

적색 석류석 보석의 보석·광물학적 특징

Gemological and Mineralogical Properties of the Red Garnet Stones

김 금 조 (Gum-Jo Kim)¹ · 김 진 섭 (Jin-Seop Kim)¹ · 김 원 사 (Won-Sa Kim)² ·
최 진 범 (Jin Beom Choi)^{3*}

¹부산대학교 지질학과

(Department of Geology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea, E-mail: gumjokim@hanmail.net)

²충남대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

³경상대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 보석으로 사용되고 있는 피로프-알만딘 계열의 보석을 대상으로 하여 이들의 화학성분, 결정구조, 굴절율, 비중, 색, 광택 등의 광물학적 성질을 알아보았다. 또한 위 고용체의 광물학적 성질이 화학성분의 치환 정도에 따라 점이적인 변화 양상이 나타나는지에 대해서도 연구하였고, 발색소에 대한 연구를 실시하였다. 특별히 보석업계에서 관행적으로 분류 기준으로 삼아 온 굴절율과 비중 값이 광물학적으로 오류가 없는 것인지를 검증하는 것 등도 주요 연구목적에 포함되었다. 적색 석류석 시료 중 화학성분에 따른 분류기준에 의하면 17개가 피로프이며, 6개가 알만딘임을 알 수 있다. 피로프의 굴절율은 1.77까지이며, 알만딘은 그 이상임을 알 수 있으며, 비중은 피로프인 경우 3.88까지의 범위이며, 피로프는 적어도 4.11이상임을 알 수 있었다. 따라서 보석업계에서 피로프와 알만딘을 구분하여 온 굴절율 기준(R.I. 1.75)은 오류이며, 비중값 기준(S.G. 3.88)은 무난한 것으로 밝혀졌다. 단결정 X-선회절분석 결과에 따르면, 피로프-알만딘 석류석이 모두 등축정계의 Ia3d 공간군에 속하며, 화학성분의 변화에 따른 단위포의 크기는 변화를 느낄 정도의 차이는 없었다. 또한 굴절율과 비중은 피로프-알만딘 고용체에 있어 특히 FeO 함량에 따라 일정한 변화양상을 나타내는데, FeO의 함량이 증가할수록 굴절율과 비중이 증가함을 알 수 있다. 화학분석 자료에 의하면, 적색 및 보라색은 Fe⁺², 황색은 Mn⁺² 함량에 따라 크게 좌우됨을 알 수 있다. 적색 석류석내에 들어있는 결정 내포물은 주로 저어콘과 금홍석이었다.

주요어 : 석류석, 보석학적 특징, 피로프-알만딘, 결정구조, 굴절율, 비중

ABSTRACT : Chemical composition, crystal structure, refractive index, specific gravity, color, and luster were studied for pyrope-almandine series garnets. The main coloring agents determining the reddish or brownish garnets were also investigated. It was also examined if there is any relationship between mineralogical properties with respect to the various chemical compositions in the solid solution, in the hope to figure out the existing classification values of R.I. and S.G. using gem-testing facilities to distinguish pyrope from almandine. It was found that 17 out of the 24 specimens

*교신저자: jbchoi@gsnu.ac.kr

belong to pyrope and the rest almandine. R.I. of pyrope goes up to 1.77 and that of almandine is higher than the value. S.G. of pyrope reaches to 3.88 and that of almandine is greater than the value of pyrope. X-ray diffraction data revealed that pyrope-almandine garnets are isometric with space group Ia3d, and also show that the variation of cell parameters are not significant enough to parallel with the chemical compositions of the series. R.I. and S.G. increase with FeO content. Fe and Mn are most responsible to the red-purple and orange coloration of the specimens, respectively. Both zircon and rutile crystals are most common inclusions in the reddish stones.

Key words : garnet, gemological properties, pyrope-almandine, crystal structure, refractive index, specific gravity

서 언

석류석(garnet)은 정벽과 화학성분이 유사한 파이로프(pyrope), 알만딘(almandine), 스페사틴(spessartine), 우바로바이트(uvarovite), 그로술라(grossular), 안드라다이트(andradite) 등과 같은 무수 광물과 함수 광물인 하이드로그로술라(hydrogrossular) 등 모두 7가지의 광물종을 총칭하는 광물군 이름이다. 이러한 이유 때문에 석류석이란 광물군 명도 '중이 매우 많다'라는 의미를 지닌 라틴어 'granatus'로부터 유래되었다고 알려져 있다.

하이드로그로술라를 제외한 석류석군(garnet group)에 속하는 광물의 화학조성은 일반 화학식 $X_3Y_2(SiO_4)_3$ 로 표현되며, 등축정계(Ia3d 공간군)의 석류석에 대한 결정 구조는 Menzer (1926)에 의해 최초로 밝혀졌다. Fig. 1에서 보듯이, 배위수가 8인 X 자리에는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 등 비교적 반경이 큰 +2가 이온이, 그리고 배위수가 6인 Y 자리에는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 등 반경이 작은 +3가 이온이 자리잡게 된다. 특히 X 또는 Y 자리에 고정적으로 위치하는 원소의 종류에 따라 아류(series)인 pyralpite계와 ugrandite계 등 두 계열로 분류된다 (Winchell, 1980). 전자는 Y 자리가 Al으로 고정되어 있고, X 자리에는 Mg, Fe, Mn 등이 위치하는 경우이며, 파이로프, 알만딘, 스페사틴이 이 계열에 속한다. 반면에 후자의 경우는 X 자리가 Ca으로 고정되어 있고, Y 자리에 Cr, Al, Fe가 위치하게 되는데, 우바로바이트, 그로술라, 안드라다이트가 이에 속한다. 그러나, 이들 두 계열에 속하는 각각의 구성 광물 사이에는 화학성분이 거의 완전하게 연속적으로 변하는 완전고용체를 형성하지만, pyralpite계열과 ugrandite계열 광물들 상

호간에는 원소의 치환이 매우 제한적으로 일어난다(Deer *et al.*, 1982).

석류석은 적색, 갈색, 적갈색, 녹색, 검은색, 황색, 주황색, 분홍색, 무색 등 매우 다양한 색상을 나타내며, 12면체, 24면체 또는 두 결정형이 결합된 취형으로 산출되는 경우가 일반적이지만, 간혹 6면체와 8면체로도 산출된다. 석류석은 벽개의 발달없이 패각상 단구를 나타내며, 간혹(110) 방향의 열개를 나타내는 경우가 있다. 경도는 6~7.5, 비중이 3.58~4.32이다.

석류석은 일반적으로 편암이나 사문암, 변성작용을 받은 현무암, 석회규산염암 등에서 변성광물로서 산출되는 것이 일반적이지만, 화강암, 페그마타이트, 킴벌라이트와 같은 화성암뿐만 아니라, 이들의 풍화 산물로 만들어진 사암이나 역암 등 쇄설성 퇴적암에서도 발견된다(Deer *et al.*, 1992). 그러나 보석으로 가공되는 크기의 석류석 원석은 주로 편암내에서 산출된다.

석류석은 경도와 용융점이 높아 오래동안 연마제나 내열제 등 산업 원료광물로 사용되고 있으며, 특히 색상이 아름답고 투명도가 높은 광물 결정들은 보석으로 가공되고 있다. 석류석이 보석으로 사용될 경우 그 명칭은 광물명과 일치하는 경우도 있으나 때로는 광물학적인 이론적 근거와는 무관하게 색깔이나 구조적 특징에 따라 별도의 보석 명칭이 사용되기도 한다. 그 예로서 성채 효과를 나타내는 알만딘의 변종을 '스타 알만딘'(star almandine) (Brauns, 1907), 파이로프와 알만딘의 중간 고용체로서 특히 적자색을 띠는 변종을 '로돌라이트'(rhodolite) (Trumper, 1952; Barker, 1961; Zwaan, 1974), 파이로프, 알만딘, 스페사틴의 혼합 고용체로 오렌지핑크 변종인 '말라야'(malaya) (Stockton, 1985), 그로술라의 오렌지색 변종인 '헤소나이트'(he-

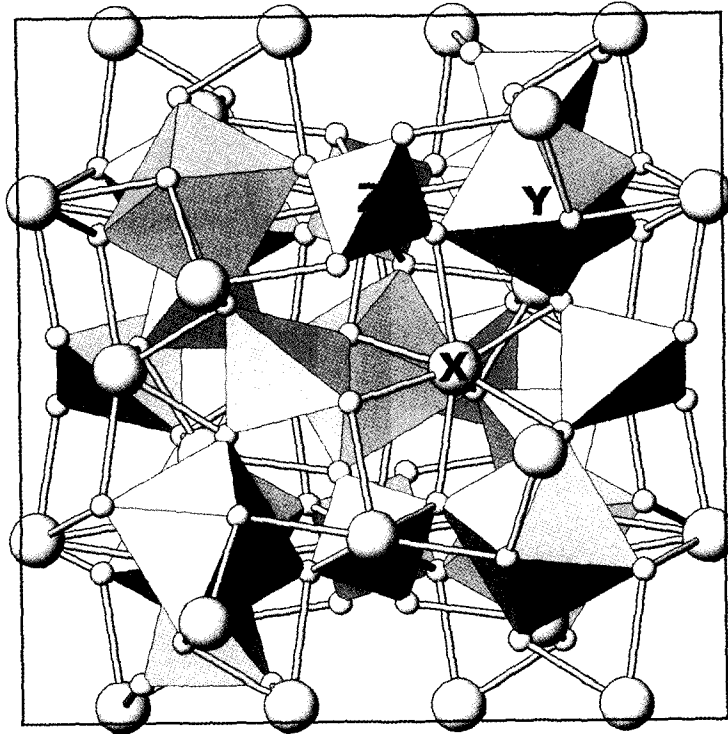


Fig. 1. Crystal structure of garnet (sample #2) perpendicular to (100) drawn by ATOMS 6.0.

ssonite) 및 녹색 변종인 ‘차보라이트’(tsavorite) (Bridges, 1974), 안드라다이트의 녹색 변종인 ‘디만토이드’(demantoid) (Amthauer *et al.*, 1974; Clark, 1993), 반투명한 ‘하이드로그로슬라’(hydrogrossular) 등이 있다. 또한 매우 드물기는 하지만 조명에 따라 특이한 변색 효과(청녹색↔자적색, 청색↔녹색, 적색↔자색, 자색↔녹색 등)를 나타내는 ‘변색 석류석’(color change garnet) 이란 변종도 있다(Stockton, 1985).

감람석, 사장석 등 고용체를 형성하는 광물을 분류할 때 그 광물의 화학성분에 기초하여 분류하는 것이 원칙인데, 보석학계에서는 특히 파이로프-알만딘 계열의 적색 석류석인 경우 주로 굴절률과 비중에 따라 보석명(광물명)을 나누는 기준이 되고 있다. 즉, 굴절률의 범위가 1.73~1.75이면 파이로프, 1.76~1.81이면 알만딘으로 지칭하며, 비중인 경우는 3.7~3.8 범위이면 파이로프, 3.8~4.25 범위이면 알만딘으로 결정한다(김원사, 1993).

본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 적색

계통의 석류석 보석을 대상으로 화학성분, 결정 구조, 굴절률, 비중 등의 일반적인 광물학적 특징을 연구하고, 적색 계통의 석류석 보석이 주로 알만딘-파이로프 고용체임을 감안하여, 적색 계통의 석류석에 영향을 미치는 발색소와, 또 화학성분 변화에 따른 굴절률 및 비중, 단위포 상수 사이에 어떠한 상호 관계가 있는지를 밝히 고자 하였다.

연구 대상 및 방법

이번 연구에 사용된 시료는 최근 국내 및 국외 보석시장에서 유통되고 있는 적색 계통의 석류석 연마 보석을 대상으로 하였다. 시료의 총 수효는 24개이며, 크기는 중량으로 표현할 때 0.35~7.08 carat (0.07~1.41 g) 범위이다.

우선 육안으로 관찰한 시료의 성질은 색, 투명도, 광택이었다. 시료의 색은 자연광 하에서 주색과 보조색을 구별하였으며, 투명도는 투과광으로 측정하였고, 시료의 표면에서 반사되는

Table 1. Some mineralogical properties of garnets in this study

NO	Color	R.I	Inclusion	S.G.
1	Dk. R	1.75	Ndl, Xtl, Ftr	-
2	Dk. R	1.75	Xtl	-
3	Dk. R	1.75	Ndl, Xtl	-
4	Dk. R	1.75	Lq.F	3.715
5	Med. lt o-P	1.75	Zr. halo, Ndl	3.764
6	Dk. P-R	1.75	-	3.816
7	Med. dk. P	1.75	Ndl	3.756
8	Med. lt P	1.75	Lq. F	3.848
9	Med. dk P	1.75	Lq. F	3.783
10	Med. P	1.76	Ndl	-
11	Med. O-R	1.77	Lq. F	3.836
12	Med. br-R	1.76	Lq. F, Ndl	3.846
13	Med. P	1.76	Ndl	-
14	Med. br-R	1.77	Lq. F	-
15	Med. o-R	1.76	Lq. F, Xtl	-
16	Med. P	1.77	Ndl	-
17	Med. dk br-P	1.77	Xtl, Zr. halo	3.882
18	Med. P	1.77	Lq.F, Zr. halo	-
19	Med. P-R	OL	Zr. halo	4.106
20	Med. p-R	OL	Zr. halo, Xtl	4.112
21	Med. br-P	OL	Lq. F, Zr. halo, Ndl	-
22	Dk. r-P	OL	Bl. Xtl, Ndl	4.248
23	Med. p-R	OL	Lq. F, Bl. Xtl, Ndl	4.268
24	Dk. p-R	OL	Lq. F	-

Note: R.I.; refractive index, I/A; isotropism/anisotropism, S.G; specific gravity

광선의 특징으로 광택을 평가하였다. 시료 내부에서 관찰될 수 있는 내포물과 누대구조 등은 Gemolite Super 60 Zoom Mark VII 현미경을 사용하여, 명시야, 확산 및 암시야 조명법 등을 이용해 관찰하였으며, 박편 및 연마편은 편광 현미경과 반사 현미경을 사용하여 관찰하였다.

굴절율은 Duplex II 보석용 굴절계를 사용하였으며, 메틸렌 아이오다이드(methylene iodide) 용액에 요오드화탄소(C₂I₄)와 황(S)을 혼합시킨 굴절률이 1.81인 접촉액을 사용하였다. 비중은 전자화학저울과 비중 측정용 부품을 이용하여 정수법으로 측정하였다.

시료의 주구성 화학성분 분석은 JEOL JXA-8600 SX 전자현미분석기와 Cameca SX 50/Sun 전자현미분석기를 사용하였으며, 미량 화학성분의 함량은 Nd:YAG Laser가 장착되어 있는 Elan 6000 LAM-ICP-MS를 사용하였다.

X-선 분말 회절분석은 Rigaku D/Max-II를 사용하였으며, Ni-filtered CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)를 사용하였다. 단결정 X-선 회절분석은 SIMENS P4 Smart CCD System을 사용하였다. 이 장비는 X-선 검출기(detector)가 원형의 Smart C.C.D로 2차원 데이터 수집이 가능하여 3축 회전방식을 채택하고 있으며 데이터 수집에 시간이 매우 절약된다. 시료는 0.2 mm 정도 크기의 석류석 결정을 가는 유리섬유관에 고정시켜 3축으로 회전시키며, 이때 사용한 X-선은 흑연으로 단색광한 MoK α 였다.

연구 결과 및 토의

색, 광택 및 광학성

연구에 사용된 시료 중 어두운 적색은 #1, 2, 3, 4이었고, 적색 내지 갈적색, 오렌지 적색을 띠는 것은 #11, 12, 14, 15이었으며, 자색 띠는 것은 #6, 19, 20, 23, 24이었다. 자색을 띠는 것은 #7, 8, 9, 10, 13, 16, 18이었고, 자색 계통(오렌지색 띠 자색, 갈색 띠 자색, 적색 띠 자색)을 나타내는 시료는 #5, 17, 21, 22이었다(Table 1).

이들 시료는 투과광에서 빛을 매우 잘 통과시키므로 투명한 경우에 해당되고 광택은 주로 유리 광택 내지 아금강 광택이며 간혹 지방 광택도 나타낸다. 편광 현미경에서 관찰된 석류석의 광학 특성은 등방성을 보인 시료가 대부분이었고 파동 소광 내지 부분 소광을 보이는 이상 복굴절은 #5, 6, 7, 8, 9, 16, 23에서 관찰되었다. 색의 분포는 대체로 균질하였으며 색 누대구조는 관찰되지 않았다.

내포물

이번 연구에서 사용된 시료 내에는 고체 내포물이 들어 있음이 관찰되었으며, 그 결정 내포물들의 외형은 대체로 주상, 침상, 섬유상, 부정형 등이며, 벌레 모양으로 융식된 내포물도 드물게 관찰되었다.

가장 높은 빈도로 관찰되는 고체 내포물은 저어콘 결정인데(Fig. 2A), 편광현미경하에서 무색, 갈색, 흑색 등으로 보이며 양각이 매우 높다. 교차니콜 하에서는 네번 소광 현상을 나타낸다. 일부 저어콘의 주위에는 암색을 띠는 혼

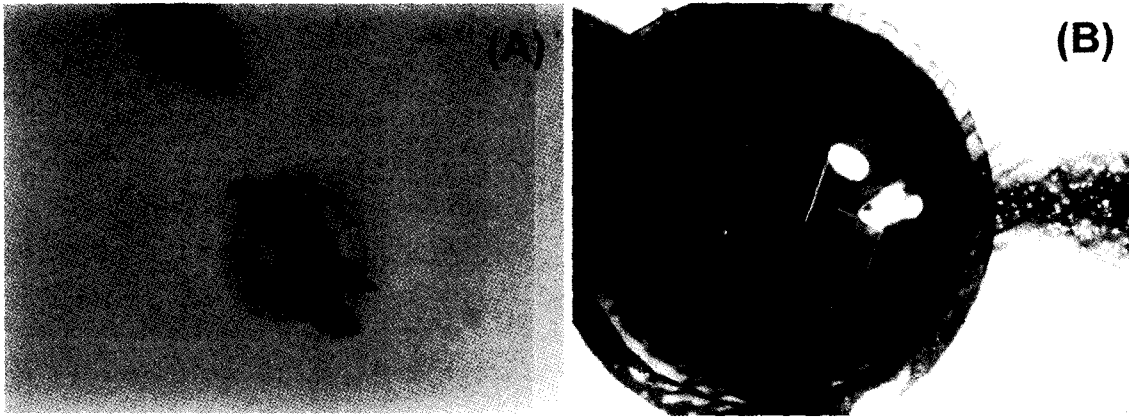


Fig. 2. Photomicrograph of inclusions in a pyrope-almandin garnet. (A) Zircon inclusions. Plechroic halos are developed around the crystal. (B) Rutile needles. They show anisotropic nature under the polarizing microscope.

(halo)이 관찰되는데 이러한 현상으로부터 저어 큰 내에는 U, Th 등과 같은 방사성원소가 소량 함유되어 있는 것으로 추정된다. 또한 일부 저어 큰 결정은 그 자체가 항상 소광하는데 이로부터 이 결정은 방사능 α 입자 방출에 의해 저어 큰 내부의 결정질 구조가 스스로 파괴되어 메타믹트화된 것으로 짐작된다.

또한 금홍석 침상 결정도 자주 관찰되는데 (Fig. 2B), 이들 결정들은 교차각이 대략 110° (70°)인 두 방향성을 나타낸다. 편광현미경에서 투명하며, 4회 소광을 한다. 금홍석 침상체 중에는 매우 짧은 것도 있어 낮은 배율에서는 점상으로 관찰되기도 한다.

화학성분

이 연구에서 사용된 석류석의 주 구성원소에 대한 전자현미분석 결과는 Table 2와 같으며, 이 자료를 그래프로 표시하면 Fig. 3와 같다. 색상별로 FeO 함량, MgO 함량, MnO 함량, CaO 함량의 순으로 정리해 보면, 대체로 어두운 적색은 8.24~12.87, 16.67~20.26, 0.26~0.36, 0.69~5.25 wt.%의 범위를 나타내었고, 적색 계통 (내지 갈적색, 오렌지 적색)은 17.71~18.16, 13.35~16.30, 0.29~0.84, 1.39~4.07 wt.%의 범위를 나타내었다. 자색을 띠고 있는 적색은 14.12~37.90, 2.60~18.99, 0.14~1.78, 0.38~1.18 wt.%의 범위를 나타내었다. 따라서, 적색 석류석의

질기는 FeO의 함량이 많아 질수록 적색의 농도가 짙어지다가 보라색을 띠게 되며, MnO의 함량이 증가하면 갈색 내지 오렌지 색을 띠게 되는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 전이원소로 발색소 역할을 하는 Fe^{2+} 는 적색 및 보라색, Mn^{2+} 는 황색 계통의 색을 띠게 하는 발색소 역할을 하고 있음을 의미한다.

각 석류석 시료의 화학조성을 각각의 단성분으로 계산하여 상호 관계를 삼각 다이어그램으로 도시해 본 결과는 Fig. 4와 같으며, 이로부터 #1~#17은 파이로프, #18~#24는 알만딘인 것으로 밝혀졌다.

LAM-ICP-MS(Laser-ablation microprobe inductively coupled plasma-mass spectrometry)를 사용하여 석류석에 포함되어 있는 Sc, Ti, V, Cr, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Tb, Lu, Hf, U 등의 미량 원소 함량을 측정하였다. 분석된 석류석의 미량성분 함량은 Table 3에 나타내었다. 미량원소의 함량을 보면 어두운 적색에는 Ti, Cr, V, Co, Sc 원소가 대체로 우세하며, Fig. 5는 석류석 내의 미량성분을 콘드라이트로 규격화하여 나타낸 그림이다. Sc, Y, Zr, Tb, Lu, Hf 및 U은 전반적으로 콘드라이트에 비해 부화된 특성을 나타내며, Ti, V, Cr은 일부 결핍된 양상을 보인다. 기타 원소는 대체로 콘드라이트와 비슷한 함량을 보이거나 다소 결핍된 양상을 나타낸다.

Table 2. Electron microprobe analyses of garnets in this study

Sample#	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	42.12	41.91	41.96	41.46	40.64	41.65	41.49	41.63
Al ₂ O ₃	22.51	21.16	22.37	22.66	23.34	23.39	22.96	23.33
TiO ₂	-	0.36	0.15	0.54	0.04	0.01	0.05	-
Cr ₂ O ₃	1.90	1.72	0.93	0.01	0.07	-	0.10	-
FeO	8.24	8.50	9.23	12.87	14.09	14.12	14.14	14.61
MgO	19.90	20.26	19.21	16.67	16.70	18.99	17.38	18.94
MnO	0.3	0.26	0.36	0.35	3.41	0.29	2.15	0.13
CaO	5.16	4.69	5.25	5.24	1.65	1.18	1.73	1.08
Total	100.14	98.85	99.47	99.40	99.93	99.63	100.00	99.91
Number of cations on the basis of 24 O								
Si	5.99	6.05	6.03	5.99	5.95	6.01	6.03	6.00
Al	3.78	3.60	3.79	3.90	4.03	3.98	3.93	3.97
Ti	-	0.04	0.02	0.06	0.00	-	0.01	-
Cr	0.21	0.20	0.11	-	0.01	-	0.01	-
Fe	0.98	1.03	1.11	1.57	1.72	1.70	1.72	1.76
Mg	4.22	4.36	4.11	3.63	3.64	4.09	3.77	3.77
Mn	0.04	0.03	0.04	0.04	0.42	0.04	0.27	0.27
Ca	0.79	0.72	0.81	0.82	0.26	0.18	0.27	0.27
Alm(%)	18.72	18.94	21.06	29.97	29.79	29.26	29.89	30.11
Pyr(%)	80.58	80.47	78.11	69.19	62.91	70.13	65.51	69.62
Spe(%)	0.69	0.59	0.82	0.84	7.30	0.62	4.61	0.27

Note: Alm=almandine, Pyr=pyrope, Spe=spessartine

Table 2. contiued

Sample#	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	41.87	41.22	39.98	40.70	40.53	39.83	40.67	40.03
Al ₂ O ₃	23.09	23.12	22.77	22.61	23.26	22.54	22.88	22.91
TiO ₂	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.07	0.02	0.01
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.03	-	0.07	0.01	0.01
FeO	14.89	16.58	17.71	18.01	18.10	18.15	18.16	21.74
MgO	18.76	17.69	13.35	14.04	16.38	13.36	16.30	14.16
MnO	0.29	0.25	0.84	0.57	0.29	0.77	0.34	0.20
CaO	1.16	0.69	3.75	4.07	1.24	3.84	1.39	0.74
Total	100.09	100.01	98.46	100.05	99.82	98.67	99.76	99.82
Number of cations on the basis of 24 O								
Si	6.03	6.00	6.01	6.02	5.95	6.09	5.99	5.97
Al	3.92	3.97	4.03	3.94	4.03	4.06	3.97	4.03
Ti	-	-	-	-	-	0.01	-	-
Cr	-	-	-	-	-	0.01	-	-
Fe	1.79	2.03	2.22	2.23	2.22	2.32	2.23	2.71
Mg	4.03	3.84	2.99	3.09	3.59	2.60	3.58	3.15
Mn	0.04	0.03	0.11	0.07	0.04	0.12	0.04	0.03
Ca	0.18	0.15	0.60	0.64	0.20	0.63	0.22	0.12
Alm(%)	30.61	34.41	41.79	41.29	28.03	42.45	38.18	46.08
Pyr(%)	68.78	65.07	56.19	57.38	61.36	55.72	61.10	53.48
Spe(%)	0.61	0.52	2.02	1.33	0.61	1.83	0.72	0.44

Table 2. continued

Sample#	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	39.76	37.76	37.53	37.78	36.67	36.86	36.82	36.90
Al ₂ O ₃	22.48	21.31	21.89	21.22	20.63	20.46	20.95	20.62
TiO ₂	-	0.06	0.01	0.01	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	22.08	32.21	32.77	33.61	36.49	36.60	37.00	37.90
MgO	13.37	7.00	7.15	6.26	2.22	3.04	2.70	2.60
MnO	0.32	0.07	0.14	0.36	2.86	0.74	1.78	1.20
CaO	1.13	0.43	0.38	0.42	0.78	0.80	0.58	0.64
Total	99.36	99.19	99.87	99.66	100.06	98.87	99.81	99.86
Number of cations on the basis of 24 O								
Si	5.99	5.98	5.91	5.99	5.97	6.02	5.98	6.00
Al	3.99	3.98	4.06	3.97	3.96	3.94	4.01	3.95
Ti	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	2.78	4.27	4.32	4.46	4.97	5.00	5.03	5.16
Mg	3.00	1.65	1.68	1.48	0.54	0.74	0.65	0.63
Mn	0.04	0.01	0.02	0.05	0.40	0.10	0.24	0.17
Ca	0.18	0.07	0.06	0.07	0.14	0.14	0.10	0.11
Alm(%)	47.76	71.94	71.78	74.48	84.17	85.57	84.84	86.63
Pyr(%)	51.55	27.89	27.91	24.71	9.14	12.69	11.04	10.60
Spe(%)	0.69	0.17	0.30	0.81	6.69	1.74	4.12	2.77

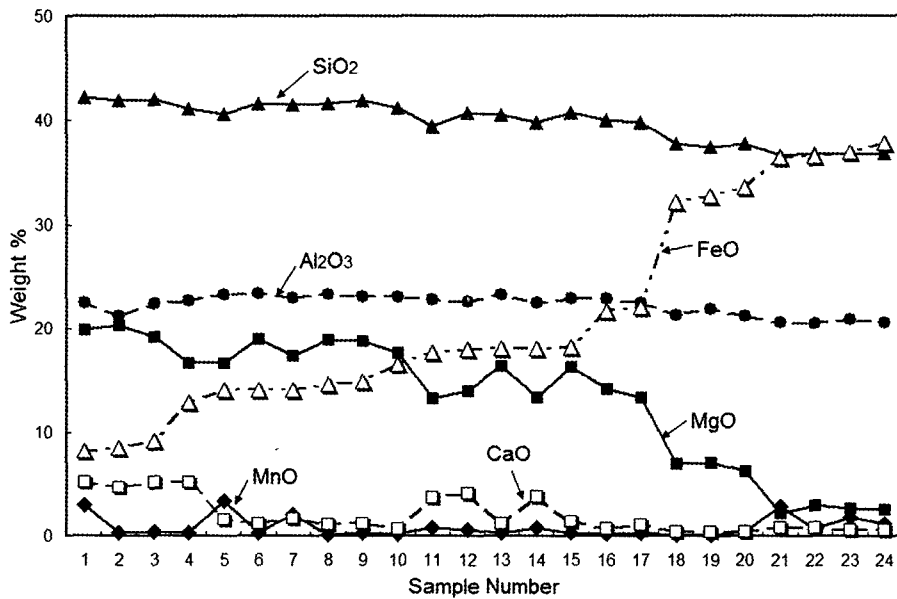


Fig. 3. Variation diagram of major element concentrations in pyrope-almandin garnets.

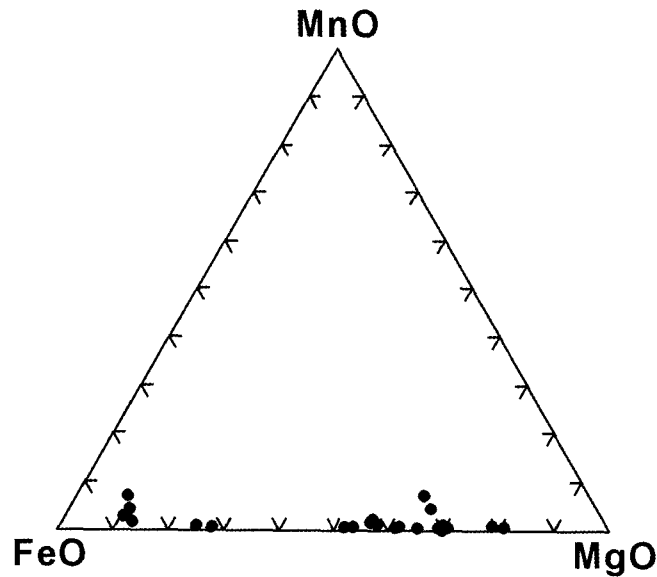


Fig. 4. Plots of garnet compositions on the MnO-FeO-MgO triangle.

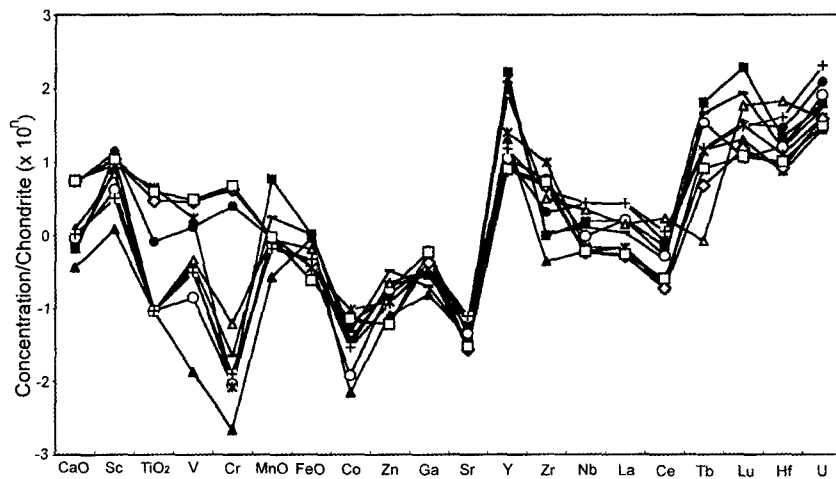


Fig. 5. Chondrite-normalized some major and trace element patterns for garnets.

결정구조

석류석의 결정구조를 알아보기 위해 시료 #2 ($Fe_{0.6}Mg_{2.4}Al_2Si_3O_{12}$), #8 ($Fe_{0.9}Mg_{2.1}Al_2Si_3O_{12}$), #22 ($Fe_{2.9}Mg_{2.1}Al_2Si_3O_{12}$) 등 3개를 선택해 단결정 X-선 회절분석을 실시하였다. 실험 조건 및 계산된 계수들은 Table 4에 나타내었다. 3개 시료에 대한 X-선 회절분석 결과 원자좌표, 비등방성 열진동인자 및 원자간 거리(interatomic

distance)와 결합각(interatomic angles)을 각각 Table 5, 6 및 7에 나타내었다. 이 중 시료 2에 대해 ATOMS 프로그램을 사용하여 결정구조를 작도하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 이들 3개의 시료들은 모두 등축정계의 Ia3d 공간군에 속하며, 단위포상수는 각각 11.532 Å, 11.495 Å, 11.526 Å이다. 한편, 분말 X-선 회절분석을 실시하여 최소자승법에 의해 단위포를 계산하였다 (Table 8). 그 결과 Table 8에 따르면, 단위포의

Table 3. Trace element analyses of garnets in this study by LAM-ICP-MS (in ppm)

Sample#	1	3	8	10	17	18	21	22
Ti	539.46	2477.42	<59.94	<59.94	<59.94	<59.94	<59.94	<59.94
Sc	120.75	95.20	36.40	28.15	36.40	105.49	67.67	105.49
V	110.93	261.23	11.80	26.24	11.80	29.19	29.97	29.19
Cr	10144	18699	35.96	49.08	35.96	88.39	35.58	88.39
Co	46.30	53.45	9.00	21.98	9.00	35.93	27.28	35.93
Zn	72.69	27.42	82.21	53.86	82.21	149.93	93.85	149.93
Ga	5.69	8.87	9.13	6.20	9.13	3.04	4.32	3.04
Sr	0.77	0.35	0.53	0.92	0.53	0.45	0.63	0.45
Y	26.29	18.18	25.86	33.90	25.86	278.79	376.45	278.79
Zr	11.46	29.75	31.60	22.80	31.60	5.98	5.41	5.98
Nb	1.01	0.23	0.37	1.05	0.37	0.48	0.58	0.48
La	1.01	0.20	6.91	1.02	0.60	0.40	0.60	5.20
Ce	0.79	0.24	0.60	1.08	0.50	0.45	0.69	0.40
Tb	0.91	0.50	0.50	0.93	2.11	2.93	3.97	0.45
Lu	1.36	0.48	2.11	1.21	0.46	3.52	7.83	2.93
Hf	5.35	1.84	0.46	7.67	2.83	2.78	3.92	3.52
U	1.25	0.31	2.83	2.05	0.83	0.58	0.64	2.78

Table 4. Experimental details and final parameters of structure refinements for selected garnets by single crystal X-ray diffractometer (MoK α)

Sample#	2	8	22
2 θ Scan Range	4.33~28.12	4.34~28.22	4.33~28.27
Space Group		I a 3 d	
Z		4	
Reflection Collected	1846	3978	4113
Crystal Size	irregular	0.2×0.2×0.5 mm (plate)	0.1×0.3×0.3 mm (plate)
Fe/Mg Content	Fe _{0.6} Mg _{2.4}	Fe _{0.9} Mg _{2.1}	Fe _{2.9} Mg _{0.1}
R _i (%)	10.45	10.58	14.84
wR ₂ (%)	21.80	23.29	28.34
S(Goodness of fitness)	1.252	1.344	1.364
a (Å)	11.532	11.495	11.526
V (Å ³)	1533.69	1518.81	1531.25

크기 변화가 FeO의 함량의 변화와 뚜렷한 상관 관계를 보여주지 않는다. 이는 이번 연구에 사용된 시료들이 단위포의 변화를 보여주지 않는 화학조성의 변화가 그리 심하지 않은 것을 의미하며, 동시에 단위포가 배위수가 8인 다면체 내에 들어있는 Fe⁺², Mn⁺², Mg⁺² 등 이온 크기에 더 영향을 받는 것임을 의미한다.

굴절률

각 시료에 대한 굴절률 측정 결과에 따르면

(Table 1) 번호별로 정리해보면 1.75 (#1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), 1.76 (#10, 12, 13, 15), 1.77 (#11, 14, 16, 17, 18)이었다. 그리고 굴절계 측정 한계 상한 값인 1.81보다 높은 굴절율을 나타낸 석류석 시료는 #19, 20, 21, 22, 23, 24이었으며, OL (Over the Limit)로 표시하였다. 굴절율 측정 결과에 따르면, 철(FeO)의 함량이 증가할수록 굴절율이 높아지는 경향을 나타낸다(Fig. 6). 앞에서도 언급한 바와 같이 보석업계에서는 굴절율에 따라 파이프, 알만딘으로 구분한다고 하였다. 화학분석 자료로부터 시료 #1-17은

Table 5. Atomic positions of selected garnets

Atom	Position	Coordinate	Sample#		
			2	8	22
Al	16a	X	0	3/4	1/4
		Y	0	1/4	1/4
		Z	0	1/4	1/4
Mg	24c	X	1/8	3/4	0
		Y	0	3/8	1/4
		Z	1/4	0	1/8
Fe	24c	X	1/8	3/4	0
		Y	0	3/8	1/4
		Z	1/4	0	1/8
Si	24d	X	3/8	3/4	0
		Y	0	1/8	1/4
		Z	1/4	0	3/8
O	96h	X	0.0338(2)	0.8005(4)	0.2008(3)
		Y	-0.0494(2)	0.2166(4)	0.2842(3)
		Z	-0.1533(2)	0.967(4)	0.0971(3)

파이로프이며 #18-24는 알만딘임을 알 수 있다. 그러나 굴절율 크기와 비교해 보면 시료 #1-9만 파이로프에 속하며, 나머지 #10-24는 알만딘으로 감정되는 오류를 나타낼 수 있다. 이러한 사실은 파이로프의 굴절율은 1.73-1.77까지의 값을 가질 수 있다는 의미이다. 따라서 파이로프와 알만딘을 구별하는 기준이 화학성분에 따라 구분되어야 하며 굴절율만으로 판단하는 것은

오류를 범할 수 있다는 의미이다.

비 중

석류석의 비중은 적색계통인 것은 3.715~3.882(#4~17)이며, 연보라빛이 있는 적색 석류석(#19~23)은 4.106 이상이였다. 일부 시료는 그중량이 0.06 g 미만이기 때문에 비중 측정에 따른 오차가 클 것으로 예상되어 비중측정 대상에서 제외하였다. 일반적으로 비중은 화학성분과 내포물의 종류 및 양 등에 따라 변할 수 있는데, 이번 실험 결과에 의하면 내포물의 종류와 양을 무시할 경우 주로 철(FeO)의 함량이 증가함에 따라 비중이 증가함을 알 수 있다(Table 2, Fig. 7). 보석업계에서는 비중에 따라 파이로프와 알만딘을 구별하는 오랜 관행이 있다. 즉, 비중이 3.7~3.8이면 파이로프, 3.8~4.5이면 알만딘으로 판별한다. 이것을 비중 측정치와 비교하면 이미 화학성분으로부터 파이로프임을 알고 있는 시료 #17은 비중이 3.88이기 때문에 보석업계에서 사용하는 기준에 잘 부합됨을 알 수 있으며, 비중 측정치가 4.106인 알만딘 시료 #19 이후부터는 비중이 3.8 이상이어서 이 또한 보석업계에서 사용하고 있는 기준에 별다른 문제가 없음을 알 수 있다.

Table 6. Anisotropic thermal displacement($\text{\AA}^2 \times 10^3$) of selected garnets

Sample#	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
2	Al	4(1)	4(1)	4(1)	0(1)	0(1)	0(1)
	Mg	9(2)	15(1)	15(10)	3(1)	0	0
	Fe	9(2)	15(1)	15(1)	3(10)	0	0
	Si	9(2)	7(1)	7(1)	0	0	0
	O	7(2)	6(2)	5(2)	0(1)	0(1)	-2(1)
8	Al	5(2)	5(2)	5(2)	0(1)	0(1)	0(1)
	Mg	0(2)	0(2)	0(2)	0	0	0
	Fe	0(2)	0(2)	0(2)	0	0	0
	Si	6(2)	0(2)	6(2)	0	-2(1)	0
	O	3(2)	1(2)	0(2)	0(2)	1(1)	1(1)
22	Al	8(2)	8(2)	8(2)	0(1)	0(1)	0(1)
	Mg	11(2)	11(2)	5(2)	0	0	1(1)
	Fe	11(2)	11(2)	5(2)	0	0	1(1)
	Si	5(2)	5(2)	5(2)	0	0	0
	O	2(2)	0(2)	0(2)	0(1)	0(1)	-2(1)

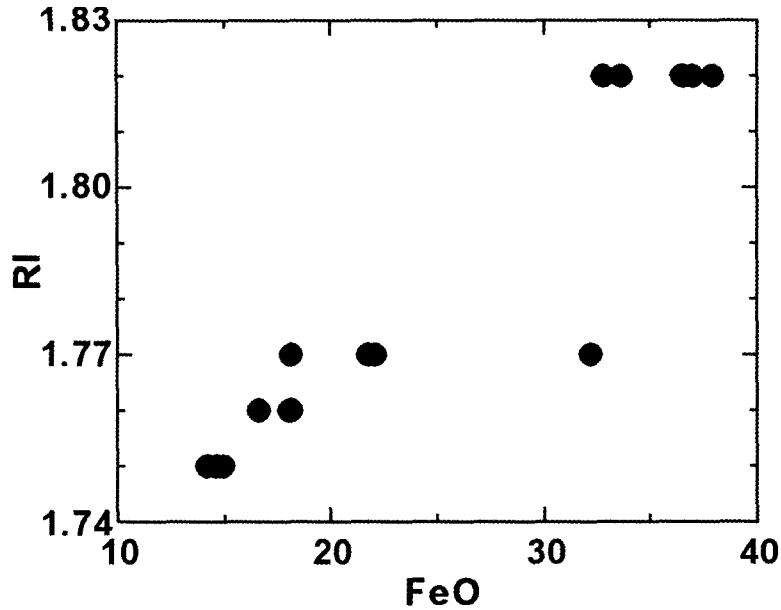


Fig. 6. Diagram showing relationship of refractive index vs. FeO content of the pyrope-almandine garnets.

Table 7. Interatomic distance (Å) and angle (°) of selected garnets

Sample#	2	8	22
Interatomic distance			
Al-O	1.898 × 6	1.892 × 6	1.893 × 6
Si-O	1.635 × 4	1.636 × 4	1.633 × 4
Mg-O	2.219 × 4	2.211 × 4	2.223 × 4*
Mg-O	2.369 × 4	2.353 × 4	2.370 × 4*
Interatomic angle			
O-Al-O1	88.49 × 6	88.18 × 6	88.72 × 6
O-Al-O2	91.51 × 6	91.82 × 6	91.28 × 6
O-Si-O1	114.41 × 4	114.4 × 4	114.24 × 4
O-Si-O2	99.99 × 2	100.0 × 2	100.3 × 2
O-Mg-O1	115.04 × 2	114.7 × 2	115.16 × 2*
O-Mg-O3	68.73 × 2	69.0 × 2	68.69 × 2*
O-Mg-O4	70.42 × 4	70.4 × 4	70.31 × 4*
O-Mg-O5	73.65 × 4	73.4 × 4	73.89 × 4*
O-Mg-O6	93.12 × 4	93.3 × 4	93.04 × 4*
O-Mg-O7	124.21 × 4	124.2 × 4	124.15 × 4*
O-Mg-O8	109.92 × 2	109.8 × 2	110.09 × 2*
O-Mg-O10	72.37 × 2	72.5 × 2	72.15 × 2*

*Mg is replaced by Fe.

결론

이 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수

있었다.

1) 적색 석류석 시료 중 화학성분에 따른 분류기준에 의하면 시료 #1~17은 파이로프이며, #18~24는 알만딘임을 알 수 있다. 파이로프는 굴절율이 1.77까지이며, 알만딘은 1.77 이상이었다. 비중은 파이로프인 경우 3.88까지의 범위를 나타내며, 파이로프는 적어도 4.11 이상임을 알 수 있다. 따라서 화학성분에 따른 파이로프와 알만딘의 구별이 기존의 굴절율(1.75)에 의해서 구분할 수 없음이 밝혀졌으며, 비중은 기존의 보석업계에서 사용하는 기준(3.8)을 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

2) 파이로프, 알만딘 시료에 대한 단결정 X-선 회절분석 결과에 따르면, 이들이 모두 등축 정계의 Ia3d 공간군에 속함을 확인할 수 있었으며, 화학성분의 변화에 따른 단위포 상수의 변화는 뚜렷한 상관관계를 확인하지는 못했다. 또한 굴절율과 비중은 파이로프-알만딘 고용체에 있어 특히 FeO 함량에 따라 일정한 변화양상을 나타내는데, 일반적으로 FeO의 함량이 증가할수록 굴절율과 비중이 증가함을 알 수 있다. 이것은 배위수가 8인 다면체내에 위치하는 Mg을 이보다 큰 원자량을 가지고 있는 Fe의 치환 정도에 따른 결과로 해석된다.

Table 8. Miller index and d-spacing(Å) of selected garnets by XRD

Sample#	1	2	8	13	14	16
a_0 (Å)	11.601	11.552	11.525	11.572	11.580	11.568
4 0 0	2.906	2.890	2.882	2.897	2.899	2.899
4 2 0	2.596	2.585	2.577	2.590	2.592	2.589
3 3 2	2.474	2.461	2.456	2.466	2.466	2.464
4 2 2	2.368	2.358	2.351	2.361	2.366	2.360
4 3 1	2.274	2.266	-	2.266	2.271	2.266
5 2 1	2.115	2.107	2.104	2.108	2.111	2.109
5 3 2	1.880	1.872	1.868	-	1.876	1.873
4 4 4	-	1.667	-	-	-	-
6 4 0	-	1.601	1.596	-	-	-
6 4 2	-	1.543	1.538	-	-	-
9 0 0	-	-	-	-	1.288	-
8 4 2	-	1.260	-	-	-	-
9 2 0	1.258	-	1.251	1.257	-	1.257
9 2 2	-	-	-	-	-	1.227

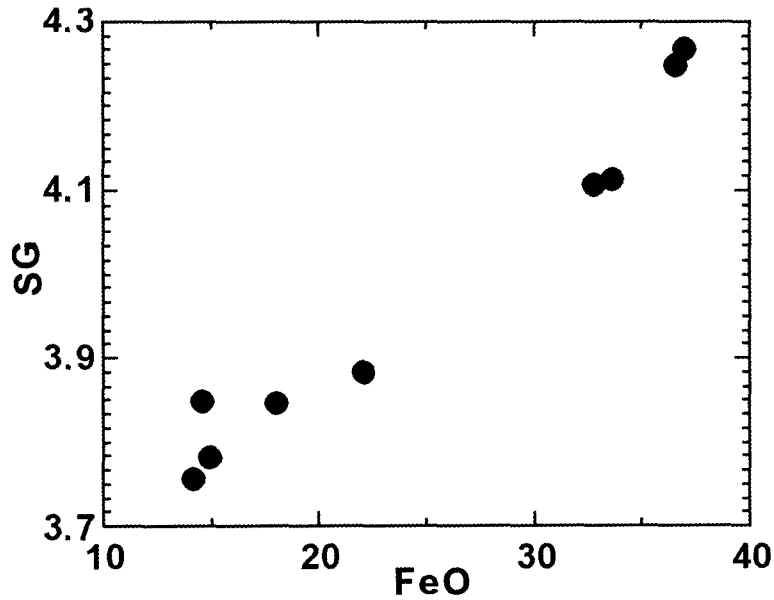


Fig. 7. Diagram showing relationship of specific gravity vs. FeO content of the pyrope-almandine garnets.

3) 발색소 연구에 따르면, 적색 및 보라색은 Fe^{+2} 함량에 의해 좌우되며, 황색은 Mn^{+2} 의 함량에 따라 좌우됨을 알 수 있다. 적색 석류석내에 들어있는 결정 내포물 중 가장 빈번하게 관찰되는 것은 저어콘과 금홍석이다.

사 사

이 연구가 수행되는 동안 각종 측정 실험 및 분석 과정에 여러 분들의 도움이 있었으며, 특히 시료 제작 및 X-선 회절분석 등에 수고하신 충남대학교 신현숙님과 LAM ICP-MS 분석을 해 주신 부산대학교의 김국락님, 전자현미분석을 실시해 주신 기초과학지원연구원 이석훈 박사님께 특별히 감사드립니다. 이 논문

을 심사하고 교정해주신 충북대학교 안중호 교수님과 경상대학교 김영호 교수님께 사의를 표한다.

참 고 문 헌

- 김원사 (1993) 보석학, 우성문화사, 562p.
 近山 晶 (1982) 寶石 貴金屬 大 辭典, 株式會社 學習 研究社, 840p.
 全'宝協 研究室 (1994) Gemmology, 全'宝協 技術 研究室, 120-121.
 Amthauer, G., Kurtz, W., Rost, F. and Schloemer, H. (1974) Chemismus und Genese ded Andrafits aus dem Serpentin des Val Malenco (Bernina-Gebiet, Oberitalien). Schweiz. Min. Petr. Mitt., **54**, 691-706.
 Barker, F. (1961) Anthophyllite-biotite-hypersthene-rhodolite assemblage, Mason Mountain, North Carolina. Prof. Paper US. Geol. Surv., 424-C, 336-338.
 Brauns, R. (1907) Lichtschein bei Granat, Zirkon und Saphir. Neues. Jahrb. Min., **1**, p. 13.
 Bridges, C.R. (1974) Green grossularite garnets ("tsavorites") in East Africa. Gems and Gemology, **14**, 10, 291-296.
 Clark, A.M. (1993) Hey's Mineral Index, 3rd ed. Chapman & Hall, London.
 Crowningshield, R. (1970) A rare alexandrite garnet from Tanzania. Gems and Gemology, **13**, 174-177.
 Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1992) An introduction to the rock forming minerals, 2nd Edition.
 Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1982) Rock-Forming Minerals, Vol. 1A, Ortho silicates, Longman group limited, 467-616.
 Gemological Institute of America (1990) GEM Reference Guide, G.I.A.
 Koibula, J.I. and Gubelin, E.J. (1986) PHOTOATLAS of inclusion in Gemstone, 532p.
 Meager, E.P. (1980) Silicate garnets, Reviews in Mineralogy, **5**. Orthosilicate(Ribbe Ed.). Chap. 2. Mineral. Soc. Am., 25-66.
 Menzer, G. (1926) Die Gitterkonstanten der Granate. Centr. Min., Abt. A, 343-345
 Novak, G.A. and Gibbs, G.V. (1971) The Crystal Chemistry of the silicate garnets. Am. Mineral., **56**, 791-825.
 Stockton C.M. (1985) A proposed new classification for gem-quality garnets. Gems and Gemology, **21**, 4, 205-218.
 Trumper, L.C. (1952) Rhodolite and the pyrope-almandine series. Gemmologist, **21**, 26-30.
 Webster, R. (1980) GEMS, Butterworth & Co. Ltd, 939p.
 Winchell, H. (1958) The composition and physical properties of garnet. Am. Mineral., **43**, 595-600.
 Zwaan, P.C. (1974) Garnet, corundum and other gem minerals from Umba, Tanzania. Scripta Geol., **20**, 41.

2002년 12월 23일 원고접수, 2003년 3월 14일 게재승인.