Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 14, No. 3 (2004) 101-104

A study on the nature of needle-like inclusions in corundum crystals

Sang-Duk Bae†, Sang-Ki Kim, Jong-Koen Choi and Pan-Chae Kim
Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea
(Received April 22, 2004)
(Accepted May 3, 2004)

Abstract It was realized that MC-XRD is useful for phase analyzing of inclusions in crystals because it can focus the X-Ray beam to the small particles sized dozens of μm with high S/N ratio. By using this MC-XRD, needle-like inclusions which are seen generally in corundum crystals known as rutile was found to be the iron titanium oxide and iron oxide which has the chemical composition of Fe_2TiO_4, Fe_2TiO_5 and Fe_2O_3 respectively

Key words MC-XRD, S/N ratio, Ulvospinel

커런덤의 침상내포물 본질에 관한 연구

배상덕†, 김상기, 최종건, 김판채
동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714
(2004년 4월 22, 접수)
(2004년 5월 3일 심사완료)

요 약 결정내부에 존재하는 인클루전의 구성성분 및 결정학적인 구조를 분석하기 위해서는 기존의 normal XRD 분석장비에 비해, 수십 μm 크기의 결정입자에 대해 X-선 빔을 포커싱(focusing)하여 높은 S/N비로 분석할 수 있는 MC-XRD (Multi-Channel X-Ray Diffractometry)가 매우 유용하였다. 이러한 MC-XRD로 분석한 결과, 루틸로 알려져 있는 커런덤내에 함유된 침상내포물은 iron titanium oxide, iron oxide들로 이루어져 있었고, 각각은 Fe_2TiO_4, Fe_2TiO_5, Fe_2O_3와 같은 화학조성을 가짐을 알았다.

1. 서 론

내포물이란 광물이나 보석의 내부에 있어 주결정의 그 자체와는 다른 형태, 다시 말해서 고체(대부분 타종광물의 소결정), 액체 또는 기체, 때로는 그들이 혼합된 형태를 가진 물질로서, 육안 또는 확대검사에 의해 그 존재가 인정될 수 있는 것을 의미하며, 인클루전(inclusion) 또는 함유물, 포유물이라는 명칭을 사용하고 있다[1]. 보석의 내포물은 그것을 연구함으로써 보석의 종류를 감별할 수 있는 근거가 되고, 보석감별상 가장 중요한 천연석과 합성석을 식별할 수 있다. 이것은 지구내의 마그마나 모암으로 부터 오랜 시간에 걸쳐 생성된 천연석과 극히 단시간내에 결정의 육성을 인위적인 방법으로 합성한 인공의 보석들 사이에서는 그 성분, 결정구조나 다른 모든 특성이 완전히 동일하더라도, 내부 인클루전 특히 그 결정형성의 과정을 나타내는 성장조직에 있어서 명확한 차이를 나타내는 경우가 많다. 따라서 그러한 차이가 보석감별에 있어서 중요한 단서를 제공해 주고, 흔히 보석의 진위 판정에 있어서는 빼놓을 수 없는 증거가 되므로 그 존재 가치는 극히 크다. 또한 인공처리 된 염색과 기타 처리석을 탐지할 수 있으며, 보석의 투명도에 대한 평가와 단구 및 벽개와 같은 특징으로부터 미래의 손상가능성을 평가하고, 희귀하나 보석의 생성과정과 생성환경을 이해하는 좋은 계기도 될 수 있다. 천연보석의 생성에 있어 광상이나 모암내에 있어서 결정형시의 조건은 결코 동일하지 않으며, 동종보석에 있어서도 지역적으로 차이가 있는 특징적인 내포물을 생성한다. 따라서 내포물의 특징의 차이에 관한 상세한 검토는 그 보석 산출지의 지역차이 구별에 명확한 증거를 나타내는 경우가 많으므로, 동종 보석이라도 내포물의 상세한 검토에 의해 산출지를 판정할 수 있다. 한편 주결정의 형성중에 필연적으로 내포되는 타물질 또는 결정화 과정에서 생기는 성장현상, 다시 말해서 내부조직이나 구조의 변화 또한 내포물과 동시에 검토되며, 그 성장현상에 따른 내포물

†Corresponding author
Tel: +82-2-753-9183
Fax: +82-2-773-0131
E-mail: gikgem@hanmail.net

도 천연석과 그 합성석과의 감별에 특히 중요한 포인트가 된다[2]. 내포물의 연구방법으로는 테크레피테이션법 외에 새로이 중성자선 조사에 의한 액상내포물의 분석, 저온현미경에 의한 관찰, 동위체 원소에 의한 연구법 등이 개발되었다. 광물학 분야에서 일반적으로 사용되는 연구방법은 시료를 분말로 만들어 화학적 성분의 분석치를 구하는 방법으로 파괴검사가 기본이다. 그러나 파괴검사방법을 보석 감별에서 이용할 수 없으므로 보석 내포물의 연구에서도 당연히 내부특징의 확대검사, 즉, 광학적인 관찰을 위주로 할 수 밖에 없는 큰 제약사항이 있다. 보석 내부에 타종 광물의 내포물의 색이나 특유의 형상등이 명확하게 인정되는 경우에서 조차 시각적인 결과뿐이므로 그것의 성분이나 광물명까지 판정하는 것은 어려운 경우가 많은데, 내포물이 이상적인 결정형을 나타내는 경우는 극히 드물며, 부정형의 형상으로 존재하는 경우가 대부분이기 때문에 더욱 어려움이 따른다. 이러한 시각적 판정법만으로 내포물의 성분적 특성을 정성, 정량적으로 확인하는 것은 곤란함에도 불구하고, 오랜 세월에 걸쳐 계속되어 온 많은 보석학자들의 연구는 내포물의 해석에 있어 많은 도움을 준 것이 사실이며, 지금은 각종 보석에 있어서 그 특징의 설명뿐만 아니라 경우에 따라서 그들의 산지에 따른 특징의 차이도 내포물로서 판정할 수 있는 정도까지 이르렀다. 광물분석에서 가장 확실한 방법으로 이용되고 있는 X-선분석법에 의한 분말법으로, 종래 스위스의 구벨린 박사가 시각적 방법으로 판단한 다이아몬드중에서의 지르콘이나 수정 내포물 존재가 부정된 경우도 있었다. 그러나 이것도 파괴검사 방법중 하나로 보석감별에 이용 불가능하다. 이러한 단점을 보완한 것이 EPMA 장치에 의한 국부분석법으로, 이 장치에 의해 보석은 파괴하지 않고 부분적으로 존재하는 미소결정 내포물의 성분 분석이 가능해 진다[3, 4]. 이 장치는 시료광물이 반드시 평편한 패싯의 연마된 면을 가지고 있어야 한다. 긴 기둥이나 침상의 내포물은 길기 때문에 연마면에 그 단면을 나타내는 경우가 많지만, 입상이나 짧은 기둥형태의 결정이 내부에 존재할 때에는 그 상태로 성분 분석이 불가능한 것이다. 그러나 지금은 더욱 발전된 기자재가 개발되어 비파괴검사로서 그 본질을 거의 명확하게 파악할 수 있는 장치가 속속 등장하고 있다.

본 연구에서는 기존의 XRD 에 비해 수십 μm 크기의 결정입자에 대해 X-선 빔을 포커싱(focusing)하여 높은 S/N비로 분석할 수 있는 MC-XRD(Multi-Channel X-Ray Diffractometry)을 사용하여 커런덤 결정내에 존재하는 내포물의 분석을 시도하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 분석대상으로 선택한 커런덤 시료는 5개로써 각각 다른 형태의 침상내포물을 함유하고 있었으며, 그것의 본질이 무엇인가 하는 것을 밝히는데 초점을 맞추었다. Fig. 1은 분석대상으로 선택한 5개의 시료 실물사진이며, 그것이 가지고 있는 침상형태의 내포물을 일반 실체형 카메라로 찍은 사진은 Fig. 2와 같다. 시료를 광학현미경으로 관찰한 결과 사파이어 및 루비 내부에 존재하는 인클루전의 형태는 다양하였지만, 공통적으로 수십 μm 크기의 작은 입자들로 이루어져 있음을 확인하였다. 이들의 구성성분 및 결정학적인 구조를 분석하기 위해서는 기존의 normal XRD 분석장비에 비해, 수십 μm 크기의 결정입자에 대해 X선 빔을 포커싱(focusing)하여 높은 S/N비로 분석할 수 있는 MC-XRD(Multi-Channel X-Ray Diffractometry)가 매우 유용하였다. MC-XRD(일본 Rigaku사 제조)는 일반 XRD의 고니오미터(Goniometer)와 다른 PSPC-MDG 2500(Position-Sensitive Proportional Counter - Micro Diffraction Goniometer)을 사용하여 미소영역에서 얻은 XRD 시그널(signal)을 멀티-채널 카운터(multi-channel counter)로 효율적으로 얻기 때문에 나노미터(nano-meter) 크기의 입자들에 대해서도 높은 S/N비로 결정구조 분석할 수 있다. 본 실험에서는 분석하고자 하는 5개의 시료들에 대해 MC-XRD에 부착된 광학현미경으로 침상 인클루전이 있는 부위와 없는 부위를 확인한 후에 각각에 대하여

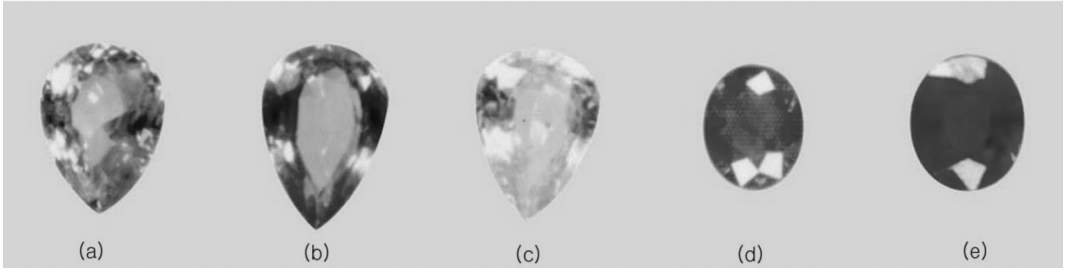

Fig. 1. Photographs of corundum sample. (a) pale-violet color/pear cut/0.897 ct (6.67×4.98~3.24 mm). (b) violetish-red color/pear cut/0.908ct (7.25×5.07~2.81 mm), (c) yellow color/pear cut/0.800ct (6.75×4.90~2.91 mm), (d) red color/oval cut/0.444ct (4.94×3.99~2.28 mm), (e) red color/oval cut/0.613ct (5.34×4.53~2.77 mm).

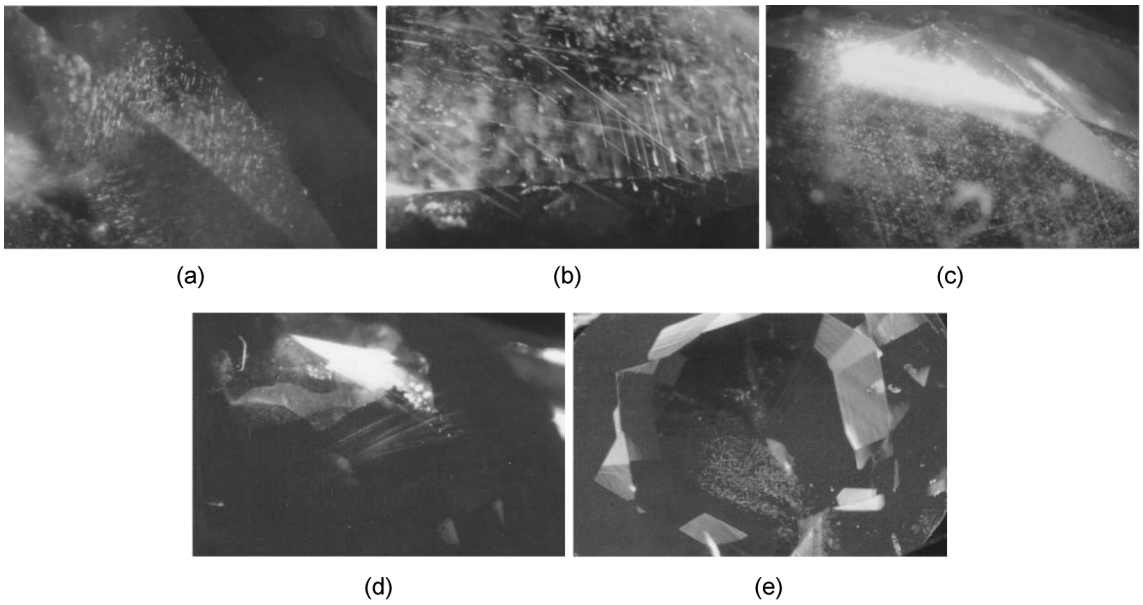

Fig. 2. Photographs of inclusions in corundum crystals.

분석을 행하였으며, 분석시 사용한 MC-XRD의 전압은 40 kV이었고, 포커싱(focusing)한 XRD beam size는 50 μm이었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 시료(a)에 대하여 박막용 XRD로 분석하여 얻은 결과를 나타낸 것으로써 사파이어의 산란 피크(peak)가 몇 개 관찰되지만, 주(主) 산란 피크는 관찰되지 않았다. 이는 사파이어가 단결정이기 때문에 회절각이 일치하는 결정면에서만 회절이 일어나기 때문이다. 따라서, 그 내부에 존재하는 인클루전 미립자들의 산란 피크는 얻기 어렵다는 것을 알 수 있다. 반면에 Fig. 4는 시료(a)에서 인클루전이 없는 위치와 있는 위치를 확인하여 MC-XRD로 얻은 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서와 같이 인클루전이 없는 위치에서는 사파이어만의 피크가 관찰되나, 인클루전이 있는 위치에서는 사파이어 외에 Ulvospinel 구조의 iron titanium oxide($TiFe_2O_4$)가 관찰된다. 이로부터 시료(a)의 사파이어 보석내의 인클루전은 iron titanium oxide($TiFe_2O_4$)임을 알 수 있다. Fig. 5는 시료(b)를 Fig. 4와 같은 방법으로 자적색 사파이어 내에 인클루전이 없는 위치와 있는 위치를 확인하여 MC-XRD로 얻은 결과를 나타낸 것이다. 인클루전이 없는 위치에서는 사파이어 피크만이 관찰되지만, 인클루전이 있는 위치에서는 Fig. 4의 사파이어 보석에서와 같이 사파이어 외에 Ulvospinel 구조의 iron titanium oxide ($TiFe_2O_4$)가 관찰된다. Fig. 6은 시료(c)를 Fig. 4와 같은 방법으로 사파이어 보석내에 인클루전이 없는 위치와 있는 위치를 확인하여 MC-XRD로 얻은 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4와 같이 인클루전이 없는 위치에서는 거의 사파이어만의 피크가 관찰되나, 인클루전이 있는 위치에서는 사파이어외에 Ulvospinel 구조의 iron titanium oxide ($TiFe_2O_4$)가 관찰된다. Fig. 7은 시료(d)를 Fig. 4과 같은 방법으로 루비 보석내에 인클루전이 없는 위치와 있는

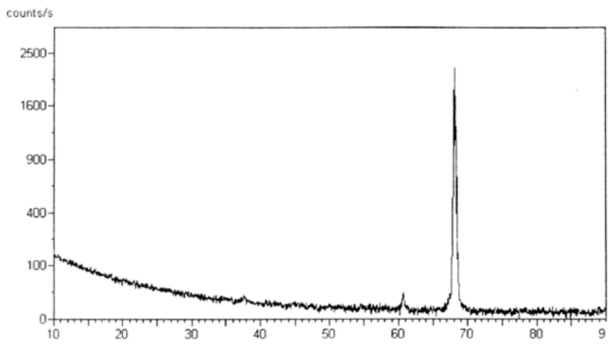

Fig. 3. Typical normal XRD pattern of sample (a).

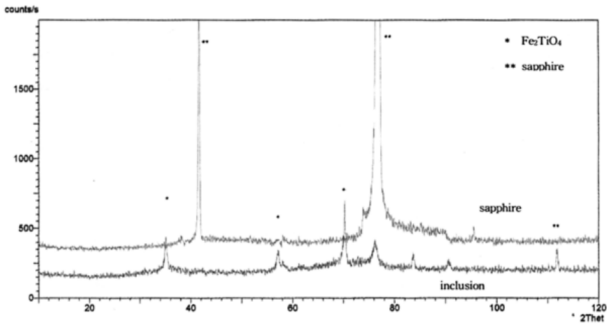

Fig. 4. Typical MC-XRD pattern of sample (a).

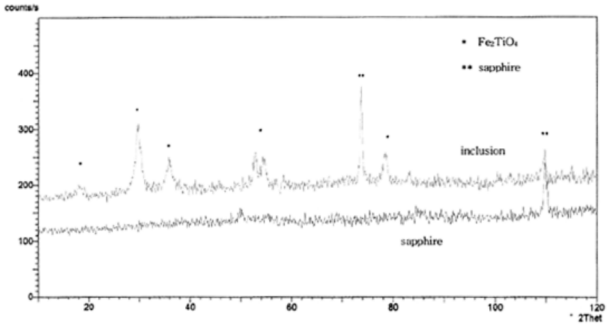

Fig. 5. Typical MC-XRD pattern of sample (b).

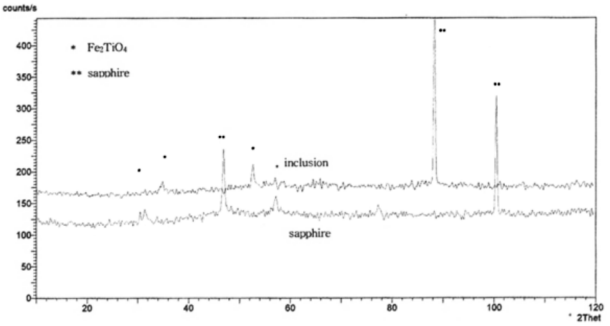

Fig. 6. Typical MC-XRD pattern of sample (c).

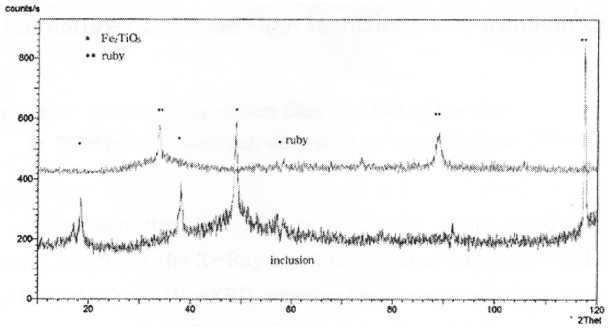

Fig. 7. Typical MC-XRD pattern of sample (d).

위치를 확인하여 MC-XRD로 얻은 결과를 나타낸 것이다. 인클루전이 없는 위치에서는 거의 루비의 피크만 관찰되지만, 인클루전이 있는 위치에서는 위 결과들과는 달리 루비 외에 Pseudobrookite 구조의 iron titanium oxide(Fe_2TiO_5)가 관찰되었다. Fig. 8은 시료(e)의 인클루전이 있는 위치에서만 얻은 MC-XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 사파이어의 피크외에 iron oxide(Fe_2O_3)의 peak가 관찰된다. 위와 같이 5개의 사파

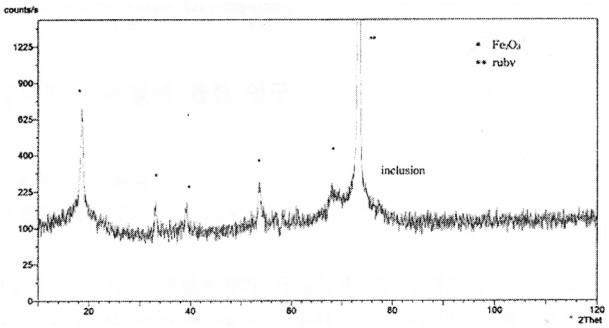

Fig. 8. Typical MC-XRD pattern of sample (e).

이어 및 루비내에 존재하는 인클루전들에 대해 MC-XRD로 분석한 결과들로부터 이들 인클루전들은 iron titanium oxide, iron oxide들로 이루어져 있었고, 각각은 Fe_2TiO_4, Fe_2TiO_5, Fe_2O_3와 같은 화학조성을 가짐을 알았다.

4. 결 론

보석내부에 함유된 인클루젼의 분석에 있어서는 기존의 normal XRD 분석장비에 비해, 수십 μm 크기의 결정입자에 대해 X-선 빔을 포커싱(focusing)하여 높은 S/N비로 분석할 수 있는 MC-XRD(Multi-Channel X-Ray Diffractometry)가 매우 유용하였다. 이러한 MC-XRD로 분석한 결과, 일반적으로 루틸이라고 알려진 커런덤내에 함유된 침상내포물의 본질이 iron titanium oxide, iron oxide들로 이루어져 있었고, 각각은 Fe_2TiO_4, Fe_2TiO_5, Fe_2O_3와 같은 화학조성을 가짐을 알았다.

참 고 문 헌

[1] E.J. Gubelin, “Internal world of gemstones”, ABC Edition Zurich (1974) 112.
[2] E.J. Gubelin and J.I. Koivula, “Photoatlas of inclusions in gemstones”, ABC Edition Zurich (1986) 324.
[3] Robert Crowningshield and Kurt Nassau, “International gemological symposium”, GIA (1992) 101.
[4] J.E. Arem, “Color encyclopedia of gemstones”, VNR Company (1977) 30.