

FTIR을 이용한 브라질 Itabira 지역 에메랄드의 분광학적 특성 연구

Application of FTIR on the Study of Spectroscopic Characteristics on Emerald from Itabira, Brazil

임 예 원(Ye Won Lim)¹ · 장 윤 득(Yun Deuk Jang)^{1,*} · 김 종 랑(Jong Rang Kim)¹ ·
김 형 수(Hyeong Soo Kim)² · 김 종 근(Jong Gun Kim)³ · 김 정 진(Jeong Jin Kim)⁴

¹경북대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

²경북대학교 사범대학 지구과학교육과

(Department of Earth Sciences Education, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

³대구산업정보대학 보석감정학과

(Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu, Korea)

⁴안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong, Korea)

요약 : 현재 에메랄드의 중요한 산지로 자리 잡아가고 있는 Itabira 지역 에메랄드의 분광학적 특성을 연구하기 위하여 에메랄드를 C-축에 수직, 수평인 방향으로 각각 절단하였으며, H₂O 관련 범위의 좀더 세부적인 피크 관찰을 위하여 KBr로 압축한 pellet시료를 만들어 적외선 분광분석(FTIR) 실험을 수행 하였다. H₂O 관련 범위에서 5,271 cm⁻¹, 1,638 cm⁻¹ 피크가 나타나는 것으로 보아 본 시료는 Type-II에 해당함을 관찰할 수 있었으며, H₂O-Na-H₂O 배열 형태를 가지는 Type-IIa에 해당하는 피크가 아주 강하게 나타나고 있다. H₂O 관련 범위를 제외한 특정 범위에서는 CO₂, Cl 피크 등이 관찰되었으며, 적외선 분광분석법을 이용하여 타입의 분류뿐만 아니라 상대적인 피크 강도 비교를 통하여 Na₂O 함량 또한 예측 가능한 것으로 사료된다.

주요어 : 에메랄드, FTIR, 타입 분류, 분광학적 특성

ABSTRACT : Emerald deposit located on Itabira, Brazil is one of the major one in the world. We applied three different analytical approaches on Itabira emerald samples, (1) perpendicular to the c-axis, (2) parallel to the c-axis, (3) emerald pallet mixed with KBr, using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, to understand and compare spectroscopic characteristics of three Itabira emerald samples. Occurrence of 5,271 cm⁻¹ and 1,638 cm⁻¹ absorption peaks within H₂O-related range indicates that the samples belong to Type-II emerald. These emerald samples also display strong absorption peak generated from Type-IIa emerald preserving H₂O-Na-H₂O sequence. CO₂- and Cl-related absorption peaks observed within specific range except for H₂O-related range. These observations and results suggest that FTIR analysis can be used for not only classification of emerald types, but also prediction of Na₂O content within the emerald through comparison of relative peak intensity.

Key words : Emerald, FTIR, Type classification, Spectroscopic characteristics

*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

서 론

에메랄드(녹주석, emerald)는 운모 편암, 각섬암, 사문암 등과 Fe, Ca, Mg 성분이 풍부한 변성암이 페그마타이트의 관입에 의해 기존 암석 내에 있던 알루미늄과 실리카 성분이 관입 페그마타이트 내에 있던 희소 원소인 베릴륨과 결합하여 에메랄드가 만들어지게 된다(김원사 역, 1993).

에메랄드의 가장 대표적인 산지는 콜롬비아를 비롯하여 잠비아, 브라질, 짐바브웨, 마다가스카르, 파키스탄, 인도, 아프가니스탄, 러시아 등이 있으며 그 중 브라질은 오랜 기간 동안 아게이트(agate), 투어멀린(tourmaline), 아쿠어머린(aquamarine) 등의 유색보석 산지로 유명했지만 오늘날에는 에메랄드의 주요 산지로 자리 잡고 있다. 현재, 브라질의 에메랄드는 Carnaiba와 Socotó (Bahia state), Santa Terezhina (Goiás state), Itabira (Minas Gerais state) 지역에서 많이 산출되고 있으며, 전 세계 에메랄드 산출량이 줄어들고 있는 현 상황에서 Itabira 지역은 중요한 에메랄드 산지로 자리 잡아가고 있다. 에메랄드의 대표적인 산지로 간주되어온 콜롬비아 에메랄드에 대한 연구는 많이 이루어졌으나 현재 에메랄드의 중요한 산지로 자리 잡아가고 있는 Itabira 지역의 에메랄드에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

에메랄드는 베릴(beryl)의 변종(variety)이며, 이외에 첨가되는 미량 성분에 따라 청록색의 아쿠어머린, 분홍색의 모거나이트, 무색의 고세나이트, 황색을 띠는 헬리오더 등으로 나뉘게 된다. 크롬의 미량원소가 함유되면 베릴 중에서도 가장 가치있는 녹색의 아름다운 에메랄드를 형성하게 된다.

에메랄드 구조 내 채널에는 많은 H₂O를 포함하고 있고 또한 CO₂와 알칼리 이온(alkali ion)을 채널의 다양한 위치에 포함하고 있다. 이러한 에메랄드 결정 내부에 함유된 H₂O의 배열상태와 알칼리 함량 여부에 따라 Type-I과 Type-II로 분류하고 있다(Damon and Kulp, 1958; Gibbs *et al.*, 1968; Wood and Nassau, 1968; Aurisicchio *et al.*, 1994). 에메랄드의 화학식은 Be₃Al₂Si₆O₁₈로, 결정학적 구조는 여섯 개의 SiO₄ 사면체로 구성된 링(ring) 형태의 배열로 되어 있으며 C-축을 따라 아래위로 하나씩 쌓여 있다(그림 1). 이러한 링은 두 개의 Al 팔면체에 의해 연결되고 세 개의 불규칙한 Be 사면체에 의해 삼차원적인

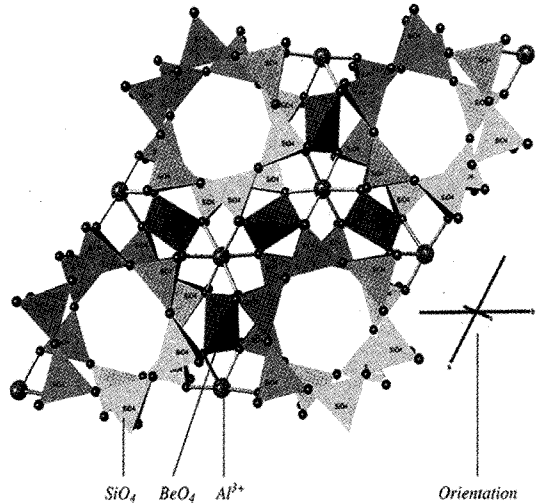


Fig. 1. Crystal structure of emerald viewed from an angle oblique to the c-axis. Visible structural channels are a result of the ring-shaped arrangement of SiO₄ tetrahedra (Giuliani *et al.*, 2002).

구조로 연결된다. Al³⁺이온은 여섯 개의 O²⁻이온에 의해 결합되고 Be²⁺이온은 네 개의 O²⁻이온에 의해 결합된다(Bragg and West, 1926; Bragg and Claringbull, 1965; Belov and Matveeva, 1950; Gibbs *et al.*, 1968; Giuliani *et al.*, 2002). 에메랄드 결정 내부의 채널 안에는 다양한 원소들(Na⁺, [OH]⁻, H₂O, CO₂, 적은 양의 원소들: Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Rb⁺, F⁻, Cr³⁺, Ti³⁺)이 발견되고 있다. 이러한 결정 구조적인 특성으로 인해 에메랄드 결정 속에 형성되는 성장 채널은 그 속이 비어 있거나 다른 이온으로 채워져 있게 된다(Bragg and West, 1926; Schmetzer and Kiefer, 1990; Wood and Nassau, 1968). 에메랄드 결정 내부의 채널 안에서 가장 빈번하게 발견되는 H₂O는 비선형 3원자 분자로서 V₁의 대칭 스트레칭(symmetric stretching)형태, V₂의 대칭 밴딩(symmetric bending)형태, 그리고 V₃의 비대칭 스트레칭(asymmetric stretching)형태의 기본적인 3개의 진동 모드를 가지며 CO₂는 선형분자로서 기본적인 3개의 진동모드에 더하여 선 분자를 포함한 4개의 진동모드를 가지고 있다(Nakamoto, 1963; Nassau, 2001). 채널 내에 위치한 H₂O 분자는 주로 스트레칭 진동을 하고 있는데 그 배열 방식에 따라 크게 두 가지 Type으로 나누어진다(그림 2(A), (B)). Type-I H₂O는 에메랄드 구조 채널 안

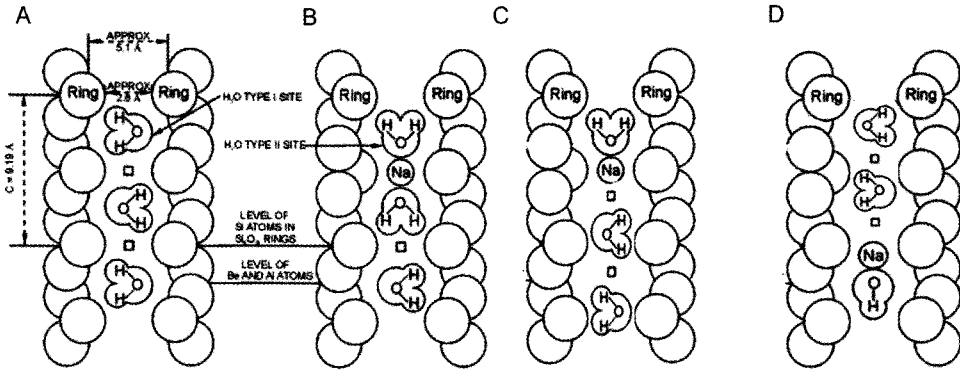


Fig. 2. Cross-section of the structural channels in beryl showing two orientations of water molecules. Section is along c-axis. (A) : Channel configuration of alkali-free beryl, with type-I of H₂O (symmetry axis of molecule is perpendicular to C₆) and vacancies. (B) : Channel configuration of alkali-bearing beryl, with type-II of H₂O (symmetry axis of molecule is parallel to C₆). (C) : Channel configuration of alkali-bearing beryl as the sequence H₂O-Na-□. (D) : Channel configuration of alkali-bearing beryl as the sequence OH-Na-□ (□-Vacancy. Modified after Wood and Nassau, 1967, 1968; Łodziński, 2005)

에 들어 있는 H₂O 진동 대칭축이 C-축에 수직인 반면, Type-II H₂O는 에메랄드 구조 채널 안에 들어 있는 H₂O에 인접한 알칼리 양이온의 전기장 효과에 의해 H₂O의 진동 대칭축이 C-축에 수직인 방향에서 90° 회전되어 C-축에 평행인 진동 대칭축을 가진다(Wood and Nassau, 1968; Kodaira *et al.*, 1982; Łodziński *et al.*, 2005). Type-II H₂O는 다시 Type-IIa와 Type-IIb로 나눌 수 있다. Type-IIa의 H₂O는 연속적인 H₂O-Na- H₂O 배열을 가지며(그림 2(B)), Type-IIb의 H₂O나 OH 그룹들은 연속적인 H₂O-Na-□ (그림 2(C)) 또는 OH-Na-□ 배열로(그림 2(D), □ ; vacancy) 존재하는데, OH 그룹은 비교적 관찰이 드물다(Bernard *et al.*, 1996; Schmetzer and Kiefert, 1990).

현재 에메랄드의 특성에 대하여 분광학적인 방법을 이용한 다양한 연구가 활발히 진행 중이며, 적외선 분광분석을 이용한 에메랄드의 분자 구조에 대한 해석은 주목할 만한 연구 성과가 기대되고 있다. 따라서 결정 내부의 원자 혹은 분자의 작용기에 의한 특성적 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 적외선 분광 분석을 통하여 브라질의 Itabira 지역에서 산출되는 에메랄드의 타입 분류 및 분광학적 특성 규명을 검토해 보고자 한다.

지질개요

브라질의 Minas Gerais (MG)주에서 에메랄드

의 산출은 Silveira (1926)에 의해 처음으로 언급되었고, Itabira 지역에서는 1978년에 에메랄드가 최초로 발견되었다(Preinfalk *et al.*, 2002).

Itabira 지역의 층서는 선캄브리아 시대의 두 가지 암석군인 결정질 기반암군(Série pré-Minas)과 변성 퇴적암군(Supergroup Minas)으로 크게 나눌 수 있다(Pflug, 1968).

이타비라 지역에서 미나스 누층군(Supergroup Minas)은 하부에서 상부로 준편마암(paragneisses), 녹색 편암(greenschists), Caraca 층군, Itabira 층군 및 Piracicaba 층군으로 이루어져 있다.

후기 층군들은 구조 및 변성암적 불연속에 의해 기반암(Série pré-Minas)으로부터 분리되며, 준편마암은 잡사암(greywacks)과 다른 사암(sandstone)의 변성 작용으로 형성 되었다. Caraca 층군은 운모규암과 소량의 천매암(phyllites)으로 구성된다. Itabira 층군은 적철석 철(hematite-iron)광산으로 미나스 누층군에서 경제적으로 가장 중요한 부분이다. Piracicaba 층군은 규암, 전운모암, 천매암 등으로 구성되어 있다.

미나스 누층군은 수평 혹은 수평에 가까운 습곡축을 가지는 습곡이 발견되는 구조적 특징을 가지며, 암체 전체가 광역 변성 작용을 받았다. 에메랄드가 산출되는 지역은 북에서 북동쪽방향으로 연장되는 편암대에 해당한다. 그 벨트의 넓이는 750~1,200미터 정도 되며, 우백질 편마암(leuco gneiss)이 편암대의 양쪽에 대칭으로 산출

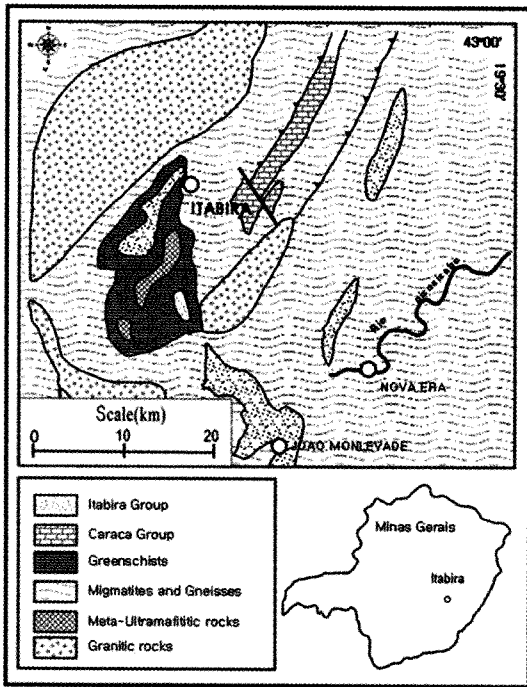


Fig. 3. Regional geology of the emerald occurrences at Itabira, Minas Gerais, Brazil (Hänni, 1987).

된다. 고철질 암석과 함께 이 편암대는 심하게 습곡되어 있으며 습곡축은 일반적으로 북에서 북동 방향이다. 편마암과 편암에 석영(quartz)과 고령토(kaolin)의 주머니 형태로 작은 페그마타이트들이 다수 발견된다. 이들 페그마타이트들은 편마암과 편암대 사이에 집중되어 있으며, 가장 큰 페그마타이트는 약 10 m 폭의 암맥으로서 편마암과 편암 구조를 직각으로 절단하고 있다. 편마암에는 베릴과 아쿠어머린을 함유하는 페그마타이트가 간혹 발견되기는 하지만 에메랄드는 발견되지 않는다. 페그마타이트 구역 안의 에메랄드를 포함하지 않은 페그마타이트는 대부분 작은 규모로 산출된다. 그들 중 일부에서는 좋은 보석질의 경제적 가치가 있는 아쿠어머린과 모거나이트가 발견된다. 에메랄드가 없는 페그마타이트 암체는 고변성상의 증거는 없으나 수평적으로 전단면을 보여주며, 이러한 전단면을 따라 각력화된 장석과 석영이 산출되고, 변질을 받아 휘어있는 곳에는 운모(mica)가 관찰된다(Preifalk *et al.*, 2002). 현재 에메랄드는 검은색 혹은 옅은 금운모 편암, 녹색 녹니석 편암 혹은 고령토 덩어리(변질된 페그마타이트)에서 산출된다. 에메

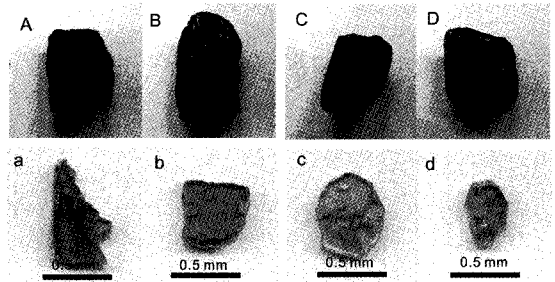


Fig. 4. Photograph of the emerald samples. (A, B, C, D) : Photograph before cutting of emerald samples. (a) : Empa-01, Cut parallelly to the C-axis. (b) : Empa-02, Cut parallelly to the C-axis. (c) : Empe-01, Cut perpendicularly to the C-axis. (d) : Empe-02, Cut perpendicularly to the C-axis.

Table 1. Proceeding methods of the emerald samples

Localization	Sample number	Methods
Brazil (Itabira)	Empa-01	Plate, parallel to the
	Empa-02	C-axis
	Empe-01	Plate, perpendicular to
	Empe-02	the C-axis
	Em	KBr pellet

랄드는 종종 크리소베릴이나 알렉산드라이트와 같이 산출되며, 저급의 결정은 석영 덩어리에 함유되어 발견되기도 한다.

시 료

브라질의 Itabira 지역에서 산출된 천연 에메랄드의 분광학적 특성 연구를 위해 시료를 두 가지 방법으로 준비 하였다(표 1). 첫째, 이방성 광물인 에메랄드 시료의 축 방향에 따른 비교 분석을 위하여 에메랄드 원석을 C-축에 평행한 상태 그리고 수직인 상태로 각각 절단하여 1.0 mm 정도 두께로 양면 연마 제작 하였다(그림 4). 둘째, 채널 구조 내에 존재하는 물과 관련된 적외선 흡수 밴드 범위에서 Itabira 에메랄드 시료에 대한 정확한 흡수 피크의 위치와 구조를 규명하기 위해 KBr (potassium bromide)로 압축된 pellet 시료를 준비하였다. 에메랄드는 알루미늄 분쇄사발에 넣어 분말 건조한 후 무게비가 1:100 (에메랄드 : KBr)이 되도록 약 1 mg의 에메랄드와 약 100 mg의 KBr을 혼합한 후 고압으로 압축하여 pellet

을 제작하였다.

에메랄드의 화학조성 분석을 수행하기 위하여 Itabira 지역 에메랄드를 알루미늄 분쇄사발을 이용하여 분말화 하였다.

분석방법

Itabira 지역 에메랄드의 분광학적 특성을 파악하기 위하여 C-축에 평행하게 그리고 수직으로 양면 연마 제작된 시료에 대하여 DTGS detector가 장착된 Jasco FT-IR 4100을 이용하여 실온에서 적외선 분광분석 실험을 실시하였다. 모든 시료는 해상도 4 cm^{-1} 로 200회 scan하여 $6000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 스펙트럼 범위에서 측정 하였으며, 측정된 모든 스펙트럼은 대기 중의 물과 이산화탄소의 간섭효과에 대하여 정량적으로 보정하였다.

KBr로 압축된 시료는 pellet 시료에 맞는 accessory가 장착된 공동실험실습관의 Spectrum GX & AutoImage을 이용하여 해상도 0.25 cm^{-1} 로 8회 scan하여 실온에서 측정하였다.

에메랄드의 알칼리 함량 유무에 따른 화학조성을 파악하기 위하여 한국 기초과학지원 연구원의 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS : ELAN 6100)을 이용하여 미량 원소의 성분 분석을 실시하였다. 분말화한 시료는 전처리 과정을 거친 후 ppm 단위까지 정량 분석하였다.

결과 및 토의

적외선 분광분석

Itabira 지역 에메랄드를 $6000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 범위로 분광 분석한 스펙트럼을 세분하여 살펴보면 그림 5와 같이 $5500\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ (a), $3800\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ (b), $3100\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ (c), $2400\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ (d), $1700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ (e), $1400\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (f)로 나누어진다.

여기서 a, b, e 세 영역은 H_2O 와 관련된 범위로 그 중 b영역은 H_2O 나 OH가 스트레칭 형태(stretching mode)의 운동을 하고 있으며 좀 더 낮은 파수(Wavenumber)인 e영역에서는 H_2O 가 밴딩 형태(bending mode)의 운동을 하고 있다(Bernard *et al.*, 1996; Łodziński, 2005). 이는 스트레칭 운동보다 밴딩 운동의 힘 상수 값이 일반적으로 더 낮으므로 같은 H_2O 영역이나 높은 파수에서는

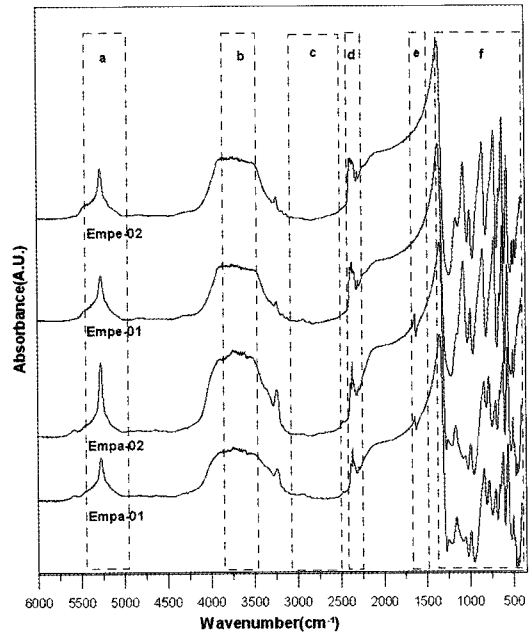


Fig. 5. FT-IR absorption spectra of Itabira emerald in the region of $6000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. (a) : H_2O absorption spectra in the region of $5500\sim 5000\text{ cm}^{-1}$. (b) : Stretching mode of H_2O in the region of $3800\sim 3500\text{ cm}^{-1}$. (c) : Cl (chlorine) absorption spectra in the region of $3100\sim 2500\text{ cm}^{-1}$. (d) : Asymmetric stretching mode of CO_2 in the region of $2400\sim 2300\text{ cm}^{-1}$. (e) : Bending mode of H_2O in the region of $1700\sim 1500\text{ cm}^{-1}$. (f) : Absorption spectra in the region of $1400\sim 400\text{ cm}^{-1}$.

스트레칭 진동 형태를 보이고 낮은 파수에서는 밴딩 진동 형태를 보인다(문석식 외, 2000). c의 흡수 피크 영역(그림 5, 그림 10)은 염소(Cl)와 관련된 범위, d의 흡수 피크 영역(그림 5, 그림 9)은 CO_2 와 관련된 범위로 각각 특징적인 피크가 관찰되고 있으며 f의 흡수 피크 영역(그림 5, 그림 8)에서는 에메랄드의 고유 흡수 피크가 관찰되고 있다.

H_2O 관련 범위의 흡수피크

Itabira 에메랄드 시료에 대해 H_2O 관련 범위의 흡수 스펙트럼을 알아보기 위하여 C-축에 평행한 시료, C-축에 수직인 시료, 에메랄드와 KBr의 무게비 1:100으로 혼합한 pellet 시료에 대해 각각 측정하였다.

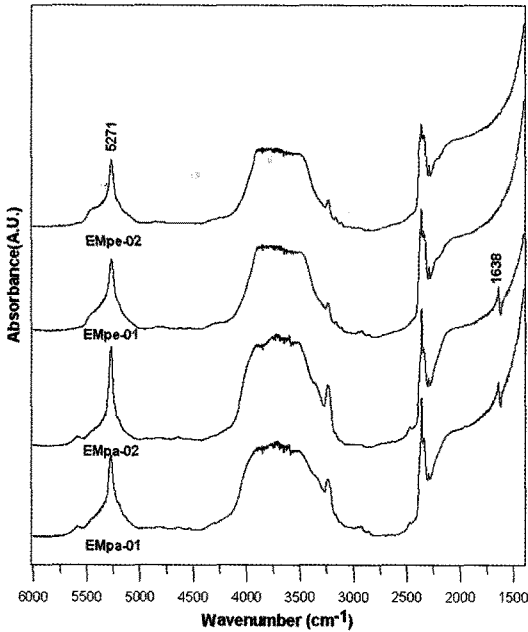


Fig. 6. FT-IR absorption spectra of Itabira emerald in the range of H₂O.

H₂O 관련 범위는 크게 5500~5000 cm⁻¹, 1700~1500 cm⁻¹, 3800~3500 cm⁻¹의 세 범위로 나누어진다.

결정 시료에 대한 실험을 실시한 결과 5500~5000 cm⁻¹ 범위에서는 C-축에 평행한 시료와 수직인 시료 모두에서 5271 cm⁻¹ 피크가 두드러지게 나타나고 있으며, 1700~1500 cm⁻¹ 영역에서는 C-축에 평행한 시료에서만 1638 cm⁻¹의 피크가 관찰되었다(그림 6). 이방성 광물인 에메랄드의 C-축에 수직인 시료에서는 광축을 따라 하나의 고정된 o-ray 광선만 통과하게 되고 C-축에 평행인 시료에서는 광축에 수직으로 입사한 빛이 복굴절을 일으켜 o-ray, e-ray의 두 가지 광선이 통과하게 된다(Nesse, 2004). Wood and Nassau (1967)에 따르면 1638 cm⁻¹ 피크는 e-ray에서 관찰되는 피크로 C-축에 수직인 방향에서는 o-ray 광선만 통과하기 때문에 1638 cm⁻¹ 피크가 나타나지 않는 것으로 사료되며, 이는 이방성 광물의 축 방향에 따른 차이가 있음을 보여주고 있다.

H₂O 범위에서는 H₂O의 배열 형태와 알칼리 함량 여부에 따라 일반적으로 두 가지 Type으로 구분한다. Type-I은 알칼리와 연관되어 있지 않으며 H₂O의 진동 대칭축이 C-축에 수직이고,

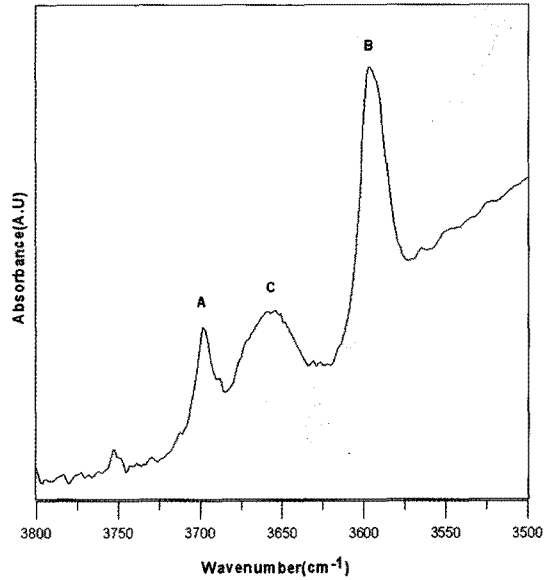


Fig. 7. FT-IR absorption spectrum of Itabira emerald from KBr pellet in the range of the stretching modes of H₂O. (A) = 3694 cm⁻¹, H₂O type-I. (B) = 3596 cm⁻¹, H₂O type-II. (C) = 3656 cm⁻¹, H₂O type-II.

Type-II는 알칼리와 연관되어 있으며 H₂O의 진동 대칭축이 C-축에 평행이다.

Wood and Nassau (1968)에 따르면 5271 cm⁻¹ 피크와 1638 cm⁻¹ 피크는 Type-II를 지시하는 피크이다. Type-II에 해당하는 5271 cm⁻¹, 1638 cm⁻¹ 피크가 나타나는 것으로 보아 Itabira 에메랄드는 알칼리와 연관된 Type-II에 해당함을 확인할 수 있었다.

3800~3500 cm⁻¹ 범위 또한 H₂O에 해당하는 범위로 H₂O에 따른 Type의 분류가 가능하다. 그러나 1.0 mm 두께의 시료에 대해서는 3800~3500 cm⁻¹ 범위에서 H₂O의 높은 포화로 인하여 H₂O 피크의 정확한 위치와 구조를 알아내기가 거의 불가능하여 에메랄드 분말을 이용한 KBr pellet을 만들어 적외선 분광분석 실험을 실시하였다. pellet 제작 과정 중 고압으로 인해 KBr은 녹고 에메랄드의 화합물만 틀(matrix) 속에 고정되어 H₂O 범위에서의 정확한 흡수 피크를 얻을 수 있었다(문석식 외, 1998).

Itabira 에메랄드의 H₂O와 OH 스트레칭 범위인 3800~3500 cm⁻¹에서 세 가지 특징적인 3694 cm⁻¹ (A), 3656 cm⁻¹ (C), 3596 cm⁻¹ (B) 피크가 관찰되었다(그림 7). Bernard *et al.* (1996)와 Sch-

Table 2. Analysed trace element of Itabira emerald by ICP-MS

Concentration (Unit : ppm)	
Element	Itabira emerald
Na	4851
Ca	641
Cs	10
Li	36
Rb	3
K	298
Mg	3340
Mn	7
Fe	4854
Cr	1827
V	95

metzer and Kiefert (1990)에 의하면 (B) 피크는 연속적인 H₂O-Na-H₂O 배열을 가지는 Type-IIa로, (C) 피크는 연속적인 H₂O-Na-□ 또는 OH-Na-□ (□ : vacancy) 배열을 가지는 Type-IIb로 세분되어 있다. Itabira 에메랄드 시료에서 Type-IIa에 해당하는 (B) 피크가 아주 강하게 나타나는 것으로 보아 Itabira 에메랄드 구조 채널 내 Na가 주로 연속적인 H₂O-Na-H₂O 형태의 배열인 것으로 사료된다.

3800~3500 cm⁻¹ 범위의 흡수 스펙트럼 강도 비교를 통하여 타입의 분류뿐만 아니라 알칼리 함량에 대한 정보도 얻을 수 있었다. Itabira 에메랄드는 Type-I과 Type-II 두 가지 피크를 모두 가지고 있으나 Type-II의 (B) 피크가 아주 높게 나타나는 반면 Type-I의 (A) 피크는 아주 약하게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Itabira 에메랄드는 높은 알칼리 함량을 가진 에메랄드임을 추측할 수 있으며, 피크 강도에 따른 알칼리 함량 여부를 확인하기 위하여 ICP-MS 분석을 실시한 결과 많은 Na를 비롯한 미량의 Ca, Cs, Li, Rb, K의 알칼리 함량을 가진 시료임을 확인 할 수 있었다(표 2).

한편, Schmetzer and Kiefert (1990)의 분류법에 의하면 Itabira 에메랄드는 B>C>A의 강도를 가지는 Na₂O 함량이 대략 1.0~2.0 wt%의 높은 알칼리 함량을 가진 에메랄드에 해당한다(표 3). ICP-MS 분석 결과를 토대로 Na₂O 함량을 계산

Table 3. Classification of natural and synthetic emeralds according to spectroscopic features in the infrared from 3500 to 3800 cm⁻¹ (Schmetzer and Kiefert, 1990)

Group	Absorption bands and intensity ratios	Chemical properties
0	no distinct absorption bands	flux-grown synthetic emeralds
I	A	synthetic emeralds grown hydrothermally from alkali-free media
II	A>B>C	synthetic hydrothermally-grown emeralds, sodium contents ranging from approx. 0.03~0.05 wt% Na ₂ O
	B>A>C	medium alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 0.5~1.0 wt% Na ₂ O
III	B>A≈C	high alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 1.0~2.0 wt% Na ₂ O
	B>C>A	high alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 1.5~2.5 wt% Na ₂ O
IV	B>C>>A	

(Note : A≅3694 cm⁻¹, B≅3592 cm⁻¹, C≅3655 cm⁻¹)

해본 결과 Itabira 에메랄드는 약 1.3 wt%의 Na₂O 함량을 가진 에메랄드로, 상대적인 피크 강도 해석을 통한 Na₂O 함량이 Schmetzer and Kiefert (1990)의 실험 결과 범위에 해당하는 1.0~2.0 wt%에 해당함을 확인 할 수 있었다. 이는 3800~3500 cm⁻¹ 범위의 피크 해석을 통하여 H₂O 타입의 분류뿐만 아니라 Na₂O 함량 또한 예측 가능할 것으로 사료된다.

특정 범위의 흡수 피크

Itabira 에메랄드의 H₂O 관련 범위를 제외한 나머지 특정 범위의 흡수 피크는 에메랄드의 고유 흡수피크 영역인 1400~400 cm⁻¹ 범위, CO₂와 관련된 2400~2300 cm⁻¹ 범위, Cl와 관련된 3100

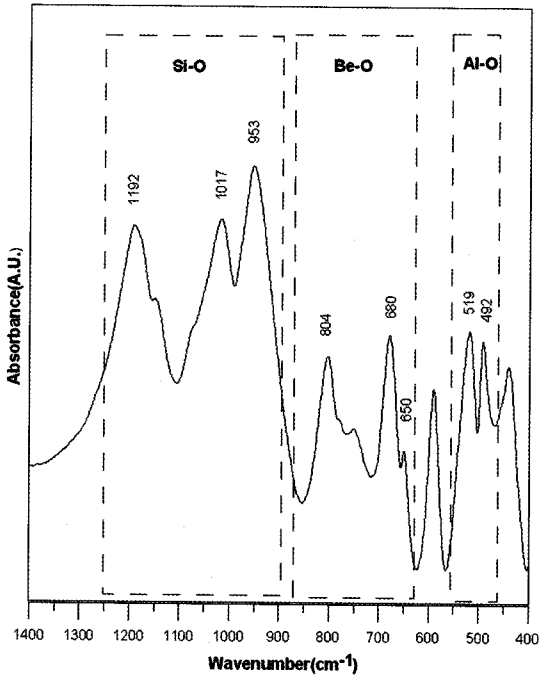


Fig. 8. FT-IR absorption spectra of Itabira emerald from KBr pellet in the region of 1400~400 cm^{-1} .

~2500 cm^{-1} 범위로 나누어진다.

스트레칭 운동과 연관된 1400~400 cm^{-1} 범위에서는 몇 가지 특징적인 피크들이 관찰되고 있다(그림 8). Itabira 에메랄드의 좀 더 정확한 피크 관찰을 위하여 모든 축 방향에 대해서 무관하게 제작된 pellet의 흡수 스펙트럼을 통하여 피크를 분석하였다. 1200~900 cm^{-1} 의 범위에서는 Si-O의 스트레칭 진동과 연관된 1192 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 953 cm^{-1} 피크, Be-O 스트레칭 진동과 연관된 804 cm^{-1} , 680 cm^{-1} 주위 피크, Al-O 스트레칭 진동과 연관된 519 cm^{-1} , 492 cm^{-1} 의 피크가 관찰되고 있다(Lodziński, 2005). 즉, 에메랄드 화학구조식($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)의 기본 구성 성분에 해당하는 Si-O, Be-O, Al-O 피크가 관찰되고 있으며, 1400~400 cm^{-1} 범위의 피크 관찰을 통하여 에메랄드를 지시하는 고유흡수 피크임을 확인할 수 있었다.

CO_2 관련 범위인 2400~2300 cm^{-1} 에서 2382 cm^{-1} , 2360 cm^{-1} , 2342 cm^{-1} 세 가지 피크가 나타난다. 그 중에서 2360 cm^{-1} 의 강한 CO_2 피크가 관찰되고 있다(그림 9).

Bernard *et al.* (1996)에 따르면 E (electric

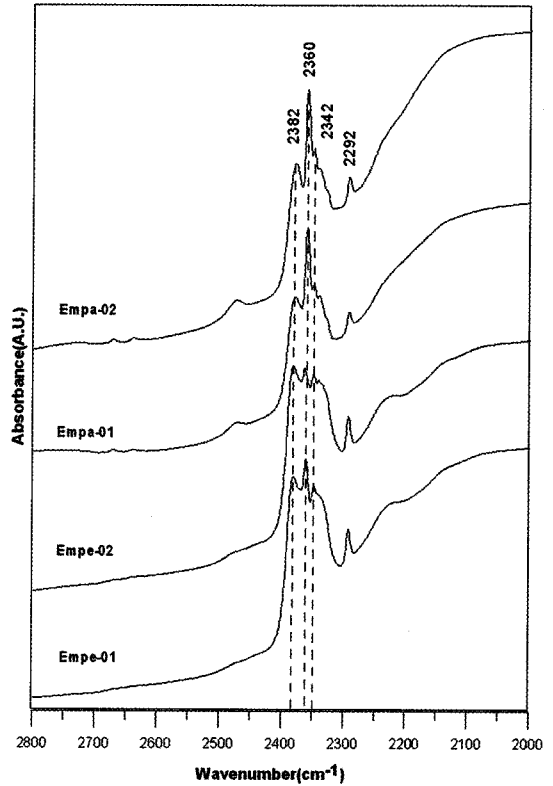


Fig. 9. CO_2 related absorption peaks in the 2400~2300 cm^{-1} .

vector)와 C-축의 방향이 평행일 때 2360 cm^{-1} 피크가 사라지고 E (electric vector)와 C-축의 방향이 수직일 때 2360 cm^{-1} 피크가 높이 나타난다. 따라서 본 시료에 나타나는 2360 cm^{-1} CO_2 흡수 피크 존재는 CO_2 분자의 비대칭 스트레칭 대칭축이 C-축에 수직인 방향으로 배열된 것으로 사료된다.

Cl과 관련된 3100~2500 cm^{-1} 범위에서는 2960 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} 의 미약한 피크가 관찰되고 있으며 시료의 축 방향에 따른 차이로 인하여 C-축에 평행일 때 2671 cm^{-1} , 2638 cm^{-1} 의 추가적인 피크가 관찰되고 있다(그림 10). Cl 관련 범위에서의 약한 흡수피크가 관찰됨에 따라 Itabira 에메랄드는 아주 소량의 Cl을 포함하고 있는 것으로 사료된다.

결론

Itbira 지역 에메랄드의 타입 분류 및 분광학적

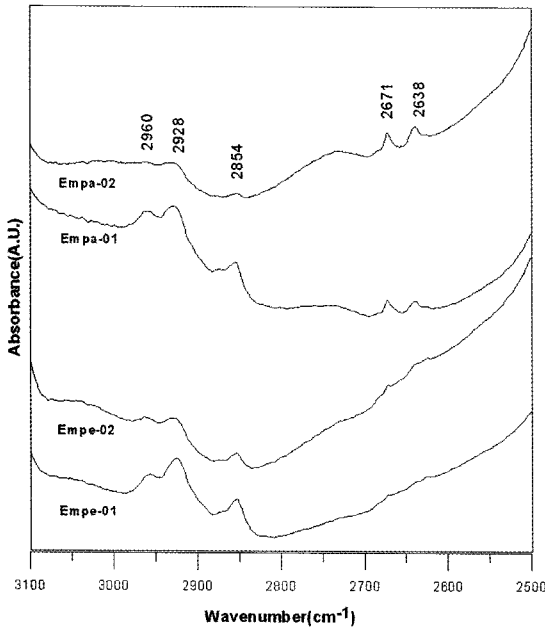


Fig. 10. Cl related absorption peaks in the 3100~2500 cm^{-1} .

특성을 파악하기 위하여 분광학적인 방법 중 하나인 적외선 분광 분석기를 이용한 결과 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다.

Itabira 지역 에메랄드는 Type-II에 해당하는 5271 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} 흡수 피크가 관찰되었으며 또 다른 H_2O 관련 범위인 $3800\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 에서도 Type-II에 해당하는 3596 cm^{-1} 피크가 관찰됨에 따라 H_2O 진동 대칭축이 C-축에 평행이며 알칼리가 포함된 Type-II에 해당하는 시료임을 확인할 수 있었다. H_2O 관련 범위인 $3800\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서는 3694 cm^{-1} , 3596 cm^{-1} , 3656 cm^{-1} 의 세 가지 피크가 관찰되고 있다. Schmetzer and Kiefert (1990)의 분류법에 의한 세 가지 피크의 상대적인 강도 비교를 통하여 본 시료는 1.0~2.0 wt%의 높은 Na_2O 함량을 가진 에메랄드임을 추측할 수 있으며, 화학조성 분석 결과 1.3 wt%의 높은 Na_2O 함량을 가진 에메랄드임을 확인하였다. 따라서 $3800\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 피크 해석을 통하여 타입의 분류뿐만 아니라 피크의 상대적인 강도 비교를 통하여 Na_2O 함량 또한 예측 가능한 것으로 사료된다. 또한 에메랄드 Type을 좀더 세부적으로 비교하여 보면 Type-IIa에 해당하는 3596 cm^{-1} 피크가 높게 나타나는 것으로 보아

Itabira 에메랄드 구조 채널 내 Na는 주로 H_2O -Na- H_2O 의 배열 형태를 가진 것으로 사료된다.

Itabira 에메랄드의 H_2O 관련 범위를 제외한 특정 범위의 흡수 피크를 살펴보면 CO_2 분자의 진동 대칭축이 C-축에 수직인 방향을 가지는 2360 cm^{-1} 피크가 관찰되고 있으며, 아주 미약한 Cl 관련 흡수 피크도 관찰되고 있다.

따라서 적외선 분광분석법을 이용하여 에메랄드의 타입 분류뿐만 아니라 분광학적 특성 또한 규명 가능한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문의 질적 향상에 좋은 조언을 해주신 심사위원들께 진심으로 감사를 드립니다. 한국 기초과학지원 연구원의 실험분석 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 김원사 역 (1993) 보석 내포물. 춘광, 서울, 532p.
- 문석식, 박만기, 이용문, 조정혁 (2000) 분광학적 분석 입문. 자유 아카데미, 서울, 558p.
- Aurisicchio, C., Grubessi, O., and zecchini, P. (1994) Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. Canadian Mineralogist, 32, 55-68.
- Belov, N.V. and Matveeva, R.G. (1950) Determination of the parameters of beryl by the method of partial projection. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 73, 299-302.
- Bernard Charoy, Philippe de Donato, Odile Barres, and Cristina Pinto-Coelho (1996) Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil): Spectroscopic characterization. American Mineralogist, 81, 395-403.
- Bragg, W.L. and West, J. (1926) The structure of beryl. Proc. Roy. Soc. London, A111, 691-714.
- Bragg, W.L. and Claringbull, G.F. (1965) Crystal structures of minerals, Bell and Sons Ltd, London, 213p.
- Damon, P.E. and Kulp, J.L. (1958) Excess helium and argon in beryl and other minerals. American Mineralogist, 43, 433-459.
- Giuliani, G. et al. (2002) Emeralds of the World. extraLapis English No. 2: The Legendary Green Beryl, 100p.
- Gibbs, G.V., Breck, D.W., and Meagher, E.P. (1968) Structural refinements of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ and emerald $\text{Al}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$. Lithos, 1, 275-285.

- Kodaira, K., Iwase, Y., Tsunashina, A., and Matsushita, T. (1982) High pressure hydrothermal synthesis of beryl crystals, *Journal of crystal growth*, 60, 172-174.
- Łodziński, M., Sitarz, M., Stec, K., Kozanecki, M., Fojud, Z., and Jurga, S. (2005) ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 1005-1015.
- Nakamoto, K. (1963) *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, New York, 328p.
- Nassau, K. (2001) *The physics and chemistry of color*. John Wiley&Sons, New York, 481p.
- Nesse, W. (2004) *Optical mineralogy*. Oxford university press, New York, 348p.
- Preinfalk, Kostitsyn, Y., and Morteani, G. (2002) The pegmatites of the Nova Era-Itabira-Ferros pegmatite district and the emerald mineralisation of Capoeirana and Belmont(Minas Gerais, Brazil) : Geochemistry and Rb-Sr dating. *Journal of south American Earth Sciences*, 14, 867-887.
- Schmetzer, K. and Kiefer, L. (1990) Water in beryl-a contribution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy. *Journal of Gemology*, 22, 215-223.
- Wood, D.L and Nassau, K (1967) Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemical Physics*, 47, 2220-2228.
- Wood, D.L and Nassau, K (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 53, May-June.
-
- 접수일(2008년 10월 3일), 수정일(1차 : 2008년 12월 12일),
게재확정일(2008년 12월 12일)