

The identification of amethyst origins by using FT-IR, UV-VIS spectrum analysis

Si-Nae Yoon[†] and Seog-Joo Yon

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

(Received January 9, 2006)

(Accepted February 1, 2006)

Abstract Many amethysts of different origins such as South America, Africa, and Asia were compared. According to ICP-AES analysis, the colorizing elements were Fe, Cr, Cu, and Co. Amethysts from South America showed higher concentrations of the elements. UV-VIS analysis showed that both natural and synthetic amethysts were characterized by the higher absorption at 350 nm and 550 nm wavelength. The natural amethysts had lower permeability than that of the synthetic amethysts. According to FT-IR analysis, the synthetic amethysts were distinguished from the natural amethysts in that they had a typical absorption band of 3543 cm^{-1} . The amethyst from South America showed strong absorption bands of 3584 cm^{-1} and 3435 cm^{-1} , and African amethyst had absorption bands of 3299 cm^{-1} and 3196 cm^{-1} . 3381 cm^{-1} absorption band was shown strongly for Asian origins.

Key words Amethyst, ICP-AES, UV-VIS, FT-IR, Synthetic

FT-IR, UV-VIS 분광분석을 통한 자수정의 산지감별

윤시내[†], 연석주

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2006년 1월 9일 접수)

(2006년 2월 1일 심사완료)

요약 남미, 아프리카, 아시아 대륙의 자수정을 대상으로 하였다. ICP-AES 분석에서 나타난 발색원소는 Fe, Cr, Cu, Co이며 대체적으로 남미 지역에서 발색원소의 함유량이 높게 나타났다. UV-VIS 분석결과 천연자수정과 합성자수정은 350 nm 영역과 550 nm 영역에서 흡수가 일어나는 특성을 나타냈고 투과율은 합성에 비해 천연이 낮게 나타났다. FT-IR 분석결과 천연자수정과 합성자수정의 구분은 합성자수정의 특징인 3543 cm^{-1} 흡수밴드의 유무에 의해 알 수 있었다. 남미 지역은 3584 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} 흡수밴드가 강하게 나타나며, 아프리카 지역은 3299 cm^{-1} , 3196 cm^{-1} 흡수밴드가 나타났다. 아시아 지역은 3381 cm^{-1} 흡수밴드가 특징적으로 관찰되었다.

1. 서론

자수정은 육방정계의 결정계와 SiO_2 의 화학조성을 가진 자주색 수정[1]으로서 규모의 차이는 있지만 전 세계적으로 광범위하게 산출되고 있다. 그 중 특히 중요한 자수정의 산지로는 브라질, 우루과이, 볼리비아, 잠비아, 마다가스카르 등을 들 수 있으며[2] 산지에 따라 투명도 및 색상 등에 약간의 차이를 보인다.

자수정의 색상은 보라색에서 적자색까지 넓게 분포되어 있는데 보통은 색조가 얇은 것이 많다. 자수정의 가

장 이상적인 색상은 짙은 자색을 띤 적색에서 적자색의 범위로서, 색상이 보석 전체에 고르게 퍼져있어야 한다[3]. 자수정의 발색원리에 대해 Lehmann은 수정내로 Fe^{+3} 이온이 함입될 때 침입형과 치환형의 두 종류가 있으며, 여기에 γ -선과 같은 에너지가 가해질 때 침입형과 치환형 철이온의 상호작용에 의한 hole이 color center로 작용하여 자색을 발한다고 발표하였다[4].

합성 자수정은 천연 자수정과 물리적, 화학적 특성이 같으며[5] color banding이나 color zoning이 거의 없는 높은 채도의 자색을 나타낸다[6]. 합성 자수정은 매년 1000톤이 생산되고 있고, 그 중 약 20톤 또는 100만 캐럿의 양이 보석용으로 거래되고 있다[7]. 국내에서 유통되는 자수정의 경우는 60%가 합성이고 30%가 외국의 천연 자수정이며 10%가 한국산 자수정으로 알려져 있다[8].

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3181

Fax: +82-61-330-3029

E-mail: sjyon@dsu.ac.kr

현재, 자수정 감별에 있어 굴절계, 편광기, 분광기, 이색경 등을 사용한 기본적인 검사나 현미경을 이용한 내포물 검사 등의 기존의 감별법[9]으로는 정확한 산지감별 및 천연과 합성의 구분이 어렵고 한계가 있다. 따라서, 앞으로는 과학적이고 체계적인 감별기법이 절실히 요구된다.

본 연구에서는 FT-IR(적외선 분광분석기), UV-VIS(자외선-가시광선 분광분석기), ICP-AES(유도결합 플라즈마 원자방출 분광기)를 이용하여 각 산지별 자수정의 특성과 천연과 합성 자수정의 특성을 비교 분석하였다. 그리하여 새로운 감별기법을 통한 자수정 감별의 객관적 근거를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

각 산지별 자수정으로는 남미 대륙의 브라질, 우루과이, 볼리비아 자수정과 아프리카 대륙의 자이레, 잠비아, 마다가스카르 자수정과 아시아 대륙의 중국, 한국(동굴, 언양, 울진) 자수정을 대상으로 하였고 powder와 plate의 두 가지 형태로 제작하였다.

Powder 형태의 경우, agate mortar를 이용하여 분쇄한 후 시료 50 mg, 65 % HNO₃(5 ml), 30 %H₂O₂(2 ml), 40 %HF(5 ml)를 혼합하여 극초단파 시료분해장치(Microwave Digestion System, Ethos Touch Control, Milestone, Italy)에서 2시간 동안 액화 후 ICP-AES(Vista Pro, Varian, Australia)를 이용하여 자수정의 성분조사 및 발색원소 함량을 조사하였다.

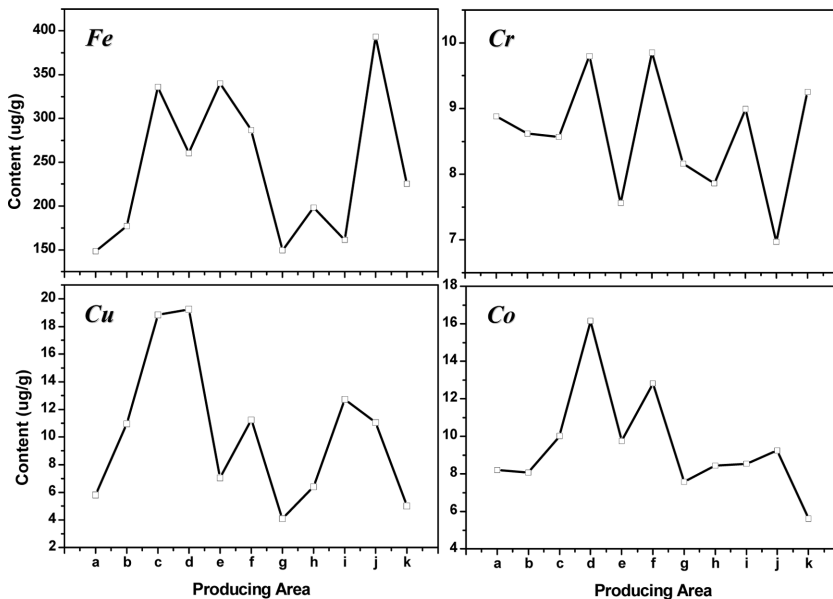
Plate 형태의 경우, 미세절단기(Accutom-5, Struers,

Table 1
ICP-AES analysis of amethyst

	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Al	K
Brazil	51.96	177.32	23.19	-	98.56	248.90	305.42
Uruguay	92.18	336.02	38.41	-	83.65	333.68	421.68
Bolivia	51.55	150.03	25.08	-	54.90	254.87	320.90
Zaire	82.03	260.37	20.84	-	59.25	241.24	259.51
Zambia	38.90	340.45	18.96	-	227.84	218.96	287.85
Madagascar	55.69	286.71	17.17	-	62.43	563.63	273.12
China	34.04	149.58	23.86	-	43.89	231.95	305.57
DongGol	528.41	393.29	83.31	13.36	60.34	598.48	336.00
EonYang	164.28	161.24	29.49	-	45.33	342.28	322.87
UlJin	31.66	198.19	23.68	-	69.32	471.49	306.42
Synthetic	50.71	225.31	31.05	-	41.99	286.07	368.11

	Cr	Cu	Co	Cd	As	Se	Ni
Brazi	18.62	10.96	8.07	14.64	-	7.13	-
Uruguay	8.57	18.84	10.02	12.88	-	-	4.16
Bolivia	8.88	5.82	8.21	13.18	2.07	4.91	-
Zaire	9.80	19.25	16.15	18.21	13.43	20.75	2.36
Zambia	7.56	7.03	9.74	14.84	-	29.83	4.51
Madagascar	9.85	11.24	12.83	16.89	-	24.76	3.12
China	8.16	4.09	7.58	13.42	-	-	3.87
DongGol	6.97	11.06	9.24	13.36	3.17	6.18	0.29
EonYang	8.99	12.71	8.54	14.07	0.53	25.43	0.85
UlJin	7.86	6.40	8.43	14.37	6.25	-	0.88
Synthetic	9.25	5.02	5.61	14.67	-	-	4.69

Denmark)를 이용하여 두께 1 mm, Ø13 mm로 cutting하였으며 표면을 polisher(TgraPol-25, Struers, Denmark)를 이용하여 미세연마 한 후 UV-VIS(V-550, JASCO, Japan)를 이용한 자외선 및 가시광선 영역의 파장에 대한 특성과 FT-IR(Vertex-70, Bruker, Germany)을 이용한 적외선 영역의 파장에 대한 특성을 조사 비교하였다.



	Symbol
<i>Bolivia</i>	<i>a</i>
<i>Brazil</i>	<i>b</i>
<i>Uruguay</i>	<i>c</i>
<i>Zaire</i>	<i>d</i>
<i>Zambia</i>	<i>e</i>
<i>Madagascar</i>	<i>f</i>
<i>China</i>	<i>f</i>
<i>UlJin</i>	<i>g</i>
<i>EonYang</i>	<i>h</i>
<i>DongGol</i>	<i>i</i>
<i>Synthetic</i>	<i>j</i>

Fig. 1. Colorizing element of amethyst.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분분석 및 발색원소 분석

Table 1은 각 산지별 ICP-AES 분석결과로서 Fe이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다. 그 농도는 중국이 약 149 ppm으로 가장 낮고 한국의 동골은 약 393 ppm으로 가장 높게 나타났다. Fe 이외에도 Cr, Cu, Co와 같은 발색원소가 함유되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 1은 ICP-AES 분석결과를 그래프로 나타낸 것으로 Fe, Cr, Cu, Co의 농도를 나타낸 것이다. Fe은 우루과이, 잠비아, 동골이 높게 나타났으며 볼리비아, 중국, 언양은 낮게 나타났다. Cr은 자이레, 마다가스카르가 높게 나타났으며 동골은 낮게 나타났다. Cu는 대체적으로 7 내지 10 ppm 정도의 농도를 보였으나 우루과이와 자이레는 약 18 ppm 정도의 높은 농도를 나타내었다. Co는 평균적으로 약 8 ppm 정도로 나타났지만 자이레는 약 16 ppm 정도로 높게 나타났고 합성인 경우는 약 5 ppm 정도로 낮게 나타났다. 대체적으로 납미 대륙 자수정에서 발색원소의 함유량이 높게 나타났다.

3.2. UV-VIS 분석

Table 2에 각 시료에 대한 UV-VIS 분석 결과를 나타내었다. 자색이 강한 시료일수록 550 nm 파장의 흡수 peak의 깊이가 크게 나타났고 최상품의 색상을 보인 시

Table 2
UV-VIS result for amethyst

	Relative absorption at 350 nm (%)	Relative absorption at 550 nm (%)	Absorption ratio 550 nm/350 nm
Brazil	9.11	15.77	1.73
Uruguay	19.92	12.43	0.62
Bolivia	5.57	8.49	1.52
Zaire	12.99	22.6	1.74
Zambia	9.38	12.32	1.31
Madagascar	12.33	18.07	1.47
China	2.56	3.09	1.21
DongGol	2.43	8.97	3.69
EonYang	4.81	7.5	1.56
UIJin	20.27	33.98	1.68
Synthetic	14.42	20.92	1.45

료들은 그 크기가 18 % 이상 이었다. 550 nm에서의 상대깊이가 18 % 이상인 시료는 마다가스카르, 울진, 합성 시료였다.

350 nm에서의 흡수 peak의 깊이도 550 nm의 경우와 비슷한 경향을 보였고 최상품에서는 10 % 이상의 값을 보였다. 우루과이산의 경우 특이하게 350 nm의 peak가 550 nm의 peak보다 크게 나타났다.

상품의 시료인 경우 두 peak의 상대비율(550 nm 상대 깊이(%)/350 nm 상대 깊이(%))이 1.4~1.7의 값을 보였다. 또한, 투명도가 좋은 시료들은 800 nm에서의 투과율이 80 % 이상이었다.

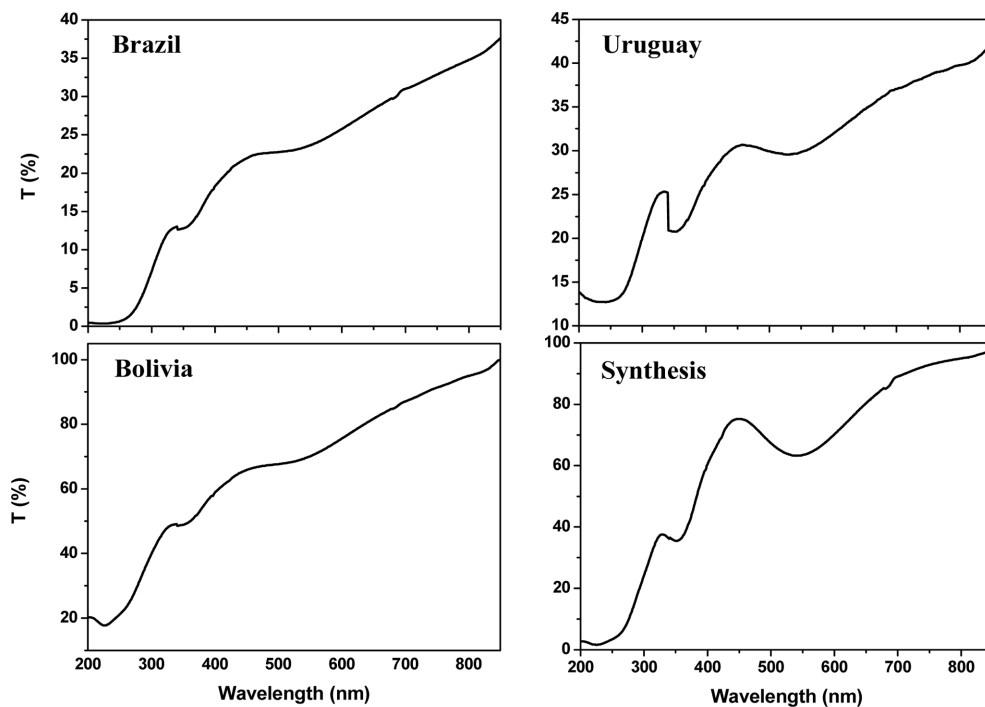


Fig. 2. UV-VIS spectrum of the South America amethyst.

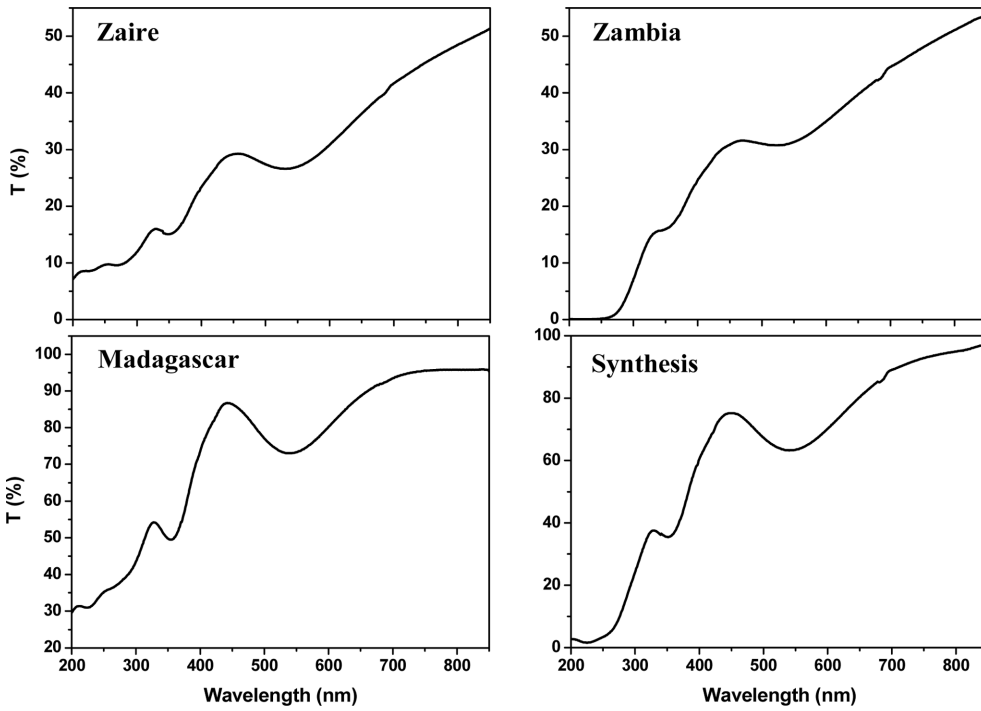


Fig. 3. UV-VIS spectrum of the Africa amethyst.

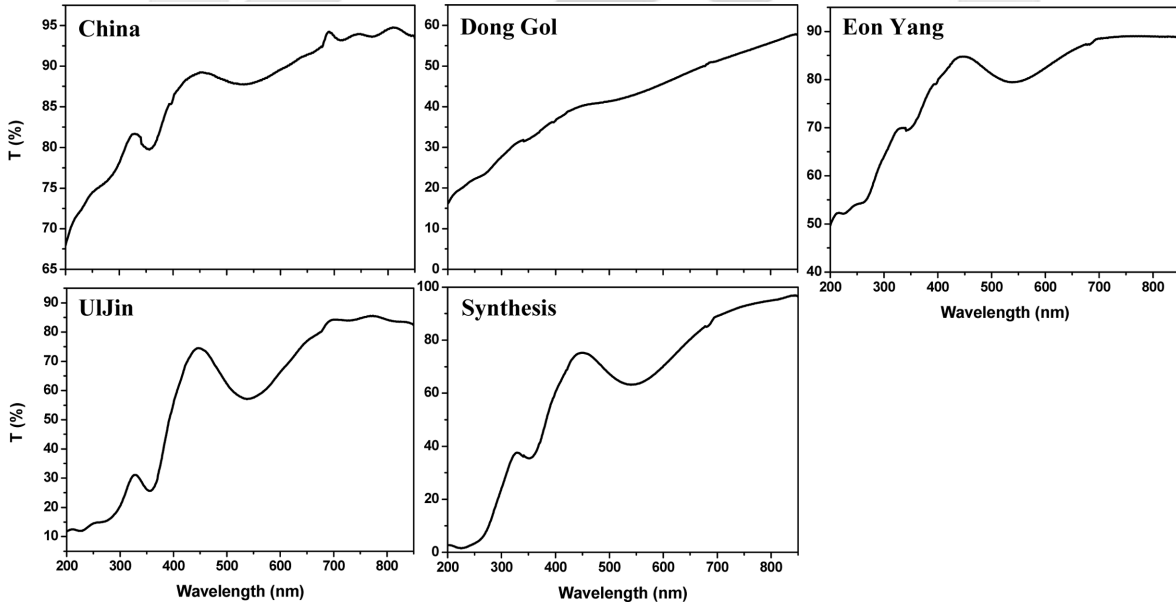


Fig. 4. UV-VIS spectrum of the Asia amethyst.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4는 각 시료들의 흡수패턴을 대륙별로 나타내고 합성자수정과 비교하였다. 볼리비아산의 경우는 전체적인 투과율은 높으나 350 nm와 550 nm에서의 흡수 peak가 매우 미약한 특성을 보였다. 중국산의 경우는 내포물의 영향으로 650 nm 이상의 파장에서 노이즈가 나타나는 특성을 보였다. 다결정체와 미세균열을 포함하는 동굴 시료의 경우는 전파장에 대한 투과율이 낮고 350 nm와 550 nm에서의 흡수 peak가 매우 미약한

특성을 보였다. 합성자수정은 350과 550 nm에서 뚜렷한 흡수를 나타내며 높은 투과율을 보였다.

3.3. FT-IR 분석

Fig. 5는 남미 대륙의 볼리비아, 우루과이, 브라질 자수정의 FT-IR 결과이다. 모두 3613, 3584, 3435, 3204 cm^{-1} 의 흡수 peak를 보이는 경향이 있었다. 특히 3584와

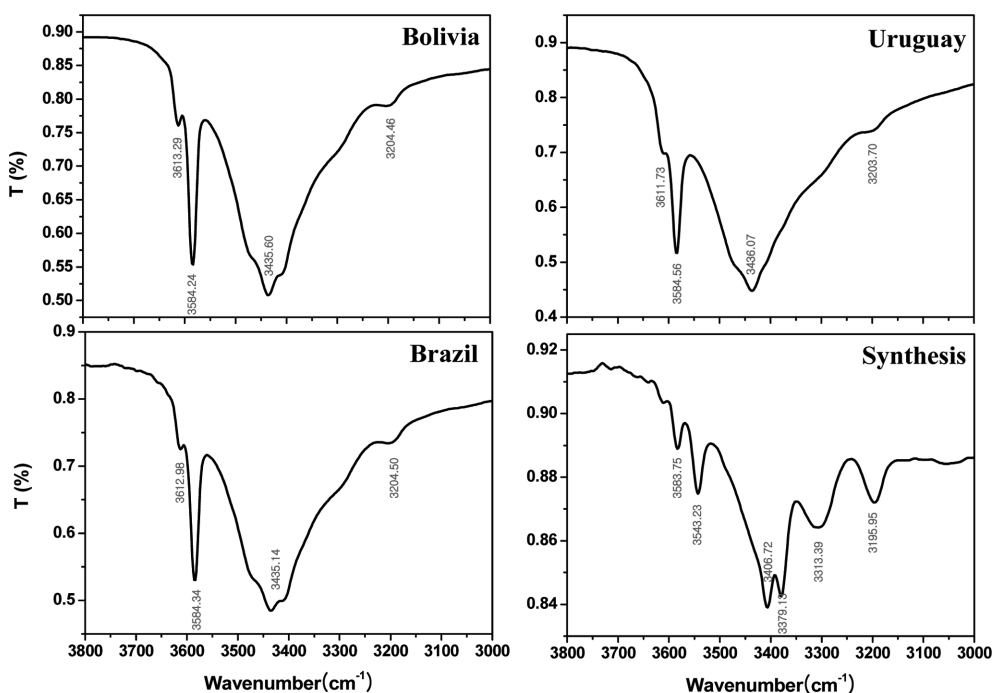


Fig. 5. FT-IR spectrum of the South America amethyst.

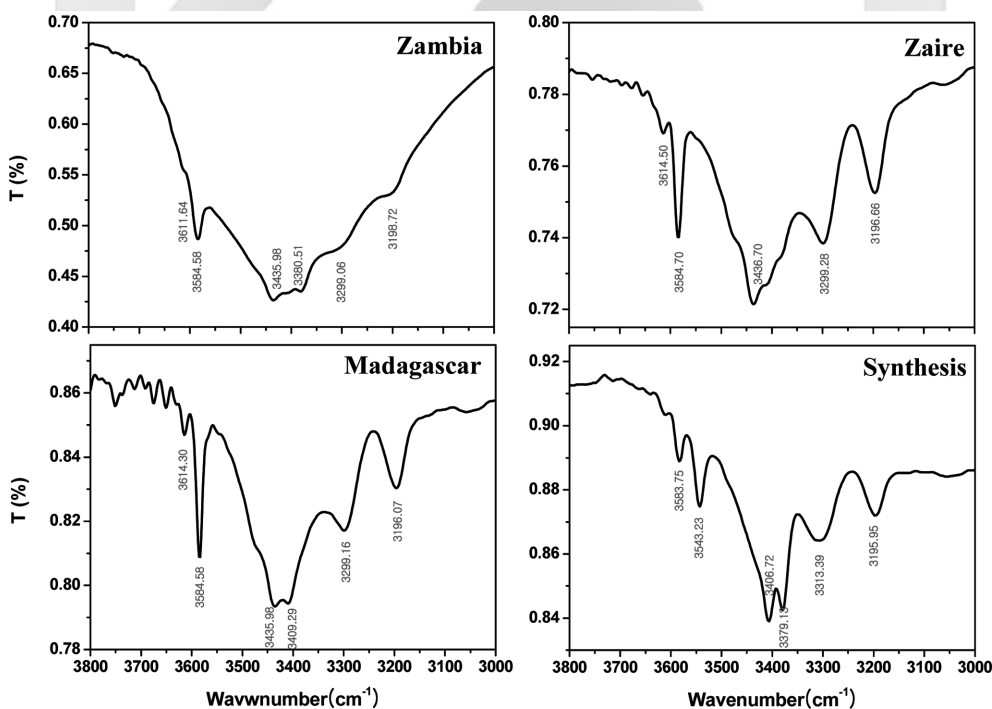


Fig. 6. FT-IR spectrum of the Africa amethyst.

3435 cm⁻¹가 강한 특징을 보였다. 2500 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ 사이의 중적외선 영역에서는 물분자(H₂O)와 hydroxyl group(OH)을 포함하고 있으므로, 이 peak들은 다양한 형태의 O-H stretching으로 추정된다[10].

Fig. 6은 아프리카 대륙의 잠비아, 자이레, 마다가스카르 자수정의 FT-IR 결과이다. 전반적으로 3611, 3435,

3299, 3196 cm⁻¹의 흡수 peak를 보이는 경향이 있었다. 앞부분 3611, 3435 cm⁻¹의 흡수 peak는 남미 자수정과 유사하지만 뒷부분 3299, 3196 cm⁻¹의 흡수 peak는 아프리카대륙 자수정에서만 특징적으로 관찰되었다. 또한 3435 cm⁻¹와 3380 cm⁻¹의 영역에서 분리되는 현상은 합성 자수정과 비슷하지만 합성자수정에서만 나타나는

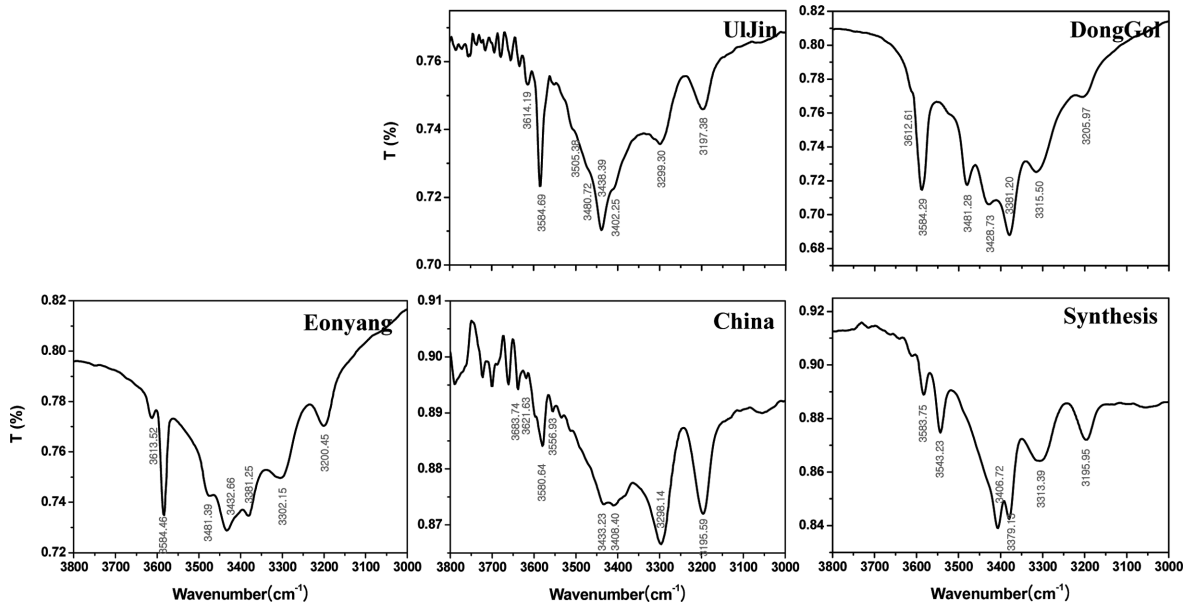


Fig. 7. FT-IR spectrum of the Asia amethyst.

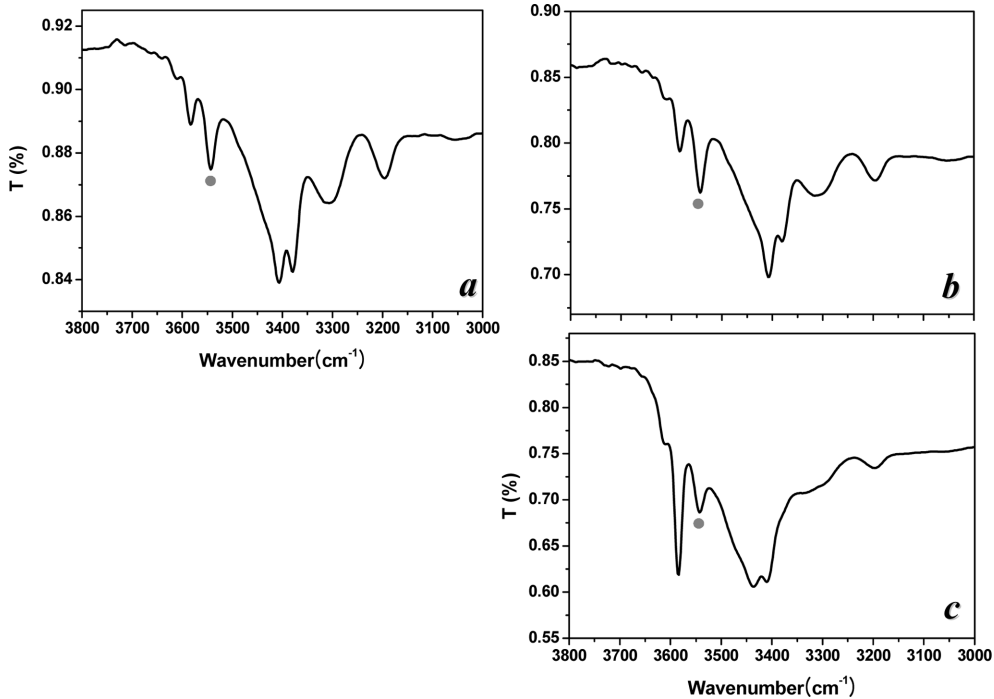


Fig. 8. FT-IR spectrum of the synthetic amethyst.

3543 cm^{-1} 의 특징적인 peak가 없기 때문에 합성자수정과 구분이 가능했다.

Fig. 7은 아시아 대륙의 한국(울진, 동굴, 언양)과 중국 자수정의 FT-IR 결과이다. 3432 , 3381 , 3302 cm^{-1} 의 흡수 peak를 보이는 경향이 있었다. 그중 3381 cm^{-1} 의 흡수 peak는 뚜렷하게 관찰되어졌다.

Fig. 8은 합성 자수정의 FT-IR 결과이다. 천연 자수정에는 없는 3543 cm^{-1} 의 흡수 peak가 관찰되었다[11].

4. 결 론

ICP-AES, UV-VIS, FT-IR을 이용하여 각 산지별 자수정의 특성과 천연과 합성 자수정의 특성을 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

1) ICP-AES 분석에서 나타난 발색원소는 Fe, Cr, Cu, Co로 나타났으며 전반적으로 남미 지역 자수정에서 발색원소의 함유량이 높게 나타났다.

2) UV-VIS 분석결과 천연자수정과 합성자수정은 350 nm 영역과 550 nm 영역에서 흡수가 일어나는 특성을 나타냈으며 투과율은 합성에 비해 천연이 낮게 나타났다.

3) FT-IR 분석결과 남미 지역은 3584 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} 흡수밴드가 강하게 나타나며, 아프리카 지역은 3299 cm^{-1} , 3196 cm^{-1} 의 흡수밴드가 나타났다. 아시아 지역은 3381 cm^{-1} 흡수밴드가 특징적으로 관찰되었다.

4) FT-IR 분석결과 천연자수정과 합성자수정의 구분은 합성자수정의 특징인 3543 cm^{-1} 흡수밴드의 유무에 의해 알 수 있었다. 따라서 FT-IR 분석에 의해 자수정의 산지 감별 및 천연과 합성 구분까지도 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] W.S. Kim, H.S. Shin and S.S. Lee, "Characterization of inclusions in Amethysts from Eonyang, Korea", J. Mineralogical Soc. of Kor. 1(2) (1988) 83.
- [2] J. Shigley and W. Larson, "Gem localities of the 1990s", G. and G. 36(4) (2000) 320.
- [3] K.S. Cho and D.H. Lee, "Gem of the word" (goryeowon media, Seoul, 1994) p.162.
- [4] C.S. Han and K.H. Song, "Electron spin resonance study of the hydrogen compensated Fe^{3+} center in amethyst", J. Soonchunhyang Uni. 17(1) (1994) 143.
- [5] J.D. Lee, "Gem and Gemology" (duyang, Seoul, 2003) p.327.
- [6] J. Koivula and K. Schmetzer, "Synthetic gem materials and simulants in the 1990s", G. and G. 36(4) (2000) 369.
- [7] K. Nassau, "Synthetic gem materials in the 1980s", G. and G. 26(1) (1990) 56.
- [8] J.G Kim, "The mystery of Korea amethyst" (Uo Seok, Seoul, 2003) p.88.
- [9] W.S. Kim, "Gemology" (Woosung, Seoul, 1997) p.104.
- [10] Y.S. Chung, S.O. Kang, Y.I. Lee and Y.M. Lee, "Instrumental analysis" (Info-Tech Korea Publishing Co. Seoul, 2004) p.129.
- [11] V. Balitsky and O. Balitskaya, "The 3543 cm^{-1} infrared absorption band in natural and synthetic amethyst and its value in identification", G. and G. 40(2) (2004) 146.

K C I