

青色 사파이어의 熱處理와 分光學的 特性

나경주* · 김원사* · 김문영** · 배인국** · 장영남**

Heat Treatment and UV-Spectral Characteristics of Blue Sapphires from Shantung, China

Kyung-Ju Na*, Won-Sa Kim*, Mun-Young Kim**,
In-Kook Bae** and Young-Nam Jang**

ABSTRACT: For the blue sapphires from Santung, China, the color change before and after has been investigated by UV-Visible spectrophotometry method. The blue sapphires from Shantung show four groups of absorption bands: the bands A (374, 386 and 450 nm) being attributed to single Fe^{3+} ion, the band B (560, 579 and 704 nm) to Fe^{2+}/Ti^{4+} pairs, the band C (~ 800 nm) to Fe^{2+}/Fe^{3+} pairs, and the D (528 nm) to Ti^{3+} d-d transitions. From those UV-VIS characteristics the origin of blue color of the sapphires is confirmed to be attributed by the factors such as Fe^{2+}/Fe^{3+} and Ti^{3+}/Ti^{4+} .

The absorption spectra of natural blue sapphires before and after heat treatment show distinctive features, comparing with those of sapphires from other localities: the bands of 689 nm and of Cr^{3+} are not recorded on the spectra of sapphires from Shantung. The band (492 nm), which resulted from Ti^{3+} , is not shown and the intensity of the band 528 nm decreases after the heat treatment.

Decoloration of ink-blue sapphires are found to be successful by heat treatment with the control of annealing and atmosphere. During the diffusion process the excess components of impurities contained originally in the host crystal were expelled to the surface of crystals, enhancing the transparency of the crystals noticeably.

서 언

鋼玉 (Al_2O_3)은 赤鐵石과 동일한 결정구조를 가지며三方晶系 (空間群: R3c)에 속하고 순수할 때는 완전히 무색이지만 미량원소들이 알루미늄 원자를 치환하여 다양한 색깔을 나타낸다.

불균질하거나 불투명한 혹은 옅은 청색의 사파이어를 균질하고 미려한 "cornflower blue"로 만들기 위해 태국·미국 등지에서 오래전부터 사파이어에 대한 加熱實驗을 실시하여 왔으나 구체적인 실험 방법과 그에 대한 결과는 보고된 것이 없다. 국내에서는 최근 사파이어에 대한 Jang et al. (1992)와 Na (1992)의 연구보고가 있다.

본 연구는 중국 山東產 청색 사파이어에 대한 가열실험前·後의 UV-Visible분광분석에 의한 분광학적 특성을

* 충남대학교 지질학과 (Department of Geology, Chungnam National University Daejeon 305-764, Korea)

** 한국 자원 연구소 (Korea Institute of Geology, Mining and Materials Daejeon 305-350, Korea)

연구하여 變色 (coloration)과 관련된 결정화학적 특징을 규명하고자 하였다.

熱處理와 제반조건

實驗條件

寶石은 대부분의 경우 自然產 單結晶으로서 어떤 형태로든 처리과정을 거치며 처리하지 않은 寶石類는 전체의 1% 내외이다. 이러한 처리과정은 크게 放射線 照射 및 熱處理에 의한 방법으로 분류된다.

청색 사파이어는 일반적으로 여러 색조 (color shade)를 띠 수 있는데 이러한 색조의 미묘한 차이는 단지 화학성분 차이에 의한 것이 아니며, 결정이 형성된 후 주변환경의 熱的 變화과정 (heat-history)에 의해 야기된 것으로 설명되어야 한다. 사파이어의 熱處理 過程은 성장이 완료된 단결정의 post history를 실험실에서 인위적으로 조작하는

과정으로 溫度, 壓力, 霧圍氣 등을 제어해 주면 이에 상응하여 함유된 미량성분의 함량을 비롯한 화학적 그리고 물리적 특성이 변화된다.

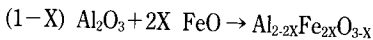
열처리를 성공적으로 수행하기 위해 고려해야 할 중요한 요인들로는 電氣爐, 도가니 (crucible), 온도, 昇溫速度 및 방법 그리고 유지시간 등이 있다. 그밖에도 특히 液體 包有物은 부피 膨脹率이 크다는 점과 압력, 분위기, 시료의 화학적 성질, 中立物質 등도 고려해야 한다.

加熱實驗을 위하여 선택한 시료들은 C-軸方向으로 가장 진한 색 (ink blue)이 관찰되며, 불투명하거나 혹은 透明度가 낮은 것들로, 내부적으로는 뚜렷한 色 累帶構造를 나타내거나 액체 包有物과 적색의 미세한 退狀의 粒子를 함유 한다. 열처리를 효과적으로 하기 위하여 사파이어 원석의 光軸方向을 고려하여 절단하였다. 본 실험에 사용된 電氣爐는 1800°C (常用溫度)에서 사용 가능한 super kanthal을 發熱體로 하는 管狀 電氣爐이었다 (Fig. 1).

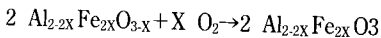
사파이어의 발색원인

사파이어의 色調를 좌우하는 주요 원인은 Ti와 Fe의 상대적 함량과 각 원소의 原子價에 의해 결정된다. 자연 상태에서 이러한 媒介變數는 광물생성 당시의 形成條件 (酸化 및 還元條件)과 생성 후 발생하는 物理化學的 조건변화에 의해 좌우된다.

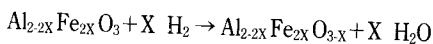
강옥 결정구조의 缺陷程度는 불순물로 함유된 鐵 氧化物의 原子價에 영향을 미친다. 즉 철은 FeO 혹은 Fe₂O₃ 상태로 존재하게 되는데, Fe²⁺가 강옥 내의 Al³⁺를 치환했다고 가정해 보면 결정구조 내에서 酸素缺陷에 의해 두개의 Fe²⁺마다 한개의 vacant site가 생기게 된다. 이러한 경우 강옥은 거의 무색 혹은 옅은 녹색을 보인다. 이러한 반응을 화학식으로 표현하면,



만일 擴散作用에 의해 FeO→Fe₂O₃로 酸化되었다면



이때 강옥은 다소 노란색을 띠게된다. 수소나 CO 가스와 같은 還元 霧圍氣에서의 반응은 역방향으로 진행하게 된다.



혹은

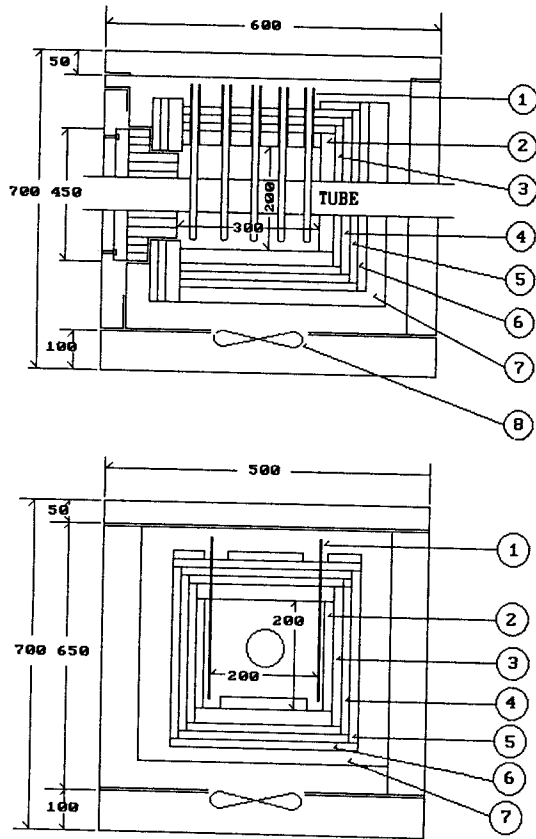
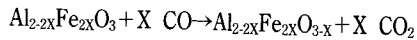
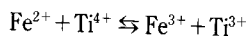


Fig. 1. The construction and inner structure of the furnace used in this study: ①; super kanthal heater, ②; high alumina insulator, ③; zircar board 1700, ④; zircar board 1600, ⑤; alumina board 1260, ⑥; ceramic board, ⑦; ceramic fiber, and ⑧; cooling fan.



만일 열처리 시간이 과다하면 Fe₂O₃가 凝集 (aggregation) 되어 分子를 형성하게 되므로 赤鐵石이 생성되며 따라서 진노랑이나 갈색이 나타난다.

사파이어의 청색은 Fe과 Ti에 의해서 유도된다 (Nassau, 1983). 두개의 원소 Fe³⁺와 Ti⁴⁺가 이온 狀態로 1/100% 단위의 농도일 때 Fe²⁺과 Ti⁴⁺는 Al³⁺을 치환하여 옅은 노란색을 띠게 되지만 酸化 霧圍氣下에서 열처리를 했다고 가정해보면 우선 Fe²⁺의 일부가 Fe³⁺로 변하게 되고 charge transfer (Lehmann and Harder, 1970)에 의해 다음의 평형반응식에서 우측으로 진행하게 된다.



Ti⁴⁺ 자체는 發色源과 무관하다. 그러나 우측에 나타난



Fig. 2. The brown materials expelled during the heat treatment experiments ($\times 60$).

生成物 (product)은 좌측의 反應物 (reactant)에 비해 에너지 準位가 높으므로 우측방향으로 반응이 진행되기 위해서는 빛의 흡수가 필수조건이 되며 스펙트럼의 적색영역을 거쳐 황색 영역에서 넓고 강한 흡수밴드를 만든다. 이러한 메카니즘에 의해 사파이어의 청색이 유도된다.

만일 산화반응이 지속된다면 청색은 더욱 열게 변할 것이다. 이때 실제로 색깔의 진한 정도에 참여하는 Fe^{2+} 의 “有效濃度”는 1/100% 보다 훨씬 적은 것으로 알려져 있다. 또한 還元 雰囲気에서는 이러한 변화는 역으로 진행하여 열은 사파이어는 진한 청색 혹은 흑색 강옥으로 변하게 된다. 철 성분의 농도가 티타늄의 농도에 비해 많다면 Fe 성분의 還元反應에 의해 노랑, 청색빛 녹색 혹은 녹색 등의 색깔유도가 가능하며 티타늄의 농도가 높다면 소위 “星彩效果”를 기대할 수 있다. 그러나 이러한 효과는 표면 처리가 아니라 시료 전체에 균질하게 적용되어야 하므로 酸素의 滲透나 抽出 (extraction)이 어느 정도의 거리까지 확장 되어야 한다. 강옥의 결정구조 내에서 Al^{3+} 이온과 산소이온의 확산상수 (self-diffusion coefficient)를 실험적으로 확인한 결과는

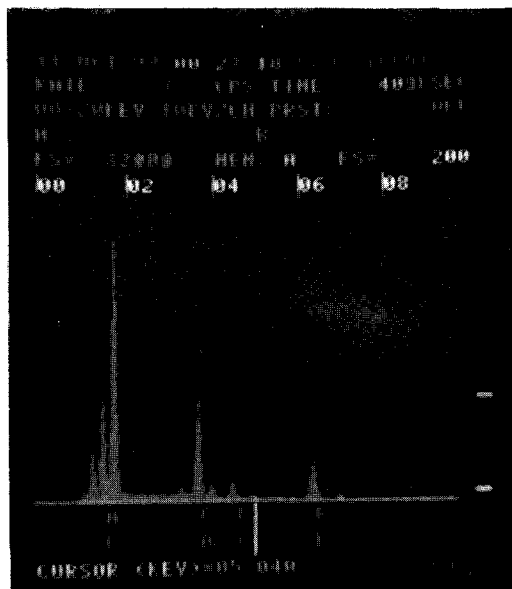


Fig. 3. Energy dispersive X-ray (EDX) spectrum for the brown materials expelled during the heat treatment.

$$D = 1.9 \times 10^3 \exp(-152000/RT) \quad (\text{Oishi and Kingery, 1960})$$

$$D = 28 \exp-(114000 - 15000/RT) \quad (\text{Paladino and Kingery, 1962})$$

로 표시되는데 이 때 확산상수와 total flux는 시간, 온도, 이온의 이동거리 등의 함수이고 확산작용의 통로는 결정구조 내의 결합이다. 그러나 강옥을 포함한 대개의 결정구조는 특정한 고온 범위에서 disorder의 정도가 증가하게 되어 확산작용이 용이하게 되며 이러한 확산작용은 annealing에 의해 가속시킬 수 있어서 고온 ($>800^\circ C$)에서의 擴散作用은 地質學的 time scale이 아닌 납득할 수 있는 시간 내에 목표달성이 가능하게 된다.

이러한 비교적 신속한 반응은 결정구조 중심에 산소원자가 없는 소위 Schottky-defect일 경우 외부의 산소원자가 결정구조 중심까지 이동할 필요가 없고 “coordination jump”에 의해 주위의 산소원자들이 차례로 이동하여 vacant site를 채우게 되고 각 산소원자들은 겨우 100 \AA 이 내의 거리를 이동하게 된다 (Tilley, 1987).

Fig. 2는 열처리 한 후 사파이어 결정표면에 형성된 물질로서, 결정구조내에 불순물로 존재하고 있는 물질이 배출 (expel)되어 응축된 것으로 EDX로 분석한 결과 (Fig. 3) Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe 등으로 구성되어 있다. 이것은 확산작용에 의한 결과를 확인할 수 있는 물질이며 불순

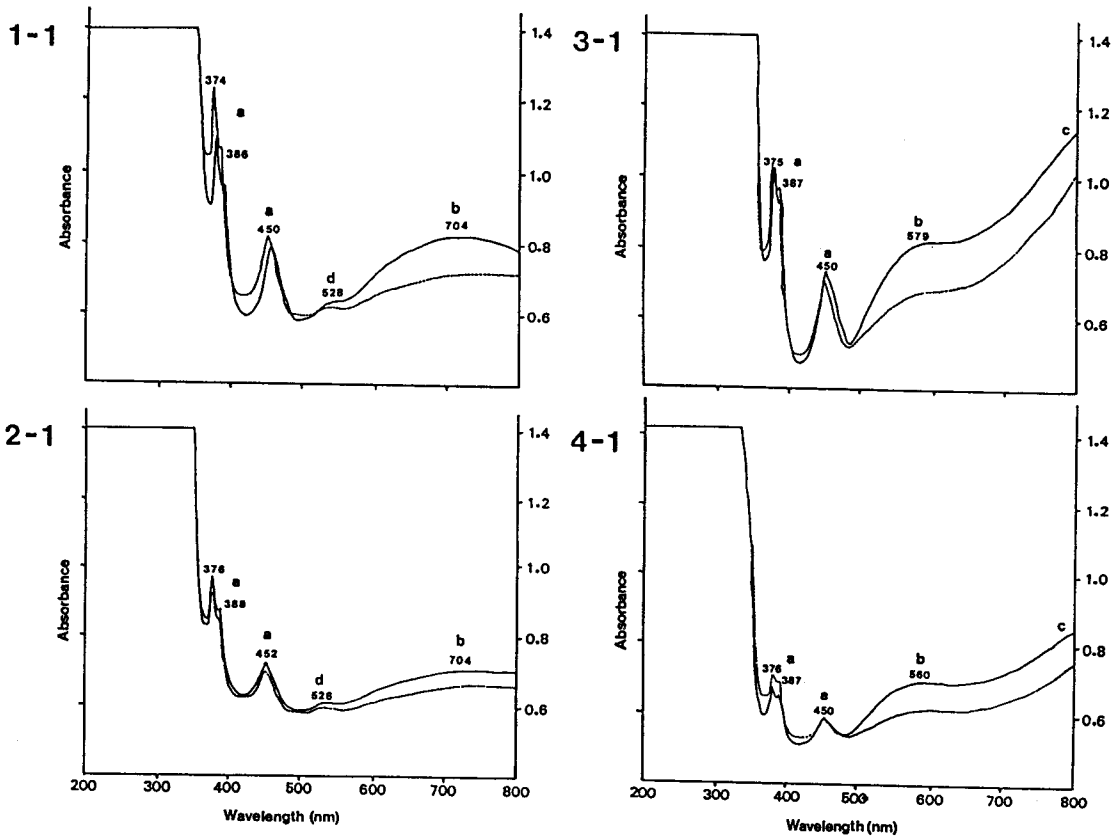


Fig.4. The room temperature unpolarized spectra of sapphire sections cut parallel to the c-axis before (—) and after (---) heat treatment.

물이 결정 외부로 이동함에 따라 사파이어 결정은 투명도가 증가하였다.

tro-photometer를 사용하여 波長 200~800 nm 범위에서 실온에서 측정하였다.

紫外線-可視光線 分光分析

흡수밴드의 종류와 특성

실험방법

사용된 중국 山東產 사파이어 원석들은 뚜렷한 多色性을 나타내는데, c-축 방향으로 짙은 청색이 그리고 c-축에 수직방향으로 녹색, 녹색 또는 노란색을 띠는 녹색이 나타난다. c-축 방향은 結晶 외형, 색깔, 干涉象, 그리고 UV-visible의 흡수 스펙트럼 분석에 의해 확인할 수 있었다. 분석 시료는 모두 8개로서 4개의 시료 (3-1, 4-1, 5-1, 9-1)는 c-축에 수직방향으로, 나머지 4개의 시료 (1-1, 2-1, 7-1, 8-1)는 c-축에 평행하게 절단하였으며, 열처리 전·후의 스펙트럼 측정을 위하여 약 0.5~1 mm 두께로 양면 연마하였다. 분석은 Perkin-Elmer Lambda 3B Spec-

Fig.4는 E-spectrum이고 Fig.5는 O-spectrum에 해당된다. 그림에서 실선은 열처리 前 그리고 점선은 열처리 後의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 모든 시료의 스펙트럼에서 흡수커브는 약 370 nm에서 나타나기 시작하며, 자외선 영역의 200-340 nm에서는 완전한 흡수가 일어난다.

모든 청색 사파이어에서는 열처리 前 4개 그룹의 흡수 밴드가 관찰될 수 있으며 (Table 1) 각 밴드별 특성과 밴드 형성의 원인은 다음과 같다.

Group (A) : 열처리 前 山東產 사파이어에서 관찰되는 374, 386 그리고 450 nm의 뚜렷한 흡수밴드들은 O-spectrum과 E-spectrum에서 모두 관찰되는데, E-spectrum에서 더 강한 흡수를 일으킨다. 이 흡수밴드 그룹은 Fe³⁺의 "d-

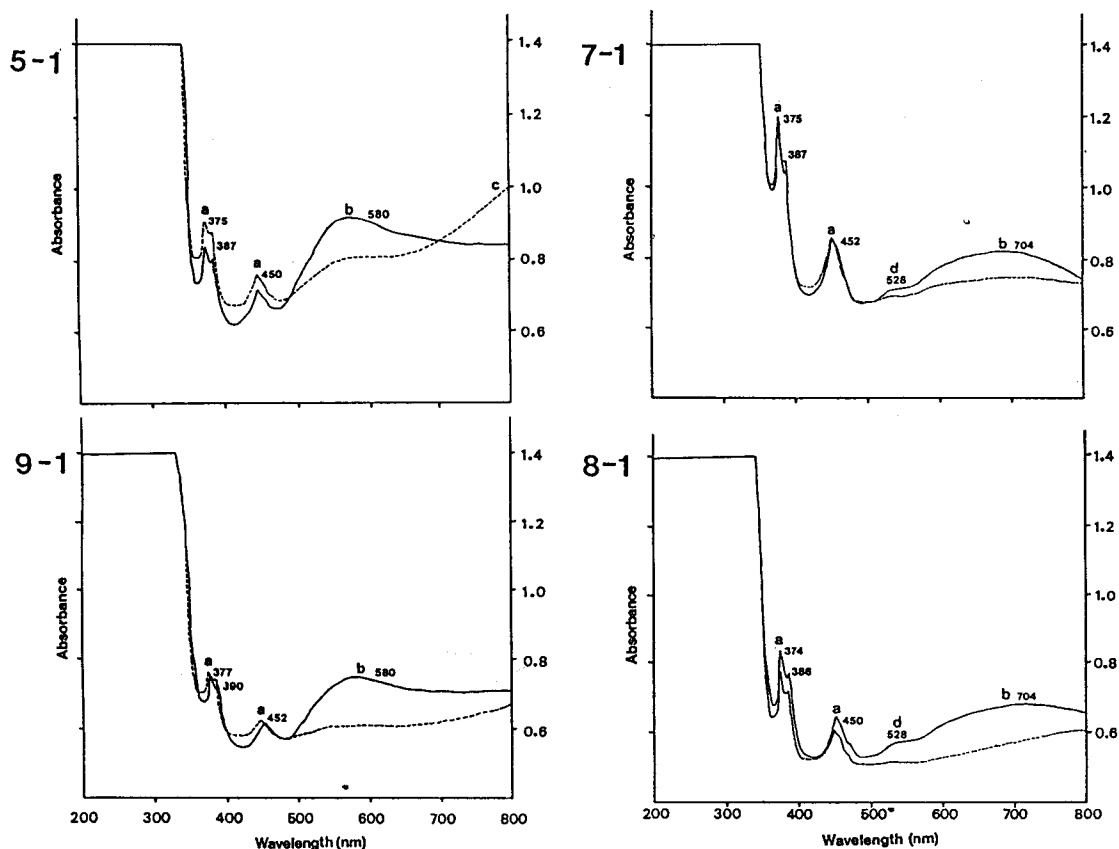


Fig. 5. The room temperature unpolarized spectra of sapphire, which are measured before (—) and after (---) heat treatment.

Table 1. Comparison of Absorption bands of natural blue sapphires from Shantung, China with those of other locality.

Group	sapphires from Shantung, China		other localities Schmetzer & Bank (1980)	
	Absorption maximum (nm)	Polarization	Absorption maximum (nm*)	Polarization
(A)	374; 386; 450	c ≈ _c	689; 450; 387; 375	c ≈ _c
(B)	560; 580 704	_c c	559 699	_c > c c ≈ _c
(C)	~800	_c	869	_c > c
(D)	528	c	542; 492	c > _c

* converted from cm⁻¹ unit of the original work.

d² 轉移에 기인한다 (Ferguson and Fielding, 1972; Henn and Bank, 1990). Fe³⁺에 의한 흡수밴드는 각각 ⁶A₁에서 ⁴E^b, ⁴T₂^b, 그리고 ⁴A₁, ⁴E^a 상태로의 轉移에 의한 현상으로

Table 2. Position of Fe³⁺ absorption bands in blue sapphires from Shantung, China at room temperature.

Band	Energy (nm)	
	O-spectrum	E-spectrum
⁶ A ₁ → ⁴ E ^b	375; 376; 377	374; 375; 376
⁶ A ₁ → ⁴ T ₂ ^b	387; 388; 389	386; 387; 388
⁶ A ₁ → ⁴ A ₁ , ⁴ E ^a	450; 452	450; 452

(Lehmann and Harder, 1970 etc.) 본 실험에서 나타난 흡수밴드에 이러한 전이 현상을 적용해 보면 Table 2와 같다.

Group (B): 이 그룹의 흡수 밴드는 560, 580 nm (O-spectrum)와 704 nm (E-spectrum)를 중심으로 적색, 황색, 그리고 녹색 영역에서 넓은 밴드로 관찰된다. 두개의 넓은 흡수밴드 B는 Fe²⁺Ti⁴⁺ intervalence charge transfer에 의해 나타나며 (Table 3), O-spectrum에서 황색 영역의 흡수가 E-spectrum에 비해 강한 흡수를 나타낸다.

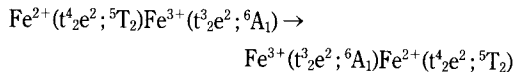
Table 3. Position of Fe^{2+}/Ti^{4+} absorption bands for natural blue sapphires from various localities.

O-spectrum (nm)	E-spectrum (nm)	Reference
560, 579	704	this study
559	699	Schmetzer and Bank (1980); Schmetzer and Bank (1981); Burns and Burns (1984); Schmetzer (1987); Schmetzer and Kiefert (1990)
580	690	Haenni (1990)
561	704	Ferguson and Fielding (1972)

이 현상으로 사파이어 결정의 多色性を 나타내는 원인을 설명할 수 있다. 나이지리아산, 케냐의 Garba Tula산, 카시미르산 그리고 스리랑카의 라트나푸라 등에서도 이와 같은 多色性이 관찰된다 (Na, 1992).

B흡수밴드는 TiO_2 와 Fe_2O_3 를 미량으로 첨가한 결정들에서만 나타날 수 있기 때문에 Fe와 Ti 이온의 상호작용에 의한 것을 확인할 수 있으며 이 때 티타늄은 단순히 이온電荷 補充의 역할을 한다 (Ferguson and Fielding, 1972). 그러므로 한 금속이온에서 다른 금속이온으로 電子轉移가 일어나 흡수를 야기시키고 이 흡수에 의해 청색을 나타내는 쌍은 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 임을 알 수 있다.

Group (C) : Fe^{2+}/Fe^{3+} 전이는 일반적으로



와 같은 매카니즘으로 표현된다. O-spectrum의 800 nm 부근 (흡수밴드 C)에서 흡수현상이 일어나는 것은 흡수밴드 C는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 에 의하며, 이 흡수밴드는 금속-금속이 이루는 간격과 일치하는데, 청색 사파이어의 결정구조에서 금속-금속이 이루는 거리 2.65 Å와 2.79 Å는 흡수밴드 869와 1000 nm에 일치한다. 흑운모에서의 금속-금속 거리는 3.1 Å이며, Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 흡수는 714 nm ($14,000\text{ cm}^{-1}$)에서 나타난다 (Smith and Strens, 1976).

Group (D) : 사파이어 結晶構造 내에서 Ti^{3+} 가 Al^{3+} 을 치환하게 되면 八面配位多面體 (octahedral coordination)의 대칭성이 감소하게 되는데, 이 때 $Ti^{3+}(3d^1)$ 의 2T_2 상태에서 2E 상태로 에너지分離가 일어나며 이 과정에 의해 흡수가 일어난다 (Schmetzer and Bank, 1980). 따라서 E-spectrum에서 관찰되는 528 nm의 흡수밴드는 Ti^{3+} 에 의한 것으로 해석된다.

산동산 청색 사파이어의 흡수스펙트럼은 열처리한 후

Table 4. Behavior of natural blue sapphires from Shantung, China before and after heat treatment.

Spectrum Sample	before heating		after heating	
	band	colour	band	colour
E-spectrum	1-1	Type	a+b+d	a+b+d
	2-1	Type	a+b+d	ink blue
	7-1	I	a+b+d	a+b+d
	8-1		a+b+d	a+d
O-spectrum	3-1	Type	a+b+c	ink blue
	4-1	II	a+b+c	a+b+c
	5-1	Type	a+b	ink blue
	9-1	III	a+b	a+b+c
				a+c

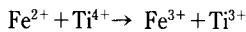
스펙트럼 분석에 의해 3유형으로 분류된다(Table 4). 첫째 유형은 열처리 前 흡수밴드 A, B 그리고 D로 구성되는 E-spectrum이다. 열처리한 후 흡수밴드 B가 사라지거나 감소하였고 흡수밴드 D는 다소 감소하였다. 둘째 유형은 열처리 前 흡수밴드 A, B, 그리고 C로 구성되며 O-spectrum이다. 열처리 한 後 흡수밴드 B와 C의 강도가 열처리 前에 비해 현저하게 감소하였다. 셋째 유형은 열처리 전 흡수밴드 A와 B로 구성되는 O-spectrum으로 열처리 한 後 흡수밴드 C가 만들어지고 흡수밴드 B는 사라지거나 강도가 현저히 감소하였다.

토 론

山東産 사파이어를 酸化環境下에서 열처리 한 결과와 기존의 연구결과를 비교해 볼 때 산동산 사파이어는 고유한 흡수밴드 변화양상을 보이고 있다. 스리랑카 라트나푸라산에서는 열처리 前 E-spectrum에서 흡수밴드 D가 나타나지 않았으나 열처리 한 後 만들어졌으며 (Schmetzer and Bank, 1980), 나이지리아산에서는 Cr^{3+} 에 의한 흡수밴드가 열처리 前 약 415 nm와 600 nm에서 (Kiefert and Schmetzer, 1987) 그리고 카시미르산에서 600 nm와 693 nm에서 (Haenni, 1990) 관찰됐다. 본 연구에서는 UV-Visible 분광분석 결과 철과 티타늄 이온에 의한 흡수밴드가 기존 연구결과와 동일하게 관찰되지만, Cr 성분에 의한 흡수밴드는 관찰되지 않는다. 이것은 산동산 사파이어에 대한 미량성분 분석결과 (Na, 1992) Cr 성분이 기타 산지에 비해 현저히 낮다는 사실과 일치한다. 또한 Ti^{3+} 에 의한 D 흡수밴드의 경우 열처리 전에 이미 나타났고 열처리 후 강도가 약화되었는데 이러한 사실은 중국산 사파이어의 생성조건이 기타 산지에 비해 산화분위기가 강한

환경이었음을 시사하는 것으로 사료된다. 또한 산동산에서는 Table 1의 그룹 A에서 689 nm와 그룹 D의 492 nm의 흡수밴드가 관찰되지 않았다.

일반적으로 청색은 Fe^{2+}/Ti^{4+} 의 흡수밴드로 설명된다. 본 연구에서는 酸化環境 하에서 열처리 한 결과 ink blue 색은 탈색되었는데, 흡수 스펙트럼상에서의 주요 변화는 전체적으로 흡수밴드 B가 사라지거나 감소되었고 흡수밴드 C가 만들어졌다. 이것은 열처리에 의해 Fe^{2+} 의 농도가 감소되고 Fe^{3+} 의 농도가 증가하였다는 증거이다. 즉 반응식



에서 산화환경 하에서는 실제로 우측방향으로 진행됐다는 것을 의미한다.

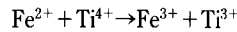
Fe^{3+} , Fe^{2+}/Ti^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} 그리고 Ti^{3+} 에 의한 흡수밴드들의 상대적인 강도는 산지 및 시료에 따라 매우 다양하며, 이는 청색 사파이어의 다양한 색조와 직접적인 관련을 나타낸다. 그러나 Fe^{3+} 에 의한 흡수밴드 A는 산동산에서 열처리 前·後에 변화를 보이지 않는 것으로 보아 사파이어의 색과 多色性에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

사파이어의 청색은 기타 다른 이온들에 의한 흡수밴드들이 관찰되지 않는 것으로 보아 철과 티타늄 이온의 상호작용에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 사파이어에서 청색을 만드는 intervalence charge transfer에 의한 전이는 루비에서의 크롬의 역할에 비해 수 100배 강하다 (Nassau, 1983). 그러므로 루비 적색을 나타내기 위하여 약 1%의 크롬이 요구되지만, 사파이어는 루비와 비슷한 심도의 발색을 위하여 수백분의 1%의 철과 티타늄만이 필요하며 따라서 사파이어는 cornflower blue 발색에 필요한 미량 성분보다 적거나 많이 함유할 때는 질을 저하시키게 된다. 자연석의 경우 청색을 만드는데 필요한 Fe의 “有效濃度” 즉 실제로 Ti와 작용하는 Fe^{2+} 함량은 앞으로의 연구과제일 것이다.

결 론

1. UV-Visible 分光分析은 열처리 前의 모든 시료에서 Fe^{3+} , Fe^{2+}/Ti^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , 그리고 Ti^{3+} 의 흡수밴드 그룹들이 나타난다. 열처리 한 後의 Fe^{2+}/Ti^{4+} 에 의한 흡수밴드는 감소하거나 사라졌으며, Fe^{2+}/Fe^{3+} 에 의한 흡수

수밴드는 강도가 감소하거나 새로이 만들어졌다. Fe^{3+} 에 의한 흡수밴드는 열처리 後 모든 시료에서 변화를 보이지 않았다. 따라서 청색 사파이어의 發色 原因과 강도는 Fe^{2+}/Ti^{4+} 의 상호작용에 의한 현상으로 확인할 수 있으며 산화환경 하에서 加熱實驗한 결과는 아래 반응식으로 표현될 수 있다.



2. 중국 산동산 청색 사파이어의 UV-Visible 분광분석학적 특징을 타 산지와 비교할 때 Fe^{3+} 에 의한 흡수밴드 그룹 중에서 689 nm와 나이저리아산 사파이어에서 관찰되었던 Cr 성분에서 의한 흡수밴드는 관찰되지 않는다. 그리고 Ti^{3+} 에 의한 흡수밴드 그룹 중에서 492 nm는 관찰되지 않았으며, 528 nm의 흡수밴드는 열처리 후 강도가 약화되었다.

3. 사파이어 결정내에 존재하는 불순물들은 열처리 後 擴散作用에 의해 排出되어 투명도가 증가하였다. EDX로 분석한 결과 Si, Ca, Ti, Fe 등으로 구성되어 있음이 밝혀졌다.

사 사

본 연구 수행을 위하여 지원해 준 전략광물자원연구센터에 감사한다. 또한 본 연구는 산학연 합동으로 수행되었다. 연구비를 지원해 준 과기처와 중앙 (주) 그리고 주요한 정보를 제공해 준 이리공단의 협력에 感謝한다.

참고문헌

- Burns, R. G. and Burns, V. M. (1984) Optical and Mossbauer spectra of transition-metal-doped corundum and periclase. *Advanced Ceramics*, v. 10, p. 46-61.
- Ferguson, J. and Fielding, P. E. (1972) The origins of the colours of natural yellow, blue, and green sapphires. *Aust. J. Chem.*, v. 25, p. 1371-1385.
- Haenni, H. A. (1990) A contribution to the distinguishing characteristics of sapphire from Kashmir. *J. Gemm.*, v. 22, p. 67-75.
- Henn, U., Bank, H. and Bank, F. H. (1990) Red and orange corundum (ruby and padparadscha) from Malawi. *J. Gemm.*, v. 22, p. 83-89.
- Jang, Y. N. et al. (1992) The investigation on coloration of corundum. KIGAM report, 183p (in Korean).
- Kiefert, L. and Schmetzer, K. (1987) Blue and yellow sapphire from Kaduna Province, Nigeria. *J. Gemm.*, v. 20, p. 427-442.

- Lehmann, G. and Harder, H. (1970) Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum. *Amer. Mineral.*, v. 55, p. 98-105.
- Na, K. J. (1992) The mineralogical study and heat treatment of blue sapphire from Shantung, China. Master thesis, Chungnam National University, 67P(in Korean).
- Nassau, K. (1983) *The Physics and Chemistry of Colour*. Wiley, New York.
- Oishi, Y and Kingery, W. D. (1960) Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide. *J. Chem. Phys.*, v. 33, p. 480-486.
- Paladino, A. E. and Kingery, W. D. (1962) Aluminum ion diffusion in aluminum oxide. *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 957-962.
- Schmetzer, K. (1987) On twinning in natural and synthetic flux-grown ruby. *J. Gemm.*, v. 20, p. 294-305.
- Schmetzer, K. and Bank, H. (1980) Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti-containing corundums. *N. Jb. Miner. Abh.*, v. 139, p. 216-225.
- Schmetzer, K and Bank, H. (1981) The colour of natural corundum. *N. Jb. Miner. Mh.*, p. 59-68.
- Schmetzer, K. and Kiefert, L. (1990) Spectroscopic evidence for heat treatment of blue sapphires from Sri Lanka-additional data. *J. Gemm.*, v. 22, p. 80-82.
- Smith, G. and Strens, R. G. J. (1976) Intervalence-Transfer Absorption in Some Silicate, Oxide and Phosphate Minerals.-Aus: *The physics and chemistry of rocks and minerals*, p. 583-612.
- Tilley, R. J. D. (1987) *Defect crystal chemistry and its application*. Chapman and Hall, New York.

1992년 8월 11일 원고접수



11-OCT-99 00:23:18 DEPT DEPT
 RATE: 1.00 CPS TIME: 400 SEC
 00-20KEV: 10EV/CH PRST: OFF
 A: B:
 FS= 33000 MEM: A FS= 200
 00 02 04 06 08

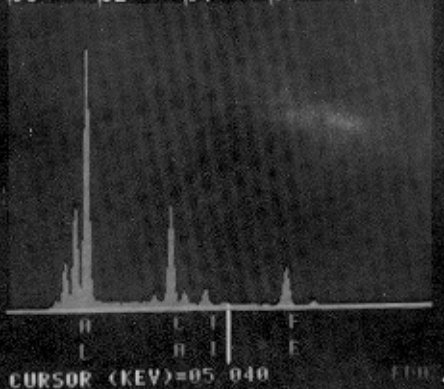


Fig. 3. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectrum for the