

열처리에 따른 합성과 천연 에메랄드의 분광특성분석

황혜경¹, 안용길², 서진교², 박종완^{2*}
¹한양대학교 공학대학원 보석학과, ²한양대학교 공과대학 신소재공학과

Spectroscopic Characteristics of synthetic and natural emerald by heat treatment

Hye-Kyung Hwoang¹, Yong-Kil Ahn², Jin-Gyo Seo² and Jong-Wan Park^{2*}

¹Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University

²Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University

요약 합성과 천연 에메랄드의 열처리에 따른 분광특성 변화를 가시광선과 적외선 분광분석으로 관찰하였다. X-선 형광분석 결과 flux 합성 에메랄드에서는 Mo과 Co이 검출되었고, hydrothermal 합성 에메랄드에서는 Cl 성분이 나타났다. 자외선-가시광선 분광분석 결과는 콜롬비아산 에메랄드 시료에서 열처리 후에 전체적인 흡수 세기가 증가한 것을 확인하였다. 적외선 분광 분석 결과, hydrothermal 합성 에메랄드에서 Cl 성분과 관련된 피크가 3000-2600cm⁻¹에서 나타났고, 천연 에메랄드에서는 CO₂에 기인하는 2358cm⁻¹피크가 열처리 후에 감소된 것을 확인하였다. 이는 열처리 후에 기체 성분이 변화된 것과 일치하였다.

Abstract The spectroscopic characteristics of synthetic and natural emeralds were investigated by UV-Vis and FTIR spectroscopy before and after heat treatment. The Mo and Co for synthetic flux and Cl for synthetic hydrothermal emeralds have been detected by X-ray fluorescence analysis. In the region of UV-Visible, the absorption of emerald from Colombia was generally increased after the heat treatment. The peak which related to Cl component in the 3000-2600cm⁻¹ was shown in the hydrothermal synthetic emeralds by FTIR spectroscopy. The 2358cm⁻¹ peak which originates from CO₂ was decreased after the heat treatment in the natural emerald. This was corresponded with the changes of gas element after heat treatment.

Key Words : Synthetic emerald, Natural emerald, UV-VIS Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, Heat Treatment

1. 서론

베릴(beryl)의 녹색 변종인 에메랄드는 4대 보석중의 하나로 값 비싸게 거래되고 있으며 다양한 방법의 합성법이 발달되어 왔다. 컬러 스톤의 특성으로 가장 아름다운 녹색의 에메랄드를 만들기 위하여 천연 에메랄드에는 오일처리(oiling), 코팅(coating)등 다양한 방법의 처리가 행해졌었다. 베릴의 변종에는 무색인 고세나이트(goshenite), 옅은 청색인 아퀴마린(aquamarine), 분홍색인 모거나이트(morganite), 황색인 골든 베릴 또는 헬리오

도르(heliodor) 그리고 녹색인 에메랄드(emerald) 등 다양한 변종이 있다[1].

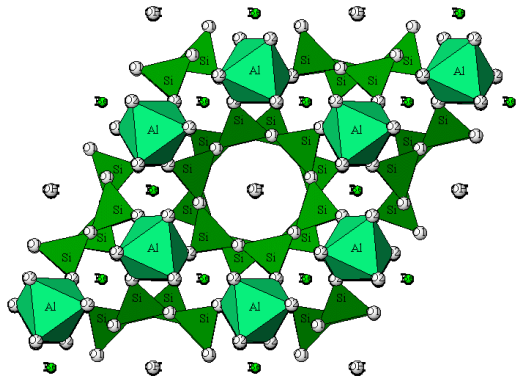
베릴의 결정구조는 그림 1과 같이 여섯 개의 링이 사이클로 규산염(3개 또는 그 이상의 SiO₄사면체가 산소를 정점으로 공유하여 고리 모양으로 연결되어 있는 것)으로 되어 있고, c축 방향으로 아래위에 하나씩 놓여 있으며, 여섯 개의 링들은 두 개의 Al 팔면체와 불규칙한 세 개의 Be 사면체에 의해서 연결되어 있다[2].

*교신저자 : 박종완(jwpark@hanyang.ac.kr)

접수일 09년 11월 30일

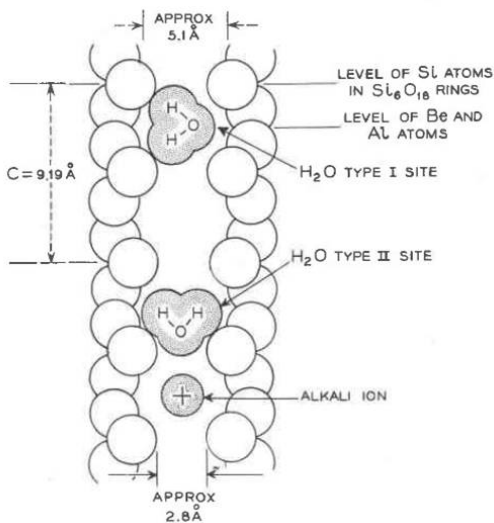
수정일 (1차 09년 12월 17일, 2차 09년 12월 24일)

게재확정일 10년 01월 20일



[그림 1] 베릴의 결정구조.
(Ref.: <http://staff.aist.go.jp>).

에메랄드는 물 분자(H₂O)의 배열방식에 따라 그림 2와 같이 타입을 나눌 수 있는데 채널 구조 안에 있는 H₂O 진동 대칭축이 c축에 수직으로 있는 것은 Type-I이며, H₂O의 근처에 존재하는 알칼리 양이온의 전기장 효과에 의해서 90도 회전하여 c축과 평행하게 있는 것은 Type-II이다. Flux 합성 에메랄드는 H₂O는 함유되지 않고, hydrothermal 합성에서는 성장시킬 때 알칼리 이온을 첨가하지 않으므로 Type-I으로만 존재한다[3].



[그림 2] 물 분자 배열방식에 따른 타입 분류[3].

대부분의 보석용 천연 에메랄드는 mica schist(운모편암) 광상에서 산출되며, 편암 형성에 관련 유무에 따라 schist-type 또는 Non-schist-type의 두 가지로 나뉜다.

아프가니스탄, 브라질, 러시아 그리고 잠비아 등에서 산출된 에메랄드는 schist-type(편암타입)층에 속하며, 콜롬비아, 중국, 나이지리아 등에서 산출된 에메랄드는 non-schist-type에 속한다[4-5]. Schist-type 에메랄드에는 Mg와 Na 원소가 non schist-type 에메랄드 보다 비교적 많이 함유되어 있다. Na의 알칼리 금속과 Mg의 알칼리토 금속 원소들은 베릴 구조에서 간접적으로 Cr³⁺의 전하이동 흡수를 야기 시킨다. 실제로 잠비아산, 아프가니스탄산 그리고 러시아산 에메랄드에 Mg의 농도를 높였더니 Cr³⁺ 흡수 밴드의 'red shifts' 가 급격히 상승되었다는 보고가 있다[6].

에메랄드는 Be₃Al₂(SiO₃)₆의 화학 조성을 갖고 있다. 녹색의 발색 원인은 에메랄드에 전이금속인 크롬(Cr³⁺)이 결정내의 알루미늄(Al³⁺)자리에 치환하여 나타나며 이는 결정장 이론 (crystal field theory)으로 설명될 수 있다[3].

에메랄드 결정 안에 Al³⁺대신 미량원소로 들어간 Cr³⁺ 이온이 3d³오비탈 주위의 리간드들인 O²⁻ 음이온들과 팔면체 배위결합을 하게 되며 이때 오비탈 사이에서 정전기적 반발력이 생기면서 축 방향으로 있는 3d_{z²}과 3d_{x²-y²} 오비탈들은 높은 에너지를, 축 사이에 있는 d_{xy}, d_{yz} 그리고 d_{xz} 오비탈들은 상대적으로 낮은 에너지를 갖게 되어 결정장 분리(crystal field splitting)를 하게 되고 이때 생긴 에너지 차이에 따라 다른 스펙트럼의 흡수가 일어난다[7].

본 연구는 합성법에 따른 에메랄드들과 산지 별 천연 에메랄드들의 물리적 특성 및 분광학적 특성을 비교 분석하고 이들을 열처리 하여 처리전과 후의 변화를 고찰하여 칼라를 향상시키고 내포물 변화에 따른 품질을 향상시키는데 실험의 목적이 있다.

2. 실험 방법

천연 및 합성 에메랄드의 특징들을 관찰하고 열처리 전후의 변화를 비교하기 위하여 flux 합성 에메랄드 2개 (F-1, F-2), hydrothermal 합성 에메랄드 2개(H-1, H-2)와 콜롬비아 산의 천연 에메랄드 3개(N-1, N-2, N-3), 잠비아 산의 천연 에메랄드 2개(N-7, N-8)를 사용 하였다. 먼저 0.84ct-1.58ct의 에메랄드 커팅된 합성 에메랄드 4개와 0.75-1.29ct의 오벌 브릴리언트로 커팅된 천연 에메랄드 5개의 굴절율은 GIA Duplex II의 굴절계를 사용하고 비중은 Sarto rius YDK01 비중계로 측정 한 후, 디지털 카메라의 기능을 갖춘 광학 현미경으로 시료의 내포물을 60배 확대 하에 관찰하였다. 또한 분광학적 특성을 관찰하기 위하여 자외선-가시광선 분광분석 (UV-VIS

spectroscopy)은 Jasco사의 V-650기기를 사용하여 5nm의 밴드 폭과 분당 100nm의 스캔 속도로 300~800nm의 스펙트럼 범위를 측정하였고, 적외선 분광분석(FT-IR)은 DRGS detector가 장착된 Jasco사의 FT-IR 4100을 사용하여 해상도 4cm⁻¹로 6,000-400cm⁻¹의 범위를 측정하여 열처리 전후를 비교 분석하였다.

그리고 정량과 정성분석을 위한 X-선 형광 분석(WD-XRF; Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer)은 Shimadzu사의 XRF-1700X-ray로 행하였으며, 측정조건은 X-ray Rh 튜브 타깃으로 하여 전압을 40KV로 하고 전류를 90mA로 하였다. 열처리는 수평 알루미늄아 도가니에 넣고 고온 전기로에서 행하였다. 처리 조건은 승하온도를 분당 3°C씩 하였고 모든 시료를 베릴의 열처리에 의한 칼라 변화가 되는 온도가 380°C이고, 녹화색 베릴의 칼라 변화 온도에 맞추어 산화분위기하에 400°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리적 특성 및 X-선 형광 분석

천연 에메랄드는 복굴절율이 0.005-0.007이고 굴절율은 1.565-1.593, 비중은 2.69-2.74으로 알려져 있고, flux 합성 에메랄드는 굴절율이 1.560-1.567, 복굴절율이 0.003-0.004 그리고 비중은 2.65-2.66으로 천연과 비교해 굴절율과 비중의 수치가 낮게 나타나며, hydrothermal 합성 에메랄드는 천연과 비슷한 수치이다[8]. 표 1의 비중과 굴절률이 일반적으로 알려진 것과 유사하게 나타났다. 천연 환경에서 매우 미량으로 존재하는 에메랄드의 소수 불순물 구성성분을 합성 제조에는 첨가시키지 않고 반대로 천연 환경에서 포함되지 않은 원소들은 종종 합성 결정을 성장시키기 위하여 인공적으로 첨가시킨다. 이를 비교하면 천연과 합성 에메랄드를 대부분 화학적으로 구분할 수 있다[9].

[표 1] 물리적 특성

No.	Cut	Carat	R. I.	S. G.
F-1	emerald	1.581	1.561-1.568	2.70
F-2	emerald	1.113	1.560-1.566	2.67
H-1	emerald	0.887	1.570-1.577	2.64
H-2	emerald	0.840	1.570-1.577	2.72
N-1	Oval brilliant	1.200	1.587-1.592	2.75
N-2	Oval brilliant	1.293	1.579-1.585	2.73
N-3	Oval brilliant	1.200	1.580-1.590	2.70
N-7	Oval brilliant	0.753	1.586-1.592	2.80
N-8	Oval brilliant	0.851	1.587-1.593	2.72

합성 과 천연 에메랄드의 화학조성은 WD-XRF 분석

을 통해 표 2에 나타내었다.

Flux 합성 에메랄드의 F-1, F-2 시료에서는 flux 합성 시 용제로 사용되는 Li₂O 또는 MoO₃의 혼합물에 의한 Mo이 측정되었고, hydrothermal 합성 에메랄드인 H-1, H-2시료에서는 성장 시킬 때 칼라를 나타내는 Cr을 제공하기 위해 사용되는 CrCl₃·6H₂O(chloride hydrate)로 인해 Cl이 검출되었다. 때때로 Cl 성분이 천연에서도 검출될 수 있으나 V과 비슷한 양을 함유하거나 더 많은 양을 함유하면hydrothermal 합성 에메랄드로 유추해 볼 수 있다. Cr의 양은 flux 합성 에메랄드가 더 많이 검출되었고, Cr과 함께 칼라에 영향을 주는 V은 hydrothermal 합성 에메랄드와 천연 에메랄드의 N-1의 시료에서만 나타났다.

[표 2] WD-XRF에 의한 화학조성 분석(Unit: wt %)

	F1	F2	H1	H2	N1	N2	N3	N7	N8
O	81.897	79.507	76.939	81.651	81.589	82.762	78.229	81.815	81.457
Si	11.997	13.590	15.527	11.975	12.013	11.222	14.177	11.907	12.774
Al	5.922	6.640	7.095	6.038	4.249	4.971	5.459	4.464	4.453
Cr	0.174	0.210	0.099	0.059	0.217	0.045	0.122	0.025	0.019
Mg	nd	nd	nd	nd	0.895	0.465	0.946	0.778	0.946
Na	nd	nd	nd	nd	0.783	0.392	0.726	0.630	nd
V	nd	nd	0.182	0.068	0.015	nd	nd	nd	nd
Fe	nd	nd	0.015	nd	0.231	0.130	0.256	0.315	0.320
Cs	nd	nd	nd	nd	0.048	0.010	0.035	0.024	0.019
Ni	nd	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd
Ca	nd	nd	nd	nd	0.006	nd	0.009	0.009	nd
K	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.031	0.024	0.028
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.006	0.004	nd
Mo	0.008	0.041	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	nd	nd	0.140	0.136	nd	nd	nd	nd	nd
Co	0.009	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sn	nd	nd	nd	0.051	nd	nd	nd	nd	nd
P	nd	nd	nd	0.019	nd	nd	nd	nd	nd

nd: not detected

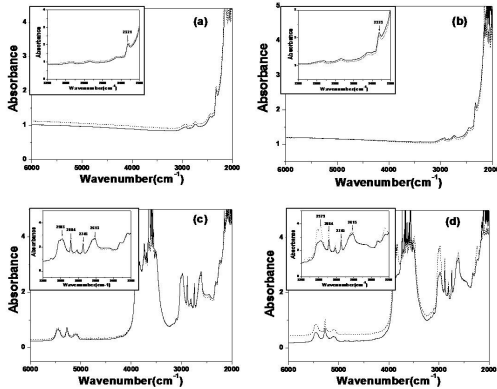
주 성분은 천연과 합성 모두에서 비슷한 양으로 나타났고 칼라에 영향을 주는 전이 금속 Fe은 합성에서는 없거나 소량이 있었지만 천연 시료에서는 거의 모든 시료에서 검출되었다. 대부분의 천연 에메랄드는 Fe이 Cr보다 많거나 비슷하게 함유되며 콜롬비아의 에메랄드는 Cr 성분이 비록 소량이지만 전형적인 에메랄드의 녹색을 보인다[2].

N-7과 N-8의 시료는 Cr 함유량에 비해 Fe 성분이 더 많이 포함된 것과 상관되어 외관의 칼라는 Fe 성분에 영향을 받아 청색과 녹색이 섞여 나타난다. 이것은 베릴의 Fe 성분의 함유에 따른 다른 변종이 열처리에 의하여 원자가가 변화하여 칼라에 영향을 주는 것과 관계하여 N-7과 N-8은 열처리 후에 미세하게 명암이 밝아진 것으로 관찰 되었다[2].

3.2 적외선 분광분석

천연 emerald는 H₂O에 기인하는 2300 - 2000cm⁻¹, 4000-3400cm⁻¹ 그리고 5500-5000cm⁻¹영역의 피크와 결정학 기원을 알 수 있는 3300-2300cm⁻¹, 5000-4100cm⁻¹영역의 피크들이 나타난다. 물 함유에 기인하여 강한 흡수률

보이는 5500-5000 cm^{-1} 근처의 연속적인 흡수 피크는 종종 에메랄드가 천연인지 hydrothermal 합성된 것인지를 확인할 수 있다[10]. 또한 에메랄드에 오일 처리하는 유기체 물질들은 특징들이 잘 알려져 있고 적외선 분광분석을 이용하여 쉽게 관찰 할 수 있다.



[그림 3] 합성 에메랄드의 적외선 스펙트럼. (열처리 전-실선, 열처리 후-점선)

그림 3(a)와 (b)는 flux 합성 에메랄드 F-1과 F-2로 열처리 전과 후를 측정하였으나 H₂O에 기인하는 4000-3400 cm^{-1} 과 5500-5000 cm^{-1} 의 피크가 나타나지 않아 hydrothermal 합성 에메랄드와 천연 에메랄드와의 구분이 가능하며, 각각에 삽입된 CO₂에 기인하는 피크에서 2358 cm^{-1} 피크는 나타나지 않았고 합성에서 강하게 나타나는 2340 cm^{-1} 근처의 피크만이 나타났다. 천연과 hydrothermal 합성 에메랄드는 적외선 영역에서는 유사한 피크를 갖는다.

그림 3(c)와 (d)의 hydrothermal 합성 에메랄드 H-1과 H-2의 시료는 5500-5000 cm^{-1} 근처의 흡수가 두 개의 완만한 흡수 밴드 사이에 높은 흡수 피크로 나타나고, hydrothermal 합성 에메랄드를 성장 시킬 때 Cr을 제공하기 위해 첨가하는 CrCl₃·6H₂O로 인해 Cl 성분이 나타나는 HCl 분자의 진동에 기인하는 3000-26000 cm^{-1} 사이의 강한 연속적인 흡수 밴드가 그림 3(c)와 (d)에 삽입된 피크에서 보여져 천연과 구분이 가능하다[11]. 이 Cl 성분에 의한 피크의 특징으로 hydrothermal 합성 에메랄드를 성장 시키는 제조사를 유추 해 볼 수 있으며 H-1과 H-2에 나타난 특징은 regency hydrothermal 합성 에메랄드라고 할 수 있다.

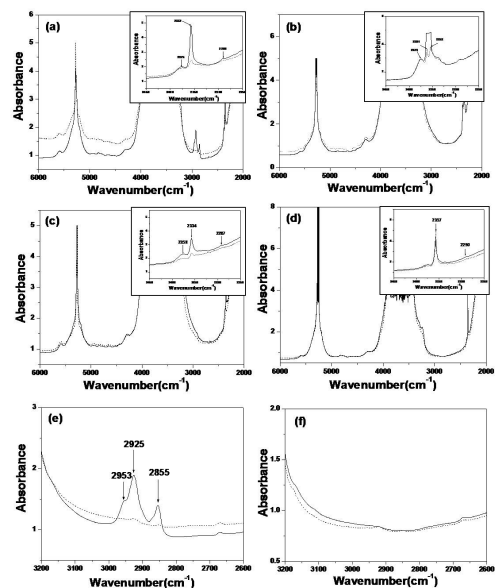
또한 H-1 시료는 3000-2600 cm^{-1} 영역과 5500 - 5000 cm^{-1} 영역에서 열처리 전과 후의 변화가 없지만 H-2의 시료는 열처리 후 양쪽의 영역에서 흡수율이 약간 상승 하였다. 변화의 이유로는 H-2의 내포물에 이상 내포

물이 많이 함유되어 있는 것이 관찰 되었으며 열처리 시 Cl 성분이 함유되어 있는 H₂O 성분과 액체 내포물의 작용으로 사료된다[11].

그림 3에서 보인 것처럼 flux 합성 에메랄드의 적외선 영역에서는 열처리 전과 후의 특별한 변화가 나타나지 않았다.

그림 4는 천연 에메랄드의 열처리 전과 후의 비교를 나타낸 것이다. 삽입된 이산화탄소 (CO₂)에 기인하는 피크를 살펴보면 천연 에메랄드는 2358 cm^{-1} 근처의 피크가 항상 2340 cm^{-1} 보다 강한 흡수를 나타내지만, hydrothermal 합성 emerald는 2340 cm^{-1} 이 더 강한 흡수 피크로 나타나고 2290 cm^{-1} 근처의 피크는 hydrothermal 합성 에메랄드에서는 나타나지 않는 피크이다[12].

본 연구에서 열처리한 천연 emerald 시료 3개(N-1, N-2 그리고 N-3)에서 CO₂에 기인하는 2358 cm^{-1} 피크의 흡수가 열처리 전에 비해 감소되는 현상을 나타냈으나, 천연 에메랄드 N-7 시료에서는 약간의 증가를 했다. 또한 시료 N-1의 천연 에메랄드에서 5500-5000 cm^{-1} 영역은 H₂O에 기인하며 열처리 후에 흡수율이 증가하였다. 이것은 열처리에 의해 변화된 내포물 중에서 액체, 고체 그리고 기체로 이루어진 이상이나 삼상 내포물의 변화와 동일성분이 열처리에 의해 사라지면서 잔존해 있는 H₂O에 기인하는 것으로 사료된다. N-7 시료는 이상 내포물의 기체 성분이 열처리의 압력에 의해 터져서 여러 개의 기체구로 존재하게 된 것과 상관 되어 진다.



[그림 4] 천연 에메랄드의 적외선 스펙트럼. (열처리 전-실선, 열처리 후-점선)

그림 4의 (e) N-1 시료에서 나타난 3000 - 2800cm⁻¹ 영역의 피크는 C-H 진동 본드에 기인하는 것이며, 오일과 인공 레진 처리된 에메랄드에서 나타난다. 오일은 2854, 2925 그리고 2955cm⁻¹의 피크가 나타나고, 인공 레진은 2872, 2928 그리고 2976cm⁻¹ 피크가 나타나며 2854와 2872cm⁻¹의 피크 차이로 오일과 인공 레진을 구분할 수 있다[13]. 이것은 N-1 시료가 오일 처리된 것으로 알 수 있으며 열처리 후 사라진 것으로 보아 뜨거운 열에 의해 오일 처리된 유기물 물질이 빠져 나간 것으로 보인다.

따라서 그림 4의 (f) N-7시료는 열처리 전후를 측정하였으나 유기물에 기인하는 3000-2800cm⁻¹ 영역의 피크가 존재하지 않으므로 처리되지 않은 시료이다.

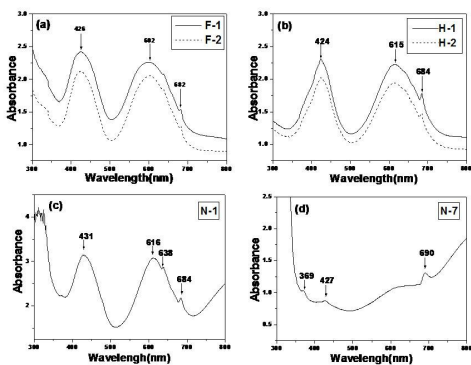
그림 3의 합성 에메랄드와 그림4의 천연 에메랄드를 비교 해 보면, 그림 3(a) 와 (b)의 flux 합성 에메랄드는 다른 두 가지와는 확연한 구분이 가능하며, hydrothermal 합성 에메랄드와 천연 에메랄드는 H₂O에 기인하는 5500-5000cm⁻¹의 영역과 Cl 성분에 기인하는 3000-2600cm⁻¹영역의 특징적인 피크 차이로 서로 구분이 가능하다.

3.3 자외선-가시광선 분광분석

합성 및 천연 에메랄드는 전이금속인 Cr의 splitting에 의해 나타나는 430nm과 600nm근처에서 두 개의 높은 흡수 밴드와 683nm 근처에서 발광피크를 갖는다[3].

V은 Cr과 함께 Al³⁺자리에 치환하여 에메랄드가 녹색을 나타내는데 많은 영향을 준다. 하지만, 상광선과 이상광선의 피크가 약간씩 다르게 나타나는 특징이 있다. Mg는 에메랄드 색에 직접적으로 영향을 미치지 못하지만 결정이 성장할 때 V³⁺이온이 발색하는데 중요한 역할을 한다[3]

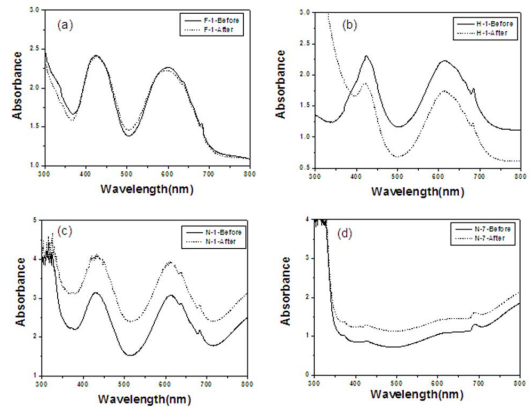
Hydrothermal 시료에서는 V이 Cr보다 더 많은 양이 함유되어 에메랄드의 녹색에 영향을 미친 것으로 보이며, 열처리 후에는 약간의 변화를 관찰할 수 있었다.



[그림 5] 에메랄드의 자외선-가시광선 스펙트럼.

그림 5(a)의 flux 합성 F-1, F-2와 (b)의 hydrothermal 합성 에메랄드의 H-1, H-2의 자외선-가시광선 스펙트럼은 Cr에 의한 흡수 밴드는 큰 차이를 나타내지 않았고 800nm보다 긴 파장에서는 낮은 흡수율을 보였다. 이것은 성분 분석에서 Mg 과 Na의 성분이 전혀 검출되지 않은 합성에서만 나타난 현상이다.

그림 5(c)와 (d)의 천연 에메랄드 시료 N-1과N-7를 살펴보면 Mg과 Na이 Fe이나 Cr보다 더 많은 양이 검출되었고 800nm 부분에서 높은 흡수율을 보였다. 이것은 천연 에메랄드에서 Mg와 Na가 간접적으로 Cr의 흡수에 영향을 미치는 것과 상관 되어진다. Cr³⁺의 흡수 밴드는 합성과 천연에서 같은 양상으로 나타났다. 그림 5의 (d)는 잠비아산 천연 에메랄드로 Fe²⁺에 의해 전형적인 Cr³⁺흡수 패턴이 상쇄 되었지만 위치는 크게 다르지 않았다.



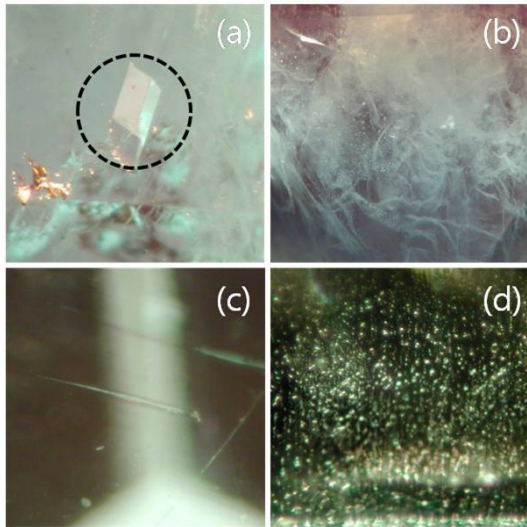
[그림 6] 열처리 전후 에메랄드의 자외선-가시광선 스펙트럼.

그림 6(a)의 flux 합성 에메랄드는 열처리 후에도 특별한 변화가 없었으며, 그림 6 (b)의 hydrothermal 합성 에메랄드 H-1시료는 400nm보다 짧은 파장에서 다소 낮은 흡수율을 보였던 부분이 열처리 후 증가 하였다. 이 시료는 다른 시료에 비해 Cr보다 V의 양이 초과 되는 성분 분석의 차이점을 발견 하였다. 천연 에메랄드 시료(c)와 (d)에서도 열처리 전과 후에 약간의 흡수율 차이만을 보였을 뿐 흡수 피크의 위치 변화는 없었다. 하지만 그림 6(d)의 N-7은 자외선-가시광선 스펙트럼의 위치 변화는 없었지만 열처리 후 육안으로 감지할 수 있는 미세한 칼라 변화가 있었다. 높은 Fe 성분이 열처리에 의해 Fe 원자가 변화의 영향으로 청색이 섞인 녹색에서 청색이 사라진 옅은 녹색을 나타내었다.

3.4 내포물

광학 현미경을 사용하여 투과와 반사조명으로 내포물을 관찰하였다.

열처리 전과 후의 내포물 관찰에서 합성과 천연의 특성을 가진 고유한 내포물을 발견 하였으며, 천연 에메랄드에서는 열처리에 의해 약간의 변화를 관찰 할 수 있었다. 그림 7은 합성에서 나타나는 전형적인 내포물을 보여 준다. (a)는 flux 합성 시 용제로 사용된 Li_2O+MoO_3 혼합물로 보이는 고체 내포물이고 (b)는 담배 연기상(wispy veil feather) 내포물이다. 그림 7(c)는 hydrothermal 합성에서 나타나는 이상 액체 캐비티를 동반한 페나카이트가 있는 못 머리상 내포물이 관찰 되었고 (d)는 이상의 지문상 내포물이 나타났다.



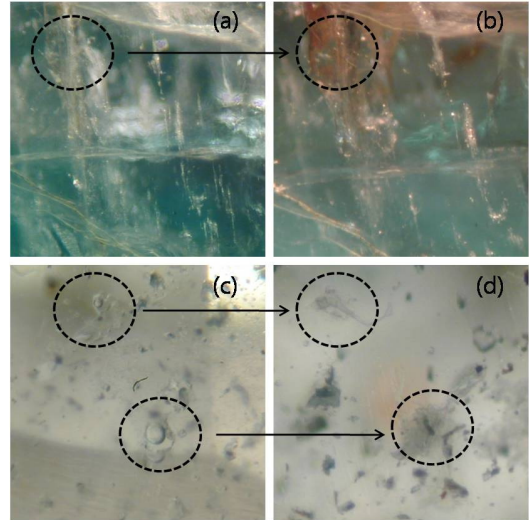
[그림 7] 합성 에메랄드의 내포물 (X60).

그림 8은 천연 에메랄드의 열처리 전(a)과 후(b)를 비교한 것이다. 점선 부분은 열처리 전에 feather안의 좁은 적색부분이 열처리로 인해 범위가 넓게 진행되어 나타났다. 이것은 산화철로 보이는 성분이 열처리에 의해 feather 사이로 퍼진 것으로 사료된다.

(c)는 에메랄드의 전형적인 이상(액체, 기체)과 삼상(액체, 기체 그리고 고체) 내포물로 열처리 후(d)에 액체 안에 존재하는 기체 내포물이 열처리 시 압력에 부서짐으로서 미세한 크기가 여러 개로 존재하여 내부가 뿌옇게 보이는 것으로 관찰 할 수 있었다.

에메랄드는 열처리에 의한 외형의 변화는 미세하였지만 내포물은 물리적, 화학적 성질에 따라 영향을 받을 수 있다. 에메랄드는 다른 보석에 비해 용융점이 낮고 많은

내포물을 함유하며 물리적으로 약한 보석이므로 열처리 시 보석의 특성을 잘 파악해서 주의하여 실행하여야 한다.



[그림 8] 열처리 전후의 천연 에메랄드 내포물 (X60).

4. 결 론

본 실험은 flux 와 hydrothermal 합성 에메랄드, 그리고 콜롬비아산과 잠비아산 천연 에메랄드를 사용하여 각각의 특징을 관찰하고 열처리에 의한 보석학적 품질을 향상시키기 위하여 실시하였다.

화학 성분분석은 합성과 천연 에메랄드의 주 성분인 Si, Al 그리고 O 등은 유사한 함유량이 나타났다. flux 합성 에메랄드에서는 Mo, Co등의 성분이 발견 되었고, hydrothermal 합성 에메랄드에서는 Cl 성분을 확인 하였

다. 자외선-가시광선 분광분석 결과 열처리에 의해 잠비아산 N-7과 N-8의 시료는 미세한 칼라 변화가 있었다. V 성분이 검출된 hydrothermal 합성 에메랄드에서는 400nm 근처의 약한 흡수가 열처리 후에 급격히 상승했지만 칼라변화는 없었다.

적외선 분광 분석에서는 flux 합성 에메랄드는 열처리에 의한 변화가 없었으나, hydrothermal 합성 에메랄드 H-2에서는 $3000-2600cm^{-1}$ 영역과 $5500-5000cm^{-1}$ 영역의 피크가 열처리 후에 흡수율이 약간 상승하였다. 이는 액체 내포물이 많이 함유되어 있는 것과 상관 되어 진다.

천연 emerald N-1에서는 오일 처리에 의한 흡수 밴드가 열처리 후에는 사라졌다. 또한 CO_2 에 기인하는

2358cm⁻¹ 피크가 N-1, N-2 그리고 N-3에서 열처리 후에 감소된 것을 확인하였다. 이것은 이상, 삼상 내포물의 변화와 상관되어진다.

열처리는 합성 에메랄드에는 큰 영향을 미치지 못했으나 천연 에메랄드에서는 변색과 내포물 변화에 영향을 미치므로 좀 더 나은 연구를 통하여 품질 향상의 영향을 기대 해 볼 수 있다. 하지만 열처리는 많은 보석의 품질 향상에 일반적으로 이용되고 있으나 에메랄드의 열처리는 보다 신중한 접근이 필요하다.

참고문헌

[1] K. N. Yu, S. M. Tang and T. S. Tay, "PIXE studies of emerald", X-ray Spectrom, 2000.

[2] A. Kleismantas, "Effects of chemical composition and temperature on the formation of beryl varieties". Geologija. Vilnius.4, pp. 13-13, 2003.

[3] D. L. Wood and K. Nassau, "The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy", American Mineralogist, 53, May-June, 1968.

[4] A. A. Beus and D. A. Mineev, "Contribution to geology and geochemistry of the emerald-bearing zone Muzo-Coscuez, Cordillera Oriental, Colombia", Geol. Rudn. Mestorozhd, 16(4), pp. 18-30, 1974.

[5] L. T. T. Huong, "Microscopic chemical and spectroscopic investigations on emeralds of various origins", am Fachberich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg -University Mainz, 2008.

[6] I. Moroz, G. Pancaer and M. Roth, "Laser-induced luminescence of emerald from different sources", J. Gemmology, 1998.

[7] G. L. Miessler and A. T. Donald, "Inorganic chemistry", (3rd Ed), Pearson Education, Inc, New Jersey, pp. 344-345, 2004.

[8] 김원사, "보석학", 도서출판 우성, pp. 347, 1월, 2004.

[9] C. M. Stockton, "The chemical distinction of natural from synthetic emeralds", Gems & Gemology. 20, 3, pp. 141-145, 1984.

[10] J. M. Duroc-Danner, "The identification value of the 2293cm⁻¹ infrared absorption band in natural and hydrothermal synthetic emerald", J. Gemmology, 30.1/2, pp. 75-82, 2006.

[11] R. Mashkovtsev and S. Z. Smirnov, "The nature of

channel constituents in hydrothermal synthetic emerald", J. Gemmology, 29, 4, pp. 215-227, 2004.

[12] C. M. Stockton, "The separation of natural from synthetic emerald by infrared spectroscopy", Gems & Gemology, 23, 2, pp. 96-99, 1987.

[13] L. Kiefert, H. A. Hanni, J. P. Chalain and W. Weber, "Identification of filler substances in emerald by infrared and Raman spectroscopy", J. Gemmology, 26, 8, pp. 501-520, 1999.

박 종 완 (Jong-Wan-Park)

[정회원]



- 1985년 1월 : Illinois Univ. Ph. D: Materials science & Engineering
- 2005년 ~ 현재 : 한국공학한림원 정회원
- 2005년 1월 ~ 2007년 2월 : 한국재료학회 회장
- 1987년 3월 ~ 현재 : 한양대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>
재료과학, 보석학

황 혜 경 (Hye-Kyung Hwoang)

[정회원]



- 2009년 2월 ~ 현재 : 한양대학교 공학대학원 보석학과

<관심분야>
재료과학, 보석학

안 용 길(Yong-Kil Ahn)

[정회원]



- 2009년 8월 : 한양대학교 공학대학원 보석학과 (공학석사)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 한양대학교 일반대학원 신소재공학과 (박사과정)

<관심분야>
재료과학, 보석학

서 진 교(Jin-Gyo Seo)

[정회원]



- 2009년 2월 ~ 현재 : 한양대학교 일반대학원 신소재공학과 (박사과정)

<관심분야>
재료과학, 보석학