

A study on the identification of turquoise by FT-IR

Young-Chool Kim[†]

Hanmi Gemological Institute, Laboratory, Seoul 110-370, Korea

(Received September 3, 2004)

(Accepted September 30, 2004)

Abstract Inorganic materials, including gemstones, also have characteristic vibrational energies in the infrared that can be used for identification. For infrared spectroscopy, absorptions associated with the vibrations of the crystal structure (lattice vibrations) are characteristic of the given combination of atoms constituting the gemstone. Natural turquoise- $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -can be distinguished easily from its common substitutes in the infrared range $2000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ by features in the mid-infrared. Gilson turquoise, which is a synthetic, exhibits a significantly smoother pattern when compared with natural turquoise, because of a different state of aggregation. Also, because the natural turquoise and gibsbsite are so different chemically, their patterns are very different. The technique, which is infrared spectroscopy, is nondestructive and, with Fourier transform instrumentation, extremely rapid.

Key words Infrared spectroscopy, Nondestructive, Identification

FT-IR을 이용한 터키석의 감별에 관한 연구

김영출[†]

(주)한미보석감정원, 서울, 110-370

(2004년 9월 3일 접수)

(2004년 9월 30일 심사완료)

요 약 보석을 포함한 무기물질은 적외선 영역에서 특성적인 진동 에너지를 가지고 있으며 이를 이용하여 감별에 응용되기도 한다. 결정격자의 진동과 관련이 있는 적외선 분광기의 흡수 에너지는 보석의 구성원자의 결합과 관련된 특징이다. 천연 터키석[$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]은 이러한 적외선의 고유한 특성에 의해 $2000\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 의 중적외선 범위에서 천연 보석에 처리된 터키석과 합성 터키석, 모조 터키석으로부터 감별 할 수 있었다. 합성 Gilson 터키석의 스펙트럼은 천연 터키석과 비교하였을 때 보다 부드러운 스펙트럼이 나타났으며 이는 집합체의 상태가 천연 터키석과 다르기 때문이었다. 또한 천연 터키석과 외관이 매우 유사한 gibsbsite는 다른 화학조성을 지니고 있음으로 인해 적외선 스펙트럼 역시 매우 다름을 보여 주었다. 적외선 분광기는 비파괴 검사로서 빠른 분석이 가능하였다.

1. 서 론

터키석은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 인(P), 물(H_2O) 등의 복잡한 화학식 [$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]으로 구성되어있는 광물로서 세계에서 가장 오래된 보석에 속한다 [1]. 고대 이집트 왕의 출토품에서 터키석이 발견된 것은 기원전 5000년 전에도 장식품에 사용되었음을 알 수 있게 한다. 현재까지도 터키석은 많은 사람들의 사랑을 받아왔으며 12월의 탄생석과 결혼 11주년의 기념석으로 선물로도 이용되고 있다[2]. 그러나 터키석은 다공질의 광

물이기 때문에 잔재해왔던 커팅의 어려움과 내구성, 광택 등의 향상을 위해 다양한 처리 방법으로 처리되어 상품화되기 시작했고 이와 더불어 광택과 내구성을 더 좋게 한 여러 종류의 모조석이 등장하게 되었다[3, 4]. 이와 같은 천연 터키석에 왁스, 플라스틱 등을 주입한, 처리된 터키석과 모조석의 등장은 보석 감정사에게 다양한 감별 방법을 연구하게 하였다. 가장 대표적인 방법으로는 hot point 검사로서 침의 끝에 열을 가하여 뜨겁게 한 후 터키석의 처리된 부분에 닿게 하면 뜨거운 열로 인해 주입된 플라스틱 또는 왁스가 녹게 되는 현상과, 더불어 그때 생성되는 왁스, 플라스틱 등이 타는 듯 한 냄새를 맡게 됨으로서 감별하는 것이었다[1, 2]. 지금 까지 이 방법은 대부분의 감정사들이 처리된 터키석의 검사 방법 중 하나로서 이용하고 있다. 그러나 hot point 검사는 부분적

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3672-2800

Fax: +82-2-3672-2803

E-mail: kyc@hanmilab.co.kr

으로 손상이 되는 파괴 검사로서 비파괴 검사가 요구되는 현 감정 시스템과는 거리가 멀다. 그리고 hot point 검사와 병행 되는 보석학적인 검사 또한 천연, 처리, 합성, 모조 터키석의 검사 결과가 서로 중복되는 범위 내에 있기 때문에 천연 터키석과 처리된 터키석, 합성 터키석, 모조 터키석의 감별이 매우 힘이 들었다[5, 6].

따라서 본 연구에서는 비파괴검사[7]의 일환으로 적외선 분광기를 이용하여 터키석의 분광학적 특성을 알아보고자 하였으며 이를 이용해 천연 터키석과 처리된 터키석, 합성 터키석, 모조 터키석을 식별하고자 하였다.

2. 실험 방법

보석학적 검사를 위해 여러 가지의 보석 감별 기구를 사용하여 광학적, 물리적 검사를 하였으며, 화학 조성을 알기 위해 ED-XRF(Energy dispersive X-ray fluorescence)를, 분광학적 분석을 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)을 이용하였다.

굴절률은 Duplex II refractometer를 사용하여 spot 방법으로 측정하였으며, 비중은 전자저울을 사용하여 상온에서 정수법으로 측정하였다. 특히 비중을 측정 할 때에는 간혹 다공질이 많은 터키석에 공기층이 형성되는 경우와 matrix 물질로 인한 영향이 있을 수 있기 때문에 이러한 오차를 최소화하기 위하여 조심스럽게 첫 번째 측정된 결과를 참조하였다. 그 밖에 모스 경도심, 보석용 현미경 등을 사용하여 검사하였다.

시험석의 원소를 화학적으로 정성, 정량 분석을 하기 위해 Rhodium-target X-ray tube를 장착한 Spectrace Quan X의 ED-XRF로 측정을 하였으며, 중적외선 영역의 흡수 스펙트럼을 얻기 위하여 Perkin-Elmer의 Spectrum One을 사용하여 2000-450 cm^{-1} 영역을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 보석학적 특성

Table 1은 본 연구에서 실험된 다양한 터키석의 보석학

적 특성을 나열한 것이다. 천연 터키석의 굴절률(refractive index)은 1.61(spot), 비중(specific gravity)은 대부분 2.40~2.90 범주 이내였다. 처리된 터키석의 굴절률은 천연 터키석과 비슷하였지만 비중과 경도는 그보다 비교적 더 낮음을 알 수 있었다. 그러나 천연 터키석과 경계선상에 있는 처리된 터키석이 많음으로 인해 서로의 감별이 쉽지 않았다. 합성 터키석은 천연 터키석과 굴절률, 비중, 경도가 거의 일치하였기 때문에 천연 터키석과의 감별이 불가능 하였다. 터키석의 모조석으로 많이 사용되는 gibbsite는 천연 터키석, 처리된 터키석, 합성 터키석의 굴절률과 비중에서는 거의 차이가 없었지만 경도가 매우 낮다는 차이점을 발견하였다. 그러나 경도 검사는 부분적인 파괴 검사이므로 이 검사를 제외한다면 천연 터키석과 처리된 터키석, 합성 터키석으로부터의 감별 또한 쉽지 않았다. 그 외의 모조 터키석도 천연 터키석의 특성과 비슷하거나 중복되는 부분이 많았기에 감별이 힘들었다.

3.2. 확대 관찰의 특성

Fig. 1은 본 연구에서 실험된 천연 터키석과 합성 터키석, 처리된 터키석, 모조 터키석을 확대한 사진이다. Fig. 1(a)의 천연 터키석에서는 아주 작은 파이라이트 내 포물이 관찰되었으며 모암(Matrix)으로 인한 언더 컷(undercut)가 관찰되었다. 이는 모암과 터키석의 경도 차이에 의해 나타난 것으로 보여 진다. 천연 터키석의 확대사진에서는 (b)의 합성 터키석과는 다르게 백색의 내 포물들이 일률적이지 않은 형태로 불규칙하게 나타나고 있다. Fig. 1(b)는 합성 터키석을 고배율로 확대하여 관찰한 것으로서 그림과 같이 크림 오브 휘트(cream of wheat)효과가 나타났다. 또한 천연과 다르게 어두운 부분의 모암(matrix)이 있으나 천연과 같은 언더 컷(undercut)는 관찰되지 않았다. Fig. 1(c)는 처리된 터키석을 확대하여 관찰한 것으로서 흰 원으로 표시된 안쪽의 균열사이에 왁스 또는 플라스틱이 침투된 흔적을 확인할 수 있다. Fig. 1(d)는 모조 터키석을 확대하여 관찰한 것으로서 천연과 유사하게 보이기 위한 거미줄 모양의 모암이 나타나지만 언더 컷(undercut)는 물론 천연에서 나타나는 모암과 비교하였을 때 매우 자연스럽지

Table 1
Gemological properties of natural and treated turquoise, of gilson synthetic turquoise, and of various imitation turquoise

	Natural turquoise	Treated turquoise	Gilson synthetic turquoise	Imitation turquoise (gibbsite)	Various imitation turquoise
Refractive indices	1.60 or 1.61 (spot)	1.60 or 1.61 (spot)	1.60 or 1.61 (spot)	1.57 (spot)	from 1.53 to 1.62
Specific gravity	2.40~2.90	2.30~2.50	2.40~2.90	2.30~2.40	2.18~2.63
Hardness (Mohs)	5~5.5	same or lower than natural turquoise	5~5.5	2.5~3	lower than natural turquoise

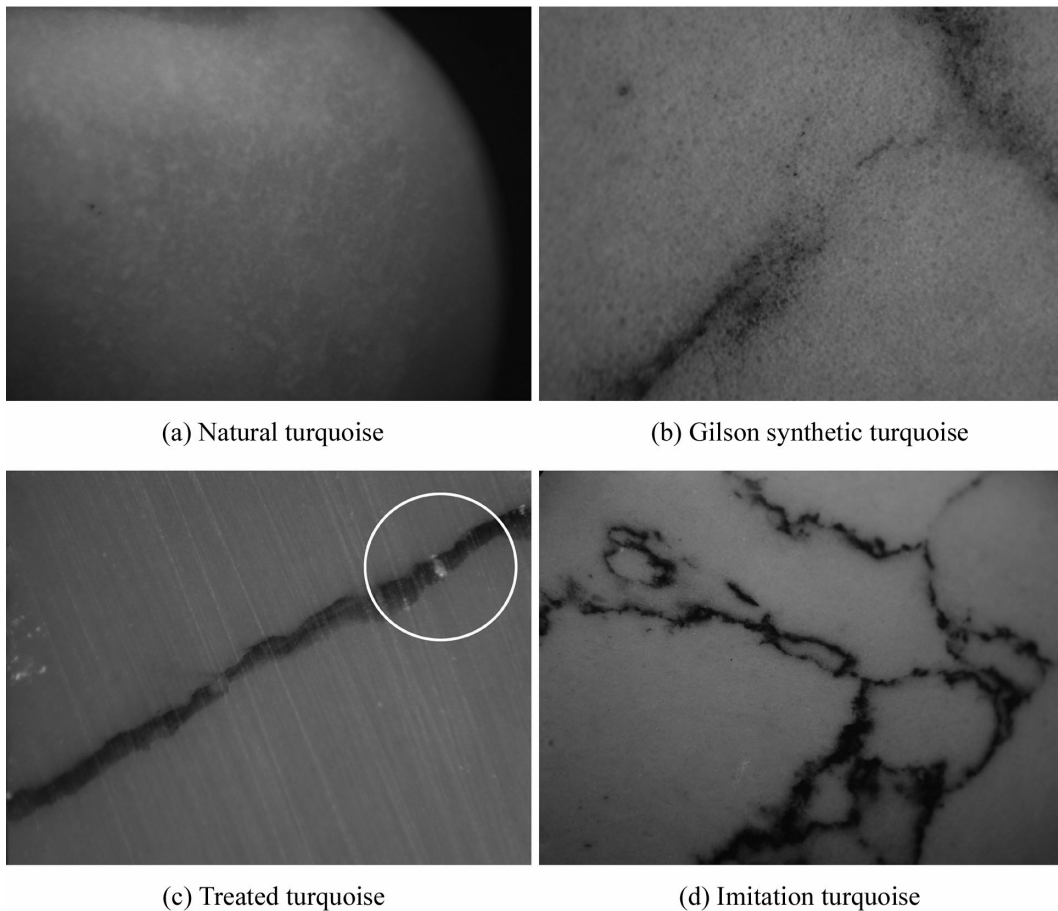


Fig. 1. Microscopic image of natural and treated turquoise, of gilson synthetic turquoise, and of imitation turquoise.

못함을 볼 수 있다. 그러나 이렇게 확대하여 관찰한 외관만 가지고서는 식별의 근거가 되는 내포물이나 외관의 특징이 거의 흡사한 경우가 많기 때문에 감별이 힘들었다.

3.3. 화학 조성

터키석은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 인(P), 물(H₂O) 등의 복잡한 화학식[CuAl₆(PO₄)₄·(OH)₈·5H₂O]으로 구성되어 있는 광물이다. [CuAl₆(PO₄)₄·(OH)₈·5H₂O]의 화학식을 갖는 터키석은 blue color를 나타내는데 이는 Copper를 포함하고 있기 때문이다. Table 2는 천연 터키석의 색의 분류에 따른 화학 조성을 측정된 것이다. Table 2에서

Table 2
Chemical composition of natural turquoise from light blue to green color

	CuO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
Light blue color	9.78	35.60	34.90		19.72
Blue-green color	7.21	35.65	34.32	2.87	19.95
Green color	6.88	34.51	34.82	4.04	19.75

볼 수 있듯이 CuO의 함량이 감소할수록 그리고 Fe₂O₃의 함량이 증가할수록 터키석의 color가 blue에서 green으로 바뀔을 알 수 있다. 처리된 터키석은 천연 터키석과 비교하여 다른 특징을 발견할 수 없었지만 터키석의 모조석으로 많이 사용되는 gibbsite[8]는 Al₂O₃가 65.4%, H₂O가 34.6%로서 화학 조성에 크게 차이가 있었다.

3.4. 분광학적 특성

Fig. 2에서 Fig. 6은 천연 터키석과 천연석에 처리된 터키석, 합성 터키석과 모조석을 적외선 분광기로 측정된 스펙트럼이다. 본 연구에서 측정된 천연 터키석에서는 OH와 [PO₄] tetrahedron에 의한 curving vibration, stretching vibration과 관련[9-11]이 있는 peak가 존재하였다. 1195, 1155, 1116, 1050, 1005 cm⁻¹에서 P-O와 관련된 stretching vibration을 보여 주었으며, 833, 779 cm⁻¹에서는 OH와 관련된 curving vibration을, 649, 607, 570, 535, 479 cm⁻¹에서는 P-O와 관련된 curving vibration이 존재함을 보여 주었다. Fig. 3의 합성 터키석의 적외선 스펙트럼은 천연 터키석과 유사한 특징을 가지고 있었으

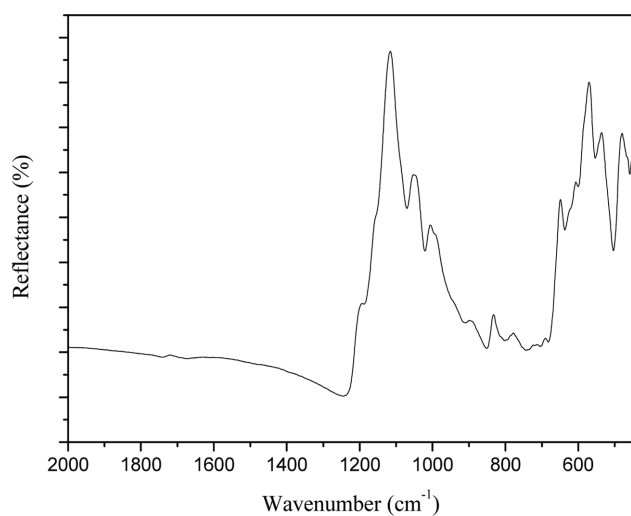


Fig. 2. Infrared spectrum of natural turquoise.

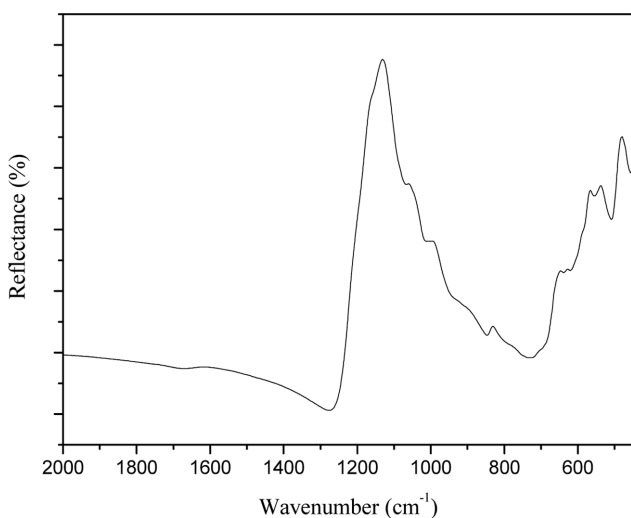


Fig. 3. Infrared spectrum of synthetic turquoise.

나 sharp한 천연 터키석의 peak와는 달리 1131, 1060, 1005 cm^{-1} 에서 P-O와 관련된 stretching vibration이 약하게 band 형태로 존재하고 있었다. 또한 천연 터키석에서 나타났던 1195, 1155 cm^{-1} peak는 존재하지 않았다. 따라서 합성 터키석은 천연 터키석에 비하여 결정성이 현격히 떨어짐을 알 수 있었다. Fig. 4의 천연 터키석에 플라스틱이 처리된 터키석은 1194, 1155, 1115, 1050, 1005 cm^{-1} 와 831, 777, 647, 606, 570, 535, 479 cm^{-1} 에서 천연 터키석의 peak와 거의 비슷하게 나타남으로서 특이한 특징이 나타나지 않았지만 1720 cm^{-1} 에서 플라스틱과 관련된 peak가 약하게 존재함으로 인해 처리된 터키석으로부터 천연 터키석을 감별해 낼 수 있는 근거로 삼을 수 있었다. Fig. 5는 본 연구에서 측정된 $\text{r-Al}(\text{OH})_3$ 의 화학식을 갖는 gibbsite의 스펙트럼이다. 1720, 1018, 963, 873, 834, 795, 730, 666, 581, 558 cm^{-1} 에서 특성

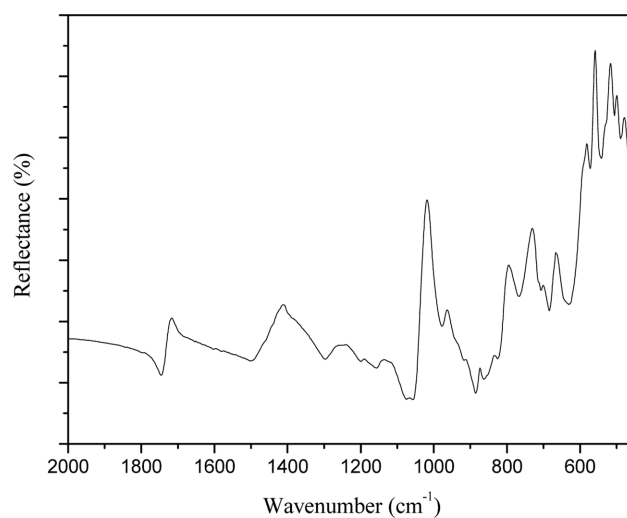


Fig. 5. Infrared spectrum of imitation turquoise (gibbsite).

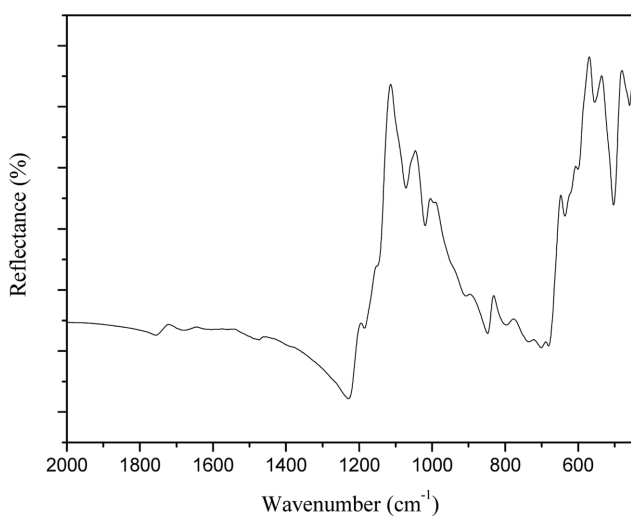


Fig. 4. Infrared spectrum of treated turquoise.

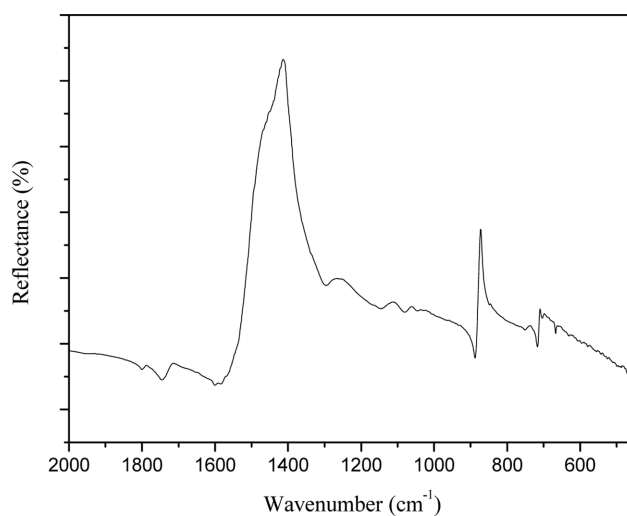


Fig. 6. Infrared spectrum of imitation turquoise (calcite).

peak가 존재함으로써 천연 터키석과는 전혀 다름을 확인하였다. Gibbsite의 peak 중 1720 cm^{-1} peak가 발견된 것은 gibbsite 광물을 터키석과 흡사하게 만들기 위해 blue color의 염색과 함께 플라스틱을 주입하였기 때문으로 사료된다. Fig. 6의 calcite로 만들어진 모조 터키석의 적외선 스펙트럼 또한 $1413, 872\text{ cm}^{-1}$ 에서 peak가 발견됨으로써 천연 터키석과 쉽게 식별이 가능하였다.

4. 결 론

일반적인 보석학적 검사로 감별이 힘들었던 천연, 처리, 합성, 모조 터키석을 적외선 영역 내에서 특성적인 진동에너지 즉, 결정 구조의 진동에 연관되어 원자 구성의 결합에서 주어지는 특성을 중적외선 영역에서 분석함으로써 다음과 같이 감별이 가능하였다.

1) 천연 터키석에서는 존재하지 않았지만 1720 cm^{-1} 의 플라스틱과 관련된 peak는 처리된 터키석임을 확인하였다. 그러나 새로운 처리 물질의 개발과 다양화로 인해 향후 더욱 발달이 될 거라 여겨지는 처리된 터키석에 대해서는 지속적인 연구가 필요할 것이다.

2) 적외선 영역의 스펙트럼에서 나타났듯이 천연 터키석의 원자는 잘 결정화 되어있는 반면에 합성 Gilson 터키석은 보다 완전하지 못하게 결정들이 배열되어 있음을 추측할 수 있었다.

3) 모조 터키석으로 많이 사용되는 blue color로 염색된 gibbsite와 calcite 등은 천연, 처리, 합성 터키석과 화학적으로 완전히 다르고 적외선 스펙트럼 패턴도 매우 다르게 나타남으로 인해 천연, 처리, 합성 터키석과 쉽게 식별이 가능하였다.

참 고 문 헌

- [1] R. Webster, "Gems-their sources, descriptions and identification", 5th ed., P.G. Read (Butterworth Heinemann, Oxford, 1994) 254.
- [2] A.L. Matlins and A.C. Bonanno, "Gem identification made easy", 2nd ed., A.L. Matlins and A.C. Bonanno (Gemstone, Canada, 2002) 229.
- [3] W. Fuquan, "A gemological study of turquoise in china", Gems & Gemology 22(1) (1986) 35.
- [4] 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(1) (1999) 4.
- [5] Q. Lijian, Y. Weixuan and Y. Mingxin, "Turquoise from hubei province, china", Journal of Gemmology 26(1) (1998) 1.
- [6] K. Schmetzer and H. Bank, "An investigation of synthetic turquoise and the turquoise substitute of Gilson", Journal of Gemmology 17(6) (1981) 386.
- [7] Y.C. Kim, S.W. Kim and P.C. Kim, "A study on the identification of quartz and jadeite by the FT-IR", Journal of Crystal Growth 13(1) (2003) 41.
- [8] R. Ďud'a and L. Rejl, "Minerals of the world", 2nd ed., J. Bauer and J.H. Bernard, (Arch cape, New York, 1990) 104.
- [9] E. Fritsch and C.M. Stockton, "Infrared spectroscopy in gem identification", Gems & Gemology 23(1) (1987) 18.
- [10] T. Lind, K. Schmetzer and H. Bank, "The identification of turquoise by infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction", Gems & Gemology 19(3) (1983) 164.
- [11] E. Fritsch and G.R. Rossman, "An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena", Gems & Gemology, 24(2) (1988) 81.