

## 파키스탄 북부 Gilgit-Baltistan 지역에서 산출된 아쿠아머린의 특성 연구

### Gemological Characteristics of Aquamarine from the Gilgit-Baltistan of Northern Areas, Pakistan

김 성 재(Sung Jae Kim)<sup>1</sup> · 신 동 욱(Dong Wook Shin)<sup>1\*</sup> · 손 수 학(Shoo Hack Shon)<sup>1</sup> ·  
장 윤 득(Yun Deuk Jang)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 공학대학원 보석학과

Dept. of Gemology, The Graduate School of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>2</sup>경북대학교 자연과학대학 지질학과

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

요약 : 파키스탄 북부 Gilgit-Baltistan에서 산출된 천연 아쿠아머린의 다른 산지와 구별되는 내포물과 분광학적 특성을 표준 보석 감정 장비와 XRF, ICP-AES, XRD, FT-IR, Raman 등을 이용해 분석한 결과 보석 광물학적 특성에 있어서는 페그마타이트 환경에서 생성되는 Mn과 결합한 탄탈라이트 결정내 포물이 특징적으로 관찰되었고 분광학적 방법에 있어서는 채널 속 H<sub>2</sub>O 타입이 파키스탄과 함께 아쿠아머린 산지로 유명한 베트남, 브라질, 중국, 마다가스카르 지역의 H<sub>2</sub>O 타입-II에 비해서 타입-I에 더 근접했으며 알칼리 이온과 관련이 있는 타입-II도 다소 관찰되었다. 또한 Na<sub>2</sub>O 함량을 성분 분석한 결과 0.137 wt%로써 이 결과는 Schmetzer와 Kiefert (1990)의 에머erald 연구에서 제안한 FT-IR 특정 피크들의 상대적 강도에 의한 알칼리 이온의 함량에 따른 분류표를 기준했을 때 Na<sub>2</sub>O 함량이 0.06-0.4 wt%이었으므로 이 Na<sub>2</sub>O 함량은 그 분류표에 없는 함량으로 그룹 II와 그룹 III 사이에 해당되므로 채널 속 Na는 주로 H<sub>2</sub>O-Na-H<sub>2</sub>O의 배열 형태를 가진 것으로 예측된다.

주요어 : 아쿠아머린, 파키스탄, 탄탈라이트, FT-IR, Raman, H<sub>2</sub>O타입

**ABSTRACT** : We applied gemological analytical approaches on Aquamarine from the Gilgit-Baltistan of Northern Areas, Pakistan. The standard gemological testing indicates that they are consistent with general characteristics of natural aquamarines. We have identified the inclusions of Tantalite-Mn by Raman analysis. It indicates that they occurs in association with the veins of Be-rich coarse pegmatite. And the results of chemical analyses, infrared absorption spectroscopy and Raman spectroscopy indicate that H<sub>2</sub>O molecules in channel mostly exist in Type-I and a little Type-II with low alkali ion. The comparison of relative peak intensity of FT-IR analysis can be used for prediction of Na<sub>2</sub>O content within not only emerald but also aquamarine.

**Key words** : Aquamarine, Pakistan, Tantalite, FT-IR, Raman, H<sub>2</sub>O-Type

\*Corresponding author: +82-2-2220-4010, E-mail: dwshin@hanyang.ac.kr

서 론

아쿠아머린(남옥(藍玉), aquamarine)은 베릴(beryl)의 변종(variety)으로 철의 전이원소가 미량 함유되어 열린 청색을 띤다(Wood and Nassau, 1967). 이외 베릴의 변종으로는 특정 전이원소의 미량 함유에 따라 무색의 고세나이트(Goshenite), 청녹색의 에머랄드(Emerald), 핑크색의 모거나이트(Morganite), 황색의 골든 베릴(Golden beryl), 녹황색의 헬리오도르(Heliodor), 짙은 청색의 메시시 베릴(Messici beryl)(Ilaria and Alessandro, 2008), 붉은 색의 레드 베릴(Red beryl) 등이 있다(Andersson, 2011; Wood and Nassau, 1968a). 아쿠아머린의 산지로는 파키스탄을 비롯하여 미국, 마다가스카르, 브라질, 나미비아, 나이지리아, 러시아, 인디아, 중국 등이 있다. 그중에서 파키스탄 북부 Gilgit-Baltistan 지역은 신생대가 시작되면서 유라시아판과 인도-오스트레일리아판의 조산운동에 의해 히말라야 산맥이 형성되면서 그 경계에 페그마타이트 광상을 형성한 곳이다. 최근 몇 년 동안 이 지역에서 특히 훈자(Hunza)와 쉬가(Shiga) 계곡에서 베릴(beryl)의 변종인 아쿠아머린(aquamarine)과 고세나이트(goshenite) 그리고 전기석(tourmaline), 흑전기석(schorl), 알만딘스페사르틴(almandine-spessartine), 인회석(apatite), 토파즈(topaz), 형석(fluorite), 조이사이트(zoisite), 클리노조이사이트(clinozoisite) 등 여러 종류의 보석이 산출되면서 새로운 보석산지로서 많은 관심을 받고 있는 곳이다(Muhammad *et al.*, 2013)(Fig. 1). 그러나 이곳은 최근에서야 광물학적, 보석학적 특성에 대한 연구가 이루어지기 시작한 곳이다.

Fig. 2에서 보듯이 아쿠아머린의 결정학적 구조에 속한 채널은 여섯 개의  $\text{SiO}_4$  사면체로 구성되어 환형(ring)으로 배열되어 있으며 C축을 따라 아래위로 하나씩 쌓여 있다. 이러한 환형은 두 개의 Al 팔면체에 의해 연결되고 세 개의 불규칙한 Be 사면체에 의해 삼차원적인 구조로 연결된다(Bragg and West, 1926; Bragg and Claringbull, 1965; Belov and Matveeva, 1950; Gibbs *et al.* 1968; Giuliani *et al.*, 2002). 이 환형들은 정확하게 서로 정렬되어 있으며 결정 C축에 대해 평행하게 개방형 채널을 형성한다. 채널의 직경은 알칼리 이온과 물 같이 큰 이온과 분자를 수용할 수 있을 정도로 충분히 크다(Goldman *et al.*, 1978; Aines and Rossman, 1984). 40여 년 동안 베릴의 채널에 있는  $\text{H}_2\text{O}$  분자는 적외선 분광법에 의해 분류되어 왔

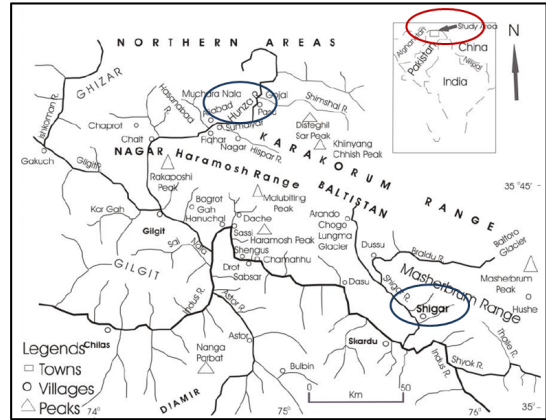


Fig. 1. Location map of the Gilgit-Baltistan, Pakistan.

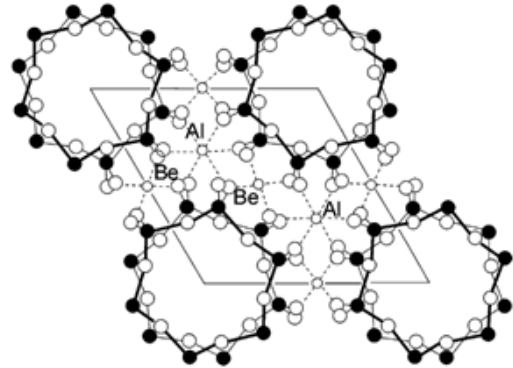
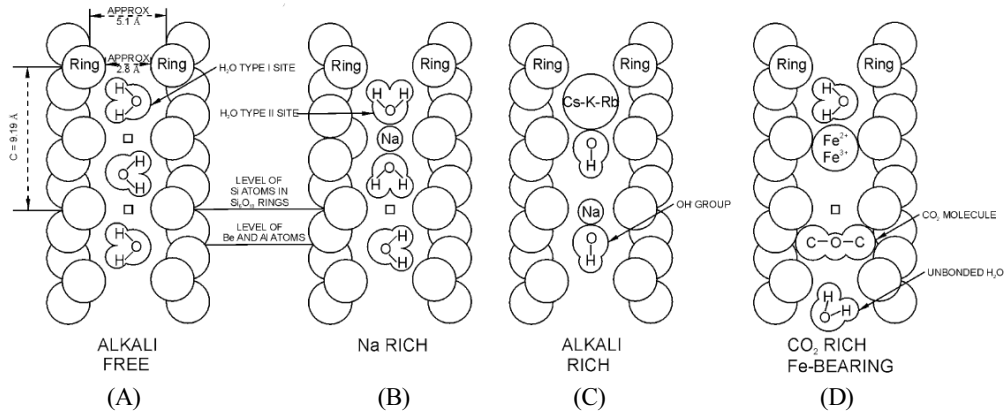
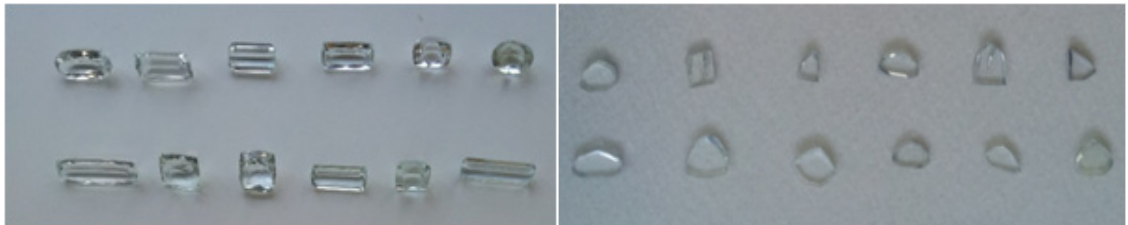


Fig. 2. Projection of part of the structure of beryl on a plane perpendicular to the c axis. Modified after Bragg and Claringbull.

다. 채널 내에 위치한  $\text{H}_2\text{O}$  분자는 주로 신축 진동을 하고 있는데 그 배열 방식에 따라 크게 두 가지 타입으로 나누어진다. Fig. 3에서 보듯이 타입-I은 채널 안에 들어 있는  $\text{H}_2\text{O}$  진동 대칭축이 C축에 수직인 반면, 타입-II는 채널 안에 들어 있는  $\text{H}_2\text{O}$ 에 인접한 알칼리 양이온의 전기장 효과에 의해  $\text{H}_2\text{O}$ 의 진동 대칭축이 C축에 평행인 진동 대칭축을 가진다(Wood and Nassau, 1968b; Kodaira *et al.*, 1982; Lodziński *et al.*, 2005; Schmetzer, 1989; Schmetzer and Kiefert, 1990; Aurisicchio *et al.* 1994). 그리고 타입-II는 다시 타입-IIa와 타입-IIb로 나누어지는데 타입-IIa는  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$  배열을 가지며(Fig. 3(B)), 타입-IIb의  $\text{H}_2\text{O}$ 나 OH 그룹들은  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\square$  (Fig. 3(C)) 또는  $\text{OH}-\text{Na}-\square$



**Fig. 3.** 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 H<sub>2</sub>O (symmetry axis of molecule is perpendicular to C<sub>6</sub>) and vacancies. (B) : Channel configuration of alkali-bearing beryl, with Type-II of H<sub>2</sub>O (symmetry axis of molecule is parallel to C<sub>6</sub>). (C) : Channel configuration of alkali-bearing beryl as the sequence H<sub>2</sub>O-Na-□. (D) : Channel configuration of alkali-bearing beryl as the sequence OH-Na-□ (□ -Vacancy. Modified after Wood and Nassau, 1967, 1968b ; Łódziński, 2005).



**Fig. 4.** Photograph before (left) and after (right) cutting of Aquamarine samples (Cut parallel to the C-axis).

(Fig. 3(D))배열로 존재하는데, OH 그룹은 비교적 관찰이 드물다(Bernard *et al.*, 1996; Schmetzer and Kiefert, 1990). 채널 안에서 발견되는 H<sub>2</sub>O는 비선형 3원자 분자로서 V<sub>1</sub>의 대칭 신축(symmetric stretching)형태, V<sub>2</sub>의 대칭 굽힘(symmetric bending)형태 그리고 V<sub>3</sub>의 비대칭 신축(asymmetric stretching)형태의 기본적인 3개의 진동방식을 가진다(Nakamoto, 1963; Nassau, 2001). 이 연구에서는 결정 내부의 원자 혹은 분자의 작용기에 의한 특성적 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 적외선 분광 분석과 라만 분광 분석을 통하여 파키스탄 북부 Gilgit-Baltistan 지역에서 산출되는 아쿠아머린의 특징적인 내포물 및 채널 내의 알칼리 이온에 의한 타입 분류에 의한 분광학적 특성 규명을 검토해 보고자 한다. 또한 이들 분광분석을 이용한 아쿠아머린의 분자 구조의 진동 픽에 대한 해석을 재정리하고자 한다.

## 시 료

파키스탄 북부 Gilgit-Baltistan 지역 현지에서 조달한 천연 아쿠아머린 중에서 외관상 색상이 비슷한 12개 시료를 선별하여(Fig. 4.) 다음과 같이 세 가지 방법으로 전처리하였다. 첫째로 광학적 1축성 광물인 아쿠아머린에 대한 UV-Vis-NIR 분석을 위하여 시료를 C축에 평행한 방향으로 약 0.5 cm(L) × 0.5 cm(W) × 0.2 cm(H)의 크기로 양면 연마하였다. 둘째로 XRF, ICP-AES 분석과 XRD 분석을 하기 위하여 시료를 다이아몬드 스틱을 사용하여 분말로 만들었다. 그리고 마지막으로 채널 구조 내에 존재하는 물 분자와 관련된 특정 적외선 흡수 밴드 범위에서 정확한 흡수 스펙트라를 확인하기 위해서 펠렛 시료를 만들었다. 펠렛은 다이아몬드가 부착된 스틱으로 시료를 분말로 만든 다음 건조 시킨 후 무게 비 1:50으로 2 mg의 시료 분말로

**Table 1.** Physical properties of Aquamarines from the Gilgit-Baltistan of Northern Areas, Pakistan

Color	Very light to medium blue, typically a saturated bluish green with a light to medium tone
Clarity	Very slightly included
Refractive indices	no = 1.588 ; ne = 1.577
Birefringence	0.011
Specific gravity	2.69-2.70
Fluorescence	inert
Internal features	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Often homogeneous color distribution</li> <li>• Partially healed fissures with two-phase (Figure 3a)</li> <li>• Negative crystals, forming CO-rich two-phase inclusions</li> <li>• Parallel growth tubes</li> <li>• Extremely fine fiber-like inclusion (Tantalite)(Figure 4)</li> <li>• Mineral inclusions: crystal pyrite and silk-like sodic plagioclase (Figure 3b, 3c)</li> </ul>

100 mg의 KBr 분말을 혼합한 후 일축 가압하여 제작하였다(문석식 외, 1998).

### 분석방법

본 시료에 대한 특성을 연구하기 위하여 다음과 같은 여러 가지 기기를 활용한 방법이 수행되었다. 일반 보석학적 특성 즉 굴절률, 복굴절률, 자외선 형광반응 등은 GIA GEM 표준 보석감정 장비를 사용하여 관찰하였다. 그리고 내포물 관찰은 현미경 OLYMPUS, SZ40를 사용하여 30배-60배 배율로 관찰하였으며 특정 내포물은 Nikon Digital camera Coolpix 950을 사용하여 촬영하였다. 구성 성분 분석은 Shimadzu XRF-1,700, [40 kV - 95 mA], 20 deg/min, for Metal, [Qual-Quant][Std-Metal-Gem1] 10 mm를 사용하였고 또한 미량성분 분석은 ICP-AES Perkin-Elmer (U.S.A), OPTIMA 8,300을 사용하여 Source: Argon plasma (6,000 K), Spectral range: 167-782 nm, Resolution: Better than 0.006 nm at 200 nm, Detection limit: 10 조건으로 ppb 단위로 분석하였다. 결정구조 분석은 graphite-monochromated Mo, K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) radiation source와 Bruker SMART CCD diffractometer가 장착된 단 결정용 회절 분석기(SMART, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000)를 사용하였다. 조건은 50 KV, 30 mA이며 모든 데이터 수집은 상온에서 수행되었고 X-ray 파우더 데이터를 사용하였다. UV-Vis-NIR 측정은 칼라의 원인을 조사하기 위하여 SHIMADZU UV-3,600, 흡수 모드, Wavelength Range: 250 cm<sup>-1</sup> - 3,300 cm<sup>-1</sup>, Scan

speed: medium에서 수행하였다. FT-IR 측정은 H<sub>2</sub>O 관련 흡수피크 측정과 H<sub>2</sub>O 타입을 확인하기 위하여 SHIMADZU FTIR-8400S를 사용하여 Diffusion 흡수모드로 resolution 16 cm<sup>-1</sup>로 7,800 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup> 범위 내에서 200 scans로 측정하였다. 그리고 현미경 하에서 관찰된 내포물을 감별하기 위해 Kaiser Optical Inc. (USA) 회사의 Microscope Raman을 사용하였으며 또한 H<sub>2</sub>O 관련 범위의 흡수피크와 알칼리 유무에 따른 특징적인 H<sub>2</sub>O-Type을 확인하기 위하여 RM 1,000, RENISHAW Raman을 사용하였다. Aquamarines의 내포물 특징을 확대 및 정확한 연구 결과를 위하여 Kaiser Optical (USA)사의 diode laser ( $\lambda_{ex} = 785 \text{ nm}$ ), thermoelectrically cooled (-40°C) charge-coupled detection (CCD) detector, 그리고 holographic grating (resolution: 4 cm<sup>-1</sup>)이 장착되어진 Microscope Raman을 사용하여 상온에서 측정하였다. RM 1,000, RENISHAW 800 mm focal length monochromator with LN2 cooled CCD multichannel detector, Ar-ion laser 514. 532 nm을 이용하여 파수 3,000 - 4,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 알칼리 유무에 따른 특징적인 H<sub>2</sub>O 타입을 확인하기 위해서 상온에서 측정하였다.

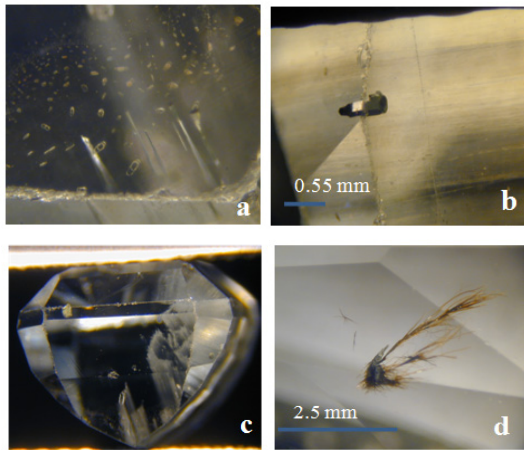
### 결과 및 토의

#### 보석학적 특성

본 연구에 사용된 12개의 시료에 대한 보석학적 특성은 Table 1에 요약하였다. 색상은 다른 산지의

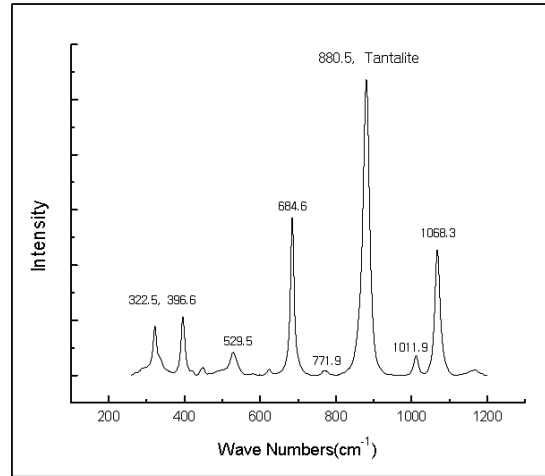
**Table 2.** Analysed elements of Gilgit-Baltistan, Pakistan Aquamarine (ppm = mg/kg)

Cr	BeO	AlO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Zn	Ni	Sc	Rb	Li
nd	14.815	15.078	69.9528	0.137	0.011	0.023	0.014	0.003	116.65	nd	1.74	nd	144.62



**Fig. 5.** Photograph of the characteristic inclusions. a) healed fissures with two-phase ( $\times 60$ ), b) crystal pyrite ( $\times 30$ ), c) silk-like sodic plagioclase (albite, oligoclase)( $\times 60$ ), d) fine fiber-like tantalite ( $\times 60$ ).

아쿠아머린과 비교하여 일반적으로 매우 옅은 청색을 띠며 옅은 녹색 톤을 가지기도 한다. 투명도는 다른 산지에 비해 매우 높다. 굴절률은 1.577 - 1.588의 범위 내에 있으며 복굴절은 0.011 그리고 비중은 2.69 - 2.70이다. 자외선 장파(365 nm)와 단파(253 nm)에 대한 형광반응은 모든 시료에서 관찰되지 않았다. 이러한 특성은 다른 산지의 아쿠아머린의 일반적인 값의 범위에 든다. 현미경 하에서 액상 내포물은 일반적으로 지문상 또는 관상의 형태로 나타나며 이상 또는 삼상으로 나타나는 것도 관찰되었다. 그리고 결정 내포물은 일반적으로 침상으로 나타나며 알바이트, 탄탈라이트, 황철석과 같은 결정형 내포물도 관찰되었다(Fig. 5). 본 시료의 산지에서 나타나는 내포물의 특징 중 하나인 밝은 적갈색의 섬유상 내포물은 탄탈라이트가 망간과 결합한  $Mn^{2+}Ta_2O_6$ 의 형태로 나타난다 (<http://www.edwardsminerals.com>, <https://www.mineral-auctions.com>). 이 탄탈라이트 내포물은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 상온에서 785 nm 다이오드 레이저가 장착이 된 확산 라만 마이크로스코프를 이용하여 아쿠아머린의 격자 진동 영역인 200 - 1250



**Fig. 6.** The 880.5  $cm^{-1}$  peak are indicative of Tantalite. The dominant beryl peaks are also present in the spectra of the inclusion.

$cm^{-1}$ 에서 탄탈라이트의 주 흡수 피크 880.5  $cm^{-1}$ 을 관찰하여 확인하였다.

#### 구성성분 및 단위세포 매개변수

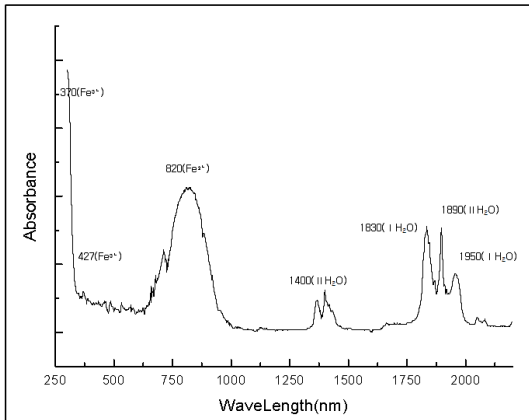
본 시료의 주성분과 미량성분은 Table 2와 같으며 다른 산지들과 비교했을 때 주성분 중 BeO와 SiO<sub>2</sub>의 함량이 비교적 높게 나타났으나 알칼리 이온의 함량은 비교적 낮게 나타났다(Illaria *et al.*, 2008; Huong *et al.*, 2011; Kristy *et al.*, 2010; <http://rruff.info/aquamarine/>). 단위세포의 격자상수는 Table 3과 같으며 다른 산지들과 비교했을 때 유사한 값을 가진다(<http://rruff.info/aquamarine/>).

#### UV-Vis-NIR 분광분석

가시광선 영역에서 나타나는 370 nm과 427 nm의 흡수 피크는  $Al^{3+}$ 를 치환한  $Fe^{3+}$ 에 의한 것이다. 이 흡수 피크는 황색을 일으키는 원인이 된다. 그리고 820 nm에서 보이는 넓은 흡수 피크는  $Al^{3+}$ 를 치환한  $Fe^{2+}$ 에 의한 것으로 청색을 일으키는 원인

**Table 3.** Unit cell dimensions of Gilgit-Baltistan, Pakistan Aquamarine by XRD

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	volume (Å <sup>3</sup> )
Cell Size	9.215	9.221	9.196	90.036	90.019	119.933	677.104
Standard Deviation	0.0048	0.0024	0.0037	0.0306	0.0367	0.0303	0.6060

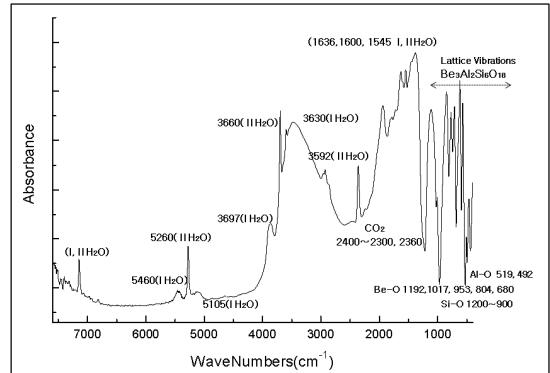


**Fig. 7.** UV-Vis-NIR absorption spectra in the region of 300 nm - 2,400 nm.

이 된다(Wood and Nassau, 1967). Fig. 7에서 보듯이 본 시료에서 나타나는 높은 820 nm 흡수 피크는 본 시료가 열은 청색을 띠는 직접적인 원인이 된다. 따라서 본 시료를 환원환경에서 열처리하여 잔존하고 있는 Al<sup>3+</sup>를 치환한 Fe<sup>3+</sup>를 Fe<sup>2+</sup>로 환원시킬 때 보다 짙은 청색으로 색상을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 근적외선 영역에서 나타나는 흡수 피크들은 H<sub>2</sub>O 관련 흡수로서 1,145 nm, 1,400 nm 그리고 1,890 nm 흡수 피크는 H<sub>2</sub>O 분자의 타입-II에 의한 것이며 1,830 nm와 1,950 nm의 흡수 피크는 타입-I에 의한 것이다(Nesse, 2004). UV-Vis-NIR 분광분석에서 타입-I과 타입-II 관련 흡수 피크가 함께 나타나 본 시료에서는 채널 내에 두 가지 타입의 H<sub>2</sub>O 분자가 함께 있는 것을 확인할 수 있다.

FT-IR 분광분석

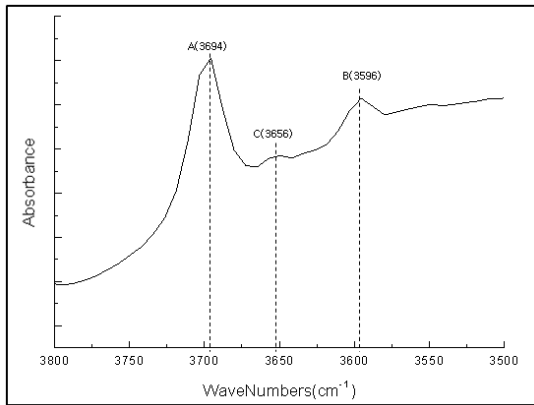
Fig. 8의 FT-IR 흡수스펙트럼에서 400 cm<sup>-1</sup> - 1,400 cm<sup>-1</sup>의 범위에 나타나는 흡수 피크 들은 격자들의 진동이고 1,192 cm<sup>-1</sup>, 1,017 cm<sup>-1</sup>, 953 cm<sup>-1</sup>,



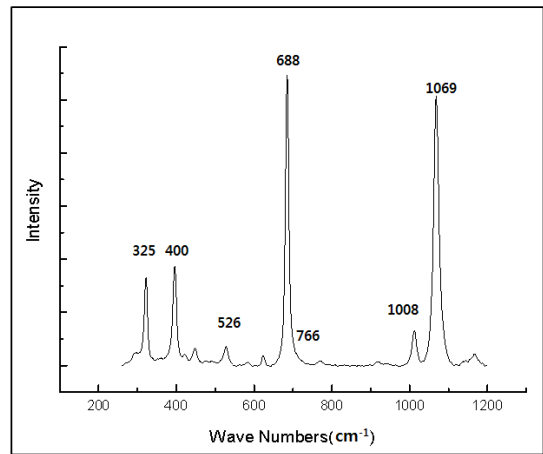
**Fig. 8.** FT-IR absorption spectra in the region of 7,600 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>.

804 cm<sup>-1</sup>, 680 cm<sup>-1</sup> 흡수 피크는 Be-O 진동에 의한 것이며, 1,200 cm<sup>-1</sup> - 900 cm<sup>-1</sup> 영역의 흡수 피크는 Si-O 진동이며 그리고 519 cm<sup>-1</sup>, 492 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크는 Al-O의 진동에 의한 것이다. 2,400 cm<sup>-1</sup> - 2,300 cm<sup>-1</sup>, 2,360 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크는 CO<sub>2</sub> 분자 진동에 의한 것이며 채널에 있는 H<sub>2</sub>O 흡수 피크는 3,800 cm<sup>-1</sup> - 3,500 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 나타난다. 그리고 5,000 cm<sup>-1</sup> - 5,500 cm<sup>-1</sup>, 7,000 cm<sup>-1</sup> - 7,500 cm<sup>-1</sup> 사이의 흡수 피크들은 H<sub>2</sub>O의 오버톤에 의한 것이다(Wood and Nassau, 1967; Wood and Nassau, 1968b). Wood and Nassau에 따르면 5,271 cm<sup>-1</sup>과 1,638 cm<sup>-1</sup>은 타입-II에 해당하는 것으로 본 시료는 타입-I과 함께 알칼리 이온과 관련된 타입-II가 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

Bernard *et al.*(1996)와 Schmetzer and Kiefert (1990)는 3,800 cm<sup>-1</sup> - 3,500 cm<sup>-1</sup> 범위에서 H<sub>2</sub>O의 타입을 분류하는 것 외에 범위 내 스펙트라의 상대적 강도를 비교하여 알칼리 이온의 함량을 추정하는 모델을 제시하였다. 본 시료의 스펙트라에서도 이 범위에서 3가지 특징적인 흡수 피크 즉 3,694 cm<sup>-1</sup>(A), 3,656 cm<sup>-1</sup>(C), 3,596 cm<sup>-1</sup>(B)가 관찰되었다(Fig. 9). (A)는 H<sub>2</sub>O 타입-I이며 (B)는 연속적인 H<sub>2</sub>O-Na-H<sub>2</sub>O 배열을 가지는 타입-IIa로, (C)는 연



**Fig. 9.** FT-IR absorption spectrum from KBr pellet in the range of the stretching modes of H<sub>2</sub>O. (A) 3694 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O Type-I. (B) 3596 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O Type-II. (C) 3656 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O Type-II.



**Fig. 10.** Raman absorption spectra in the region of 250 cm<sup>-1</sup> - 1,250 cm<sup>-1</sup>.

**Table 4.** Analysed trace element of Gilgit-Baltistan, Pakistan Aquamarine by ICP-AES

Concentration (Unit : ppm)	
Element	Pakistan Aquamarine
Na	1018.60
Ca	166.82
Mg	82.07
Mn	26.14
Fe	1446.66
Zn	116.65
Ni	nd
Sc	1.74
Rb	nd
Cr	nd
Li	144.62
K	90.97

속적인 H<sub>2</sub>O-Na-□ 또는 OH-Na-□ (□:vacancy) 배열을 가지는 타입-IIb로 세분되어진다. 본 시료에서는 타입-Ia에 해당하는 (A)는 아주 강하게 나타나는 반면에 타입-IIa에 해당하는 (B)가 약하게 나타나며 그리고 (C)는 매우 약하게 나타난다. 따라서 본 시료의 채널 내 H<sub>2</sub>O는 대부분 알칼리 이온과 관련이 없는 타입-I으로 존재하고 미량으로

존재하는 알칼리 이온에 의해 H<sub>2</sub>O-Na-H<sub>2</sub>O로 배열하는 타입-IIa가 다소 존재하는 것으로 관찰되며 그리고 H<sub>2</sub>O-Na-□ 또는 OH-Na-□로 배열하는 타입-IIb는 거의 없는 것으로 관찰된다. Table 4에서 보듯이 ICP-AES 분석에 의한 알칼리 원소의 함량은 Na를 비롯한 Ca, Cs, Li, Rb, K를 미량 함유한 시료임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 Schmetzer and Kiefert (1990)가 제시한 모델에 의하면 본 시료는 A >> B > C > 강도를 가지며 ICP-AES 분석 결과 얻은 Na<sub>2</sub>O 함량이 0.137 wt%이다. 이는 그룹 II에 해당하는 ‘medium alkali-bearing’, A > B >> C, Na<sub>2</sub>O 함량 0.03 - 0.05 wt% 보다는 많고, 그룹 III에 해당하는 ‘high alkali-bearing’ B > A > C, Na<sub>2</sub>O 함량 0.5 - 1.0 wt% 보다는 적은 그룹 II와 그룹 III 사이에 속하는 것으로서 그룹 II-III에 해당하는 ‘low alkali-bearing’로 기술하여 Table 5와 같이 나타내었다.

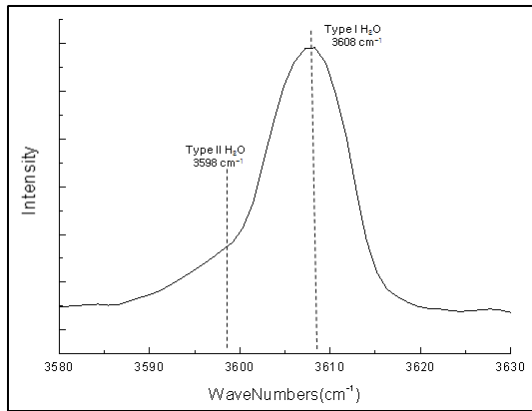
#### Raman 분광분석

Fig. 10에서 보이는 Raman 스펙트럼에서 325 cm<sup>-1</sup>, 400 cm<sup>-1</sup> 피크는 실리케이트 육각 링의 진동에 의한 흡수이고, 526 cm<sup>-1</sup>의 약한 진동은 산소와 결합한 알루미늄(Al-O)격자의 변형 신축 진동과 함께 실리케이트 육각 링의 흡수에 의한 진동 값을 나타낸다. 688 cm<sup>-1</sup>에서 강하고 좁은 폭의 진동 피크는 산소와 결합한 베릴륨(Be-O)의 대칭 신축 진동에 의한 흡수와 격자들 간의 진동과 함께 역시

**Table 5.** Classification of natural and synthetic emeralds according to spectroscopic features in the infrared from 3,500  $\text{cm}^{-1}$  to 3,800  $\text{cm}^{-1}$  (Schmetzer and Kiefert, 1990)

Group	Intensity ratios	Chemical properties
0	no distinct	flux-grown synthetic emeralds
I	A	synthetic emeralds grown hydrothermally from alkali-free media
II	$A > B \gg C$	synthetic hydrothermally grown emeralds, sodium contents ranging from approx. 0.03 - 0.05 wt% $\text{Na}_2\text{O}$
II-III	$A > B > C$	low alkali-bearing Aquamarine 0.06-0.4 wt% $\text{Na}_2\text{O}$ (0.137 wt% $\text{Na}_2\text{O}$ : Gilgit-Baltistan of Pakistan)
III	$B > A > C$	medium alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 0.5 - 1.0 wt% $\text{Na}_2\text{O}$ $B > A \approx C$ $B > C > A$ high alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 1.0 - 2.0 wt% $\text{Na}_2\text{O}$
IV	$B > C \gg A$	high alkali-bearing natural emeralds, sodium contents ranging from approx. 1.5 - 2.5 wt% $\text{Na}_2\text{O}$

(Note  $A \triangleq 3,694 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B \triangleq 3,592 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C \triangleq 3,655 \text{ cm}^{-1}$ )



**Fig. 11.** Raman absorption spectra in the region of 3,580  $\text{cm}^{-1}$  - 3,630  $\text{cm}^{-1}$ .

실리케이트 육각 링의 진동을 의미한다. 766  $\text{cm}^{-1}$ 의 미약한 진동 피크는 산소와 결합한 베릴륨(Be-O) 격자들 간의 진동이다. 1,008  $\text{cm}^{-1}$ 에서 다소 약한 진동 피크는 산소와 결합한 베릴륨(Be-O)의 흡수와 격자들 간의 진동 값이다. 1,069  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하고 샤프한 진동 피크는 산소와 결합한 실리케이트(Si-O)의 흡수와 격자들 간의 진동 값이다 (Huong *et al.*, 2010; Bernard *et al.* 1996). Huong (2010)과 Łodziński (2005)는 Raman 흡수 스펙트럼 3,580  $\text{cm}^{-1}$  - 3,630  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 3,598  $\text{cm}^{-1}$

흡수 피크는 알칼리를 함유한 천연 베릴에서 관찰되고 알칼리가 없는 열수 합성 베릴에서 3,608  $\text{cm}^{-1}$  흡수 피크만을 관찰하여  $\text{H}_2\text{O}$ 의 배열 형태에 따른 타입 II와 타입 I 두 가지 타입으로 구분하였다. 이에 따라 Fig. 11에서 보듯이 본 시료에서 나타나는 타입 I을 지시하는 3,608  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 피크의 세기는 타입 II를 지시하는 3,598  $\text{cm}^{-1}$  보다 그 흡수 강도의 비율이 매우 높아 본 시료는 매우 낮은 알칼리 이온을 함유하는 것을 나타내는데 이 결과는 FT-IR의 관찰 결과와 일치한다.

## 결론

파키스탄 북부 Gilgit Baltistan에서 산출된 천연 아쿠아머린의 특성을 분광학적 특성을 표준 보석 감정 장비와 XRF, ICP-AES, XRD, FT-IR, Raman을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 보석학적 특성에서 본 시료는 다른 산지의 아쿠아머린과 유사한 특성을 보였으며 페그마타이트 환경에서 생성되는 Mn과 결합한 탄탈라이트의 함유상 결정 내포물이 아쿠아머린의 격자 진동 영역인 200  $\text{cm}^{-1}$  - 1,250  $\text{cm}^{-1}$ 에서 탄탈라이트의 주 흡수 피크 880.5  $\text{cm}^{-1}$ 이 관찰되었다. 그리고 결정구조 분석에서 본 시료의 단위세포 매개변수 또한 다른 산지의 값과 유사한 값을 보였으나 구성 성분 분석 결과에서 주성분은 비교적 높게 나타나는 반면 Na를 포



함한 알칼리 이온과 Fe을 포함한 미량성분은 비교적 낮게 나타났다. 채널 속 H<sub>2</sub>O의 배열 형태는 FT-IR 분석결과 타입 I을 지시하는 3,608 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크의 강도가 타입 II를 지시하는 3,598 cm<sup>-1</sup> 보다 흡수 강도의 비율은 매우 높았다. 또한 Raman 분광분석을 통하여 3가지 특징적인 흡수 피크 즉 3,694 cm<sup>-1</sup>(A), 3,656 cm<sup>-1</sup>(C), 3,596 cm<sup>-1</sup>(B)가 관찰되어 알칼리 이온과 관련이 없는 타입-I으로 확인되었으며 알칼리 이온과 관련이 있는 타입 II를 지시하는 3,598 cm<sup>-1</sup>도 다소 확인되었다. 그리고 본 시료를 Schmetzer와 Kiefert (1990)가 에머럴드 연구에서 제안한 FT-IR 특정 피크들의 상대적 강도에 따른 알칼리 이온의 함량 추정 방법을 ICP-AES로 측정된 알칼리 이온 함량과 비교하여 베릴의 변종의 하나인 본 시료 아쿠아머린에 적용한 결과 본 시료는 A > B > C >, Na<sub>2</sub>O : 0.137 wt%로서 그룹 II와 그룹 III 사이에 속한다. 그러므로 채널 속 Na는 주로 H<sub>2</sub>O-Na-H<sub>2</sub>O의 배열 형태를 가진 것으로 사료 된다. 이 결과는 Schmetzer와 Kiefert (1990)의 분류표에 기준했을 때 Na<sub>2</sub>O 함량이 0.06-0.4 wt%에 해당되는 함량으로 이 함량은 분류표에 없는 그룹 II와 그룹 III 사이의 함량으로 같은 베릴의 변종으로서 에머럴드와 구분되는 아쿠아머린의 Na<sub>2</sub>O 함량에 따른 새로운 분류표가 필요하거나 Schmetzer와 Kiefert (1990)의 분류표에 0.06 - 0.4 wt%의 Na<sub>2</sub>O 함량이 추가되어야 한다고 사료된다.

## REFERENCES

- Wood, D.L. and Nassau, K. (1967) Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemical Physics*, 47, 2220-2228.
- Ilaria A., Alessandro P., and Loredana P. (2008) Aquamarine, Maxixe-Type beryl, and hydrothermal synthetic blue beryl: analyses and identification. *Gems & Gemology*, Vol. 44, No. 3, pp. 214-226.
- Moon, S.S., Bak. M.G., Lee. Y.M., and Jo. J.H. (2000) *Introduction to Spectroscopy*, Freedom Academy, Seoul, 558p.
- Aines R.D. and Rossman G.R. (1984) The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, Vol. 69, No. 3/4, pp. 319-327.
- Andersson, L.O. (2011) A Russian Maxixe beryl?. *The Journal of Gemmology*, Vol. 32, No. 5-8.
- Aurischio, 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 C., Philippe D., Odile B., and Cristina P.C. (1996) Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil): Spectroscopic characterization. *American Mineralogist*, 81, 395-403.
- Bragg, W.L. and Claringbull, G.F. (1965) *Crystal structures of minerals*, Bell and Sons Ltd, London, 213p.
- Bragg, W.L. and West, J. (1926) The structure of beryl. *Proc. Roy. Soc. London*, A111, 691-714.
- Damon, P.E. and Kulp, J.L. (1958) Excess helium and argon in beryl and other minerals. *American Mineralogist*, 43, 433-459.
- David B. (1997-2014) The Database The RRUFF TM Project. robisons@email.arizona.edu.
- Gibbs, G.V., Breck, D.W., and Meagher, E.P. (1968) Structural refinements of hydrous and anhydrous synthetic beryl. Al<sub>2</sub>(Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>)O<sub>18</sub> and emerald Al<sub>1.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>(Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>)O<sub>18</sub>. *Lithos*, 1, 275-285.
- Giuliani, G. *et al.* (2002) *Emeralds of the World. extraLapis English No. 2: The Legendary Green Beryl*, 100p.
- Goldman D.S., Rossman G.R., and Parkin K.M. (1978) Channel constituents in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 3, No. 3, pp. 225-235.
- Hassan M.A., Shah M.T., Tahseenullah K., and Amanullah L. (2011) Field features and petrography used as indicators for the classification of Shigar valley pegmatites, Gilgit-Baltistan region of Pakistan. *Journal of Himalayan Earth Sciences*, 44(2), 1-7.
- Huong T.T. and Tobias H. (2010) On some controversially-discussed Raman and IR bands of beryl VNU *Journal of Science. Earth Sciences*, 26, 32-41.
- Huong T.T., Wolfgang H., Tobias H., and Nguyen N.K. (2011) Aquamarine from Thethuong Xuan district. Thanh Hoa Province, Vietnam, *Gems & Gemology*, Vol. 7, No. 1, pp. 42-48.
- Ilaria A., Alessandro P., and Loredana P. (2008) Aquamarine, Maxixe-Type beryl, and hydrothermal synthetic blue beryl: analyses and identification. *Gems & Gemology*, Vol. 44, No. 3, pp. 214-226.
- Kodaira, K., Iwase, Y., Tsunashina, A., and Matsushita, T. (1982) High pressure hydrothermal synthesis of beryl crystals. *Journal of crystal growth*, 60, 172-174.

- Kristy L.B. and David R.L. (2010) Aquamarine beryl from Zealand Station, Canada: a mineralogical and stable isotope study. *Journal of Geosciences*, 55, 57-67.
- 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.
- Muhammad H.A., Mohammad T.S., Tahseenullah K., Mamoru M., Muhammad A., and Humaira D. (2013) Shigar valley gemstones their chemical composition and origin, Skardu, Gilgit-Baltistan, Pakistan, *Arab J Geosci* DOI 10.1007/ s12517-013-1045-8.
- 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.
- Schmetzer, K. (1989) Types of water in natural and synthetic emerald. *Neues Jahrbuch flur Mineralogie Monatshefte*, I, 15-26.
- 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. (1968a) An examination of red beryl from UTAH. *The American mineralogist*, Vol, 53. 801-806.
- Wood, D.L. and Nassau, K. (1968b) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 53. 777-800.

---

Received March 2, 2015, Revised March 20, 2015,  
Accepted March 27, 2015, Responsibility Editor:  
Young Jae Lee