; Vladimir S. Balitsky and V. Balitskaya, 1986; 박춘원, 2002). 우리 눈에 관찰되는 물질의 색상은 그 물질이 흡수한 가시광선 스펙트럼의 보색 이므로, 500~560 nm는 흡수는 green을 흡수하고, 관찰되는 색상은 그 보색인 purple색상이므로 이 영역의 흡수는 자수정의 색상과 관련이 있다.

열처리 후에도 8개의 시료 모두 거의 동일한 피크를 보였다(그림 9, 10). 열처리 후의 색상이 무색이나 옅은 황색으로 변한 만큼, 특별히 흡수되는 영역은 나타나지 않았으며, 이는 열에 의해 자수정 칼라센터가 파괴되어, 무색이나 옅은 황색으로 수정이 변색되었음을 보여준다.

WD-XRF 결과

WD-XRF의 측정결과 측정한 8개 시료 모두 99%정도가 O와 Si로 구성되어 있었다. O와 Si 이외에도 여러 미량원소들이 존재했는데 미량원소들의 양과 종류는 시료마다 상대적인 차이가 있었다. 미량원소는 Fe, K, Cr, Na, Ca, Ni, Sn, Se, Rb, Zn, Bi 등이 관찰되었다. 자세한 내용은 표 2에 나타나 있다.

자수정 샘플의 성분과 양을 분석한 WD-XRF 결과(표 2), 열처리 후 무색 계열(백수정)로 변한 A1, A2, A4 시료는 Cr 함량이 무검출~0.002%이었다. 그러나 황색으로 변한 A3와 B1-B4 시료는 Cr 함량이 0.005~0.020%로 상대적으로 높은 편이다. 이는 열처리 전 자수정에서 함유하고 있던 Cr의 양에 따라 열처리 후의 색상변화가 달라질 수도 있다는 가능성을 보여주고 있다. 그러나 Cr이 정확히 어떤 메커니즘을 통해 수정 내에서 색 변화를 일으키는지는 현재의 연구결과 만으로는 한계가 있으며, 차후에 전자의 배치 상태 등을 볼 수 있는 ESR 등의 추가적인 연구를 통하여 좀더 의미 있는 결과를 얻을 수 있을 것이다.

결 론

잠비아산 천연 자수정 샘플 8개를 동일한 조건에서 열처리한 결과, 본래 자수정이 가지고 있던 시료의 색상에 따라 열처리후의 색상변화가 다르게 나타났다. 열처리 결과, 열처리 전 황색을 함유하고 있지 않은 자색을 가진 A그룹의 시료 총 4개 중 3개(A1, A2, A4)가 무색의 백수정으로 변화하였고 나머지 1개(A3)는 황수정으로 변하였다. 본래 황색을 함유한 자색을 가진 B그룹의 시료 총 4개(B1-B4)는 모두 녹색을 띤 황색의 황수정으로 변화

하였다.

FT-IR 실험에서 자수정 시료들은 다양한 물 분자에 의한 피크들이 관찰되었으며 특히 3,000~3,800 cm^{-1} 의 영역에서 3,400~3,430, 3,585, 3,613, 3,721 cm^{-1} 등의 다양한 피크들이 관찰되었다.

자수정을 열처리해서 황수정으로 색상을 개선하고자 하는 경우에 FT-IR의 3,400과 5,200~5,400 cm^{-1} 의 스펙트라는 열처리후의 색상변화를 추정할 수 있는 좋은 자료가 될 것으로 사료된다. 또한, 자수정의 열처리 전과 후의 FT-IR 스펙트라 비교결과 부분적으로 아주 미약한 피크의 위치이동은 발생하였으나, 전반적으로 열처리 전과 후의 큰 차이는 발견할 수 없었다. 이를 통해 수정의 열처리는 문자의 진동운동 및 문자구조를 변화시키지는 못하며, 따라서 열처리는 수정의 결정구조에는 영향을 미치지 않음을 유추할 수 있었다.

WD-XRF 실험에서 열처리 후 백수정으로 변한 A1, A2, A4 시료는 Cr 함량이 무 검출-0.002%이며 황색으로 변한 A3와 B1-B4 시료는 0.005~0.020%로 Cr의 함량이 상대적으로 높은 편이었다. 따라서 열처리 전 자수정에서 함유하고 있던 Cr의 양에 따라 열처리 후의 색상변화가 달라질 수도 있다는 가능성을 보여주고 있으므로, 차후에 ESR 등을 통한 수정의 열처리 메커니즘의 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

김영출, 김세환, 김판채 (2003) FT-IR을 이용한 쿼츠와 비쿼의 감별에 관한 연구.

- 김원사 (2004) 보석학. 우성, 서울, 255p.
- 김원사, 신현숙, 이선숙 (1988) 언양 자수정의 내포물에 관한 연구. 한국광물학회지, 1, 83-93.
- 박춘원 (2002) 수열법을 이용한 천연 자수정의 색상개선에 관한 연구. 동신 대학교 석사학위 논문, 1-6p.
- 윤시내 (2006) 첨단 분석장비를 이용한 자수정의 감별에 관한 연구. 동신 대학교 박사학위 논문, 10p, 140p.
- 한국 결정 성장 학회지, 13, 41-45.
- Balitsky, V.S. and Balitskaya, V. (1986) The Amethyst-Citrine Dichromatism in quartz and its Origin. *Phys Chem Minerals.*, 13, 415-421.
- Balitsky, V.S., Balitsky, D.V., Bondarenko, G.V., and Balitskaya, O.V. (2004) The 3,543 cm^{-1} Infrared Absorption band in natural and synthetic amethyst and its value in identification. *Gems & Gemology.*, 38, 146-161.
- Kats, A. (1962) Hydrogen in a-quartz. *Philips Res Rep.*, 17, 133-195.
- Lehmann, G. and Bambauer, H.U. (1973) Quartz crystal and their colors, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 12, 283-291.
- Nassau, K. (1981) Artificially induced color in amethyst-citrine quartz. *Gems & Gemology.*, 17, 37-39.
- Rossmann, G.R. (1988) Vibrational spectroscopy of hydrous components. In: F.C. Hawthorne. (ed.), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy*, Vol. 18, Mineral. Soc. America, 193-206.

접수일(2009년 5월 13일), 수정일(1차 : 2009년 6월 5일), 수정일(2차 : 2009년 6월 13일), 개재확정일(2009년 6월 16일)