

토파즈의 人工着色 處理를 위한 研究(I) : 世界 主要 產地別 토파즈의 鑛物學的 및 化學的 特性

A Study of Coloration of Topaz(I) : Mineralogical and Chemical Study on the Topaz Selected from Some Localities of the World

韓利庚(Yi Kyeong Han)* · 朴孟彥(Maeng Eon Park)* · 張永南(Yong Nam Jang)**

*부산수산대학교

(Dept. of Applied Geology, National Fisheries Univ. of Pusan, Pusan 608-737, Korea)

**한국자원연구소

(Korea Institute of Geology, Resources, and Materials, Taejeon 305-343, Korea)

요약 : 본 연구는 토파즈의 인공착색 처리 방법을 설정하기 위하여 브라질, 중국, 인도, 나이지리아, 스리랑카 등 5개국에서 산출된 토파즈를 대상으로, 전자현미분석(EPMA), 중성자활성분석(NAA), X선 회절분석, 라만 분광분석, 주사현미경(SEM), 부식시험, 굴절률측정, 비중측정, 유체 포유물 관찰 등의 실험을 실시하여 광물학적, 화학적 특성에 관한 연구를 수행하였다.

연구 결과 토파즈는 산지에 따라 화학적, 구조적 및 물리적 특성의 차이를 나타내었으며 특히, F와 OH 고용체 함량의 차이는 물리적, 구조적 특성과 밀접한 관련성이 있음이 확인되었다. F에 대한 OH로 치환정도가 가장 높은 인도산 토파즈는 굴절률, 단위포상수 b, 단위포체적 및 Δ_{021} 값이 가장 크고, 비중값은 가장 작으며 스리랑카산, 중국산, 브라질산, 나이지리아산순으로 F에 대한 OH로 치환 정도가 낮다. F에 대한 OH로 치환정도가 가장 낮은 나이지리아산 토파즈는 굴절률, 단위포상수 b, 단위포 체적 및 Δ_{021} 값이 가장 작고, 비중값은 가장 크다.

토파즈내에 함유되는 미량원소종은 Na, Fe, Br, Co, Ce, La, Sm, Th, Au, Sc, Cr 등이며 이러한 미량원소의 정성정량적 특성은 물리적 특성에는 거의 영향을 미치지 않았다.

라만 분광분석 결과 토파즈의 피크는 산지에 따라 강도의 차이를 나타내었으며 브라질산과 인도산은 $455\sim 458(\text{cm}^{-1})$ 근처의 피크, 중국산은 $282\sim 284(\text{cm}^{-1})$ 근처의 피크가 나타나지 않았다.

산지에 따른 결정구조결함 특성은 주로 point-bottom pit의 negative crystal defect(인도산, 나이지리아산)와 curl-bottom pit의 net work defect(브라질산, 중국산)로 구분되며, 결정내에 발달하는 미세한 균열을 따라 형성된 선결함 양상(linear defect)을 보여준다.

유체 포유물의 특징은 브라질산이 액상 CO_2 를 가지는 III형이고, 중국산에는 유체 포유물이 거의 관찰되지 않으며 단지 $10\mu\text{m}$ 이하의 매우 작은 크기인 초생포유물이 극소량 존재한다. 인도산은 기체가 풍부한 II형이고, 나이지리아산은 암염, 실바이트 등의 고체 포유물을 함유하는 IV형이며 스리랑카산은 거의 대부분의 유체 포유물이 2차 생성의 I형이 주로 형성되어 있다.

본 연구의 결과는 광물학적 특성의 차이를 갖는 산지별 토파즈의 인공착색을 위한 처리 방법을 설정하는 유용한 기초 자료로 이용될 수 있을 것이다.

ABSTRACT : For the purpose of mineralogical and chemical study on the topazes from various localities of the world(Brazil, China, India, Nigeria and Sri Lanka), electron microprobe

analysis(EPMA), neutron activation analysis(NAA), X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, etch test, scanning electron microscopy, refractive index, specific gravity, fluid inclusion were performed.

The chemical composition in topaz was discussed along with its physical and structural properties. Variations in the unit-cell dimension and physical properties of topaz were found to have a close relationship with the extent of substitution of OH⁻ for F⁻.

According to neutron activation analyses, the trace elements were shown to be Na, Fe, Br, Co, Ce, La, Sm, Th, and Au. The amounts of these trace elements had no effects on the physical properties of topaz.

Raman spectra showed that the peaks of topaz were different in intensity from one locality to another.

Etching defects in topaz includes negative crystal defect of point-bottom pit(India, Nigeria) and net work defect of curl-bottom pit(Brazil, China).

Fluid inclusions in topaz may be classified into liquid CO₂-bearing inclusion, gaseous inclusion, halite, sylvite-bearing inclusion and liquid inclusion.

The results of this study can be useful to devising artificial coloring methods for topaz with different mineralogical compositions.

서 언

토파즈(황옥)는 매력적인 색과 비교적 저렴한 가격으로 오늘날 인기있는 보석종의 하나로 인정받고 있다. ‘토파즈(황옥)’라는 광물의 어휘는 과거에 ‘노란색을 띠는 광물’이라 하여서 토파즈(황옥)이라 이름지어졌다. 이러한 과거의 고정관념 때문에 오늘날에도 황수정을 ‘토파즈’로 잘못 불리워지기도 하지만 토파즈는 자연에서 노란색 뿐만 아니라 청색, 분홍색, 빨간색, 회색, 갈색 등 다양한 색깔로 산출되고 있다.

자연산 유색 토파즈의 희소성으로 인하여 최근에 와서는 인공으로 착색하여 다양한 색상을 띠게 하는 인공착색법의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 토파즈는 그 색상마다 착색하는 방법이 다양하다. 그중에서 그 색상의 아름다움으로 인하여 많은 사람으로부터 인기가 있는 청색 토파즈의 인공착색은 자연에서 비교적 많이 산출되는 무색 투명한 토파즈를 고강도 광선을 조사시켜 흑갈색 혹은 균청색 계통으로 바꾼 다음, 다시 열처리 과정을 통하여 영구적인 청색을 띠게 만든다. 이러한 방사능을 조사하는 방법으로는, 감마선을 쬐는 방법, 선가속기에서 전자의 충격을 주는 방법, 원자로부터 방출되는 중성자를 쬐는 방법이 있고 최근에는 전자방사능과 조합된 중성자를 쬐는 방법 등이 외국에서 개발되

고 있다.

국내에서는 이리 보석 공단에서 토파즈 원석을 수입하여 1차적인 세공작업은 하고 있지만 국내의 인공착색법이 개발되어 있지 않아 외국에 의뢰하여 인공착색한 후 가공하고 있는 실정이다.

본 연구는 토파즈의 인공착색법을 국내에서 개발하여 수입대체 및 수출 증대효과를 얻기 위한 그 첫번째 단계로써 브라질산, 중국산, 인도산, 나이지리아산, 스리랑카산 토파즈를 대상으로 광물학적, 화학적 특성을 연구하는데 그 목적을 두었다. 본 연구의 결과는 광물학적 특성의 차이를 갖는 산지별 토파즈의 인공착색을 위한 처리방법을 설정하는 유용한 기초 자료로 이용될 수 있을 것이다.

연구방법

전자현미분석(EPMA)

각 산지에 따른 토파즈의 화학성분의 차이와 불소함량의 차이를 비교하기 위하여 전자현미분석을 실시하였다. 산지별 토파즈 시료를 1×1×1cm 크기로 절단하여 0.03 μ m 알루미늄에서 연마한 후 탄소 코팅을 하여 전자현미분석기로 화학성분을 분석하였다. 사용한 기기로는 JEOL JXA Superprobe 733, 실험조건은 가속전압 15kV, 시료전류 2×10A (Willemite 상에서) 전자빔의 직경 5 μ m로 하였다.

중성자활성분석(NAA)

시료를 분쇄기(jaw crusher)에서 분쇄하여 알루미늄이나 몰타르에서 약 300mesh 이하로 분말화한 후, 40mg을 택하여 규소관(silica tube)에 넣고 산소토치로 봉합하여 중성자를 조사하였다. 이때의 실험조건은 neutron flux; 1×10^{13} neutron/cm \cdot sec 2 , time; 11시간 조사하였으며 반감기가 장기에 속하는 원소인 경우는 30일, 단기에 속하는 원소는 2일동안 붕괴시킨 후에 HpGe Canberra 분석검출기와 MCA 64K에서 호가충 및 집계과정을 거쳐 PDP-11 콤퓨터 분석기(computer analyser)로 정량화하였다.

굴절률 측정

시료를 알루미늄 몰타르에서 0.03mm 정도로 분쇄하여 침액법으로 굴절률을 측정하였다. 그리고 실험의 오차를 줄이기 위해 각 시료마다 5회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

비중 측정

비중액으로는 표면장력이 적고 고체를 쉽게 적실 수 있어 정밀한 측정을 할 수 있는 톨루엔(L=0.867)을 사용하였고, Satorious 저울(+0.0001g)과 비중부품을 사용하여 측정하였다. 그리고 실험의 오차를 줄이기 위해 각 시료마다 5회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

X선 회절분석

시료를 알루미늄 몰타르에서 200mesh 크기로 분쇄하여 NaCl을 검증물질로 사용하여 분석하였다. 사용한 X-선 회절분석기는 PW 1730 Philips Model이고, 측정조건은 40KV, 20mA, Cuka(curved graphite monochrometer), 주사 속도는 0.5 $^\circ$ /min, 차트 속도는 2cm/min, 기록 범위는 40 $^\circ$ ~70 $^\circ$ 2 θ 로 하였다. 그리고 실험의 오차를 줄이기 위하여 산지별 시료를 3회 이상의 X선 회절분석을 실시하여 그 평균값을 사용하였다. 단위포 상수를 측정하기 위하여 (040), (211), (123), (220), (114), (133), (203), (142), (231), (232), (223), (143),

(214), (233), (320), (153), (250), (006), (135), (303)면의 2 θ 값을 Applemen & Evance(1973)에 의해 제안된 최소자승법을 이용하여 컴퓨터로 계산하였다(Table 5).

$\Delta_{021} = 2\theta_{NaCl\ 200} - 2\theta_{Topaz\ 021}$ 값을 구하기 위하여 토파즈와 검증물질(NaCl)의 함량 비율은 피크의 강도를 고려하여 94:6비로 혼합하였으며, 측정조건은 35KV, 25mA, Cuka(curved graphite monochrometer), 주사 속도 0.25 $^\circ$ /min, 차트 속도 2cm/min, full scale: 1000c/s, 기록 범위 27 $^\circ$ ~32 $^\circ$ 2 θ 로 하였다. 실험의 오차를 줄이기 위하여 산지별 각 시료마다 3회의 X선 회절분석을 실시하여 평균한 값을 사용하였다.

라만 분광분석

시료를 1 \times 1 \times 1cm 정도 크기로 절단하여 아르곤 이온 레이저 514nm의 녹색선을 여기광으로 하는 레이저광을 출력 1300V 400mW로 시료에 조사하여 산란된 빛을 전자기적 백터에 평행한 XX편광을 사용하여 90 $^\circ$ 산란법에 의해 라만 스펙트럼을 얻었다. 분해능은 2mm $^{-1}$ 로 하였고, 주사속도는 1cm $^{-1}$ /sec, 슬릿 너비는 2mm $^{-1}$ 로 하였다. 사용한 기기는 U-1000, Cohevence사 165 아르곤 이온 레이저이었다.

부식시험

시료를 1 \times 1 \times 1cm 정도 크기로 절단하여 0.03 μ m 알루미늄을 사용하여 연마한다. 백금 도가니에 수산화칼륨(KOH)을 반 정도 채워 220 $^\circ$ C에서 20~30분 용융한다. 용융된 수산화칼륨 용액에 연마시킨 시료를 220 $^\circ$ C에서 5분동안 침액시킨 후 시료를 꺼내어 KOH를 씻어내고 금으로 코팅하였다. 코팅된 시료를 SEM(Philips SEM 505)을 사용하여 측정조건 20kV, 2000~3000배에서 결정의 구조적 결함양상과 부식 특성을 파악하였다.

유체포유물 관찰

시료를 쪼개집면에 평행하게 0.1~0.3mm 정도의 두께로 절단하여 시편을 제작한 후 편광현미경하에서 유체포유물의 종류, 크기 및 산출특성등을 파악하였다.

결 과

토파즈의 화학적 특성

전자현미분석에 의한 산지별 토파즈의 주 구성 성분은 비교적 큰 차이를 나타내지 않으나 불소 함량(F wt%)은 15~19wt.%까지 다양한 변화를 보인다. 즉, 브라질산이 17.62~17.24wt.%, 중국산이 16.87~16.06wt.%, 인도산이 15.87~15.28wt.%, 나이지리아산이 19.00~17.65wt.%, 스리랑카산이 16.50~15.95wt.% 범위의 값을 갖고 있으며, 나이지리아산(평균 18.14wt.%)이 가장 높은 불소함량을 가지고 그 다음으로 브라질산(평균 17.42wt.%), 중국산(평균 16.59wt.%), 스리랑카산(평균 16.29%), 인도산(평균 16.29wt.%), 인도산(평균 15.51wt.%) 순으로 인도산 토파즈의 불소함량이 가장 낮다 (Table 1).

그런데 불소는 전자현미분석시의 난점인 질량이 작은(원자번호 11이하) 원소의 분석시 발생하는 오차와 기계적인 오차로 인해 분석치에 의한

정확한 값을 기대하는데 어려움이 따르므로 본 연구에서 구한 단위포상수 b, 단위포 체적, 굴절률 값을 다음의 Rosenberg(1971)의 상관관계식에 도입하여 불소함량(F wt.%)의 계산치를 구하였다.

$$\begin{aligned}
 F(\text{wt.}\%) &= 892.5 - 99.2(\text{cell edge}) \dots\dots\dots(1) \\
 &465.5 - 1.3(\text{volume}) \dots\dots\dots(2) \\
 &155.6 - 35.7(\Delta_{001}) \dots\dots\dots(3) \\
 &- 14434 + 18091(\alpha) - 5660(\alpha)^2 \dots\dots\dots(4) \\
 &- 15373 + 19232(\beta) - 6007(\beta)^2 \dots\dots\dots(5) \\
 &- 10247 + 12847(\gamma) - 4018(\gamma)^2 \dots\dots\dots(6)
 \end{aligned}$$

계산치에 의한 불소함량(Fwt.%)은, 브라질산이 20.17~20.05wt.%, 중국산 20.10~19.95wt.%, 인도산이 19.52~19.45wt.%, 나이지리아산이 20.27~20.12wt.%, 스리랑카산은 19.94~19.71wt.%의 범위의 값을 갖고 있으며, 6개식에 의한 평균 불소함량은 나이지리아산이 20.19wt.%, 브라질산이 20.11wt.%, 중국산이 20.01wt.%, 스리랑카산이 19.81wt.%, 인도산이 19.49wt.%로 나타났다(Table 2).

Table 1. Selected electron microprobe analyses(wt.%) of topaz.

	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	I ₁	I ₂	I ₃	N ₁	N ₂	N ₃	S ₁	S ₂	S ₃
SiO ₂	33.720	33.270	33.510	33.162	33.732	33.197	33.606	33.173	33.173	33.240	32.980	34.430	33.690	33.108	33.236
TiO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.041	0.000	0.020	0.000	0.000	0.210	0.000	0.032	0.000
Al ₂ O ₃	55.740	56.050	55.980	56.055	55.561	56.430	55.561	56.164	56.272	56.260	55.320	55.810	55.020	56.409	56.581
FeO	0.030	0.000	0.060	0.000	0.000	0.001	0.040	0.000	0.000	0.010	0.000	0.060	0.050	0.000	0.021
MgO	0.000	0.000	0.010	0.021	0.000	0.000	0.000	0.110	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CaO	0.030	0.040	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.050	0.000	0.110	0.010	0.032	0.021
F	17620	17.390	17.240	16.872	16.825	16.060	15.781	15.447	15.248	19.000	17.760	17.650	16.500	16.409	15.949
H ₂ O	0.965	0.965	0.965	0.976	0.968	0.983	1.613	1.605	1.661	1.003	1.003	1.003	0.855	0.925	0.913
	108.105	107.715	107.765	107.106	107.086	106.060	106.641	106.498	106.416	108.560	107.063	109.273	106.125	106.915	106.721
O=F	7.419	7.322	7.259	7.104	7.084	6.762	6.645	6.504	6.420	8.000	7.478	7.432	6.948	6.909	6.716
Total	100.686	100.393	100.506	100.002	100.002	99.920	99.996	99.994	99.996	100.560	99.585	101.841	99.177	100.006	100.006

Number of ions on the basis of 6 oxygens

Si	1.025	1.023	1.031	1.017	1.034	1.021	1.028	1.016	1.016	1.017	1.005	1.036	1.043	1.017	1.023
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.001	0.000
Al	1.998	2.031	2.031	2.027	2.008	2.046	2.003	2.027	2.031	2.029	1.987	1.979	2.007	2.043	2.052
Fe	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001
Mg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.004	0.000	0.001	0.001
F	1.695	1.691	1.678	1.637	1.631	1.563	1.526	1.496	1.477	1.839	1.712	1.679	1.615	1.595	1.552
OH	0.207	0.210	0.210	0.212	0.210	0.214	0.349	0.347	0.360	0.217	0.216	0.213	0.187	0.201	0.198

Table 2. Fluorine content(wt.%) of topaz selected from electron microprobe analyses and their calculation.

Sample	No.	Analysis F(wt.%)	Calculated ave.	Calculated F(wt.%)					
				1	2	3	4	5	6
BRAZIL	B1	17.620	20.165	19.937	19.337	19.940	21.470	19.530	20.779
	B2	17.390	20.102	19.937	19.202	19.833	21.470	19.390	20.779
	B3	17.240	20.047	19.838	19.302	19.619	21.353	19.390	20.779
	ave.	17.417	20.105	19.904	19.281	19.797	21.431	19.436	20.779
CHINA	C1	16.872	20.099	20.036	19.311	19.726	21.353	19.390	20.779
	C2	16.825	19.972	19.838	19.283	19.654	21.353	19.237	20.468
	C3	16.060	19.951	19.738	19.432	19.476	21.353	19.237	20.468
	ave.	16.586	20.007	19.871	19.342	19.619	21.353	19.288	20.572
INDIA	I1	15.781	19.515	19.143	18.578	19.262	21.084	18.896	20.125
	I2	15.447	19.509	19.143	18.544	19.262	21.084	18.896	20.125
	I3	15.284	19.454	19.044	18.499	19.047	20.770	18.896	20.468
	ave.	15.504	19.493	19.110	18.540	19.170	20.980	18.896	20.240
NIGERIA	N1	19.000	20.271	20.135	19.280	20.154	21.470	19.530	21.057
	N2	17.760	20.169	20.036	19.439	19.761	21.470	19.530	20.779
	N3	17.650	20.121	20.036	19.292	19.761	21.470	19.390	20.779
	ave.	18.137	20.187	20.069	19.337	19.892	21.470	19.483	20.871
SRI LANKA	S1	16.500	19.939	19.738	19.432	19.404	21.353	19.237	20.468
	S2	16.409	19.767	19.540	19.066	19.369	21.084	19.072	20.468
	S3	15.949	19.710	19.441	18.934	19.262	21.084	19.072	20.468
	ave.	16.286	19.805	19.573	19.144	19.345	21.174	19.127	20.468

분석치와 계산치를 비교해 보면, 분석치보다 계산치가 전체적으로 2~4wt.%정도 높은 수치를 보이나 평균 함량의 정량적 변화는 규칙적임을 알 수 있다.

Seim and Schweder(1962)에 의하면 대부분의 토파즈에는 Ge원소의 함량이 2~400ppm정도라 하였다. 또한, El-Hinnawi and Hofmann(1966)의 자료에 의하면 청색 토파즈는 Ge원소가 95~280ppm 분석 되고, 황색 토파즈에는 Cr, Mn, Co, V 등의 원소가 많은 양으로 분포하며 특히 Co원소가 100ppm정도 포함된다고 하였다.

중성자활성분석(NAA)에 의한 대상 시료의 미량원소 종은 Sm, Ce, Th, La, Cr, Au, Sc, Br, Fe, Co, Na 등이며 Sm, Ce, Cr, Au, Th, La원소 등은 모든 시료에 극미량(<1ppm)으로 분포하는 반면 Fe와 Na원소는 모든 시료에서 비교적 많이 포함되어 있다. 인도산 시료에는 Th원소가 함유되지 않고,

나이지리아산 시료에는 Br원소가 함유되어 있지 않다(Table 3).

Table 3. Trace element(ppm) analyses for topaz from various localities.

Elements	BRAZIL	CHINA	INDIA	NIGERIA	SRI LANKA
Sm	0.006	0.017	0.014	0.066	0.011
Ce	0.086	0.201	0.109	0.977	0.094
Th	0.028	0.065	0.000	0.282	0.027
Cr	0.057	0.039	0.834	0.569	0.031
Au	0.005	0.002	0.003	0.007	0.007
Br	0.807	0.242	0.425	0.000	0.252
Sc	0.150	0.139	0.170	0.077	0.011
La	0.027	0.058	0.055	0.697	0.029
Co	0.205	1.151	0.156	0.198	0.604
Na	202.290	913.000	92.519	128.010	149.910
Fe	46.097	83.024	50.047	110.760	9.013

Pickinson and Moore(1967)에 의하면, AlO_4F_2 광면체 망면의 Al^{3+} 는 Fe^{3+} 로 치환된다고 했는데 분석결과, 나이지리아산의 Fe치환 정도가 가장 높고 그 다음이 중국산, 인도산, 브라질산, 스리랑카산으로 스리랑카산이 Fe로 가장 낮게 치환된 것으로 사료된다.

토파즈의 물리적 특성

산지에 따른 토파즈의 굴절률을 측정 한 결과 (Table 4) 인도산의 굴절률값이 가장 크고 그 다음으로 스리랑카산, 중국산, 브라질산, 나이지리아산의 순으로 나이지리아산 토파즈의 굴절률이 가장 작은 값을 가진다.

산지에 따른 토파즈의 비중 측정 결과(Table 4), 브라질산이 3.579-3.575, 중국산이 3.578-3.573, 인도산이 3.566-3.561, 나이지리아산이 3.595-3.591, 스리랑카산은 3.566-3.565 범위의 값을 갖으며 나이지리아산 토파즈(평균 3.593)의 비중값이 가장 크고 그 다음이 브라질산(평균 3.577), 중국산(평균 3.575), 스리랑카산(평균 3.566), 인도산(평균 3.564) 순으로 인도산 토파즈의 비중이 가장 작은 값을 가진다.

Table 4. Refractive index and specific gravity data of the topaz studied.

Sample	No.	α	β	γ	SG
BRAZIL	B1	1.608	1.612	1.617	3.579
	B2	1.608	1.613	1.617	3.577
	B3	1.609	1.613	1.617	3.575
	ave.	1.608	1.613	1.617	3.577
	CHINA	C1	1.609	1.613	1.617
C2		1.609	1.614	1.619	3.574
C3		1.609	1.614	1.619	3.573
ave.		1.609	1.614	1.618	3.575
INDIA		I1	1.611	1.616	1.621
	I2	1.611	1.616	1.621	3.564
	I3	1.613	1.616	1.619	3.561
	ave.	1.612	1.616	1.620	3.564
	NIGERIA	N1	1.608	1.612	1.615
N2		1.608	1.612	1.617	3.592
N3		1.608	1.613	1.617	3.591
ave.		1.608	1.612	1.616	3.593
SRI LANKA		S1	1.609	1.614	1.619
	S2	1.611	1.615	1.619	3.566
	S3	1.611	1.615	1.619	3.565
	ave.	1.610	1.615	1.619	3.566

Table 5. X-ray diffraction data of the topaz from the various localities.

hkl	l/l_0	Topaz $d(\text{Å})^{1)}$	Brazil $d(\text{Å})^{2)}$	China $d(\text{Å})^{2)}$	India $d(\text{Å})^{2)}$	Nigeria $d(\text{Å})^{2)}$	Sri Lanka $d(\text{Å})^{2)}$
020	6	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40
002	4	4.19	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
110	12	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11
021	6	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90
111	60	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69
120	65	3.20	3.20	3.19	3.20	3.20	3.20
022	35	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04
121	25	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
112	100	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94	2.94
030	20	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93
131	25	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38
023	45	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
200	8	2.32	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32
113	10	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.32
210	6	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
040	10	2.199	2.199	2.199	2.201	2.199	2.200
211	12	2.171	2.171	2.171	2.173	2.171	2.171
041	8	2.127	2.127	2.127	2.129	2.127	2.128
123	45	2.105	2.105	2.105	2.105	2.105	2.104
220	25	2.055	2.055	2.055	2.056	2.055	2.055
140	8	1.987	1.988	1.988	1.990	1.988	1.988
212	10	1.982	1.981	1.981	1.982	1.982	1.981
042	4	1.947	1.948	1.948	1.949	1.948	1.948
141	6	1.934	1.934	1.934	1.936	1.934	1.935
114	25	1.869	1.869	1.869	1.869	1.869	1.868
133	25	1.855	1.856	1.856	1.857	1.856	1.856
230	12	1.821	1.822	1.822	1.823	1.822	1.822
142	8	1.797	1.796	1.796	1.798	1.796	1.800
231	6	1.780	1.780	1.780	1.782	1.780	1.780
232	25	1.671	1.671	1.671	1.672	1.671	1.671
223	8	1.656	1.656	1.656	1.657	1.656	1.656
143	12	1.620	1.620	1.620	1.621	1.620	1.620
134	2	1.601	1.602	1.602	1.602	1.602	1.601
240	4	1.597	1.598	1.597	1.599	1.598	1.598
105	2	1.579	1.579	1.579	1.579	1.579	1.578
241	4	1.568	1.569	1.569	1.571	1.569	1.569
025	4	1.568	1.568	1.568	1.568	1.568	1.568
204	1	1.557	1.558	1.558	1.558	1.558	1.557
115	2	1.554	1.554	1.554	1.554	1.554	1.553
214	12	1.534	1.534	1.534	1.534	1.534	1.533
233	22	1.527	1.526	1.527	1.527	1.527	1.526
320	12	1.462	1.462	1.462	1.463	1.462	1.462
153	41	1.418	1.418	1.418	1.419	1.418	1.418
250	25	1.403	1.403	1.403	1.404	1.403	1.403
006	28	1.399	1.399	1.399	1.399	1.399	1.398
135	10	1.390	1.390	1.390	1.390	1.390	1.390
303	44	1.356	1.356	1.356	1.356	1.356	1.355

1) JCPDS card No. 12-765.
2) This study, refined with least squares method(1973) implemented by Evance.

토파즈의 결정구조적 특성

X선 회절분석 결과(Table 6), 산지별 토파즈의 $\Delta_{021} = 2\theta_{\text{Nad } 200} - 2\theta_{\text{topaz } 021}$ 값은 인도산 토파즈가 평균 3.821 Å로 가장 크고 그 다음이 스리랑카산 3.871 Å, 중국산 3.809 Å, 브라질산 3.804 Å, 나이지리아산 3.801 Å로 나이지리아산 토파즈가 가장 작은 값을 갖는다.

산지별 시료의 단위포상수 a는 인도산 평균이 $a_0 = 4.653 \text{ \AA}$ 로 가장 크고 스리랑카산과 중국산 그리고 브라질산, 나이지리아산은 모두 $a_0 = 4.650 \text{ \AA}$ 로 동일한 값을 나타내었다.

산지별 시료의 단위포상수 b는 인도산 토파즈의 평균이 $b_0 = 8.804 \text{ \AA}$ 로 가장 크고 그 다음이 스리랑카산 $b_0 = 8.795 \text{ \AA}$ 로 나이지리아산 토파즈가 가장 작은 값을 갖는다. 산지별 시료의 단위포상수 c는, 나이지리아산 시료가 평균 $c_0 = 8.393 \text{ \AA}$, 브라질산 $c_0 = 8.392 \text{ \AA}$, 인도산 $c_0 = 8.392 \text{ \AA}$, 중국산

$c_0 = 8.391 \text{ \AA}$, 스리랑카산 $c_0 = 8.391 \text{ \AA}$ 로 산지마다 단위포상수 c가 거의 비슷하다.

산지별 시료 단위포 체적은, 인도산 시료가 평균 $V = 343.815 \text{ \AA}^3$ 로 가장 크고 그 다음이 스리랑카산 $V = 343.351 \text{ \AA}^3$, 브라질산 $V = 343.246 \text{ \AA}^3$, 나이지리아산 $V = 343.202 \text{ \AA}^3$, 중국산 $V = 343.198 \text{ \AA}^3$ 으로 가장 적다.

라만 분광분석에 의한 본 연구 대상 시료의 피크를 살펴보면, 브라질산과 인도산은 455-458 근처의 피크가 그리고 중국산은 282-284 근처의 피크가 나타나지 않으며, 산지에 따라 조금씩 강도의 차이를 나타내었다. Griffith(1969)의 연구에 의한 라만 분광분석시 토파즈의 피크는 935(VW), 930(VS), 848(VW), 560(VW), 288(S), 241(S)이었다. Griffith(1969)에 의해 연구된 토파즈 피크와 본 연구 결과와 비교해 본 결과, 본 연구에서는 270, 457, 982부근의 피크가 더 나타났으며 935부근의 피크는 나타나지 않았다(Table 7, Fig 1).

토파즈가 결정으로 성장되는 과정은 먼저 초기의 빠른 성장이 있고 난뒤 (001), (110), (111), (221)층을 만든다. 그리고 성장이 중단된 후에 새로운 용액의 도입에 의한 약한 용해로 인해 표면에 다양한 부식상(etch figure)을 만들고 마지막으로 (202), (021), (111), (221)층을 만들어 결정으로 성장하게 된다(Isogami & Sunagawa, 1975). (001)면 상의 부식형태(etch pit)로는 point-bottom pit(피라미드모양) curl-bottom pit(사선모양)의 2가지 형태가 있다(Phakey & Horney, 1976). 결정 성장결함은 결정이상(optical anomalies)과 밀접한 관계가 있으며(Akizuki & Hamper, 1979), 그 결정 성장 결함은 불순물이 결정 성장시 침전되면서 성장층에 부식을 시킨것이다. 즉, Al^{3+} 이온이 있어야 할 자리를 Fe^{2+} 이온이 채우거나, 또는 F^- 이온 대신 OH^- 이온이 치환되므로 성장층에 변칙적인 힘을 만들게 됨으로 결정의 성장 결함을 만들게 된다(Parise, 1980). 산지에 따른 결정구조결함 특성은 주로 point-bottom pit의 negative crystal defect(인도산, 나이지리아산)와 curl-bottom pit의 net work defect(브라질산, 중국산)로 구분되며, 결정내에 발달하는 미세한 균열을 따라 형성된 선결함 양상(linear defect)을 보여준다(Fig. 2).

Table 6. Unit-cell parameters of the topaz from the various localities.

Sample	No.	Δ_{012}	A(Å)	B(Å)	C(Å)	Vol.(Å ³)
BRAZIL	B1	3.800	4.650	8.796	8.392	343.202
	B2	3.803	4.651	8.796	8.391	343.306
	B3	3.809	4.650	8.797	8.392	343.229
	ave.	3.804	4.650	8.796	8.392	343.246
CHINA	C1	3.806	4.650	8.795	8.393	343.222
	C2	3.808	4.650	8.797	8.392	343.244
	C3	3.813	4.649	8.798	8.389	343.129
	ave.	3.809	4.650	8.797	8.391	343.198
INDIA	I1	3.819	4.653	8.804	8.392	343.786
	I2	3.819	4.653	8.804	8.392	343.812
	I3	3.825	4.653	8.805	8.392	343.847
	ave.	3.821	4.653	8.804	8.392	343.815
NIGERIA	N1	3.794	4.650	8.794	8.393	343.246
	N2	3.805	4.649	8.795	8.392	343.124
	N3	3.805	4.650	8.795	8.393	343.237
	ave.	3.801	4.650	8.795	8.393	343.202
SRI LANKA	S1	3.815	4.649	8.798	8.389	343.129
	S2	3.816	4.651	8.800	8.391	343.411
	S3	3.819	4.651	8.801	8.392	343.512
	ave.	3.817	4.650	8.800	8.391	343.351

Table 7. Raman spectral data of topaz from the various localities.

Localities	Wavenumber(cm ⁻¹)							
BRAZIL	241(W)	268(W)	287(W)	—	564(VW)	845(VS)	921(S)	984(M)
CHINA	239(M)	268(M)	287(M)	458(W)	562(VW)	845(VS)	921(S)	—
INDIA	239(W)	269(W)	286(W)	—	558(VW)	845(VS)	920(S)	983(W)
NIGERIA	240(W)	270(W)	288(W)	457(VW)	561(VW)	845(VS)	921(S)	982(VW)
SRILANKA	239(W)	270(W)	288(W)	455(VW)	563(VW)	845(VS)	920(S)	984(VW)

VW : Very Weak W : Weak M : Medium S : Strong VS : Very Strong

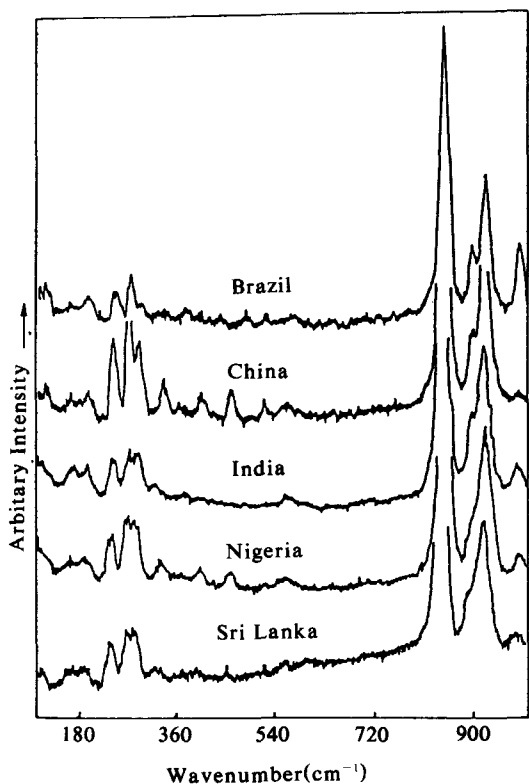


Fig. 1. Raman spectra of the topaz from the various localities.

토파즈의 유체포유물 특징

유체포유물 실험 결과(Table 8, Fig. 3), 브라질산 토파즈의 유체포유물의 특징은 대부분이 초생포유물이고 포유물의 크기 10-30 μ m인 것이 70%정도이고 충전도가 50-60%로 액상 CO₂를 가지는 III형이다. 중국산에서는 유체 포유물이 거의 관찰되지 않으며 단지 10 μ m이하의 매우 작은 크기인

Table 8. Types and filling degrees of the fluid inclusions in the topaz studied.

Inclusion	Brazil	China	India	Nigeria	Sri Lanka
Type					
Primary	70%	—	70%	90%	20%
Secondary	30%	—	30%	10%	10%
Size					
10-30 μ m	70%	—	90%	70%	90%
80-100 μ m	30%	—	10%	30%	10%
Type	III	—	II >> I	IV >> I	I
Filling degree	50-60%	—	80-90%	30-50%	20-25%

* Classification by Nash(1976)

초생포유물이 극소량 존재한다. 인도산은 70%이상인 초생기원이고 10-30 μ m 크기의 유체포유물이 대부분이고 충전도가 80-90%이며 기체가 풍부한 II형이다. 나이지리아산은 대부분이 초생기원이고 포유물의 크기가 10-30 μ m인 것이 70%이상으로 대체로 작고 충전도가 30-50%로 압염, 실사이트 등의 고체 포유물을 함유하는 IV형이다. 그리고 스리랑카산은 거의 대부분이 2차적 기원이고 10-30 μ m의 크기가 90%이상이고 충전도가 20-25%이며 I형이다.

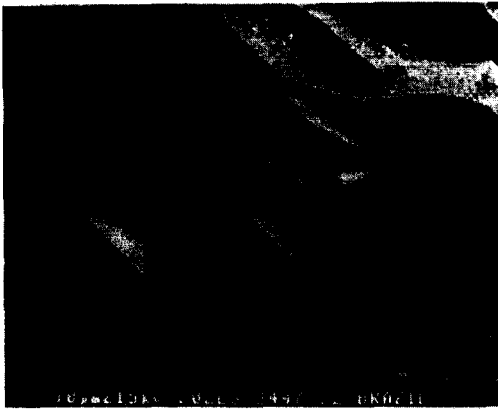
고 찰

화학적 특성 고찰

토파즈는 화학성분이 Al₂SiO₄(F, OH)₂로 F와 OH를 그 두 성분으로 하여 서로 치환한다. 이론적으로는 F성분으로 만 된 Al₂SiO₄F₂나 OH성분으로 만 된 Al₂SiO₄OH₂의 단종이 가능하나, 실제 자연에서는 두 성분이 서로 여러 비율로 치환된 상태로 존

재한다. 따라서 F와 OH성분의 함량은 토파즈 광물의 구조적 특성과 서로 밀접한 관계를 가진다.

Chaudhry and Howie(1970)에 의하면 F성분만으로 된 $Al_2SiO_5F_2$ 일때 F(wt.%)의 이론적인 최고치는 20.7wt.%라 하였다. 이 자료에 의한 이론적 최고치와 전자현미분석에 의한 F(wt.%)를 비교하여 F에 대한 OH로 치환되는 값을 추정해 본 결과 산지에 따라서 치환된 정도의 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉, 인도산이 5.196wt.%으로 F에 대한 OH로 치환정도가 가장 높았고 스리랑카산이 4.414wt.%, 중국산이 4.114wt.%, 브라질산이 3.283wt.%, 나이지리아산은 2.563wt.%으로 나이지리아산 토파즈기 F에 대한 OH로 치환 정도가 가장 낮았다. 그리고 이론적 최고치와 Rosenberg(1971) 상관관계식에서



a. Brazil



b. China



c. India



d. Nigeria



e. Sri Lanka

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the topaz from the various localities.

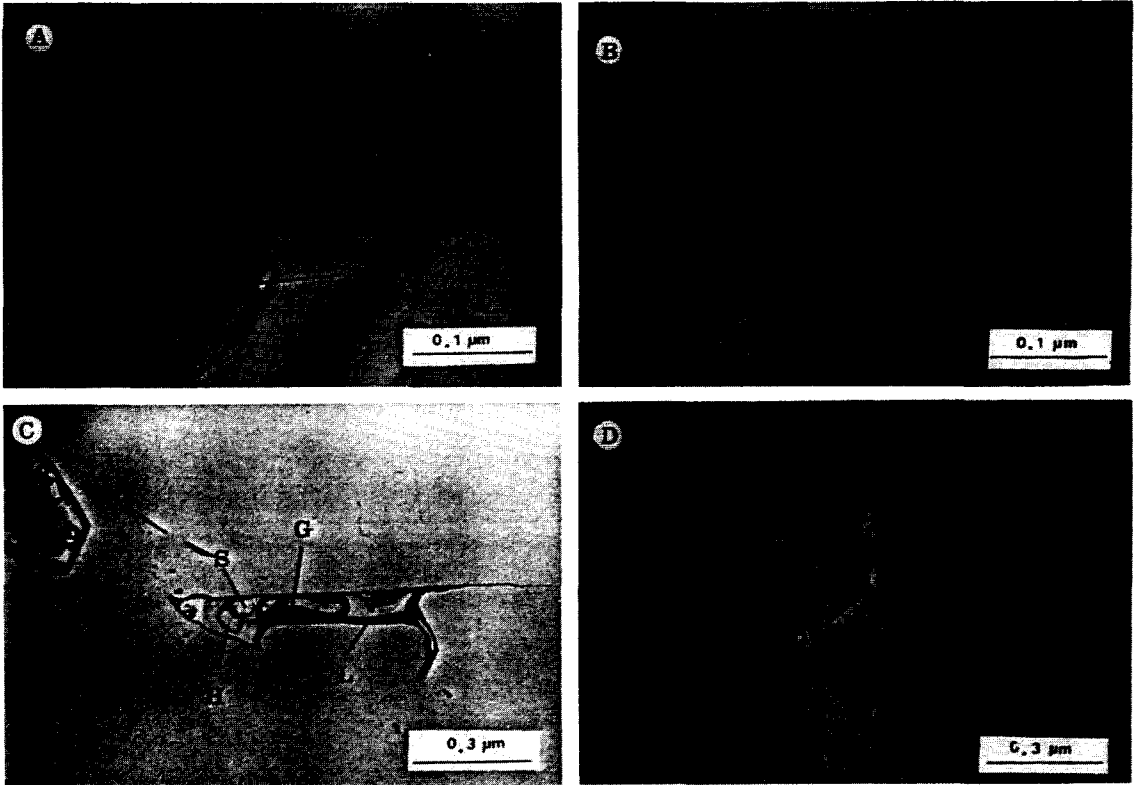


Fig. 3. Photomicrographs of the fluid inclusions in the topaz from the various localities. a. liquid CO₂-bearing inclusion(L+G+LCO₂), sample from Brazil. b. Gaseous inclusion(G+L), sample from India. c. Halite, sylvite-bearing inclusion(L+G+H+S), sample from Nigeria. d. Liquid inclusion(L+G) with negative crystal from Sri Lanka.

계산한 Fwt%의 계산치를 비교하여 F가 OH로 치환된 값을 추정해 본 결과, 인도산이 1.207wt.%, 스리랑카산이 0.895wt.%, 중국산이 0.693wt.%, 브라질이 0.595wt.%, 나이지리아산은 0.513wt.%으로 치환되었음을 알 수 있다.

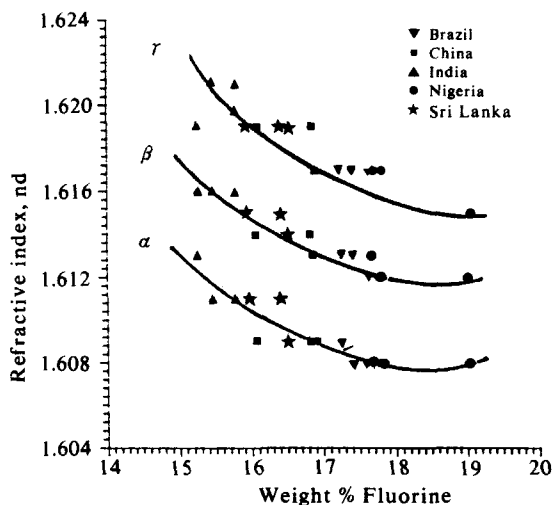
그리고 인도산과 나이지리아산 토파즈의 OH(H₂O) 함량이 높은 이유는 유체포유물의 분포 밀도가 높고, 2차 포유물의 액상유체(liquid rich type)의 충전도(filling degree)가 높는데 기인되는 것으로 생각 된다.

이상과 같이 OH의 함량이 전자현미분석에 의한 분석값과 Rosenberg상관관계식을 이용하여 계산한 계산치에서 차이를 보이는 것은, 전자현미분석시의 난점인 질량이 작은(원자번호 11이하) 원소의 분석시 발생하는 오차와 기계적인 오차로 인해 분석치와 계산치에서 차이를 보이는 것으로 사료된다.

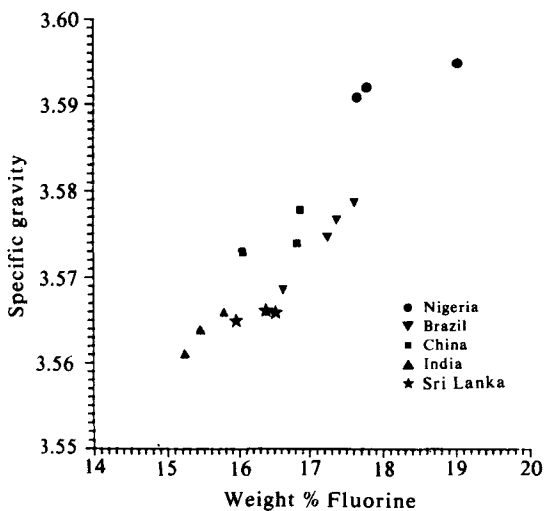
화학적 특성과 물리적 특성과의 관계 고찰

토파즈는 F와 OH고용체의 함량 비율에 따라 굴절률, 비중값이 달라진다. 일반적으로 F에 대한 OH로 치환정도가 높으면 굴절률은 증가하고 비중은 감소하며 반대로 F에 대한 OH의 치환정도가 낮으면 굴절률은 감소하고 비중은 증가한다. 실험 결과에 의한 OH함량과 굴절률, 비중과의 관계를 보면(Fig. 4), F에 대한 OH로 치환정도가 가장 높게 치환된(즉, F(wt.%)함량이 가장 작은) 인도산 토파즈는 굴절률이 $\alpha=1.612, \beta=1.616, \gamma=1.620$ 로 가장 큰 값을 갖고 비중은 3.564로 가장 작은 값을 갖으며 그 다음으로 치환이 많이된 스리랑카산은 굴절률이 $\alpha=1.610, \beta=1.615, \gamma=1.619$, 비중은 3.566, 중국산은 굴절률이 $\alpha=1.609, \beta=1.614, \gamma=1.618$, 비중은 3.575, 브라질산은 굴절률이 $\alpha=$

화학적 특성과 구조적 특성과의 관계 고찰



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Refractive indices, (b) specific gravity plotted against fluorine content of the topaz from the various localities.

1.608, $\beta=1.613$, $\gamma=1.618$, 비중 3.577, 나이지리아 산은 굴절률이 $\alpha=1.608$, $\beta=1.612$, $\gamma=1.616$, 비중은 3.593으로 F에 대한 OH로 치환정도가 가장 낮은 나이지리아산 토파즈의 굴절률은 가장 작고 비중은 가장 크게 나타났다.

토파즈의 생성환경에 따른 화학적 특성의 변화는 물리적 특성의 차이를 갖는 주요인으로 사료된다.

F와 OH고용체 함량의 변화는 토파즈 광물의 구조적 특성과 서로 밀접한 관계를 갖는다. Rosenberg (1967), Chaudhry & Howie(1970)는 단위포의 대칭적 다양성을 연구하였는데 단위포상수 a와 c는 OH/(OH+F)에서 규칙성을 가지지 않지만 단위포상수 b와 OH/(OH+F)사이에는 선형적 상관관계가 있다고 하였다. 이러한 단위포상수 b와 F (wt%)사이의 선형적 상관관계는 Ribbe & Rosenberg(1971)에 의해서 재확인되었다.

본 연구의 실험에 의한 산지별 토파즈의 단위포상수와 불소함량(Fwt%) 사이의 관계를 보면 (Fig. 5, 6), 단위포상수 a와 c는 불소함량(Fwt%) 사이에는 규칙성이 없고, $\Delta_{(021)}=2\theta_{\text{NaCl } 200}-2\theta_{\text{Topaz } (021)}$, 단위포상수 b, 단위포 체적과 불소함량(Fwt%) 사이에는 선형적 상관관계가 있음을 보여준다. 이것은 F와 OH성분의 함량 변화에 따라 단위포상수 b의 크기와 단위포 체적에 변화가 생긴것으로 사료된다. 따라서 F에 대한 OH로 치환정도가 높은(즉, F(wt.%)가 가장 작은) 인도산 토파즈의 단위포상수 b와 단위포 체적이 $b_0=8.804\text{\AA}$, $V=343.815\text{\AA}^3$ 로 가장 크고, 그 다음으로 치환 정도가 높은 스리랑카산이 $b_0=8.800\text{\AA}$, $V=343.351\text{\AA}^3$, 중국산이 $b_0=8.797\text{\AA}$, $V=343.198\text{\AA}^3$, 브라질산이 $b_0=8.796\text{\AA}$, $V=343.246\text{\AA}^3$, 나이지리아산이 $b_0=8.795\text{\AA}$, $V=343.202\text{\AA}^3$ 로 F에 대한 OH로 치환 정도가 가장 낮은 나이지리아산 토파즈의 단위포상수 b와 단위포 체적이 가장 작다.

결론

본 연구에서는 브라질, 중국, 인도 나이지리아, 스리랑카등 5개국에서 산출된 토파즈를 대상으로 전자현미분석, 중성자활성분석, X선 회절분석, 라만분광분석, 주사현미경관찰, 부식시험, 굴절률측정, 비중측정, 유체 포유물 관찰등의 실험을 실시하여 광물학적, 화학적 특성에 관한 연구를 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 토파즈는 산지에 따라 화학적, 구조적, 물리적으로 서로 상이한 특성의 차이를 나타내었

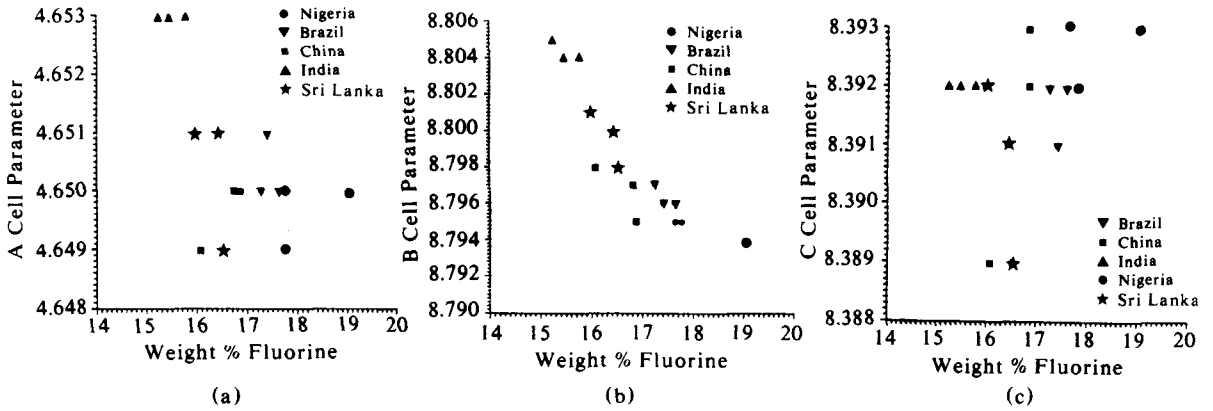


Table 5. Variation of the (a) a cell parameter, (b) b cell parameter and (c) c cell parameter of the topaz with fluorine content.

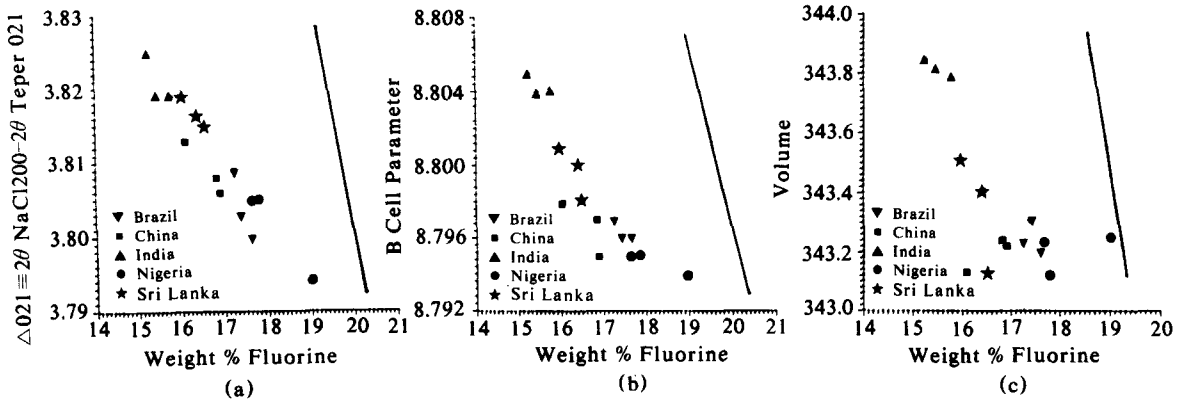


Table 6. (a) $\Delta_{021} = 2\theta_{NaCl200} - 2\theta_{Teper021}$, (b) Variation of the b cell parameter and (c) unit-cell volume of the topaz with fluorine content. The line is $F(wt\%)$ calculated by Rosenberg equation (Rosenberg, 1971).

다. 특히, 산지에 따른 F와 OH고용체 함량의 차이는 물리적, 구조적 특성과 밀접한 관계를 가졌다. F에 대한 OH로 치환정도가 가장 높은 (즉, F(wt.%)가 가장 작은) 인도산 토파즈가 굴절률, 단위포상수 b, 단위포 체적, Δ_{021} 값이 가장 크고, 비중값이 가장 작았다. 그 다음으로 스리랑카산, 중국산, 브라질산 순으로, F에 대한 OH로 치환정도가 가장 낮은 나이지리아산 토파즈가 굴절률, Δ_{021} , 단위포상수 b, 단위포 체적값이 가장 작고 비중값이 가장 컸다.

2. 토파즈내에 함유되는 미량원소종은 Na, Fe, Br, Co, Ce, La, Sm, Th, Au, Sc, Cr 등이며 이러한 미량원소의 정성정량적 특성은 물리적 특성에 거

의 영향을 미치지 않는다.

3. 라만 분광분석 결과에 의한 산지별 토파즈의 피크는 산지에 따라 조금씩 강도의 차이를 나타내었다. 그리고 브라질산과 인도산은 455-458 근처의 피크, 중국산은 282-284 근처의 피크가 나타나지 않았다.

4. 산지에 따른 결정구조결함 특성은 주로 point-bottom pit의 negative crystal defect (인도산, 나이지리아산)와 curl-bottom pit의 net work defect (브라질산, 중국산)로 구분되며, 결정내에 발달하는 미세한 균열을 따라 형성된 선결함(linear defect) 양상을 보여준다.

5. 유체 포유물의 산지에 따른 특징은 브라질산이

액상 CO₂를 가지는 III형이고, 중국산에는 유체 포유물이 거의 관찰되지 않으며 단지 10 μ m이하의 매우 작은 크기인 초생포유물이 극소량 존재하며, 인도산은 기체가 풍부한 II형이고, 나이지리아산은 암염, 실바이트등의 고체 포유물을 함유하는 IV형이다. 그리고 스리랑카산은 거의 대부분의 유체 포유물이 이차기원의 I이다. 중국산 토파즈에서 Na함량이 높은 이유는 유체포유물내에 딸광물(daughter mineral)인 소금 결정과 고체포유물로서 장석이 함유되어 있기 때문으로 사료된다.

사사: 본 연구를 수행하는데 지원해 주신 극동 소재산업 문원보사장님과 한국과학재단 전략광물 자원 연구센터의 협조에 깊은 감사를 드린다.

참고문헌

- Akizuki, M., Hampar, M. S. and Zussman, J. (1979) An explanation of anomalous optical properties of topaz. *Min. Mag.*, 43, 237-241.
- Appleman, D. E. and Evance, H. T. Jr.(1973) Job 9214 : Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. *U. S. Geol. Surv., Computer Contrib.*, 20, U. S. National Technical Information Serv. Doc. PB2-16188.
- Chaudhry, M. N. and Howie, R. A. (1970) Topaz from the Meldon aplite, Devonshire. *Min. Mag.*, 37, 717-720.
- El-Hinnawi, E. E. and Hofmann, R. (1966) Bemerkungen zur Vertelung von Sputenelementen in topaz. *Chem. der Erde*, 25, 230-236.
- Griffith, W. P. (1969) Raman studies on rock-forming minerals. Part 1. Orthosilicates and cyclosilicates. *J. Chem. Soc., A*, 1372-1377.
- Isogami, M. and Sunagawa, I. (1975) X-ray topographic study of a topaz crystal. *Amer. Miner.*, 60, 889-897.
- Nash, J. T. (1976) Fluid-inclusion petrology-data from porphyry copper deposits and applications to exploration : U. S. Geol. Survey Prof. Paper 907-D, 16p.
- Parise, J. B., Cuff, C. and Moore, F. H. (1980) A neutron diffraction study of topaz : evidence for a lower symmetry. *Miner. Mag.* 43, 943-944.
- Phakey, P. P and Horney, R. B. (1976) On the nature and grown-in defects in topaz. *Acta Cryst.*, A32, 177-182.
- Pickinson and Moore(1967) The E. S. R. spectrum of Fe(3+) in topaz. *Can. J. Phys.*, 45, 3597-3610.
- Ribbe, P. H and Gibbs, G. V.(1971) The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Amer. Miner.*, 56, 24-30.
- Rosenberg, P. E. (1967) Variations in the unit-cell dimensions of topaz and their significance. *Amer. Miner.* 52, 1890-1895.
- Rosenberg, P. E. (1971) Optical and X-ray determination methods for fluorine in topaz. *Amer. Miner.*, 56, 1812-1821.
- Seim, R. and Schweder, P. (1962) Germaniumgehalt im Topaz. *Naturwiss.*, 49, 538.