

## A study on the metamictization and color change in zircon by spectroscopic analysis

Seong-Ki Kim, Yong-Kil Ahn\*, Jin-Gyo Seo\*, Jong-Gun Kim\*\* and Jong-Wan Park\*<sup>†</sup>

*Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

*\*Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

*\*\*Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu 706-711, Korea*

(Received November 13, 2009)

(Revised November 27, 2009)

(Accepted December 11, 2009)

**Abstract** Metamictization and color change in zircons from Cambodia and Tanzania were investigated. Elements analysis to detect radioactivity of elements such as U and Th, and spectroscopic analysis using UV-VIS and Fourier transform infrared spectroscopy were performed. According to the UV-VIS spectroscopic analysis, it was perceived that many and high intense absorption peaks appeared in blue and colorless zircons, while less and low intense absorption peaks appeared in uranium contained green and yellow zircons. It was found that those stones have made progress to the metamictization. After heat treatment, we could detect opposite results. As the results of FTIR spectroscopy analysis, in the metamict green and yellow zircon, it is showed that 3-phonon combination mode bands of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  internal vibration in the region of  $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  are broad and some of them disappear. However, the disappeared bands are observed again due to restored crystal lattice by the heat treatment. Also,  $\text{U}^{4+}$  peaks that can detect the uranium content in zircon appears at near  $4800\text{ cm}^{-1}$  in the green and yellow samples. From this investigation, we could observe the metamictization effect and color change in uranium-bearing zircon by heat treatment using spectroscopic analysis.

**Key words** Zircon, Metamict, UV-Vis Spectroscopy, Infrared Spectroscopy

## 분광분석을 통한 지르콘의 메타믹상태와 색상 변화 분석

김성기, 안용길\*, 서진교\*, 김종근\*\*, 박종완\*<sup>†</sup>

한양대학교 공학대학원 보석학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 공과대학 신소재공학과, 서울, 133-791

\*\*대구산업정보대학 보석감정학과, 대구, 706-711

(2009년 11월 13일 접수)

(2009년 11월 27일 심사완료)

(2009년 12월 11일 게재확정)

**요약** 캄보디아와 탄자니아산 지르콘을 대상으로 메타믹상태와 색상변화에 대한 연구를 하였다. 이를 위해 U, Th 등의 방사성원소 검출을 위한 원소분석과 분광분석(UV-VIS 분광기, FTIR분광기)을 하였다. UV-VIS 분광분석 결과 청색과 무색에서는 고온형의 특징인 많은 흡수 피크들과 세기가 높게 나타났으며 우리나라 검출된 녹색과 황색 시료에서는 흡수 피크들의 수가 현저히 적게 나타나 메타믹화가 진행되었음을 알 수 있었다. 열처리 후에는 반대의 결과가 나왔다. FTIR 분광분석 결과  $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  영역에서  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  내부 진동의 3-포논 조합 모드 밴드들이 메타믹화된 녹색과 황색의 지르콘에서는 완만하며 없어진 밴드들도 있으나 열처리 후에는 다시 결정격자가 원상태로 회복되어 사라졌던 밴드들이 나타났다. 또한 지르콘에 우리나라 검출되어 있는지를 알 수 있는  $4800\text{ cm}^{-1}$  근처에서  $\text{U}^{4+}$ 의 피크가 녹색과 황색 시료에서 확인되었다. 연구 결과 분광분석과 열처리 실험으로 지르콘에 우리나라의 함유가 메타믹상태와 칼라의 변화에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-2298-0386

Fax: +82-2-2298-2850

E-mail: jwpark@hanyang.ac.kr

## 1. 서 론

지르콘( $ZrSiO_4$ )은 화강암질 암석 및 화성암에서 부정 분광물로 많이 산출되나 간혹 변성암에서도 산출이 되고 있다. 이러한 암석들이 풍화와 침식과정을 거쳐 충적층에서 보석용 광물로 많이 산출되고 있다.

지르콘은 높은 굴절률(1.92~1.98)과 분산도(0.039)를 갖고 있어 다이아몬드 대용품으로 많이 각광을 받고 있으며 전세계 생산량의 약 70% 이상을 차지하는 캄보디아를 비롯하여 탄자니아, 스리랑카, 미얀마, 노르웨이 등 여러 나라에서 채광을 하고 있다.

정방정계인 지르콘은  $SiO_4$  사면체와 O로 이루어진 삼각형으로 구성된  $ZrO_8$  10면체가 결정의 c축에 평행하게 배열되면서 서로 가장자리를 공유하며 교차하는 체인의 구조로 되어있다(Fig. 1)[1]. 일반적으로 지르콘은 Fe가 Zr을 치환하거나 Hf, U, Th 등의 희유원소가 공존하고 있다. 이들 중 U와 Th 등의 방사성 원소에서  $\alpha$ 입자 방출로 결정구조의 일부 혹은 전부를 파괴하면 지르콘은 메타믹(metamict)상태가 되어 비정질 상태로 변화가 된다[2].

지르콘은 청색, 녹색, 적갈색, 황색 그리고 무색 등 다양한 색을 가지고 있는데 이들의 발색은 전이금속과 방사능 조사에 따른 칼라 센터로 나타난다. 그리고 우라늄 이온이 방사능 붕괴를 하여 결정 내부가 손상되어 센터들이 만들어 지고 이들이 적갈색의 원인이 된다. 이들은 열처리에 의해서 청색으로 되돌아 가거나 무색이 되기도 한다[3].

방사성 원소에 의해 결정이 파괴되면서 부분적으로 비정질화된 메타믹(metamict) 상태에 따라서도 색을 분류할 수 있는데 결정구조가 완전한 고온형과 약간 변형된 중간형의 지르콘은 무색, 청색, 황색, 황록색, 갈녹색, 그

리고 갈적색이 있고 메타믹트 상태로 변한 저온형에는 갈녹색, 황록색, 갈색 등이 있다[4].

본 연구는 캄보디아산과 탄자니아산 지르콘의 시료를 대상으로 자외선-가시광선 분광분석, 적외선 분광분석을 통하여 이들의 산지 별 특성을 비교 분석하여 보았고 각 시료들을  $O_2$  및  $N_2$  분위기에서 열처리하여 분위기에 따른 색상의 변화와 열처리 전·후 분광 분석을 통하여 결과를 비교 분석하였다. 또한 U와 Th의 방사성 원소로 인한 결정질이 파괴되어 메타믹화 된 것들의 열처리 전 후 결과를 비교 분석하여 보았다. 이를 통하여 점차 고갈되어 가고 있는 보석용 천연 지르콘을 대체할 수 있는 저 품질의 지르콘에 대하여 색상개선을 통한 이용가치 제고와 활용 등에 대한 기초자료로 삼고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

## 2. 실 험

본 실험에 사용된 청색 지르콘은 캄보디아산이고 녹색, 갈색, 황색 그리고 무색은 탄자니아산이다. 시료들의 종류는 청색 3개(BL-1~3), 갈색 3개(BR-1~3), 녹색 3개(GR-1~3), 황색 3개(YE-1~3), 무색 3개(CL-1~3) 전체 15개의 시료를 실험에 사용하였다.

지르콘을 확인하기 위하여 정수법(Hydrostatic weighing)으로 비중을 측정하고, 표준 굴절계로 측정이 불가능한 범위의 보석을 확인할 수 있는 Gemmological Instruments Ltd사의 적외선 반사도 측정기(Brewster-angle meter, 측정파장 670 nm)를 이용하여 지르콘을 확인하였다. 지르콘의 산지에 따른 특성과  $O_2$  및  $N_2$  환경에서의 열처리에 의한 색상의 변화를 알아 보기 위해서 자외선-가시광선 분광분석(UV-VIS spectroscopy)을 Jasco사의 V-650기기를 사용하여 스캔속도를 분당 100 nm, 밴드 폭을 5 nm로 하여 380~780 nm의 영역에서 측정하였고 적외선 분광분석(Fourier transform infrared spectroscopy)은 DTGS detector가 장착된 Jasco사의 FT-IR 4100을 사용하여 실온에서  $4\text{ cm}^{-1}$  해상도로 측정하였으며 원소들을 분석하기 위하여 WD-XRF(Shimadzu, 모델명: XRF-1700, 이하 X선 형광분석)로 X-ray 소스는 로듐(Rh)으로 하여 전압 50 KV 그리고 전류 95 mA로 하여 정성정량분석을 하였다. 자외선-가시광선 분광분석과 적외선 분광분석을 열처리 전과  $O_2$  환경에서 열처리 후 그리고  $N_2$  환경에서 열처리 후에 각각 측정하여 비교 분석하였다. 열처리는 수평알루미나 도가니에 시료를 넣고 고온 전기로에서 승하온도를 분당 3도로 하였고 1100도에서 3시간 유지상태에서 처리되었다. 열처리 후에는 모든 시료들은 초음파 세척기를 사용하여 증류수에 담아 10분 동안 세척한 후 분광분석을 하였다.

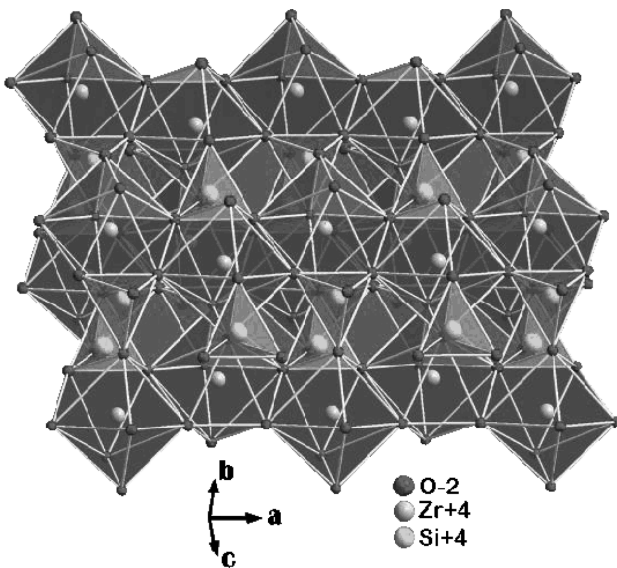


Fig. 1. Crystal structure of zircon [1].

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. X-선 형광분석과 물리적 특성

실험에 사용된 지르콘들은 비중이 4.70(+0.03, -0.80)이고 적외선 반사도 측정 결과 60.6~63.0으로 지르콘의 영역임을 확인하였다.

X-선 형광분석 결과 탄자니아산 녹색(GR-1, GR-3)과 황색(YE-1, YE-2, YE-3)에서만 우라늄이 검출되었다(Table 1). 특히 황색 시료들에서는 U과 더불어 같은 방사능 원소인 Th이 확인 되었다. 이 결과들로 자외선-가시광선 분광 분석에서 우라늄에 의한 메타믹상태로 스펙트럼이 완만해짐을 알 수 있다. 또한 적외선 분석에서는 우라늄에 의한 흡수 스펙트럼을 확인 할 수 있다.

지르콘에는 일정량 이상의 희유 원소인 Hf이 존재하는데 본 시료에서도 검출이 되었다. 특히 녹색과 황색 시료들에서 다른 색상의 시료들 보다 Hf의 함양 많이 검출 되었다. 이외 지르콘의 주 원소인 Zr와 Si 외에도 모든 시료에서 Cl, Ca, Fe이 함유 되어 있었다.

#### 3.2. 자외선-가시광선 분광분석

대부분의 지르콘은 가시광선 영역에서 무수히 많은 다양한 세기의 피크들이 존재하는 흡수 스펙트럼의 특징을 가지고 있으며[5], 특히 고온형은 40개 이상의 피크들이 나타나 저온형에서는 세기와 날카로움과 숫자가 고온형에 비해 훨씬 적다[6]. 저온형은 우라늄의 방사능 조사로 인해 결정이 파괴되어 비정질화 되면서 메타믹 상태가 되는 것이고 고온형은 우라늄 등 방사능 원소가 없어 결정상태를 유지하거나 메타믹 상태를 열처리에 의해

다시 결정질로 변환 것이다[7].

Fig. 2는 실험에 사용된 보석들의 자외선-가시광선 분광분석에 의한 스펙트럼들이다. (a)는 열처리된 캄보디아산 청색 지르콘이고 나머지는 탄자니아산 열처리되지 않은 시료들로 (b)는 적갈색, (c)는 무색, (d)와 (f)는 녹색 그리고 (e)는 황색 시료들이다. (a)시료는 열처리에 의해서 지르콘에서 나타나는 다양한 밴드들을 보여준다. 즉, 654 nm에서 가장 큰 밴드가 있고 주변에 514, 590, 617, 662, 682 nm 등 수많은 약한 밴드들이 나타나고 있다. 이것은 열처리에 의해서 저온형(메타믹 상태)의 지르콘이 고온형으로 바뀌었음을 알려준다. (c)는 무색의 탄자니아산 지르콘으로 무색 또는 밝은 색 쪽으로 갈수록 흡수 밴드의 세기와 다양한 밴드들이 나타난다는 조건과 일치함을 보여준다[8].

(d)와 (f)는 녹색 지르콘이다. 이들은 우라늄(U)의 알파 입자 방사선에 의해서 결정격자의 일부분이 파괴되어 흡수 밴드의 세기가 낮고 또한 일부분에서만 흡수 밴드가 나타나고 있다. (e)의 황색 지르콘에서는 녹색과 같은 현상이 일어났으며 또한 황색 시료에서는 X-선 형광 분석의 결과에서 토륨(Th)이 우라늄과 같이 검출된 것이 특징적이다. U과 Th은 둘 다 방사능 발생 원소들이다.

Fig. 3에서는 캄보디아산 청색의 흡수 밴드를 O<sub>2</sub>과 N<sub>2</sub> 환경에서 열처리 후 결과를 열처리전과 비교 분석한 그림이다. (a)의 캄보디아산 청색 시료는 원산지에서 이미 열처리가 된 상태로 그림의 실선과 같이 고온형 지르콘의 특징들인 수많은 흡수밴드들이 나타나고 있다. 이를 다시 열처리 한 결과는 많은 흡수 밴드들이 사라진 형태로 나타났고 색상은 무색으로 변화하였다. 이는 Si<sup>4+</sup>에 치환되어 들어가 있는 Cr<sup>3+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 주위의 O<sup>2-</sup>가 환원 열

Table 1  
Composition data of zircon by wavelength dispersive X-ray fluorescence (Unit: wt%)

Origin	Color	No.	Zr	Si	U	Th	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Hf	Y
Cambodia	Blue	BL-1	73.98	14.91			5.02	0.08	3.45	0.08	0.06	1.63	0.16
"	"	BL-2	76.25	15.12			3.10	0.09	2.91	0.08	0.10	1.68	0.18
"	"	BL-3	80.42	15.91			0.56	-	0.71	-	0.04	2.12	-
Tanzania	Brown	BR-1	66.78	13.96			10.62	-	6.11	0.30	0.46	1.53	-
"	"	BR-2	78.57	15.22			2.74	0.09	1.24	-	0.09	1.88	-
"	"	BR-3	74.49	14.56			5.47	0.11	2.55	0.31	0.44	1.77	0.21
"	Colorless	CL-1	78.66	15.36			1.99	-	1.90	-	0.06	1.80	-
"	"	CL-2	77.70	14.87			2.31	0.09	1.86	0.08	0.09	-	0.17
"	"	CL-3	79.24	15.60			1.29	-	1.43	-	0.06	2.19	-
"	Green	GR-1	77.85	15.99	0.19		1.06	0.11	1.75	0.08	0.10	2.52	0.16
"	"	GR-2	77.50	15.80	-		1.27	-	1.80	0.09	0.09	3.20	0.19
"	"	GR-3	79.36	16.84	0.10		0.52	0.13	0.82	0.07	0.10	2.05	-
"	Yellow	YE-1	76.99	15.98	0.12	0.09	1.45	0.12	1.94	0.12	0.06	2.68	0.35
"	"	YE-2	78.23	16.04	0.07	0.09	1.21	-	1.27	0.06	0.08	2.41	0.47
"	"	YE-3	79.45	16.28	0.15	0.07	0.34	-	0.38	-	0.06	2.88	0.23

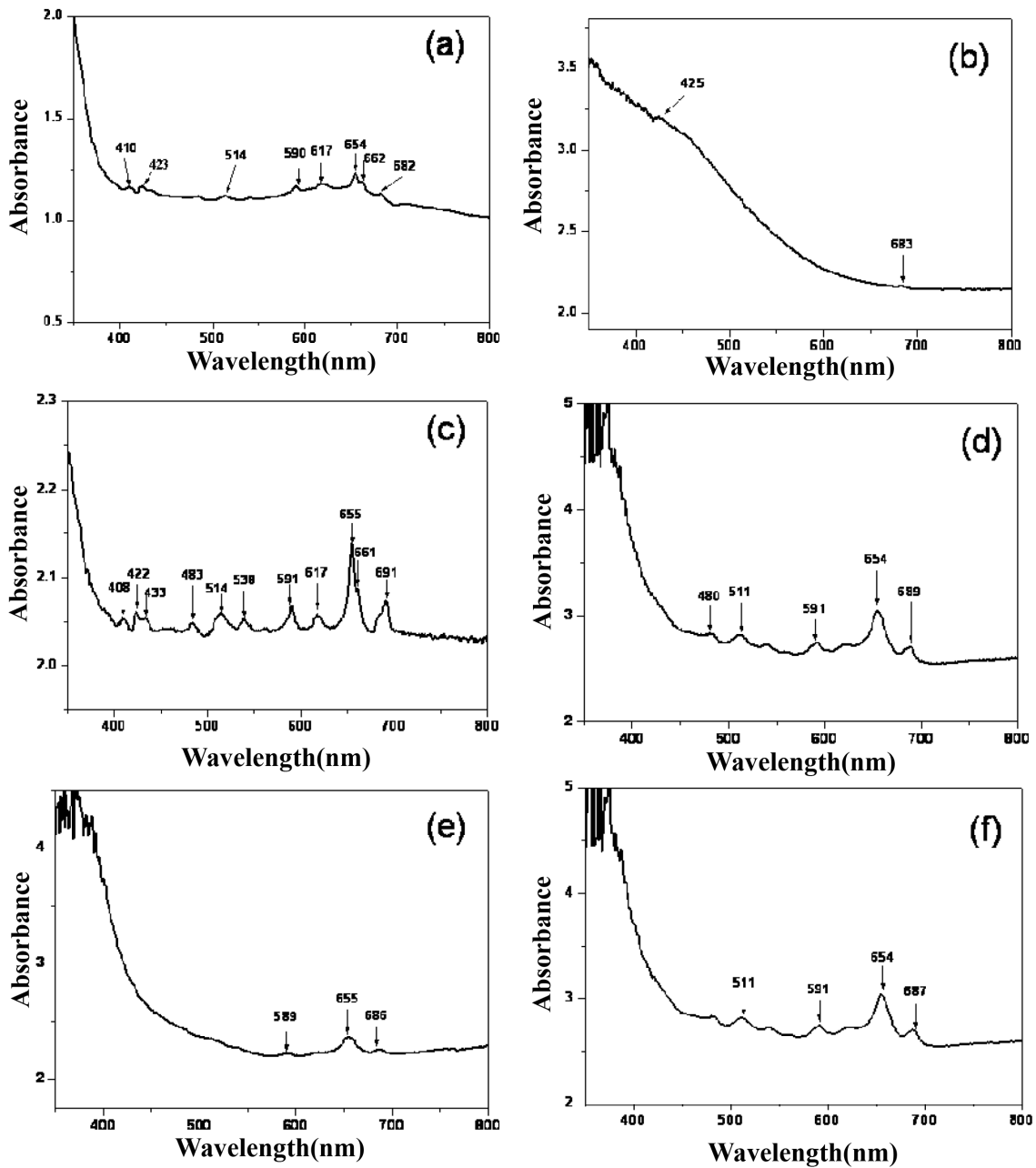


Fig. 2. UV-VIS absorption spectra of various zircon. (a) blue color zircon from Cambodia after heat treatment (b) brown color zircon from Tanzania before heat treatment, (c) colorless, (d) and (f) green color zircon, (e) yellow color zircon.

처리에 의해 전자를 하나 잃어 주위에 트랩 되어 있어 청색을 나타내었으나 산화 열처리에 의해 다시 전자가 제자리로 돌아오면서 무색으로 변한 것이다[9].

Fig. 3에서 탄자니아 적갈색의 시료인 (b)시료에서는 자외선 영역에서 높은 흡수가 일어나서 가시광선 영역까지 영향을 주어 적갈색을 띠었으나 열처리 후에는 400~550 nm 영역대의 흡수가 사라지면서 무색으로 변한 것이다. 이것은 방사능에 의해서 전자가 이탈되어 생긴 칼라 센터로 적갈색이 나왔으나 열처리 후에 다시 전자가 자기위치로 돌아가면서 무색으로 변한 것이다.

Fig. 3(c)는 무색 지르콘의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼이다. 무색에서는 고온형 지르콘의 특징적인 수많은 작은 피크들이 나타났다. 열처리 후에는 작은 피크들이 사라져 거의 일직선으로 변하였다. 이들에서도 방사능 원소가 검출되지 않았다. 이것은 저온형의 형태와 유사하나 저온형에서는 적은 수의 약한 밴드들이 나타나기 때문에 그 이유 보다는 다른 색상의 시료들 보다 Cr, Fe, Hf 등의 양이 상대적으로 적어 흡수 피크의 세기가 낮아 발색을 하지 못함을 알 수 있다.

Fig. 3(d)는 탄자니아 녹색, (e)와 (f)는 탄자니아 황색

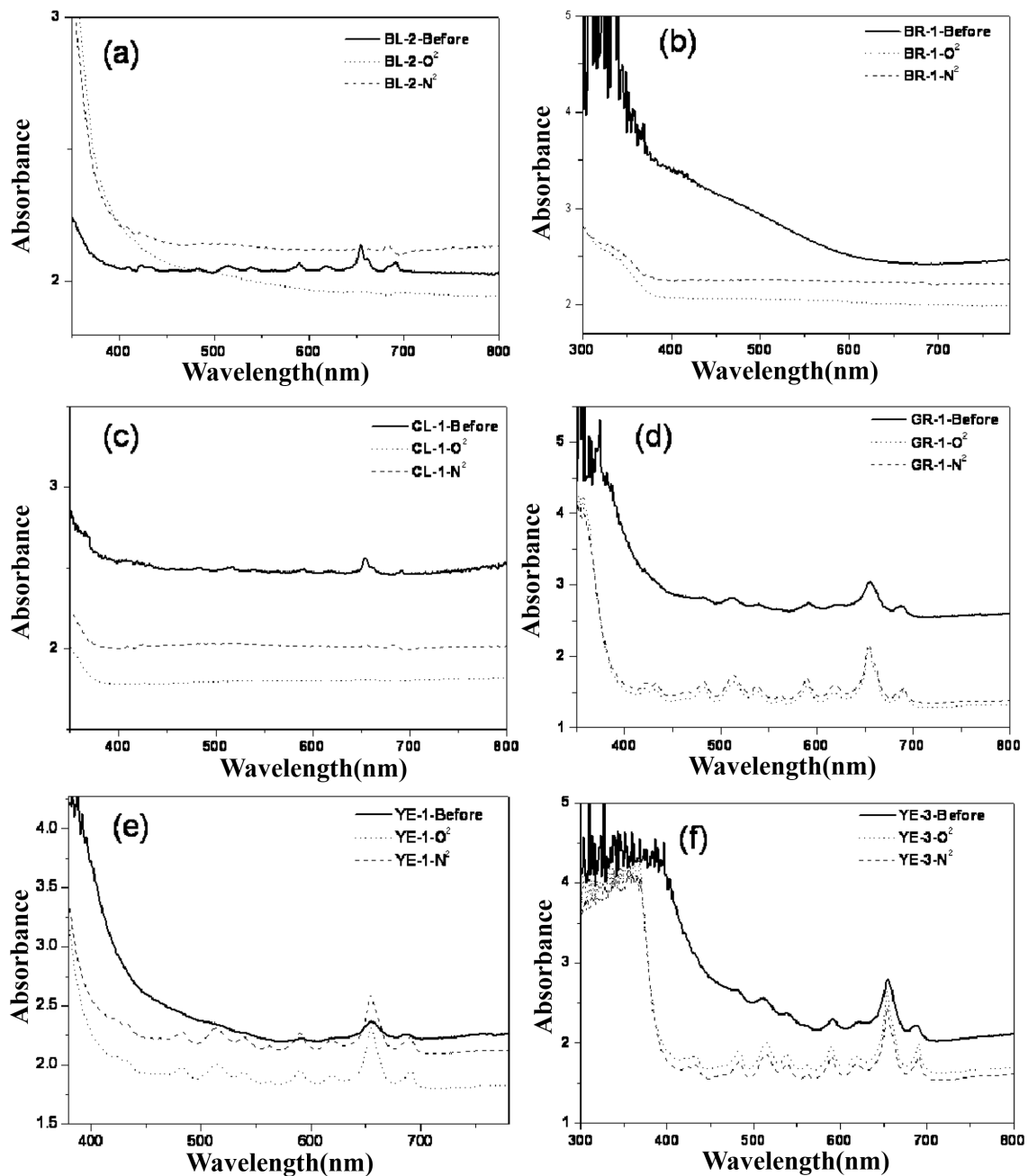


Fig. 3. UV-VIS absorption spectra of various zircon as compared with before and after heat treatment in the  $O_2$  and  $N_2$  condition. (a) blue color zircon from Cambodia (BL-2), (b) brown color zircon from Tanzania (BR-1), (c) colorless zircon (CL-1), (d) green color zircon (GR-1), (e) yellow color zircon (YE-1), (f) yellow color zircon (YE-3).

의 시료들이다. 녹색의 시료에서는 우라늄이 검출되었고 황색의 시료에서는 우라늄과 토륨이 같이 검출되었다. 녹색과 황색 시료들 모두에서 열처리 전에는 저온형 지르콘의 형태 즉, 메타믹 상태의 적은 수의 피크들과 낮은 세기의 피크들로 나타났다. 녹색은  $Zr^{4+}$  자리에 치환되어 들어가는  $U^{4+}$ 에 의해서 나타나는 청색과 방사능에 기인한 결합 센터에 의한 적갈색과 혼합된 색으로 나타나며 또한 지르콘 격자 내에서  $Si^{4+}$  자리에  $Cr^{4+}$ 가 치환되어 청색 감에서 녹색 감으로 존재하기 때문에 색

을 더한다[10]. 이들을 열처리한 결과 모두 고온형 지르콘의 형태로 스펙트럼이 변하였다. 이들을 열처리한 결과 방사성 원소들에 의한 결정내부의 파괴로 비정질화된 것이 열처리한 후에는 다시 안정적인 결정질로 되돌아와서 피크들의 수가 증가하였으며 피크의 세기가 높게 나타난 고온형의 스펙트럼으로 나타났고 또한 산화 열처리에 의해 트랩 되어 있던 전자가 제자리로 돌아 오면서 무색으로 변한 것이며 이는 수정이나 토파즈와 유사한 결과를 보였다[9].

## 3.3. 적외선 분광분석

지르콘은 적외선 영역에서 여러 형태의 흡수 밴드들이 나타난다. 250~1000  $\text{cm}^{-1}$  영역에서는  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  음이온의 내부 스트레칭 모드와 내부 밴딩 모드가 나타나며 이들은 메타믹화가 되면 점점 완만한 약한 밴드로 변하게 된다[11]. 1400~2000  $\text{cm}^{-1}$  영역에서는  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  음이온의 스트레칭과 밴딩 모드의 2-포논 조합 모드가 나타난다. 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$  영역에서는  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  내부 진동 모드의

3-포논 조합 모드가 나타나며 여기서는 3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH 스트레칭 밴드가 나타난다[12, 13]. 우리나라와 관련된 밴드는 4000~7000  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나며 4500~4800  $\text{cm}^{-1}$  사이에서는  $\text{U}^{4+}$ 가 5800~6800  $\text{cm}^{-1}$  사이에서는  $\text{U}^{5+}$  이온의 흡수가 나타난다[14].

Fig. 4는 적외선 2400~4000  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타난 지르콘의 스펙트럼이다. 3500  $\text{cm}^{-1}$  주위에 O-H 스트레칭의 흡수 밴드가 존재하는 것이 일반적이나 지르콘 시료에서는 나타나지 않아 OH 또는  $\text{H}_2\text{O}$  피크가 없다고 보

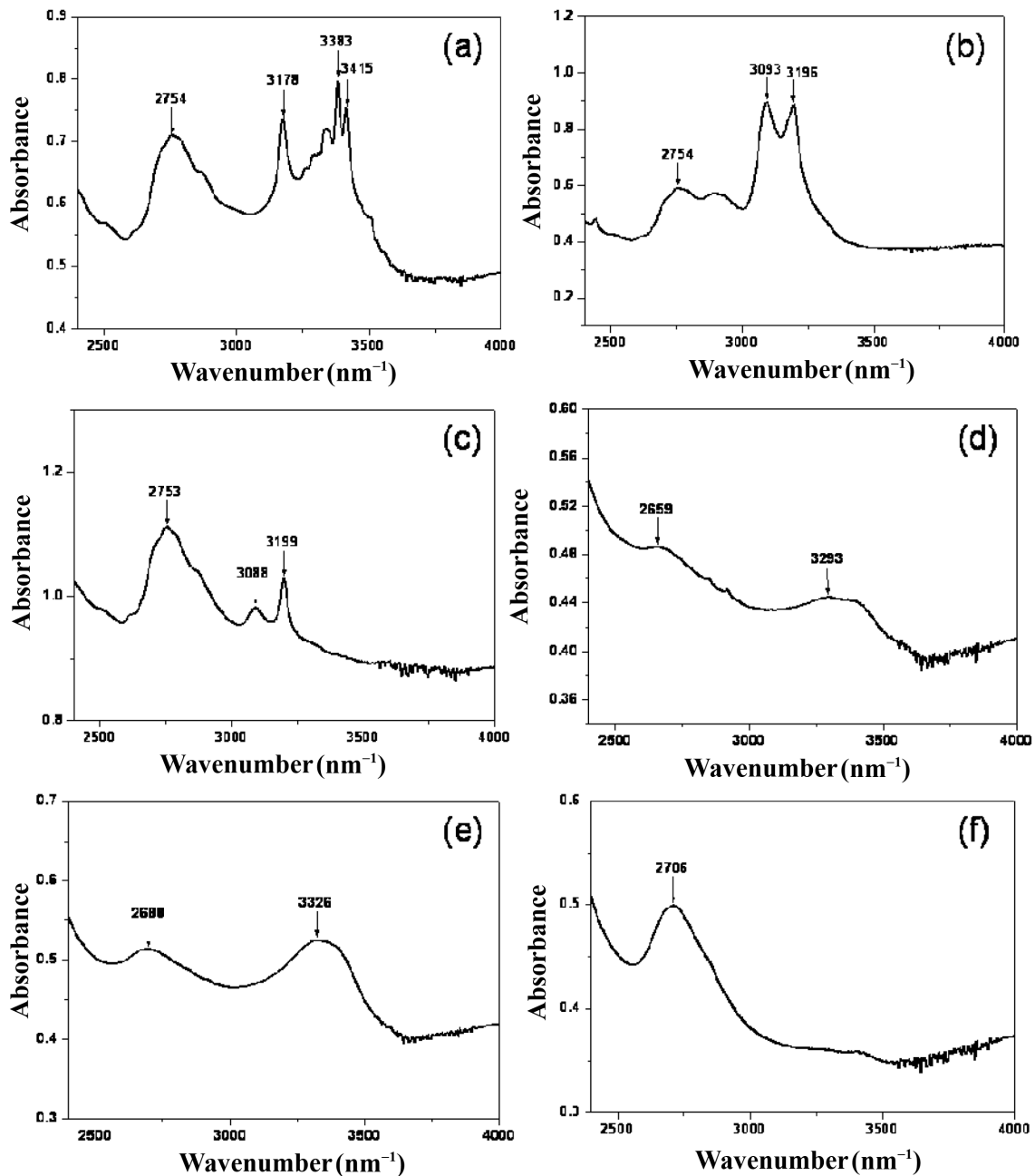


Fig. 4. The infrared spectra of various color zircon in the region of 2400~4000  $\text{cm}^{-1}$ . (a) brown color zircon from Tanzania (BR-1), (b) blue color zircon from Cambodia after heat treatment (BL-1), (c) colorless zircon from Tanzania (CL-2), (d) and (e) yellow color zircon (YE-1 and YE-3), (f) green color zircon (GR-3).

여진다. 이 영역에서 피크들은  $1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 H-O-H 밴딩 모드로 유추 할 수 있으나 이 영역에서는 피크는 높으나 선명치 않고 대기에 의한 피크 일 수도 있어 신빙성이 없고  $5200\text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 조합된 모드가 존재해야 하나 이 영역에서도 나타나지 않았다[15]. 따라서  $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 피크들은  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  내부 진동의 3-포논 조합 모드라고 본다.

Fig. 4(a)의 적갈색, (b)의 청색 그리고 (c)의 무색 지르콘은 우라늄이 포함되어 있지 않고 (d)와 (e)의 황색

과 (f)의 녹색 지르콘은 우라늄이 불순물로 들어가 있다. 이들의 차이는 우라늄에 의해서 메타믹화가 될수록 이들 영역대의 피크들이 완만해짐을 알 수 있다. 이는 방사능 원소인 우라늄에 의한 알파 입자의 방출로 결정구조가 조금 비정질화 되었다고 판단된다. 이를 열처리하여 변화를 관찰하였다.

적외선 스펙트럼을 나타낸 Fig. 5에서는 열처리에 의한 결정의 변화를 관찰할 수 있다. (a)는 캄보디아산 청색 지르콘으로 원산지에서 열처리된 시료를 다시 열처리

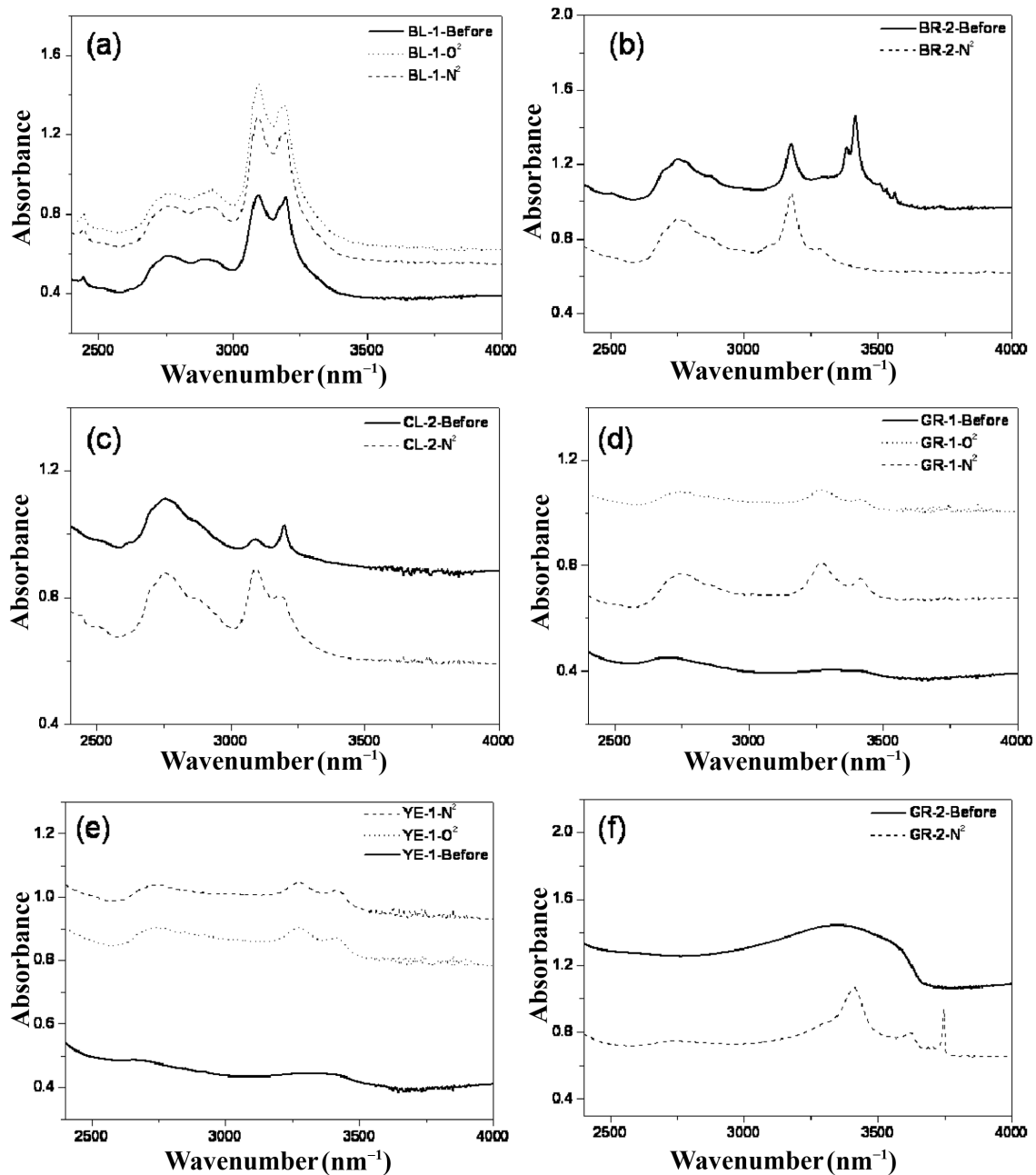


Fig. 5. Infrared absorption spectra of various zircon as compared with before and after heat treatment in the  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  condition in the region of  $2400\sim 4000\text{ m}^{-1}$ . (a) blue color zircon from Cambodia (BL-1), (b) brown color zircon from Tanzania (BR-2), (c) colorless zircon (CL-2), (d) and (f) green color zircon (GR-1, GR-2), (e) yellow color zircon (YE-1).

하였기 때문에 거의 유사한 피크가 나타났다. (b)의 적갈색과 (c)의 무색 지르콘은 우라늄이 없는 시료로 비정질화가 되지 않았기 때문에 열처리 후에도 큰 변화가 없었다. 그러나 녹색인 (d), (f)와 황색인 (e) 시료에서는 위와 다른 결과가 나타났다. 즉, 메타믹상태가 진행된 시료의 특성으로 거의 흡수 피크가 없는 상태에서 열처리 후에는 흡수 피크들이 여러 곳에서 나타났다. 이것은 비정질이 다시 결정질로 돌아 가고 있음을 보여 준다.

Fig. 6은 시료에 우라늄의 존재 여부를 판단할 수 있

는 피크들을 보여 주는 적외선 스펙트럼이다. 우라늄은 적외선 분광분석에서  $U^{4+}$ 는  $4833\text{ cm}^{-1}$ 와  $6781\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어나고  $U^{5+}$ 는  $6668\text{ cm}^{-1}$ 와  $9030\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수가 일어난다[16]. Fig. 6(a)의 청색 지르콘은 X-선 형광 분석에서는 우라늄이 검출 되지는 않았으나 검출치 이하의 아주 작은 양이 내포되어 있을 거라고 예상이 된다. 자외선 가시광선 분석과 적외선 분광 분석에서도 다른 시료들과는 경향성이 조금 다르게 나타나고 있다. 이것은 아마도 소량의 우라늄 함유에 의한 메타믹화된 것

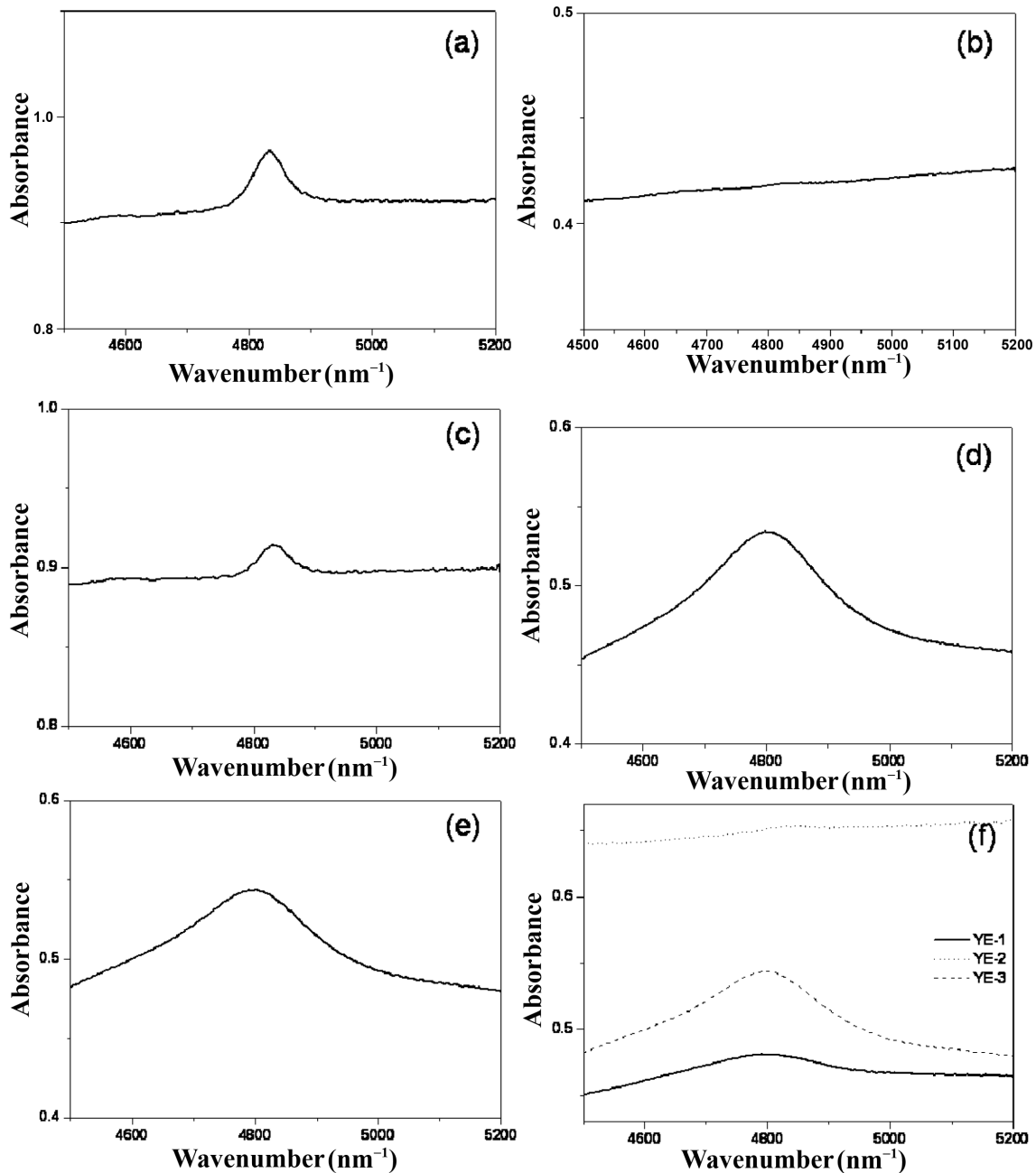


Fig. 6. Infrared absorption spectra of various zircon in the region of  $4500\sim 5200\text{ cm}^{-1}$ .  $U^{4+}$  peak around  $4800\text{ cm}^{-1}$  (a) blue color zircon from Cambodia (BL-3), (b) brown color zircon from Tanzania (BR-3), (c) colorless zircon (CL-2), (d) green color zircon (GR-1), (e) yellow color zircon (YE-3), (f) comparison of yellow color zircons nearby  $4800\text{ cm}^{-1}$  (YE-1, 2, 3).

을 다시 환원 열처리에 의해서 청색으로 나타난 것으로 추측 된다. (b)의 적갈색과 (c)의 무색 지르콘에서는  $4800\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크가 전혀 나타나지 않거나 아주 조금 나타난 것으로 보아 우라늄이 없다고 보여 진다. 그러나 (d)의 녹색과 (e)의 황색 시료에서는 높은 흡수 피크가 나타났다. 이 시료들은 우라늄이 함유되어 있음을 알 수 있다. 즉, (d)의 녹색시료는 0.19 wt%의 우라늄이 불순물로 존재하고 (e)의 황색 시료는 0.15 wt%의 우라늄이 검출되었다. Fig. 6(f)는 우라늄이 모두 함유되어 있는 탄자니아산 황색 지르콘의 우라늄 함량에 따른 흡수 피크의 세기를 비교한 것이다. 시료번호 YE-1은 우라늄 0.12 wt%, 토륨 0.09 wt%, YE-2는 우라늄 0.07 wt%, 토륨 0.09 wt% 그리고 YE-3은 우라늄 0.15 wt%, 토륨 0.07 wt%이 X-선 형광분석에 의해서 검출되었다. 결과적으로 우라늄의 양이 많을수록  $4800\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 높게 나타남을 알 수 있었다.

### 3.4. O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 환경의 열처리

O<sub>2</sub> 분위기에서 유지온도 1100도로 하여 3시간 열처리 후에 청색, 적갈색, 황색 그리고 녹색 시료 모두 무색으로 탈색 되었다. 또한 무색의 시료들을 N<sub>2</sub> 분위기에서 같은 온도와 시간 조건으로 열처리한 결과 색상이 다시 돌아오지 않고 무색으로 그대로 있었다. N<sub>2</sub> 분위기는 산소만 없을 뿐 환원분위기는 되지 못한 것으로 보인다. Nassau에 의하면 적갈색 지르콘을 환원 분위기에서 열처리하면 청색이나 무색으로 변하고 산화 분위기에서 열처리 시 무색이나 황색 또는 적색으로 변한다고 한다 [9]. 본 실험에서는 이들의 공통점인 무색으로 변하였다.

## 4. 결 론

지르콘에 대한 열처리실험으로 메타믹상태의 변화를 알았으며, 이를 분광분석을 통하여 확인하였고 우라늄의 함유를 분석을 통하여 알 수 있었다.

1) 자외선-가시광선 분광분석: 탄자니아산 녹색과 황색 지르콘은 방사성 원소의 함유로 메타믹화 되었으나 열처리 후 결정질로 변하면서 고온형의 특징인 많은 흡수 피크들이 나타났다.

2) 적외선 분광분석:  $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  영역에서 나타나는  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  내부 진동의 3-포논 조합 모드 피크들이 열처리 후에 녹색과 황색 시료에서는 다시 결정질화 되면서 결정격자가 원상태로 회복되어 사라졌던 밴드들이 나타남을 알 수 있다.

$4800\text{ cm}^{-1}$  근처에서 우라늄을 함유한 녹색과 황색 시

료에서 U<sup>4+</sup>의 피크가 나타남을 확인 할 수 있었다. 이 영역의 흡수 피크로 지르콘에 우라늄이 함유 되어 있는지를 알 수 있는 근거가 된다.

## 참 고 문 헌

- [1] [Http://www.answers.com](http://www.answers.com).
- [2] M. Zhang, E.K.H. Salje, R.C. Ewing and P. Daniel, "Applications of near-infrared FT-Raman spectroscopy in metamict and annealed zircon: oxidation state of U ions", *Phys. Chem. Minerals* 31 (2004) 405.
- [3] M. Gafr, R. Reisfeld and G. Panczer, "Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials" (Springer, Germany, 2005) p. 84.
- [4] M.J. Faulkner and J.E. Shigley, "Zircon from the harts range, northern territory, Australia", *Gems & Gemology* 25(4) (1989) 207.
- [5] B.W. Anderson, "The spectroscope and its application to gemmology, part 32. The absorption spectrum of zircon", *The Gemmologist*, 25(297) (1956) 61.
- [6] R. Webster, "Gems; their sources. descriptions and identification", 4<sup>th</sup> ed., B.W. Anderson (Butterworths, London, 1983) p. 153.
- [7] H.D. Holland and D. Gottfried, "The effect of nuclear radiation on the structure of zircon", *Acta Crystallographica* 8 (1955) 291.
- [8] G. Brown, H. Bracewell, and J. Snow, "Gems of the Mud Tank carbonatites", *Australian Gemmologist*, 17(2) (1989) 52.
- [9] K. Nassau, "Gemstone Enhancement: History, Science and state of the Art". 2<sup>nd</sup> ed. (Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1994) p. 54 and p. 200.
- [10] A. Belletti, R. Borromei and L. Oleari, "Absorption spectra of zircon crystals doped with Cr(IV): ZrSiO<sub>4</sub>: Cr<sup>4+</sup>", *Inorganica Chimica Acta* 235 (1995) 349.
- [11] M. Deliens, J. Delhai and P. Tarte, "Metamictization and U-Pb systematic-A study by infrared absorption spectrometry of Precambrian zircons", *Earth and Planetary Science Letters* 33 (1977) 331.
- [12] D.M. Adams, "A descriptive introduction to analysis of the vibrational spectra of solids", *Coordination Chemistry Reviews* 10 (1973) 183.
- [13] P. Dawson, M.M. Hargreave and G. R. Wilkinson, "The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>)", *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 (1971) 240.
- [14] M. Zhang, E.K.H. Salje and R.C. Ewing, "Infrared spectra of Si-O overtones, hydrous species, and U ion in metamict zircon: radiation damage and recrystallization", *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 333.
- [15] J.A. Woodhead, G.R. Rossman and L. T. Silver, "The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics", *American Mineralogist* 76 (1991) 74.
- [16] E.R. Vance and D.J. Mackey, "Further studies of the optical absorption spectrum of U<sup>5+</sup> in zircon", *J. Phys C: Solid State Phys.* 8 (1975) 3439.