

The color enhancement of natural Zambian amethyst by the hydrothermal treatment method

Chun-Won Park[†] and Pan-Chae Kim

Department of Gemological Engineering, Graduate School, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received March 30, 2004)

(Accepted April 9, 2004)

Abstract The color enhancement for natural Zambian amethyst of low quality was carried out by the hydrothermal treatment method. The hydrothermal treatment conditions were as follows: reaction temperature; 300°C, duration; 30 hrs, filling; 40 %, solvent; 6 M-HCl solution. The reddish purple amethyst of high quality was obtained under these conditions. From the result of ICP/AES, it was known that color enhancement was affected by a Fe elemental content to exist in the inside of natural Zambian amethyst. Also, from the result of UV-VIS-NIR, it was shown that the absorption peak at 550 nm after hydrothermal treatment is slightly lower than those of non-treated natural Zambian amethyst. In this study, it was known that hydrothermal treatment method was a way to suitable for increase of commercial value of natural Zambian amethyst.

Key words Natural Zambian amethyst, Hydrothermal treatment, Color enhancement

수열처리법을 이용한 잠비아산 천연 자수정의 색상개선

박춘원[†], 김판채

동신대학교 대학원 보석공학과, 나주, 520-714

(2004년 3월 30일 접수)

(2004년 4월 9일 심사완료)

요약 수열처리법을 이용하여 저품위의 잠비아산 천연 자수정의 색상 개선을 행하였다. 수열처리 조건은 다음과 같다. 즉, 수열용매 6 M-HCl, 반응온도 300°C, 반응시간 30시간, 충전율 40 %이었다. 이와 같은 조건에서 고품질 적자색의 자수정이 얻어졌다. ICP/AES 결과로부터 색 향상은 잠비아산 자수정의 내부에 존재하는 Fe 원소의 함량이 영향을 미치는 것을 알았다. 또한 UV-VIS-NIR 분석결과 처리전 잠비아산 수정과 비교해 550 nm 흡수피크가 작아짐을 볼 수 있었다. 본 연구의 결과는 수열처리가 잠비아산 자수정의 상업적인 가치 증가에 있어서 적합한 방법이었다.

1. 서론

천연 자수정은 마그마활동의 초기단계인 고온·고압의 조건하에서 성장하기 때문에 성장시의 온도 및 압력 등의 조건에 따라 수정 내에 내포되는 불순물의 종류 및 함량이 달라지며, 이러한 인자들에 의해서 다양한 색을 나타내게 된다. 수정의 종류로서는, 무색 투명한 백수정(rock crystal)과 자색 또는 적자색의 자수정(amethyst)에서부터 암갈색 또는 검은색을 나타내는 연수정(smoky quartz), 황색 또는 황갈색의 황수정(citrine)과 같이 여러 가지 종류의 유색수정 들이 있다[1-3]. 이러한 수정 중에

서 특히, 자수정은 자연계에 존재하는 산화물중 드물게 보라색을 나타내는 유색수정으로 거래량이 가장 많은 보석중의 하나이며, 그 색의 아름다움과 희소성으로 인하여 유색수정 가운데 인지도가 가장 높다. 그러나 천연에서 산출되는 자수정의 경우 색상, 광학효과 그리고 품질 면에 있어서 천연석 그대로를 보석으로 사용하기에 부적절한 경우가 대부분이며, 특히 보석으로 활용이 가능한 양질의 천연산 자수정은 잠비아, 브라질, 러시아, 스리랑카, 한국 등 일부 국가에서만 산출되고 있으나 고갈현상이 뒤따르고 있는 실정이다. 따라서, 자수정의 색상 메커니즘[4]을 이용하여 열처리와 방사선 조사에 의한 색상 개선 등이 연구되고 있다[4, 5]. 즉, 자수정에 감마선과 같은 방사선을 조사시키게 되면 착색중심(color center)이 생성되어 자색을 발현하고 여기에 열 등과 같은 에너지를 가하게 되면 착색중심이 소멸하게 되어 자색을 잃

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

는다는 원리를 이용하여 색상개선을 행하고 있다. 그러나 열처리의 경우 가열시 열응력 및 내포물에 의하여 균열이 발생할 수 있으며, 특히 가열온도가 높을 경우 자수정이 황수정이나 백수정으로 변할 수가 있다. 또한 방사선처리는 처리후에 여분의 방사능이 보석에 잔여할 수 있는 등의 심각한 문제점을 가지고 있어 널리 실용화되고 있지 않는 실정이다. 이와 같은 관점에서 실용화가 가능한 새로운 색상개선의 방법에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 자수정의 성장 당시의 환경과 가장 유사하고 초임계 반응에서 나타나는 액상의 반응성과 기상의 침투성을 동시에 활용할 수 있는 수열처리법[6]을 이용하여 어두운 갈색을 나타내고 있어 보석으로서의 가치가 현저히 떨어지는 잠비아산 천연 자수정에 대한 색과 투명도를 향상 시킬 수 있는 최적의 조건을 찾아내고자 하였다.

2. 실험 방법

일반적으로 자수정의 색조는 붉은색이 약간 가미된 적자색을 나타내는 것이 가장 이상적인 색으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 불투명하며, 연수정에서 나타나는 어두운 갈색을 띠는 잠비아산 자수정을 사용하여 수열처리를 행하였다. Fig. 2에는 자체·설계 제작한 수평형 수열장치의 모식도를 나타내었다. 종래의 수열처리장치는 수직형을 기본으로 하고 있으나 본 연구에서는 반응용기 내에서의 용이한 이온확산을 인위적으로 유도하기 위해 Fig. 2(f)에서와 같이 수평형의 장치에 회전 장치를 부착하여 자체 제작하였다[7]. 수열용매의 탐색은 산성, 중성 및 알칼리성 용액에 대하여 검토하였다. 잠비아산 자수정의 수열처리는 다음과 같은 순서로 행하였다. 즉, 잠비아산 자수정의 표면에 부착된 불순물을 제거하기 위하여 불산에 5~6시간 동안



Fig. 1. Photograph of natural Zambian amethyst of low quality.

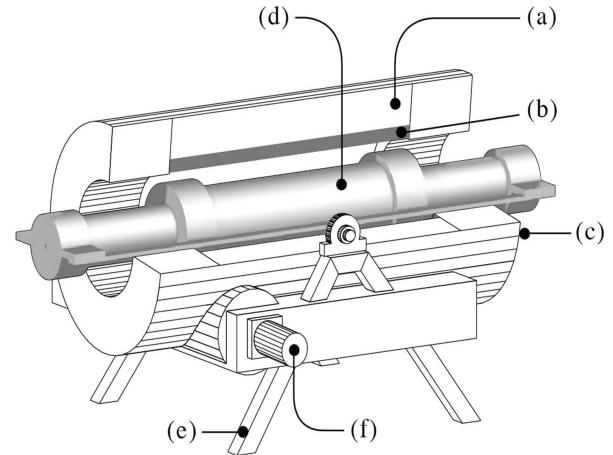


Fig. 2. A schematic diagram of apparatus used for hydrothermal treatment of natural Zambian amethyst. (a) insulator, (b) electric heater, (c) furnace, (d) autoclave, (e) susceptor, (f) motor.

표면 부식을 시킨 후, 증류수로 세척을 하였다. 그리고 불산 처리된 자수정과 수열용매를 백금용기 또는 석영관에 넣어 밀봉한 후, 반응용기에 넣고 수열적인 실험을 행하였다. 그리고 수열처리조건은 반응온도 150~300°C, 반응시간 8~30시간의 범위내에서 행하였으며, 압력은 충전율로 조정하여 약 40%로 일정하게 유지되도록 하였다. 수열처리하여 얻어진 잠비아산 자수정은, 광학현미경을 이용하여 색상변화의 정도를 관찰하였으며, 광학특성 변화는 자외-가시-적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR Spectrophotometer, HITACHI U-3501)를 이용하여 분석하였다. 또한, 수열처리된 자수정의 내부에 존재하는 미량원소의 분석에는 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP/AES, JOBIN YVON JY 38 PLUS)를 이용하였으며, 결정성과 구조변화는 X선 회절(X-ray diffractometer, HITACHI)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열용매의 탐색 및 색상 변화

수열처리에 의한 자수정의 색상변화에 대한 비교분석을 위해서 Fig. 3에 자수정의 채도(saturation)와 농담(tone)에 따른 일반적인 색 등급을 나타내었다. 여기서 본 연구를 통하여 얻고자 하는 색 등급(color grading)은 Fig. 3(c) 및 (d)를 채택하였다. Table 1에는 잠비아산 자수정에 대한 수열처리의 결과를 나타내었다. 일반적으로 최적의 수열용매는 용해도가 클 것, 분해를 일으키지 않을 것, 중간화합물을 형성시키지 않을 것 등의 조건에 만족하여야 한다. 본 연구에서는 산성, 중성 그리고 알칼

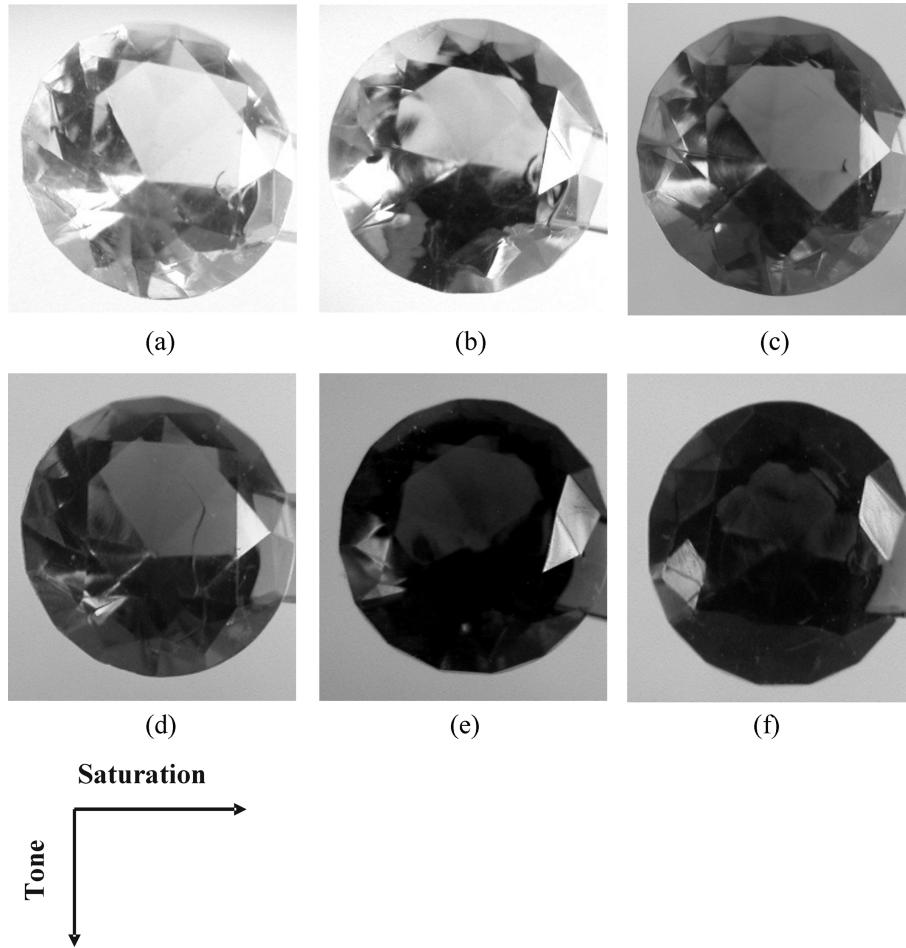


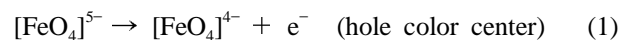
Fig. 3. Ordinary color grading of amethyst by the saturation and tone. (a) very light purplish hue, (b) light purplish hue, (c) medium purplish hue, (d) medium dark purplish hue, (e) dark purplish hue, (f) very dark purplish hue.

Table 1
The results of hydrothermal treatment for natural Zambian amethyst

Hydrothermal solvent	Temperature (°C)	During (hrs)	Filling (%)	Effect of solvent
HCl	200	8	40	No
HCl	250	15	40	Slight
HCl	300	30	40	Good
H ₂ O	200	8	40	No
H ₂ O	250	15	40	No
H ₂ O	300	30	40	No
NaOH	200	8	40	No
NaOH	250	15	40	No
NaOH	300	30	40	No
KOH	200	8	40	No
KOH	250	15	40	No
KOH	300	30	40	No

리성 용액에 대하여 검토한 결과 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 염산이 최적의 수열용매임을 알았으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 사진으로부터 알 수 있듯이 수열처리 하지 않았을 때와 비교하여 300°C 온도

에서 30시간 처리하였을 경우 붉은색 또는 자색이 증가하였으며, 또한 천연석의 내 외부에 있는 불순물이 감소되고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 250°C 이하의 수열 반응온도에서는 처리전과 비교하여 거의 차이가 없었다. 자연적으로 존재하고 있는 자수정의 색 발현과 탈색(bleaching)이 되는 요인으로는 홀 착색중심(hole color center) 및 전자 착색중심(electron color center)의 요인에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다[5]. 특히, 자수정의 경우 탈색에 의해 색조변화가 발생하는 것은 (2)식의 역 반응 즉, 전자 착색 중심으로부터 trapping된 전자가 빛 등을 발생하면서 본래의 위치로 복귀하는 과정에서 변화가 발생하는 것으로 보고 되고 있다[8, 9].



본 연구에서 사용한 구동식 수평형 수열처리장치는 기존의 수직형 수열장치에 비해 인위적인 온도 및 경사구배를 자유자재로 할 수 있기 때문에 반응용기 내에서의 보다 용이한 이온 확산, 기체의 침투성 및 용액의 반응성

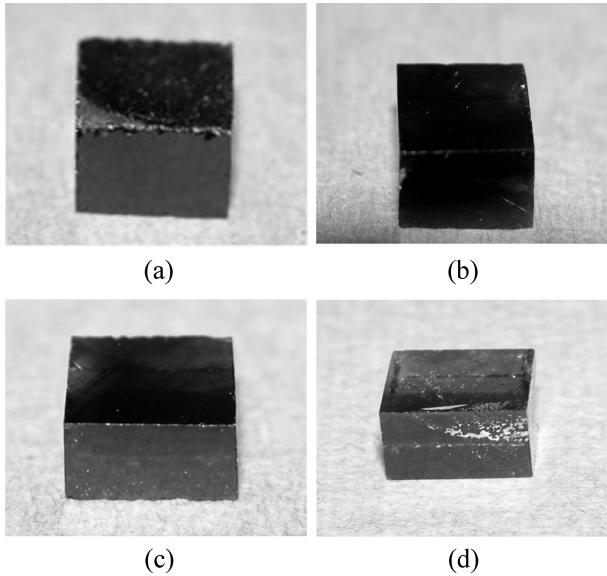


Fig. 4. Photographs of natural Zambian amethyst obtained by hydrothermal treatment. (a) non-treated natural Zambian amethyst, (b) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 200°C for 8 hrs in HCl, (c) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 250°C for 15 hrs in HCl, (d) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in HCl.

이 활발하게 진행될 수 있다. 따라서 수열처리온도의 증가와 더불어 수열용매의 확산 및 침투 등이 용이하기 때문에 자수정내에 불순물로 존재하고 있는 미량원소들의 함량변화가 발생하여 색이 향상된 자수정이 얻어진 것으로 판단된다. 한편, 수열용매로 중성과 알칼리성을 사용

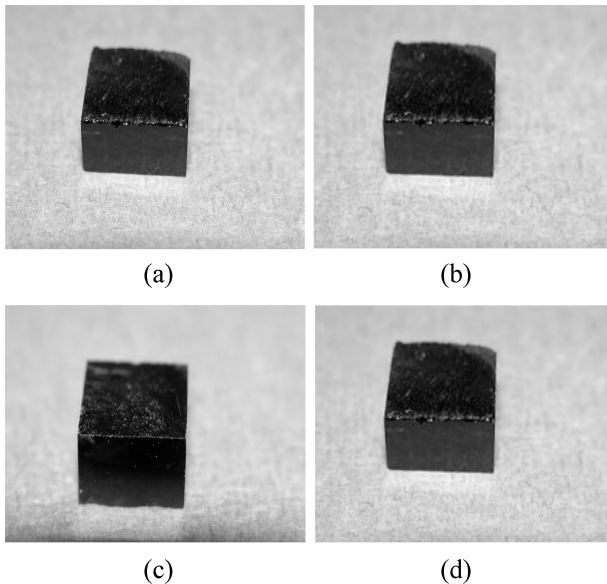


Fig. 5. Photographs of natural Zambian amethyst obtained by hydrothermal treatment. (a) non-treated natural Zambian amethyst, (b) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in H₂O, (c) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in NaOH, (d) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in KOH.

하여 수열처리를 행하였을 경우 Fig. 5(b)-(d)에 나타난 것처럼 반응온도 및 시간에 관계없이 색 개선은 이루어지지 않았다. 이상과 같은 결과로부터 저품질의 잠비아산 천연 자수정의 색상개선에는 수열용매, 반응온도 그리고 반응시간이 크게 관련되어 있음을 알 수 있었다.

3.2. 광학특성의 변화

자수정은 강한 다색성을 가지고 있으며, 550 nm의 가시영역에서 빛을 흡수하여 자연계에 존재하는 산화물중 드물게 보라색을 나타내는 보석이다. Fig. 6은 수열처리하여 얻어진 잠비아산 자수정의 자외-가시-적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR Spectrophotometer)를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 일반적으로 자수정의 자외-가시분광 특성은 약 550 nm 부근의 흡수 밴드의 양에 의해서 투명도 및 색상변화를 예측할 수 있다. 수열처리하지 않은 잠비아산 자수정은, Fig. 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 투명도 및 색상이 좋지 않다는 것을 알 수 있다. 그러나 수열용매로 염산을 사용하여 수열처리를 행하였을 경우는 반응온도의 증가와 더불어 550 nm 부근의 피크가 낮아지는 것을 알 수 있다(Fig. 6(b)). 따라서 본 연구를 통하여 얻어진 자수정은 저품질의 잠비아산 자수정에 비해 전체적으로 투과도가 향상됨과 동시에 자수정의 보라색이 더 선명해졌음을 알 수 있다.

3.3. 화학성분의 변화

천연적으로 얻어지는 자수정의 대부분은 지구의 지각 변동 및 환경변화에 따라 자수정 내부에 자연적으로 여러 가지 불순물 원소를 가지고 있다. 특히, 자수정의 경

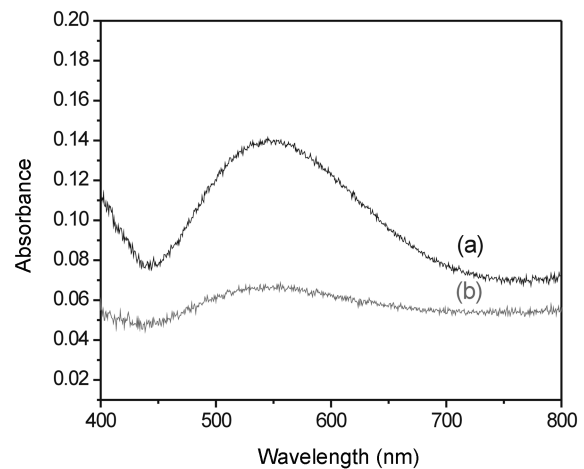


Fig. 6. The result of optical curves for natural Zambian amethyst. (a) non-treated natural Zambian amethyst, (b) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in HCl.

Table 2
The result of ICP/AES analysis for natural Zambian amethyst

Element	Wavelength (nm)	Concentration (ppm)	
		Non-treatment	Hydrothermol treatment
Fe	238.204	4.512	2.327 (about 48 % ↓)
Mg	279.553	0.145	0.126
Ca	393.366	5.134	3.887
Cu	324.754	0.011	0.009

우 Fe, Ca, Mg, Cu 등의 미량원소가 내포되어 있는 것으로 알려져 있다[10]. 한편, Table 2는 수열처리전의 잠비아산 지수정과 염산을 수열용매로 하여 반응온도 300°C, 반응시간 30시간, 그리고 충진율 40%의 조건에서 얻어진 지수정에 대해서 화학성분을 분석한 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 최적의 수열조건에서 처리된 지수정의 경우 Fe, Ca, Mg, Cu 등의 미량원소 함량 수치가 수열처리하지 않은 지수정에 비해 전반적으로 13~48% 정도 낮아졌음을 알 수 있다. 특히, 지수정의 주 발색원소인 Fe 성분의 경우 수열처리전과 비교하여 약 50% 정도의 감량이 있었다. 이 결과로부터 지수정의 색조는 천연 지수정 내부에 내포되어 있는 Fe 이온의 함량에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있다.

3.4. 결정성 분석

Fig. 7은 수열처리전 지수정과 반응온도 300°C, 반응시간 30시간 그리고 충진율 40%의 조건에서 수열하여 하여 색상이 향상된 지수정의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 이 X선 회절 결과에서 알 수 있는 바와 같이 수열처리전과 후의 결정구조의 변화는 없었으나 수열처리를 행한 지수정에 있어서 결정성이 약간 향상되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 방사선에 의해 형성된 지수정의 착색중심이 수열처리시 반응온도의 증가에 의해 소멸되었을 뿐만 아니라 지수정

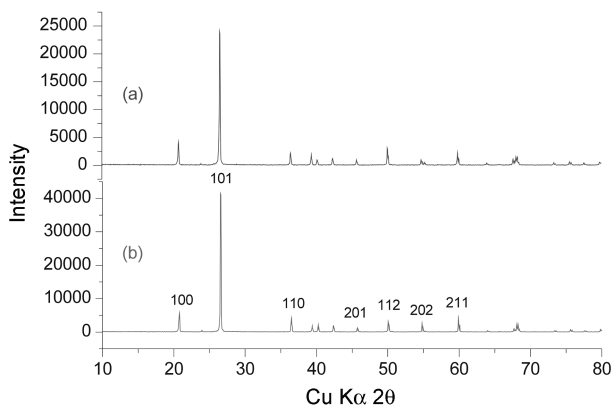


Fig. 7. X-ray patterns of natural Zambian amethyst. (a) non-treated natural Zambian amethyst, (b) natural Zambian amethyst treated hydrothermally at 300°C for 30 hrs in HCl.

내부에 존재하고 있던 미량의 불순물들이 수열처리에 의해 감소되었기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저품질의 잠비아산 천연 지수정을 출발 물질로 하여 수열처리법에 의한 색상개선을 검토하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 잠비아산 지수정에 대한 최적의 수열처리 조건은 수열용매 6M HCl, 반응온도 300°C, 반응시간 30 hrs, 충진율 40%이었다.

2) 수열처리되어 색상이 개선된 잠비아산 지수정의 특성평가를 행한 결과 색 등급의 변화(매우 어두운 자색의 색조 → 중간의 자색 색조 또는 중간의 어두운 자색 색조)가 있었으며, 자외-가시 분광기 분석결과 550 nm 부근의 흡수율 감소를 가져왔다.

3) 잠비아산 지수정의 투명도와 색조에는 불순물 상태로 존재하는 미량의 여러 가지 원소 중에서 Fe 이온의 함량에 따라 크게 의존하는 것을 ICP/AES(Fe 함량: 4.512 ppm → 2.327 ppm) 분석결과로부터 알았다.

4) 본 연구에서 자체·제작한 수열처리장치는 저온 영역에서도 인위적으로 이온의 확산 및 침투가 용이하기 때문에 상기와 같은 조건하에서도 투명도 및 색상이 개선된 지수정을 얻을 수 있음을 알았다.

참 고 문 헌

- [1] W. Schumann, "Gemstones of the world", Sterling Publishing Co., New York (1976) 261.
- [2] J.E. Arem, "Color encyclopedia of gemstones", Chapman & Hall, New York (1997) 32.
- [3] K. Nassau, "Gems made by man", Gemological Institute of America, Santa Monica, CA (1980) 99.
- [4] K. Nassau, "The physics and chemistry of color", John Wiley, New York, (1983) 195.
- [5] K. Nassau, "Gemstone enhancement", Butterworths, London (1984) 28.
- [6] S. Hirano, "Synthetic of inorganic crystal material by the hydrothermal reaction", Ceramics data book 82 (1982) 185.
- [7] J.K. Choi and P.C. Kim, KR-A-98-74414 (1998).
- [8] R.C. Kammerling, J.I. Koivula and R.E. Kane, "Gemstone enhancement and its detection in the 1980s", Gems & Gemology 26(1) (1990) 32.
- [9] C.S. Han, "EPR Study of iron centers in natural amethyst", J. K. Phys. 22(2) (1989) 241.
- [10] W.S. Kim, S.S. Lee and K.J. Na, "Growing, mineralogical and gemmological study of synthetic amethyst", J. K. Earth Sci. Soc. 12(1) (1991) 59.