

Structural characteristics of Zachery treated turquoise

Ki Ran Kwon*, Sin Young Bang**, Jong Wan Park*** and Kwang Bo Shim**.*†

*Department of Materials and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Division of Advanced Material Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 19, 2008)

(Accepted December 12, 2008)

Abstract The surface characteristics of Zachery-treated turquoise stones have been studied in detail with a comparison of natural and plastic-impregnated turquoise. The SEM-EDS analysis exhibited that Zachery-treated turquoise was characterized by the uniform distribution of potassium element through the specimen and did not show the sharp crystalline SiO₂ facet and boundary phase which are common in natural ore. The potassium element shown in the Zachery-treated turquoise seemed to be occurred during the treatment process for the improvement of durability. The bar-shaped crystals observed in the pore was found to be a feature of Zachery treated turquoise and are expected to influence on their stability and durability, while the pore sizes in turquoise stones depends on the parameter of the treatment procedure.

Key words Turquoise, Zachery treatment, Potassium, Bar-shaped crystals

Zachery 처리 터키석의 표면 특성 평가

권기란*, 방신영**, 박종원***, 심광보**.*†

*한양대학교 공학대학원 재료 및 화학공학과, 서울, 133-791

**한양대학교 공과대학 신소재공학부, 서울, 133-791

(2008년 11월 19일 접수)

(2008년 12월 12일 심사완료)

요약 Zachery 처리 터키석의 표면 특성을 일반적인 터키석 처리 방법으로 알려진 플라스틱 주입에 의해 처리한 터키석과 어떠한 처리도 하지 않은 천연의 터키석과 비교 분석을 하여 Zachery 처리 공정을 평가하였다. SEM-EDS 결과, Zachery 처리 터키석은 내부에서 칼륨의 균일한 분포가 관찰되었고 천연 터키석에서 보이는 날카로운 quartz 표면과 경계면을 관찰할 수 없었다. 또한 Zachery 처리 터키석에서 나타나는 칼륨은 내구성 향상을 위한 전체 처리 과정에 의해 발생하는 것으로 확인되었다. 기공에서 관찰되는 주상형의 결정은 Zachery 처리 터키석의 또 다른 특성으로 Zachery 처리 터키석의 내구성에 영향을 주며, 원재료의 기공 크기는 처리의 변수로 작용함을 확인하였다.

1. 서론

터키석은 은미정질 집합체의 인산염 광물로 화학조성은 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이며, 삼사정계를 이루고 있다. 터키석의 색은 녹색, 노란색, 회색, 청색 등이 있으며, 그 중 선명한 하늘색이 보석으로서 가치가 가장 높다. 터키석의 청색은 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 에 의해 발색되고, Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 이온의 치환에 의해 녹색으로 변한다[1]. 또한 터키석은 다공성으로 그 특성은 결정립 크기에 따라 좌우되는데, 다공성 정도에 따라 색이나 내구성 등에 영향을 준다. 기공이 많을수록 내구성이 떨어지며, 이물

질을 쉽게 흡수하여 변색이 되거나 기공에서 빛의 산란이 일어나 청색 일부를 소멸시켜 탁하게 보이게 한다[2]. 이러한 점을 보완하기 위해 터키석의 95% 이상은 색과 내구성 등을 향상시키기 위한 처리과정을 거치게 되며, 그 처리 방법에는 왁스 처리, 플라스틱 주입(stabilization), 염색 등이 있다[3]. 왁스처리는 가장 오래된 처리방법으로 왁스를 표면에 바르거나 주입하는 것이며, 고분자 플라스틱 주입은 현재 생산되는 대부분의 터키석을 처리하는 방법이다. 이러한 처리들은 터키석 기공 내에 주입 물질을 채워 색과 내구성을 향상시키지만, 비영구적이며 열에 취약하다는 단점이 있다[4]. 염색처리 방법 또한 쉽게 변색되기 때문에 흔히 행해지지 않는다[5]. 반면 1980년대 후반에 새롭게 개발된 Zachery 처리법은 터키석의 색과 내구성을 향상시킬 뿐 아니라 산화나 변색 등이 일어나지 않아 다른 처리 방법들과 구분된

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

다. Zachery 처리의 종류로는 (1) 내구성을 향상시키는 전체처리 (2) 색을 향상시키는 표면처리 (3) 색과 내구성을 동시에 개선하는 전체/표면처리가 있다. 전체 처리 터키석은 어떠한 외관의 변화가 나타나지 않는 반면 표면 처리를 한 터키석의 단면에서는 처리에 의한 색의 침투를 확인할 수 있다. Zachery 처리는 중간 품질이상의 천연 터키석에서만 행해지며, 낮은 품질의 터키석은 이 처리로 가치 향상이 효과적이지 않다고 알려져 있다. 또한 구리나 철 같은 발색금속이온이나 유기물 또는 무기물 색소가 포함되지 않는다. 따라서 Zachery 처리 터키석의 성질은 천연 터키석과 매우 유사하며, 일반적인 보석감별 방법으로는 이들을 구별감별하기가 매우 어렵다. 현재까지 알려진 Zachery 처리 터키석을 감별할 수 있는 유일한 방법은 energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF)을 통한 화학적 분석으로, 이를 통해 Zachery 처리 터키석이 천연 터키석에 비해 칼륨원소 성분을 많이 함유하고 있다고 보고된 바 있다[6]. 그러나, Zachery 처리 공정에 대해서는 자세히 알려진 바 없고, 기화된 quartz를 주입시켜 처리하는 것이라는 보고[7]가 있으나, 현재까지 Zachery 처리 터키석에 대한 명확한 연구가 미흡한 상황이다. 본 연구에서는 Zachery 처리 터키석과 천연 및 플라스틱 주입 처리 터키석들을 첨단 분석 기기를 이용하여 표면 특성 평가를 행하여 비교 분석하고, 열처리를 통해서 구조적 변화를 분석함으로써 아직 규명되지 않은 Zachery 처리 공정의 메커니즘 모델을 제시하고자 한다.

2. 시료 및 실험 방법

본 연구에서 사용된 Zachery 처리 터키석은 처리 방법과 원석의 질에 따라 분류하였는데, 3개의 시료가 Zachery 전체/표면 처리를 한 터키석이며, 2개는 전체처리만 한 시료이다. 이것은 중급 시료 2개와 저급 시료 3개로 다시 나누었다. 원석의 질은 내구성 및 다공성의 정도에 따라 분류된 것으로, 질에 따른 Zachery 처리의 효용성에 대해 알아내기 위함이다. Zachery 처리 터키석의 특성과 비교를 하기 위해 어떠한 처리도 하지 않은 천연 터키석 2개와 플라스틱 주입 처리를 한 터키석 1개가 사용되었다. 모든 시료는 분석을 위해 diamond cutter로 절단한 후, 절단된 표면은 diamond paste를 이용하여 경면처리 하였다. 고분자 물질을 흡수하는 터키석의 특성 때문에 모든 시료는 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 증류수(DI water)순서로 10분간 세척하였으며, 화학적 식각 과정은 동일하지 않은 불순물에 의한 오염 및 터키석의 높은 반응력으로 인해 행하지 않았다. 시편의 표면 분석은 energy dispersive X-ray spectrometer

(EDS: Oxford, England)을 장착한 scanning electron microscope(SEM: Jeol JSM-5900LV, Japan)을 이용하여 행하였다.

열처리는 천연석 1개와 Zachery 처리 터키석 3개에 행해졌다. 반응로 내부 초기 진공을 10^{-2} torr까지 유지한 후, N_2 gas를 공급하여 석영관 내부에 상압까지 주입하는 과정을 통하여 잔존해 있는 가스를 가능한 제거하였다. 승온 속도를 $10^\circ C/min$ 로 조절하여 진공 분위기 하 $850^\circ C$ 에서 1시간 동안 행해졌다. 그 후 진공 펌프를 사용하여 내부의 잔류 가스를 제거한 후 상온으로 자연 냉각시켰다. 열처리된 터키석은 X-ray diffractometer(XRD: Rigaku D/MAX 2C, Japan)을 이용하여 상(phase)분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

천연 터키석과 Zachery 처리 터키석의 SEM-EDS를 이용하여 표면 특성을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었

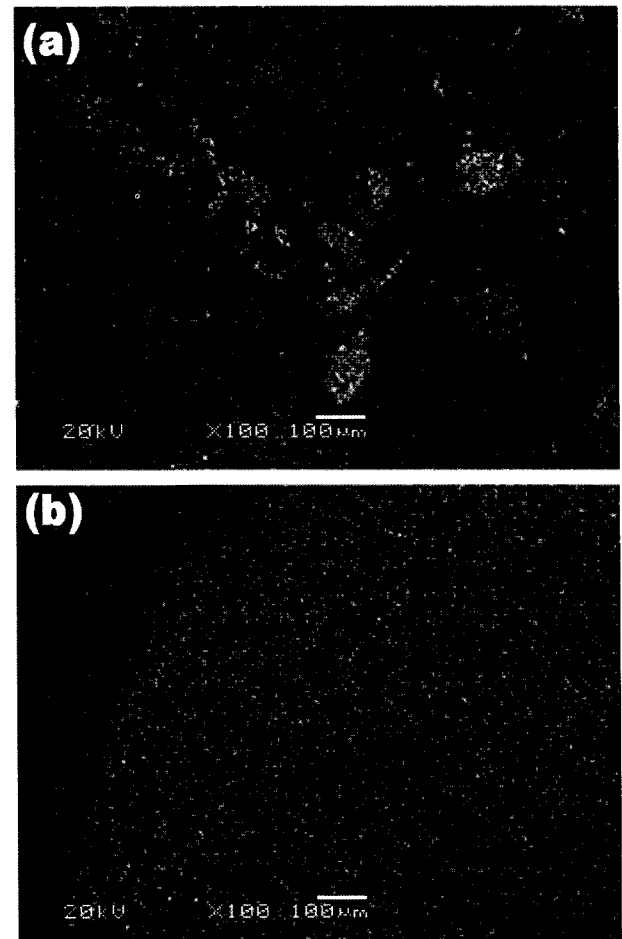


Fig. 1. Energy dispersive X-ray elemental mapping of potassium in turquoise (a) natural, (b) Zachery-treated.

다. 두 터키석을 비교해 본 결과, Zachery 처리의 지표인 칼륨의 분포가 분명한 차이를 보였는데, 천연 터키석에서는 칼륨이 불균일하게 분포되어 있으나 Zachery 처리 터키석의 단면에는 칼륨의 분포가 균일함을 알 수 있다. 칼륨원소의 불균일한 분포는 천연 터키석내에 불순물로 존재하기 때문이며, 칼륨의 균일한 분포는 Zachery 처리 터키석만의 특성으로 볼 수 있다. 또한, 전체/표면 처리 터키석의 전체 처리 영역과 색의 침투가 나타나는 표면 처리 영역을 성분 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분석 결과, 두 영역의 표면에서 칼륨 분포의 차이

를 확인할 수 없었다. 이를 통해 Zachery 처리에 있어 칼륨의 증가는 색 향상의 직접적인 요인이 아니며, 내구성 향상을 위한 전체 처리과정에서 발생하는 부산물로 예상할 수 있다.

한편, 천연 터키석에서 부분적으로 결정질로 이루어진 영역이 전자현미경으로 확인되었다. 이 영역에 대한 성분 분석한 결과 대부분이 Fig. 3에 나타난 바와 같이 quartz(SiO_2)임이 확인되었다. 이 영역을 고배율에서 분석한 결과(Fig. 4), 터키석 자체 면과는 다르게 결정성이

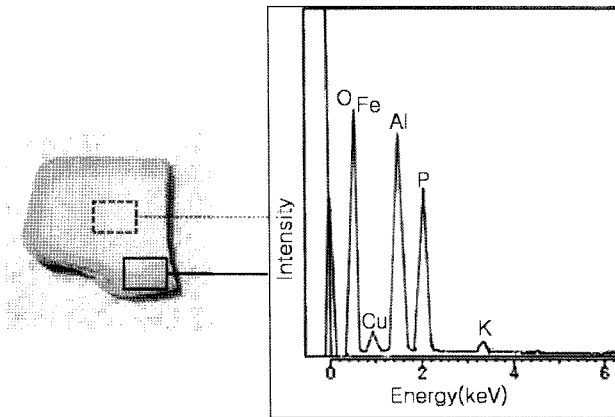


Fig. 2. EDS analysis of the darker layer of Zachery-treated turquoise.

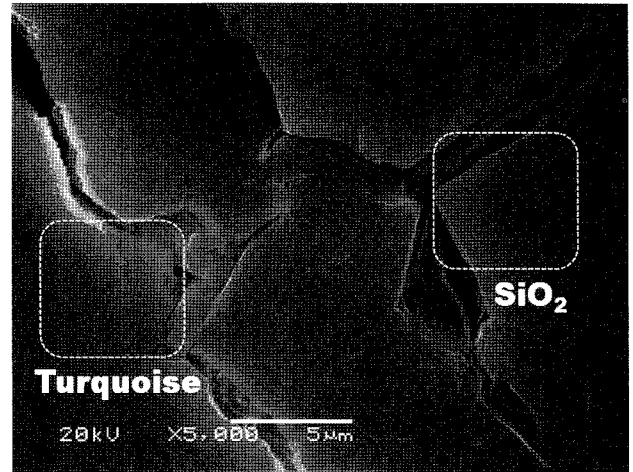


Fig. 4. Surface characteristics of turquoise including SiO_2 impurity.

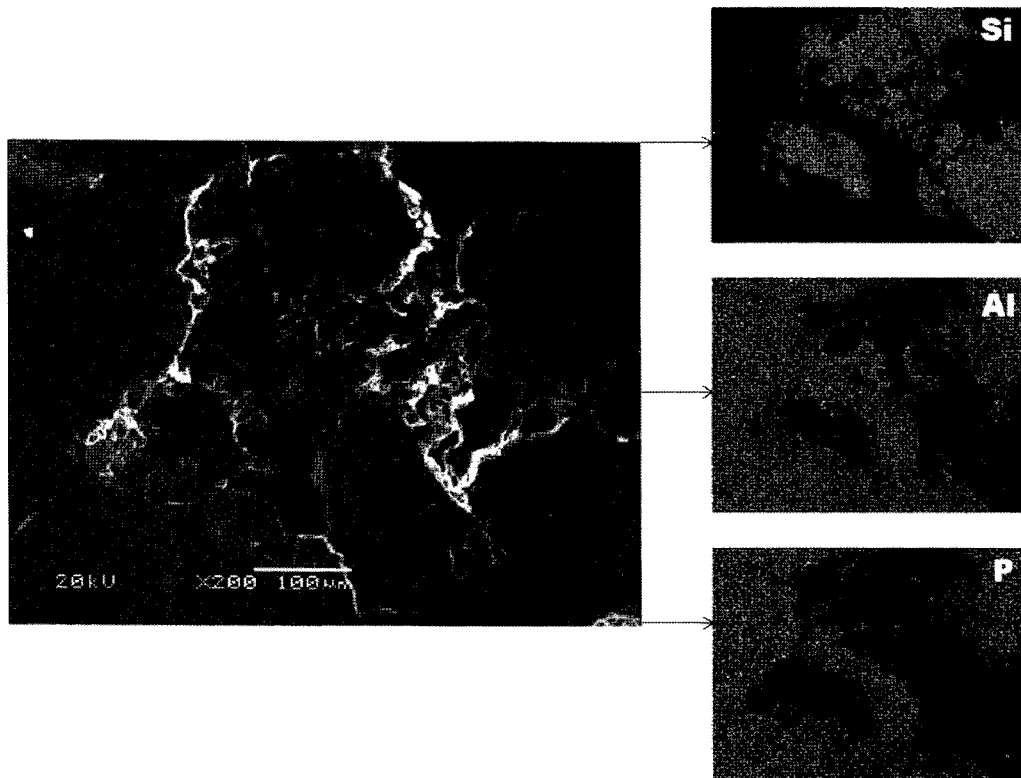


Fig. 3. SEM images and energy dispersive X-ray elemental mapping of natural turquoise.

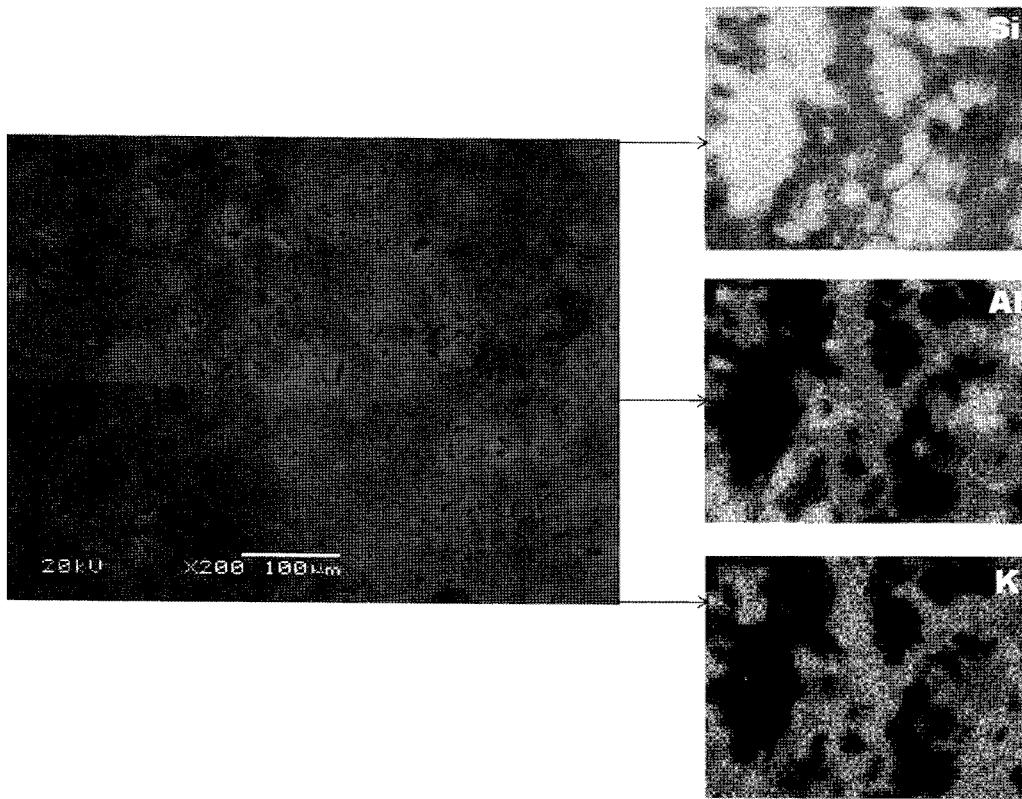


Fig. 5. SEM images and energy dispersive X-ray elemental mapping of Zachery-treated turquoise.

우수한 깨끗한 표면(facet)과 날카로운 경계면을 가지고 있었다. 이 분석을 통해 터키석 내에서 불순물로 존재하는 quartz는 터키석면과 구분되는 결정화된 면으로 존재한다는 것을 알 수 있다. 일부의 Zachery 처리 터키석의 표면에서도 SiO_2 성분만으로 구성된 면이 나타났으나, 천연 터키석에서 나타나는 특징적인 결정질의 표면과 경계면이 나타나지 않았다(Fig. 5). 이전의 보고에 의하면, Zachery 공정은 기화된 SiO_2 를 터키석의 기공에 채워 내구성을 증가시키며, 따라서 Zachery 처리 터키석은 SiO_2 를 불순물로 함유하는 천연 터키석과 구별이 어려울 것이라고 예상했다[7]. 그러나 본 연구에서 사용된 일부 Zachery 처리 터키석의 성분 분석 결과 SiO_2 성분이 검출되지 않았고, SiO_2 성분을 함유한 시료에서도 천연 터키석에서 불순물로 나타나는 SiO_2 면과 유사하게 특정 부위에서만 분포하고 있음을 확인하였다. 이는 Zachery 처리에 의해 칼륨원소가 균일하게 분포되는 양상과 다르므로, Zachery 처리에 의한 SiO_2 의 증가로 볼 수 없다고 판단된다. 또한, Zachery 처리 터키석의 SiO_2 면에서는 칼륨원소의 침투가 제대로 이루어지지 않는 것을 확인 할 수 있는데, 이를 통해 SiO_2 면이 칼륨원소의 확산을 저지한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이전에 보고된 '기화된 quartz를 터키석에 스며들게 한다'는 주장은 Zachery 처리와 무관한 것으로 사료된다.

한편 내구성 및 안정성과 관련 있는 터키석의 기공을 비교 분석하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)은 천연 터키석에서 나타나는 다양한 크기의 기공이 단순한 공공(hole) 형태로 시료 전반에 분포하고 있음을 알 수 있다. 플라스틱 주입 터키석은 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 플라스틱이 기공에 침투하는 형태로 나타났다. 이 때 침투된 유기물은 전자현미경 분석 시 전자빔 조사에 따라 녹아 없어지는 현상을 관찰하였다. Fig. 6(c)에서 나타낸 바와 같이 Zachery 처리 터키석은 주상형의 결정들이 기공을 채우고 있었는데, 이 결정들은 전자빔 조사 시 어떠한 변화도 일으키지 않아 플라스틱 주입 처리된 경우와는 달리 매우 안정적인 것을 알 수 있었다. Zachery 처리 터키석의 기공에 성장된 결정을 EDS 분석한 결과, 터키석 자체의 성분과 동일함을 확인하였다. Zachery 처리 터키석의 기공 형태는 원재료의 품질의 영향을 받는데, Fig. 6(c)와 같이 기공의 크기가 커지면 결정들이 내부를 다 채우지 못해 공공 상태로 남아있는 반면, Fig. 7처럼 기공의 크기가 작을수록 기공 내부의 결정들은 기공을 가득 채우고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Zachery 처리를 한 터키석에서 나타나는 내구성 향상은 기공 내에 성장한 결정들에 의해 기인하는 것이며, 이 처리는 기공의 크기에 따라 좌우되는 것임을 알 수 있다.

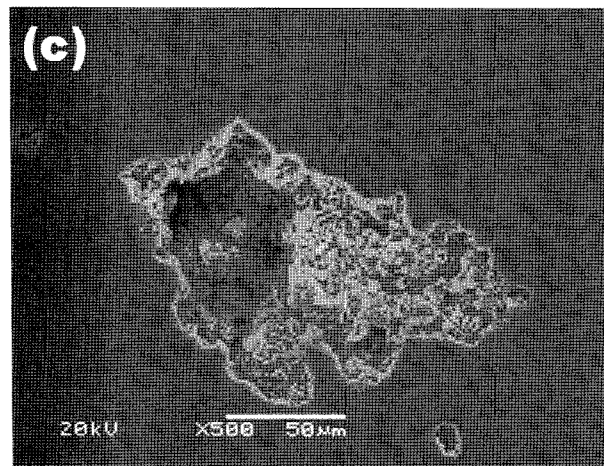
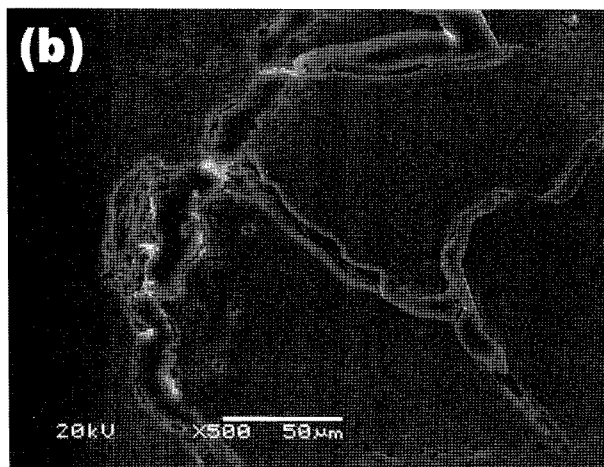
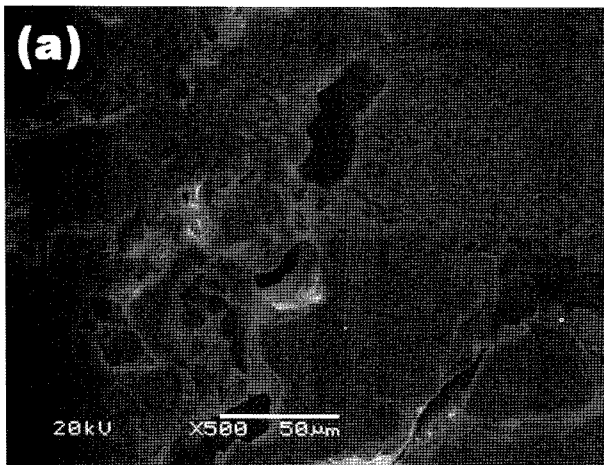


Fig. 6. SEM image of pores present in turquoise (a) natural, (b) plastic impregnated, (c) Zachery-treated.

한편, Zachery 처리 터키석과 천연 터키석을 열처리를 한 결과, Fig. 8과 같이 짙은 갈색(dark brown)에서 검정색(black)으로 변화했다. 천연 터키석은 열처리를 한 후에도 표면에 큰 변화가 나타나지 않았으나, Zachery 처리 터키석 시료의 경우에는 열처리 한 후 Fig. 9처럼 기공 내에서 성장했던 결정들이 용융되었음을 관찰할 수

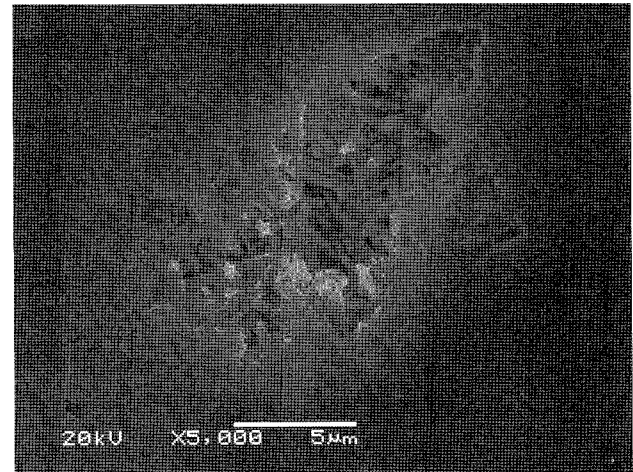


Fig. 7. SEM image of pores present in Zachery-treated turquoise with medium quality.

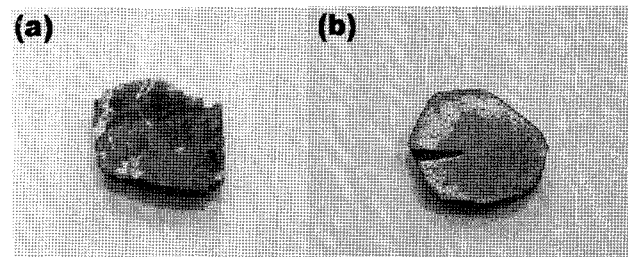


Fig. 8. Color change after heat treatment of turquoise (a) natural, (b) Zachery-treated.

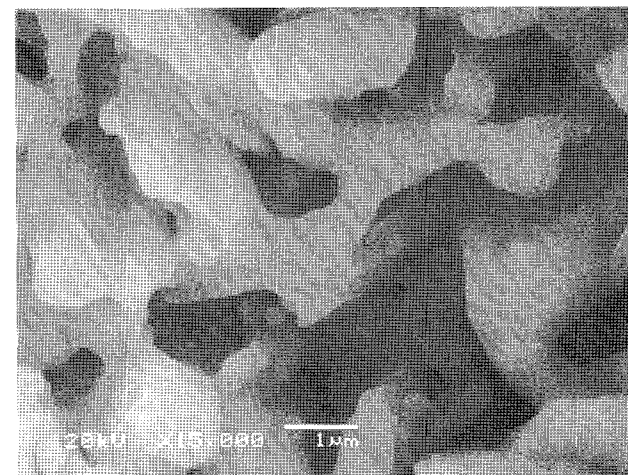


Fig. 9. SEM image of pore present in Zachery-treated turquoise after heat treatment.

있었다. 이 경우 예상했던 성분 변화는 나타나지 않았으나, XRD 분석을 통해 Fig. 10에서와 같이 상 변화를 관찰할 수 있었다. 따라서 터키석은 850°C에서 aluminum phosphate로 상전이를 하기때문에[8] 850°C 이상의 열처리는 Zachery 처리 공정에 적합하지 않음을 알 수 있다. 또한 터키석은 350°C에서 수분 손실로 인한 색과 안정성

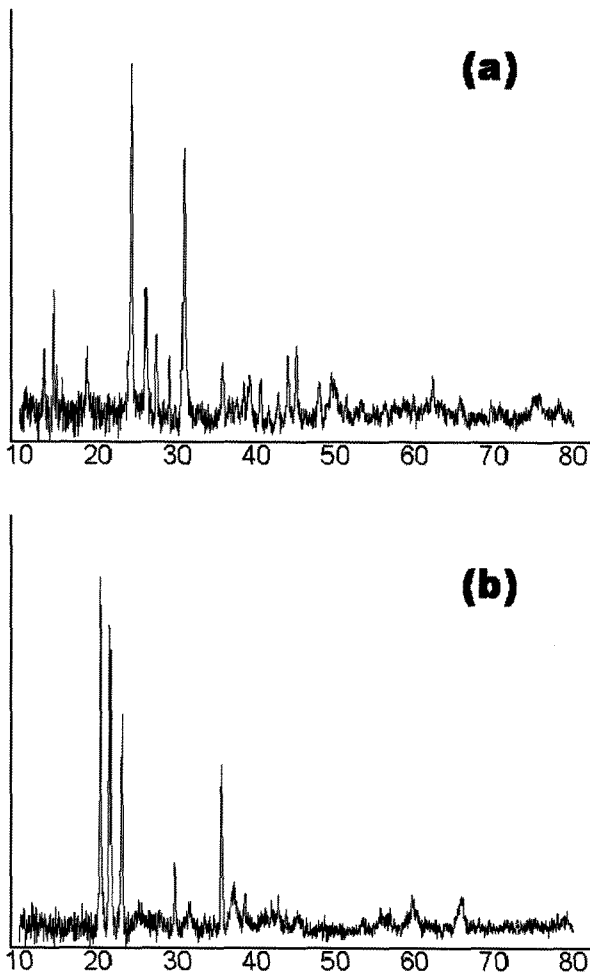


Fig. 10. XRD pattern of the Zachery-treated turquoise (a) before and (b) after heat treatment.

의 저하가 일어나므로[1], 350°C 이상의 열처리 역시 터키석의 색과 내구성 향상을 위한 Zachery 처리방법으로 적절치 않음을 예상할 수 있다. 그러나 터키석을 포함한 보석 재료의 경우, 350°C 이하의 온도에서는 처리 물질의 침투나 확산이 용이하지 않고, 터키석은 시료마다 상당한 조성 차이로 인해 반응 온도가 다르게 나타나기 때문에[9], 동일한 온도의 열처리 공정에서도 균일한 처리가 제대로 이루어지기가 어려울 것으로 예상된다. 이러한 실험적 고찰을 통해 균일한 칼륨의 침투가 시료 전반에 나타나는 Zachery 처리와 열처리법은 무관하다고 판단된다. 따라서 예상되는 Zachery 처리의 메커니즘은 열처리법 보다 낮은 온도에서 기상의 침투성과 액상의 반응성을 활용할 수 있는 수열 조건에서의 처리이다[10]. 이 처리법은 터키석의 성장 환경과 가장 유사한 조건을 갖추고 있어 보다 안정적인 처리임을 예상할 수 있다. 또한 이 것은 Zachery 처리 터키석에서 나타나는 칼륨 원소의 증가가 수열처리에서 수열 용매로 사용되는 KOH 같은 알칼리성 용액의 확산 및 침투에 의한 것으

로 설명할 수 있다[11].

4. 결 론

본 연구에서 Zachery 처리 터키석과 천연 터키석과의 감별은 표면 분석을 통해서 터키석 내의 칼륨의 균일한 분포양상에 의해 확인할 수 있다. 즉, 천연 터키석에서는 불순물에 의한 칼륨의 불균일한 분포를 확인할 수 있는 반면, Zachery 처리 터키석에서는 균일한 분포를 나타낸다.

Zachery 처리 터키석에서 나타나는 SiO₂ 성분은 천연 터키석의 quartz 결정면과 차이를 보이거나 천연 터키석과 마찬가지로 불순물에 의한 것으로, Zachery 처리 공정에 의해 발생하는 것이 아님을 확인하였다. 또한 이러한 Zachery 처리 터키석의 SiO₂면에서는 칼륨의 침투가 일어나지 않아 Zachery 처리가 효과적으로 이루어지지 않으므로 Zachery 처리시 원재료 선택에 있어 quartz를 함유한 터키석은 적당하지 않은 것으로 판단된다.

Zachery 처리 터키석의 가공에서 관찰되는 주상형의 결정들이 기공을 채움으로써 내구성과 안정성이 향상되고, 이 때 터키석의 기공 크기에 따라 처리의 결과가 좌우된다. 즉 기공의 크기가 커질수록 결정들이 기공 내부를 전부 채우지 못해 보석 질이 효과적으로 개선하기가 어렵다.

이상의 실험 결과를 통하여 향후 Zachery 처리 터키석 감별에 있어 적용 가능하고, Zachery 처리 공정은 수열 처리법과 매우 유사하게 공정 관리가 가능하리라 본다.

참 고 문 헌

- [1] Q. Lijian, Y. Weixuan and Y. Mingxin, "Turquoise from hubei province", *Journal of Gemology* 26 (1998) 1.
- [2] W.S. Kim, "Gemology", 2nd ed., J.G.Baek, (U-Seong, Seoul, 2004) p.262-263, p.414-415.
- [3] Y.C. Kim, "A study on the identification of turquoise by FT-IR", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 14 (2004) 272.
- [4] K.S. Moe, T.M. Moses and P. Johnson, "Polymer-Impregnated Turquoise", *Gems & Gemology* 43 (2007) 149.
- [5] R.C. Kammerling, "Gem Trade Lab Notes: Turquoise dyed and impregnated", *Gems & Gemology* 30 (1994) 120.
- [6] E. Fritsch, S.F. McClure, M. Ostrooumov, Y. Andres, T. Moses, J.I. Koivula and R.C. Kammerling, "The identification of Zachery-treated turquoise.", *Gems & Gemology* 35 (1999) 4.
- [7] S. Voynick, "Enhancing Turquoise's Appeal: The Zachery process means more useful and affordable", *Rock & Gem* 33 (2003) 64.
- [8] JCPDS cards No. 50-0302.

- [9] A. Khorassani and M. Abedini, "A new study of turquoise from Iran", *Mineralogical Magazine* 40 (1976) 640.
- [10] C.W. Park and P.C. Kim, "The color enhancement of natural Zambian amethyst by the hydrothermal treatment method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 14 (2004) 73.
- [11] H.S Kim, "Color enhancement of Australian natural sapphire by the hydrothermal method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 16 (2006) 240.