

라오스산 사파이어에 대한 보석광물학적 연구

손수환^{1*}, 장윤득¹, 김종근², 김정훈¹

¹ 경북대학교 자연과학대학 지질학과(goldngem@hanmail.net)

² 대구산업정보대학 보석감정학과

1. 서론

세계적으로 생산되는 대부분의 사파이어는 동부 오스트레일리아, 태국, 캄보디아 그리고 동부 아프리카와 동부 중국에 분포하는 현무암지역의 층적층에서 얻어진다. 이렇게 현무암이 사파이어 광상과 매우 밀접한 관계가 있음에도 불구하고 암석광물학적인 연구결과는 사파이어가 현무암질 마그마에서 직접 결정화되지 않았다는 것을 뒷받침한다.

그리고 사파이어의 색은 산지에 따라 차이가 있으며 같은 산지에서도 약간의 차이를 보이며 일반적으로 색이 불균질하게 분포하는데 상업적 목적으로 이를 균질하게 하기 위해 그리고 다양한 색상의 색향상(color enhancement)을 위해 다양한 방법으로 열처리를 한다.

본 연구는 지금까지 전혀 발표되지 않은 라오스 보케오(Bokeo Province)산 사파이어를 대상으로 하여 광물 내포물을 조사하여 현무암과 관련한 사파이어의 생성기원을 밝히고 대상 시료를 직접 열처리하여 열처리과정 중에 일어나는 색의 생성과 변화에 대한 결정화학적 과정을 밝히는 두 가지 목적을 가진다.

2. 시료

본 연구에 사용된 시료는 라오스 보케오(Bokeo)지역의 소재지인 Ban Hue Xai 주변의 107.07Km² 넓이를 가진 지역에서 산출된 사파이어 1000여 점으로 중량은 600ct 이상이다. 본 연구의 대상시료가 산출된 지역의 지질은 카본기 중기에서 페름기에 형성된 퇴적암과 화산암 그리고 신생대 4기의 화산암과 층적층으로 구성되어 있다. 신생대 4기에 분출한 화산암은 퇴적암/화산암을 부정합으로 덮고 있다. 이 화산암은 아래에서부터 각력응회암, 현무암 그리고 화산재 응회암으로 구성된다. 이 현무암은 현무암질 마그마로부터 본 지역의 사파이어를 지표로 운반한 운반체로 여겨진다. 4기의 층적층은 점토, 실트, 모래 그리고 자갈로 구성된다. 지역적으로 열대의 강우에 의해 이들 층적층은 지역적으로 라테라이트화되어 있다.

3. 전처리와 실험방법

본 연구에 사용된 사파이어 시료는 실체현미경(10X-66X)으로 투과조명과 반사조명의 조건 하에서 시료의 색상과 내포물을 관찰하여 본 연구를 수행하기 위해 사용할 분석장치에 적당한 시료물로 분류하였다. 광물 내포물을 감별하기 위한 시료는 전자현미분석을 사용할 때 내포물의 위치를 쉽게 찾기 위하여 그 위치를 정밀하게 스케치하였고 열처리 후 내포물의 변화를 관찰하기 위하여 내포물의 종류와 형태 등을 스케치한 후 이미지 촬영을 하였다. 분석이 필요한 광물 내포물을 가지고 있는 시료는 Condufast를 사용하여 직경 30mm 크기로 마운팅(mounting)을 하였다. 그리고 분광분석을 위하여 선택된 10개의 시료는 시료의 형태에 맞추어 C축에 평행하게 또는 C축에 수직으로 양면연마를 하였다. 양질의 흡수스펙트럼을 얻기 위해 두께는 1.0mm에서 2.0mm로 하였다. X-선 회절분석(XRD), 그리고 유도결합 플라즈마 질량분석(ICP-MS)을 위한 분말시료는 알루미늄 분쇄사발(Crush bowl: Al₂O₃)을 이용하여 파쇄하고 고운 입자로 분쇄하였다.

4. 내포물 연구

세계적으로 분포되어 있는 현무암지역의 사파이어에 대한 지금까지의 기재학적 연구는 방대한 광물 내포물을 보고하고 있다. 본 연구에서는 5종류의 광물 내포물이 아래와 같이 발견되었다. 이들은 산화광물, 규산염광물 그리고 인산염광물로서 콜롬바이트(columbite), 저어콘, 장석, 알만다이트 가넷, 수산화 산화광물로서 다이아스포(diaspor)등이다.

콜롬바이트는 일반적으로 다양한 화강암질 암석 그리고 화강암질 페그마타이트에서 발견된다. 본 시료에서 발견된 저어콘 내포물의 형태는 {100}프리즘보다 {110}프리즘이 보다 발달한 것이 특징이다. Kostov(1973)는 용융체에 U, Th, REEs, alkaline 그리고 H₂O가 있을 때 {110}이 발전한 저어콘이 성장하기에 좋은 환경임을 보여주었다. 그리고 Pupin(1980)은 {110}이 발전한 저어콘이 peralkaline 그리고 알루미늄이 풍부한 용융체에서 낮은 온도의 결정화작용의 결과로 성장한다고 하였다. 본 연구에서 ICP-MS를 이용하여 분석한 미량원소 정량분석값에서 S, Zr, Y, Th, U 그리고 REEs의 풍부함을 잘 보여주고 있어 위의 내용과 잘 일치한다. 본 연구에서 발견된 장석내포물은 K장석으로서 이렇게 낮은 Ca량을 가진 장석은 커런덤 거정(megacryst)의 근원암이 이미 많이 진화되었으며 고철질(mafic)보다는 규산질(felsic)이라는 것을 지시한다. 그리고 본 시료에서 커런덤과 K장석과 함께 intergrowth한 형태로 발견된 수산화 산화알루미늄광물로서 다이아스포(diaspore)내포물은 본 시료의 생성과정을 설명하는 훌륭한 지시자가 된다

5. 열처리 연구

본 연구에서는 고온 전기로를 사용하여 공기 중의 산화환경에서 시간당 300°C 씩 온도를 높여 1700°C 에서 3시간동안 두었다. 열처리과정을 통하여 색의 변화를 일으키는 요소는 발색소인 전이원소의 환산화작용에 따른 색의 변화와 전이원소의 전하의 변화에 의한 것이다. 본 연구에서는 자외선 가시광선 분광분석에 의한 자료를 기초로 Ti⁴⁺와 Fe²⁺ 그리고 Fe³⁺의 상관관계에 한정하여 다음과 같이 3가지 타입으로 분석하였다.

타입1: 미량의 Ti⁴⁺와 풍부한 양의 Fe³⁺성분을 가진 시료로서 Fe³⁺에 의한 흡수로 인하여 황색을 가지며 Fe²⁺-Fe³⁺쌍에 의한 흡수로 인하여 청색을 띠는데 이 두 가지의 색이 합쳐 황녹색을 띤다. 자외선 가시광선 분광분석에서도 Fe³⁺, Fe³⁺-Fe³⁺쌍 흡수대가 뚜렷하며 Fe²⁺-Fe³⁺쌍에 의한 흡수대가 약간 있다. 산화환경에서 열처리는 Fe³⁺에 아무런 변화를 주지 못한다. 단지 미량의 Fe²⁺마저 Fe³⁺로 산화되어 Fe²⁺-Fe³⁺쌍에 의한 흡수의 감소가 보인다. 색은 다소 황색으로 변화되었다. 이러한 시료는 환원환경에서 열처리하여 그리고 Fe³⁺를 Fe²⁺로 전하를 변화시켜 Fe²⁺-Fe³⁺쌍에 의한 흡수의 증가에 의한 청색사파이어로 색향상을 얻을 수 있다. 단지 주의하여야 할 것은 산소분압을 적절하게 조절하여 헤시나이트(hercynite: Fe²⁺Al₂O₄) 미세결정이 생성되는 것을 방지하여야 하고 냉각과정에서 급냉하여 적철석이 생성되는 것을 피하여야 한다.

타입2: 충분한 양의 Ti⁴⁺와 풍부한 양의 Fe³⁺성분을 가진 시료로서 열처리 후 실크상 미세결정내포물의 용융으로 전체적으로 투명도가 증가하고 일반적으로 Fe²⁺-Ti⁴⁺쌍에 의한 흡수는 증가하면서 Fe²⁺-Fe³⁺쌍에 의한 흡수는 다소 감소하는 현상을 보인다. 이러한 변화는 고온에서 실크상 미세결정내포물의 용융에 의한 Ti⁴⁺와 결정격자 내에 있는 미량의 Ti⁴⁺가 환산을 통하여 Fe²⁺와 쌍을 이루어 Fe²⁺-Ti⁴⁺쌍에 의한 흡수를 증가시켰고 산화환경에서 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되면서 Fe²⁺-Fe³⁺쌍이 감소하면서 이들의 흡수도가 감소하였다. 본 시료

에서 이러한 열처리환경에서 깨끗한 청색의 색향상을 얻을 수 있었다.

타입3: Ti^{4+} 와 Fe^{3+} 성분에 대한 정보가 없는 시료로서 열처리 후 흡수선의 변화로 보면 타입2와는 반대로 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 쌍에 의한 흡수는 감소하면서 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 쌍에 의한 흡수는 증가하는 현상을 보인다. 이러한 현상은 열처리과정에서 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되면서 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 쌍에 의한 흡수가 증가하고 상대적으로 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 쌍에 의한 흡수는 감소하는 것으로 판단된다.

6. 결론

첫째로 현무암에서 산출되는 커런덤거정의 기원에 관련한 광물학적 결론은 아래와 같다.

1. 연구된 시료의 광물 내포물 Nb-Ta 산화광물(콜롬바이트), K 장석, 저어콘, 알만다이트 가넷 그리고 수산화 산화알루미나(다이아스포)는 화강암질 페그마타이트와 화성탄산염암 환경이 커런덤거정 형성에 관여한다는 것을 지시하며 현무암과 관련이 있는 고철질(mafic) 조성과는 호환성이 없는 것이다.

2. 이러한 근거로 본 연구 대상 커런덤거정은 고압상태(맨틀)의 현무암질 마그마에서 결정화된 것이 아니라 지각 중간레벨에서 형성되어 현무암질 마그마에 의해 포획된 포획결정이다.

3. 커런덤거정의 표면에서 나타나는 용식현상(corrosion)은 지각의 중간레벨에서 형성된 커런덤이 그 하부에서 형성되어 분출되는 알칼리현무암에 의해 지표로 운반되었다는 강력한 증거가 된다.

둘째로 산화환경에서 고온 열처리하는 동안에 커런덤 내부에서 일어나는 물리적 화학적 과정에 대한 결론은 다음과 같다.

1. Fe^{3+} 에 의한 황녹색 사파이어는 산화환경의 열처리에서 Fe^{3+} 의 전하변화를 만들지 못해 색의 변화가 없고 냉각과정에서 새로운 실크상 미세결정내포물이 생성하여 투명도가 크게 감소되었다. 이러한 시료의 색향상을 위해서는 환원환경이 요구되고 미세결정내포물 생성을 방지하기 위해 급냉이 요구된다.

2. 고온 열처리 과정에서 결정성장면에 수직으로 발달하는 실크상 미세결정내포물이 용융되어 색대가 보다 뚜렷해 지고 투명도가 증가하였다.

3. 충분한 철과 티타늄이 존재하는 경우 고온 열처리 과정에서 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 쌍에 의한 흡수가 증가하고 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 쌍에 의한 흡수가 다소 감소하였다.

4. 산화환경에서 열처리가 행하여 질 때 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되면서 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 쌍에 의한 흡수가 감소되고 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 쌍에 의한 흡수가 증가하였다.

참고문헌

- Abduriyim A, Kitawaki H (2004) Study of Origin Determination of Blue Sapphire using LA-ICP-MS Analysis. <http://www.gaaj-zenhokyo.co.jp/>
- Buhae Industrial Lao co.,Ltd, 1999, Reconnaissance report for areas II-1 and expoloration program for areas II-1
- Coenraad RR. (1990) The origin of sapphires: U-Pb dating of zircon inclusions sheds new light, Mineralogical Magazine, vol. 54, pp. 113-122
- Emmett JL. and Douthit TR(1993) Heat treating the sapphires of Rock Creek,

- Montana. *Gems Gemol*, Winter 250-271
- Fritsch E, Guebelin E, Martini M (1987) An Update on color in gems. Part 1: introduction and colors caused by dispersed metal ion, *Gems & Gemology*, 23(3)
- Fritsch E, Rossman GR (1998) An Update on color in gems. Part 3: colors caused by band gap and physical phenomena, *Gems & Gemology*, 24(2)
- Guo J, Wang F, Yakoumelos G (1992) Sapphires from Changle in Sandong Province, China. *Gems Gemol* 28:255-260
- Haenni, HA (1987) On corundum from Umba valley Tanzania. *Journal of gemology*, 20, 5, 274-284
- Jobbins EA, Berrange JP (1981) The Pailin ruby and sapphire gemfield, Cambodia. *J Gemmol* 17:555-567
- Kiefer L, Schmetzer K (1987) Blue and yellow sapphire from Kaduna Province, Nigeria. *J Gemmol* 20:427-442
- Kiefert L, Schmetzer K, Krzemnicki MS, Bernhardt HJ, Hanni HA (1996) Sapphires from Andranondambo area, Madagascar, *J. Gemm.*, 1996, 25, 3, 185-209.
- Krzemnicki MS, Hanni HA, Guggenheim R, Mathys D (1996) Investigations on sapphires from an alkali basalt, South West Rwanda, *J. Gemm.*, 1996, 25, 2, 90-106.
- Levinson AA, Cook FA (1994) Gem corundum in alkali basalt: origin and occurrence, 1994 winter 253-262
- Marfunin AS (1979) *Physics of minerals and inorganic materials*, Springer-Verlag
- Milisenda CC, Henn U (1996) Compositional characteristics of sapphires from a new find in Madagascar. *J. Gemm.*, 1996, 25, 3, 177-184.
- Nassau K (1983) *The physics and chemistry of color*, John Wiley & Sons Inc, New York,
- Schwarz D, Kanis Jan, Schmetzer K (2000) Sapphires from Antsiranana Province, Northern Madagascar, *Gems & gemology* volume 36, 216-233
- Stephenson PJ (1976) Sapphire and zircon in some basaltic rocks from Queensland, Australia. *Abstr 25th Int Geol Congr, Sydney*, 2:602-603
- Vicht P, Vudhichativanich S, Hasawek R (1978) The distribution and some characteristics of corundum-bearing basalts in Thailand. *J Geol Soc Thai* 3:M4.1-M4.38
- Wang F (1988) The sapphires of Penglai, Hainan Island, China. *Gems Gemol* 24:155-160