

이 자료는 www.lotusgemology.com의 온라인 기사를 허가받아 한글로 번역한 것입니다. 원문은 지난 2019년 2월 4일에 미국 애리조나주 투산에서 개최되었던 Gemstone Industry & Laboratory Conference (GILC)에서 공표된 발제문을 Richard W. Hughes 원장이 정리한 것입니다

사파이어 고온저압(HT+P)처리에 대한 긴급 보고서

이 보고서는 아래의 11개 유명한 감정원들이 함께 연구하고 의견을 공유하는 내용을 담고 있으며, 이러한 공동연구 발표는 전례가 드문 사례이다. (알파벳 순)

- CGL Central Gem Lab, Japan
- CISGEM, Italy
- German Gem Lab (DSEF), Germany
- Dunaigre Consulting, Switzerland
- Gemological Institute of America (GIA), USA
- Gem and Jewelry Institute of Thailand (GIT); GJEPC-GTL, India
- Gübelin Gem Lab, Switzerland
- **Hanmi Lab, South Korea (GIG, (주)한미보석감정원)**
- ICA Lab, Thailand
- Lotus Gemology, Thailand
- Swiss Gemmological Institute (SSEF), Switzerland

서론

새로운 방법(고온+압력, High Temperature with Pressure, 이하 HT+P) 으로 처리된 블루 사파이어가 2009년에 처음으로 시장에 등장하였고 2016년 이후로 그 양이 보편화되고 있다. 이 보고서는 새로운 처리 과정에 대해서 자세히 조사하고, 기존의 전통적인 열처리 범주로 봐야할 것인지 아니면 따로 분리해서 봐야 할지에 대해서 살펴보고 있다.

이 보고서는 아래의 발제문 원본에 기초한다.

- 4 Feb. 2019: Presentation on "Sapphire Heated with Pressure" at Gemstone Industry & Laboratory Conference (GILC) in Tucson (GIT.or.th)
<http://www.hanmilab.co.kr/paper/20190204-1.pdf>
- 26 Feb. 2019: Squeezing Sapphire: Corundum treated with high temperatures and low pressure (HT+P) (GJEPC-GTL)
<http://gtljaipur.info/publications.aspx>
- Feb. 2019: Presentation on Sapphires Heated with Pressure (LMHC-Gemmology.org)
<https://www.lmhc-gemmology.org/news>
- Feb. 2019: Presentation on Sapphire Heated with Pressure (SSEF.ch)
<https://www.ssef.ch/lmhc-presentation-on-sapphires-heated-with-pressure-february-2019/>

본 론

높은 온도와 낮은 압력(1kbar 이하)을 이용한 새로운 방법(HT+P)으로 처리된 블루 사파이어가 2009년 처음으로 등장했고 2016년 이후 부터는 드물게 거래됐던 과거에 비해 좀 더 많은 양이 시장에 나타나기 시작했다. 2018년 후반에 GRS 감정원에서 HT+P 방법으로 처리된 사파이어의 내구성이 약하다는 의견을 내 놓았다. 이어 곧바로 AGTA(American Gem Trade Association)에서는 HT+P 사파이어의 열과 압력에 대해서 'HP'(heat with pressure, 열과 압력)라는 별도의 범주를 두어 분류해야 한다는 보도자료를 냈다. 또한 AGTA는 다른 어떤 처리방법과 마찬가지로 소비자에게 전달되는 모든 문서에는 소비자들이 이해하기 쉽게, 단지 'HP'라는 코드만 기재되는 것이 아니라 예를 들어 'sapphire treated with heat and pressure'(열과 압력으로 처리된 사파이어)와 같이 '명확한 언어'로서 기재해야 한다는 의견을 보였다.

AGTA가 별도의 범주를 두어 구분하자는 것은 새로운 처리가 사파이어의 품질에 변화를 주었기 때문이라는 데 이유를 두고 있지만, 그들은 정작 본질에 대해 묻는 것은 회피하고 있다. 무엇보다 중요한 것은 HT+P 처리된 사파이어를 전통적인 열처리와 비교할 때, 열처리 이외의 고지해야 할 다른 무언가가 추가적으로 있는지를 물어야 한다는 것이다. 이 보고서는 HT+P 처리된 사파이어가 업자와 소비자들에게 열처리 이외에 추가적으로 고지를 해야 하는 무언가가 있는지에 대한 핵심 문제를 다룬다.

타임라인: 루비와 사파이어에 대한 열처리의 역사

기존의 처리방법들과 관련하여 HT+P 처리된 사파이어에 대한 관점을 조명하기 위해서는 커런덤(루비와 사파이어) 열처리의 역사를 살펴보는 것이 도움이 된다.

1045년경: 루비, 핑크 사파이어의 청색 끼를 없애기 위한 저온(低溫)처리

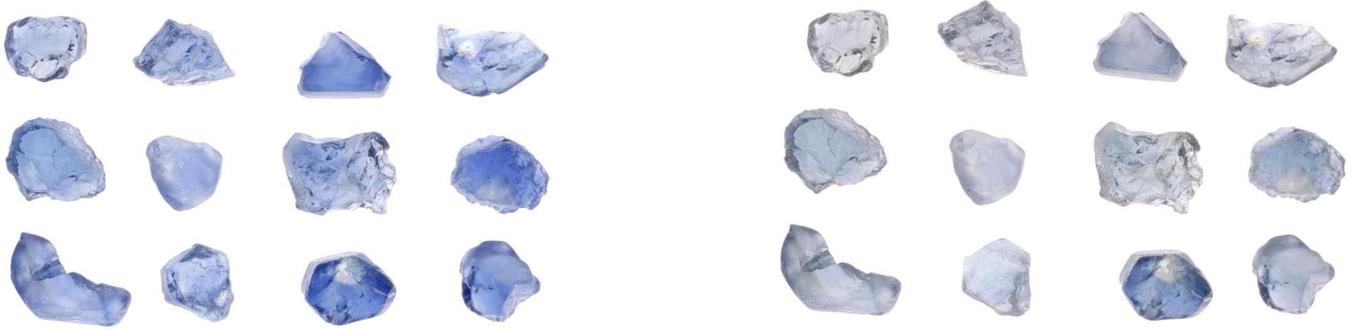
1050년, 잡학다식한 알 베루니는 50미스칼(212g)의 금을 녹이도록 설계된 고대의 노(爐)를 이용해 루비를 가열하는 과정을 묘사한다. '금은 1,064°C에서 녹기 때문에, 노(爐)가 공기 중에서 1,100°C 이상의 온도에 도달할 수 있음을 알았다.' 오늘날 처리 업자들은 청색 끼를 지닌 루비와 핑크, 퍼플 사파이어들을 가열한다. 사파이어를 가열하는 것이 그들이 머금고 있는 청색 끼를 없애는 데에 필수적이기 때문이다. (Beruni, 1989; Hughes et al., 2017)



스리랑카 라트나푸라에서 고대의 기법인 취관으로 가열하는 처리 업자들. 1045년 알 베루니에 의해 묘사된 것처럼 이 기법은 금의 용점(1,064°C)을 넘는다. (Hughes et al., 2014) 사진: Wimon Manorotkul, 2012

1916년: 어두운 블루 컬러를 열게 한 저온(800~1,200°C)처리

호주 퀸즐랜드의 어두운 블루 사파이어(현무암질)를 저온에서 열처리하여 색을 열게 했다. 후에 이 과정은 모든 어두운 블루 사파이어를 열처리하는데 적용되었고 오늘날까지도 계속되고 있다. 이러한 사파이어는 지구 표면으로 이동하는 과정에서 현무암질 마그마 내에서 자연적으로 가열 과정을 거친 것과 동일한 과정이기에 색상의 변화에 대해서 인위적인 열처리인지, 자연적인 것인지는 구분이 어렵다. (Anonymous, 1916)



대기에서 10시간동안 950°C로 가열된 현무암질 마다가스카르 사파이어의 **가열 전(왼쪽)과 후(오른쪽)**. 적어도 1916년부터 사용된 이 과정은 오늘날 어두운 블루 사파이어의 색을 열게 만들기 위해 사용된다. 현무암질 사파이어는 마그마에 의해 지구 표면으로 옮겨지는 동안 자연스럽게 가열되기 때문에 인위적인 열처리와 구분이 어렵다. (Hughes et al., 2017) 사진: John Emmett.

1966년: 고온(高溫)처리

GIA 감정원의 Robert Crowningshield는 태국산인 것으로 알려져 있는 사파이어에 대해 보고했다. 보고된 사파이어는 철 스펙트럼이 약하고 자외선 단파 형광에서 독특한 초기 형광반응을 보였다. 그러나 오늘날, 이러한 형광반응은 고온 가열처리된 게우다(geuda) 타입의 변성암 사파이어와 관련이 있음을 알고 있다. (Crowningshield, 1966) 우리가 지금 알고 있는 상식을 적용해본다면, 보고된 사파이어는 철 함량이 낮은 변성암 사파이어의 고온 가열에 대한 초기 시도였던 것으로 보인다.

1975년 무렵: 열처리된 게우다 사파이어

색이 열거나 거의 없는 스리랑카산 게우다 사파이어를 블루 컬러로 전환하는 데에 1,500°C 이상의 고열을 낼 수 있는 디젤로가 사용됐다. 디젤로에 산소가 주입되면 루틸을 녹일 수 있는 고온을 낼 수 있다. 이 과정에 수소를 공급하여 환원 분위기를 만든다. 1970년대 후반까지 이와 같은 환원 분위기의 고온에서 가열된 게우다 사파이어가 시장에 넘쳐났고, 대다수의 구매자들은 그들이 열처리된 사파이어를 샀다는 것을 알지 못했다.

1980년대 들어서면서 이러한 사파이어를 '전통적으로 열처리된 사파이어'라고 칭하게 되었으며 블루 사파이어 시장의 대부분을 차지했다. 여기서 '전통적인 열처리'는 불과 20년도 채 되지 않은 열처리 방법이였으며 이전에 시도했던 열처리들과는 차원이 다른 품질의 사파이어를 만들어 냈다. 뉴욕의 AGL(American Gemological Laboratories) 감정원이 이러한 열처리를 처음으로 밝혀냈으며, 1980년대 후반에 이르러서야 다른 감정원들도 이를 인식하기 시작했다.

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 아니다.
- 사파이어의 피셔부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 가끔 그렇다.
- '열처리' 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 없다.

1980년: 티타늄 원소로 표면 확산 처리된 사파이어

티타늄 원소로 표면 확산 처리된 사파이어가 시장에 등장했다. 처음에는 유니온카바이드 회사로부터 특허권을 사들인 스위스 회사가 표면 확산 처리된 사파이어임을 알리지 않고 판매하기 시작했지만, 신속하게 감별이 이루어지면서 시장에 부정적인 별다른 영향을 끼치지 않았다. (Nassau, 1981)

- 이것은 새로운 유형의 처리인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 그렇다.
- ‘열처리’ 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 있다.



무색 사파이어에 티타늄 원소를 사파이어 격자 내에 확산시켰다. 티타늄으로 인한 색조의 침투 깊이를 보기위해 단면을 잘라 확인한 것이다. 사파이어의 외부로부터 색이 유입됐고 재 연마에 의해 색이 없어질 수 있다. 이 사파이어는 처리된 내용에 대해 확실히 알려야 한다. (Hughes et al., 2017)

사진: E. Billie Hughes, AIGS

1980년대 초: 전기로의 등장

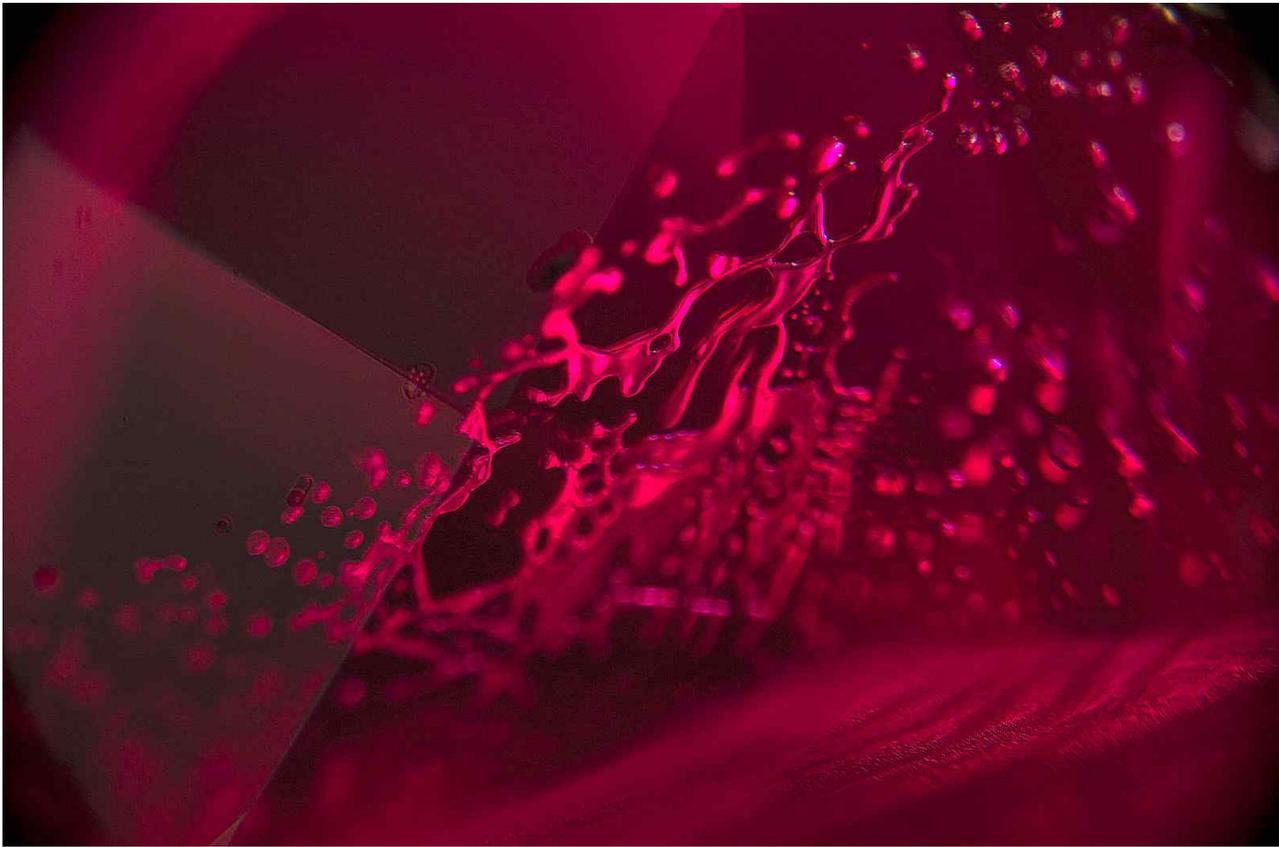
전기로는 온도와 분위기를 더 잘 조절할 수 있도록 고안되었다. 전기로로 조성된 산화 분위기는 옅은 블루 컬러의 스텔라이트 사파이어를 선명한 황색과 주황색으로 바꿀 수 있었으며, 이렇게 처리된 많은 사파이어들이 시장에 유입됐다. (Keller, 1982)

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 아니다.
- ‘열처리’ 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 없다.

1980년대 중반: 플렉스를 이용한 열처리

열처리 과정에 플렉스(응제)가 더해지면 루비 또는 사파이어 틸이나 피셔부분에 플렉스가 유입되고 이때 루비 또는 사파이어에 재결정이 일어난다. 이로 인해 미세한 양의 합성 커런덤이 메워지며 치유되는 피셔 치유가 발생한다. 이 루비가 1991년 몽슈에서 발견되었을 때, 시장에는 이미 플렉스 치유된 루비들이 많이 존재했다. (Hughes et al., 1998; Hughes et al., 2004)

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 루비나 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 아니다.
- 루비나 사파이어의 피셔부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 그렇다.
- ‘열처리’ 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 있다.



피셔를 따라 플럭스 치유된 미얀마의 몽슈산 루비. 플럭스는 용매 역할을 하고 루비의 피셔 벽이 녹으면서 피셔 내에 합성 커런덤으로 메워지며 치유된다. 이 처리에는 루비의 재결정이 수반되기 때문에 별도의 공개가 요구된다. 그러나 동일한 과정의 열처리라 할지라도 플럭스가 첨가되지 않으면 공개되지 않기도 한다. (Hughes et al., 2017) 사진: Wimon Manorotkul

1990년대 중반 ~ 2001년: 베릴륨 확산 처리된 사파이어

1990년대 중반부터 베릴륨 확산 처리된 커런덤이 서서히 시장에 침투하기 시작했다. 2001년에는 베릴륨 확산 처리된 커런덤이 시장에 많이 유입됐다. 보석감정사들은 2002년 초에 이르러 베릴륨 원소가 사파이어 내부로 확산되었음을 알게 되었고 이후 베릴륨 확산 처리된 사파이어를 감별하기 시작했다. (Emmett et al., 2003)

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 그렇다.
- 사파이어의 피셔부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 그렇다.
- ‘열처리’ 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 있다.



위: 1,500°C 이상의 고온에서 열처리된 스리랑카 게우다 사파이어의 **가열 전(왼쪽)과 후(오른쪽)**

아래: 1,700°C 이상의 고온에서 베릴륨(Be) 처리된 마다가스카르 사파이어. 게우다 사파이어는 단순히 열처리(H)로 고지하면 되지만, 베릴륨 처리된 사파이어는 발색원인 외부원소(Be)가 사파이어의 내부로 확산되었기 때문에 특별한 공개가 요구된다. 이러한 사파이어는 자연마할 경우 색을 잃을 수도 있다. (Hughes et al., 2014) 사진: Wimon Manorotkul

2000-2003년: 더 길어진 가열 시간, 한층 더 정교해진 가열 방법

가열 시간이 길어질수록 사파이어의 색은 더 향상될 수 있다. 처리업자들은 사파이어 색을 향상시키기 위해 다양한 조건으로 실험해 본다. 한 처리업자는 사파이어 색 향상을 위해 다양한 조건의 실험을 하던 중 'Punsiri'라는 사파이어를 탄생시켰다. 'Punsiri' 사파이어는 처음에는 어떤 문제가 있는 것으로 의심받았으나 이후에 한층 더 정교해진 열처리로 밝혀진바 있다.

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 아니다.
- 사파이어의 피서부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 가끔 그렇다.
- '열처리' 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 없다.



베릴륨 확산 처리가 발견된 직후, 보석감정사들은 일부 가열된 사파이어에서 특이한 조닝 패턴을 발견한다. 이 사파이어는 스리랑카 사람인 'Punsiri Tennakoon'의 오븐에서 생성된 것이었다. 보석감정사들은 'Punsiri' 사파이어에서 보이는 특징들이 정교한 가열로 인한 것으로 판단했고, 현재 특별한 공개가 요구되지 않는다. 사진: Richard W. Hughes; 시편: Pala International

2003년: 어두운 블루 사파이어를 열게 하는 베릴륨 확산 처리

베릴륨(Be) 확산 처리를 통해 어두운 블루 사파이어의 색을 열게 하는 처리방법이 등장했다. 이 사파이어를 감별하기 위해서는 첨단 분석기기를 이용한 분석이 요구된다. (Emmett et al., 2003)

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 그렇다.
- 사파이어의 피서부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 가끔 그렇다.
- '열처리' 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 있다.

2009년 ~ 현재: 고온과 압력으로 가열된 사파이어(HT+P)

고온과 더불어 압력을 이용해 처리된 블루 사파이어가 등장했다. (Choi et al., 2014a, b, 한미보석감정원, GIG) 이 사파이어는 서서히 시장에 나타나기 시작했다.

- 이 처리방식은 초기의 열처리 과정을 변형시킨 것인가? ⇨ 그렇다.
- 사파이어 색을 내기위해 외부로부터 어떤 성분을 넣었나? ⇨ 아니다.
- 사파이어의 피서부분이 치유되거나 재결정화가 이루어지는가? ⇨ 가끔 그렇다.
- 내구성에 문제가 있는가? 없다.
- '열처리' 이외에 공개해야할 다른 처리가 있는가? ⇨ 현재 활발하게 논의 중이다.



HT+P 처리된 블루 사파이어.

사진: SSEF

지금까지 본 바와 같이 처리에 관한 고지에 대해서는 보석 업계의 의견에 일관성이 없다. 기껏해야 처리된 보석이 시장에 얼마만큼 확산되어 있는가를 기반으로 이루어진다. 고온에서 열처리된 게우다 사파이어처럼 시장에 깊숙이 퍼져 있는 경우 거래에서는 '전통적인' 것으로 간주하는 경향을 보이지만, 베릴륨 확산 처리된 사파이어처럼 시장에 퍼지기 전에 초기에 밝혀진 경우에 이에 대해서는 상당히 비판적인 경향이 있다. 이러한 경향은 예상하지 못한 바도 아니고 이상한 것도 아니다. 인간은 자기 자신의 이익을 우선하기 때문이다.

FTC(미국연방통상위원회) 가이드라인과 AGTA 고지(告知) 정책에 따른 현행 기준은 다음과 같다.

보석의 처리된 결과가 아래와 같을 때 그 내용을 상세히 고지해야 한다.

1. 처리의 효과가 영구적이지 않고 시간이 지남에 따라 그 효과가 상실될 때
2. 처리의 효과를 유지하기 위하여 특별한 주의나 관리가 요구될 때
3. 처리의 효과가 보석의 가치에 커다란 영향을 미칠 때

새로운 처리방법인 HT+P 처리된 사파이어와 관련하여 위의 고지 조건 중 어느 항목에 해당되는가? 이 질문이 이 보고서에서 답하려고 하는 중요한 질문이다.

압력에 관하여

다이아몬드 처리 업자들은 1990년대부터 색을 향상시키기 위해 높은 온도와 더불어 높은 압력을 사용해 왔다. 때문에 커런덤 처리 업자들이 루비와 사파이어의 가열처리에 압력을 적용하는 것은 시간 문제였다. 실제로 독일의 전기로 회사인 LINN은 커런덤 처리에 사용할 수 있는, 최대 25bar의 압력을 가할 수 있는 고압반응기를 제작해 공급했고 일부가 아시아에 팔렸다. 이와 비슷한 예로서, 투어멀린 열처리와 관련된 처리업자들은 투어멀린 내부의 네거티브 크리스털을 온전히 보존하면서 투어멀린의 색상을 변화시키기 위해 오랫동안 압력을 더불어 사용해 왔다. 압력이 더해진 투어멀린의 열처리(온도 700°C 미만, 압력 0.5~1.5kbar)는 현재까지 계속되고 있으며, 이를 검지할 수 있는 방법은 없다.

HT+P 처리된 사파이어에 사용하는 압력은 투어멀린에 사용되는 압력보다 낮다. 사파이어가 땅 밑에서 성장할 때의 압력과 비교한다면 보다 훨씬 낮다, 처리에 사용된 압력은 보석 내의 네거티브 크리스털의 파열을 막는 데에 거의 영향을 주지도 않는다. 이 처리에 사용되는 사파이어는 이미 높은 온도에서 '전통적인' 방법으로 열처리된 사파이어를 처리하기도 한다. 때문에 이미 파열된 크리스털이 처리 전에 존재하기도 한다. 그렇다면 왜 HT+P를 이용하여 처리를 하는가? 여기에 대한 답은 바로 처리 속도에 있다. 처리과정에 걸리는 시간이 30분 이내이기 때문이다.

한편 단점도 있다. 그 처리 장비는 기존의 전통적인 노에 비해 훨씬 비싸다. 한 번의 실험에 한 개의 사파이어만 처리할 수 있다. 또한 색의 변화를 일으키는 상변화가 너무 빠르기 때문에 컨트롤이 쉽지 않다. 이로 인해 처리 공정에 따른 다양한 결과를 양산한다.

스퀴즈 사파이어: HT+P 처리 방법론

다음의 정보는 한국의 한미보석감정원(GIG), 태국의 GIT감정원, 미국의 GIA감정원이 직접 한국에 있는 사파이어 HT+P 처리 시설에서 실험한 내용을 기초로 한다.



처리할 사파이어를 도가니(왼쪽)에 넣는다. 일반적으로 한 번의 공정에 한 개의 사파이어가 처리된다. 도가니 내부는 흑연 가루로 채워진다. 흑연은 환원 분위기를 만들고 도가니 내부의 열이 균일하게 분포되도록 하는 역할을 한다.

사진: GIT



도가니 안쪽의 흑연에 몇 방울의 물(왼쪽)을 넣는다. 도가니에 흑연을 가득 채운 후(오른쪽) 작은 원형의 도가니로 고정하고 마지막으로 폴리브덴 판을 위에 덮는다.

사진: GIT



밀봉된 도가니를 노(프레스)의 중심에 놓는다.

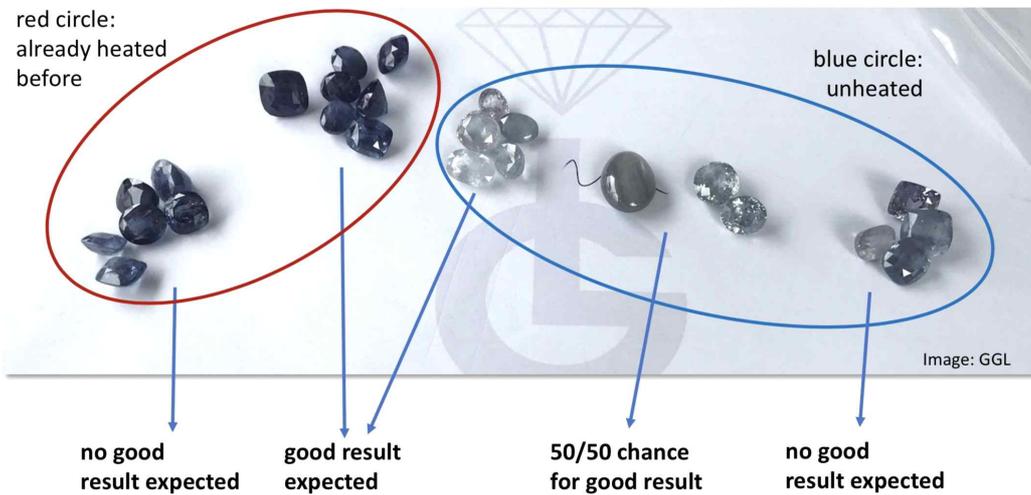
사진: GIT

HT+P 처리에 사용되는 사파이어

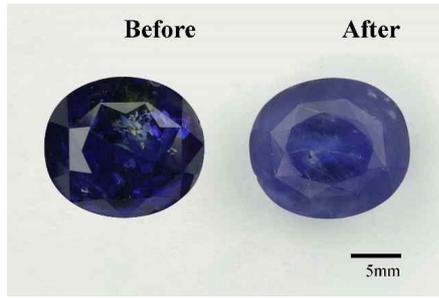
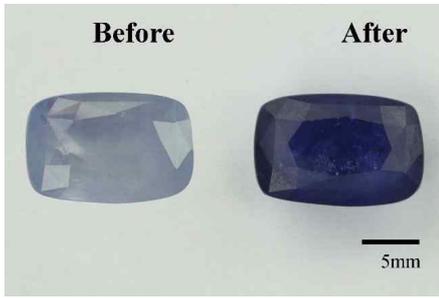


공장에서 처리되기 전의 사파이어.

사진: Shane McClure, GIA



HT+P 처리에 사용되는 사파이어의 많은 양이 이미 전통적인 열처리에 의해 처리되었다. 사진: Lore Kiefert(GGL)



HT+P 방법으로 처리된 사파이어 전과 후의 3가지 예.

사진: GIT



위: HT+P를 거치기 전의 전통적인 방법에 의해 열처리된 사파이어

아래: 위의 사파이어를 HT+P 처리한 결과. 전통적인 열처리와 마찬가지로 처리 전 사파이어의 화학적 구조에 따라 처리 후의 결과가 달라진다. (Choi et al., 2018, 한미보석감정원, GIG)

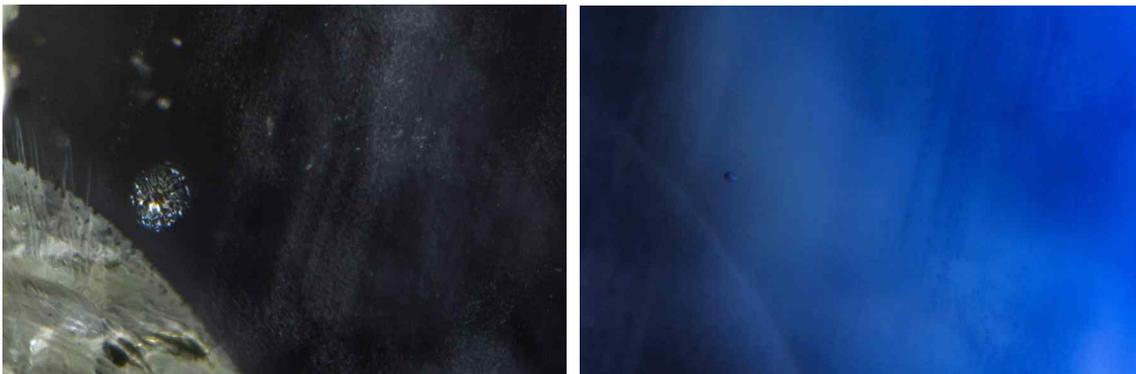
사진: P. Ounorn(GIT)



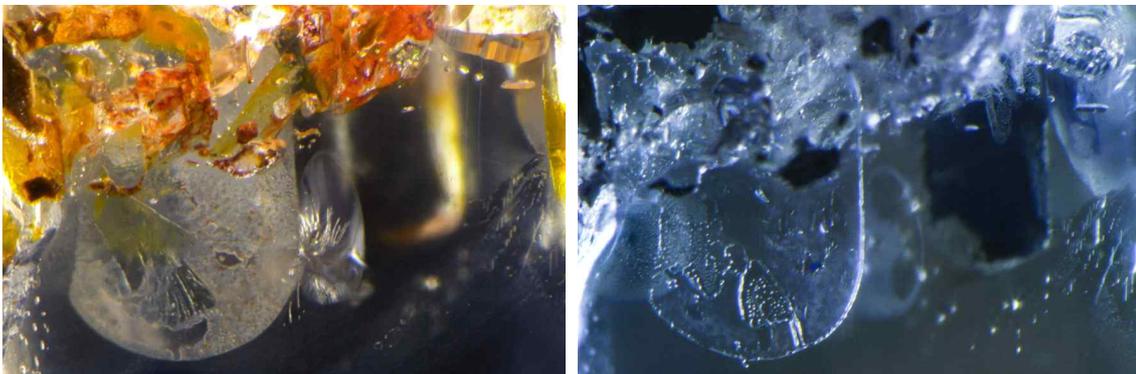
HT+P 사파이어의 처리 전(왼쪽)과 후(오른쪽). 이 처리에 의해 크리스털 주변에 거친 페더가 생성되었다. 사진: GIT



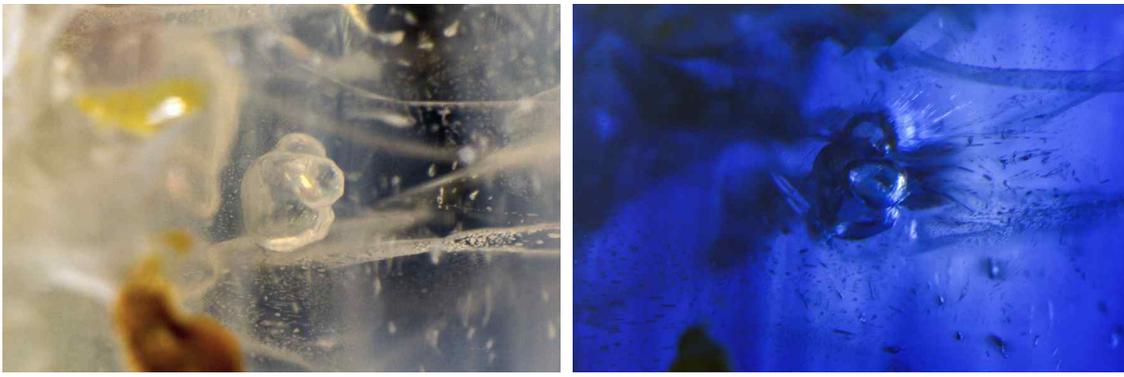
HT+P 사파이어의 처리 전(왼쪽)과 후(오른쪽). 이 처리 후에 피셔부분이 치유되면서 사파이어의 투명도가 개선되었다. 사진: GIT



HT+P 사파이어의 처리 전(왼쪽)과 후(오른쪽). 이 처리 이후에 크리스털과 함께 왼쪽 하단의 피셔가 치유되면서 투명도가 향상되었다. 사진: GIA



HT+P 사파이어의 처리 전(왼쪽)과 후(오른쪽). 이 처리 이후에 철로 인한 갈색 얼룩은 사라졌으며, 중간 부분의 피셔가 부분적으로 치유되기는 했지만 여전히 피셔의 윤곽은 남아있음을 볼 수 있다. 사진: GIA



HT+P 사파이어의 처리 전(왼쪽)과 후(오른쪽). 처리 후, 크리스털이 파열되며 주변에 프랙처가 생성되었다. 이는 전통적인 고온 열처리에서 볼 수 있는 전형적인 특징이다. 색 향상 또한 두드러졌다. 사진: GIA

HT+P 사파이어의 확대관찰

HT+P 사파이어에서 관찰된 특징은 '전통적인' 고온 열처리 사파이어의 특징과 유사했다.

- 표면에 맞닿아 있는 치유된 피셔에서 미묘한 차이가 발견됐다. 그러나 이와 유사한 특징이 전통적 방법으로 열처리된 사파이어에서도 나타난다.
- 때때로 표면과 가까운 피셔나 캐비티에서 도가니 내부에 채워졌던 흑연의 잔해가 발견됐다.

대부분의 경우, 확대검사에서는 전통적인 가열처리와 HT+P 처리를 구별할 수 있는 충분한 증거를 찾을 수 없었다. 위의 사진을 보면, HT+P 처리 후 나타나는 변화의 유형은 압력을 사용하지 않고 고온에서 열처리 후 나타나는 변화의 유형과 거의 일치함을 볼 수 있다.

자외선(UV) 형광반응



자외선 장파에서는 미가열 사파이어 또는 전통적인 방법으로 가열처리된 사파이어와 HP+T 처리된 사파이어 간에 식별의 단서는 나타나지 않았다. 자외선 단파에서는 전통적인 열처리와 유사한 반응을 보였다. 위 사진은 12개의 HT+P 처리된 사파이어의 자외선 단파에서의 형광 이미지이다. 이 방법은 HT+P 처리된 사파이어와 비가열 사파이어와의 식별에는 도움이 되지만, 전통적인 가열처리와의 식별에는 도움이 되지 않는다. 사진: Klaus Scholienbruch, GGL

전통적인 열처리에 의해 처리된 사파이어가 자외선 단파에서 초키 형광반응을 보이는 경향이 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 상대적으로 철 함량이 낮은 변성암 기원의 사파이어(스리랑카, 버마, 마다가스카르, 캐시미르)에서 특히 그러하다. HT+P로 처리된 사파이어는 기존 열처리 방법과 유사하고 대부분 철 함량이 낮은 사파이어를 처리하기 때문에 비슷한 형광 반응을 예상할 수 있다.

자외선 장파를 이용한 검사로는 미가열 사파이어 또는 전통적인 방법으로 가열처리된 사파이어와 HP+T 처리된 사파이어 간에 구분할 수 있는 단서는 없으며, 자외선 단파 검사에서도 전통적인 열처리 사파이어와 유사한 반응이 나타났다.

분석학적 정밀검사

HT+P로 처리된 사파이어에 대해 다음과 같은 여러 가지 분석학적 정밀검사를 수행했다.

미량원소 분석

스위스의 GGL 감정원에서 미량원소 분석을 위해 12개의 HT+P 사파이어를 LA-ICP-MS를 이용하여 분석(단위, ppm)하였다. 각 시료마다 평균 세 곳을 측정하였고, 보정을 위해 NIST 글라스와 내부표준시료를 사용하였다. 그 결과 디퓨전 확산 처리에 이용되는 원소인 리튬(Li), 베릴륨(Be), 티타늄(Ti)에 의한 확산의 증거는 발견되지 않았다.

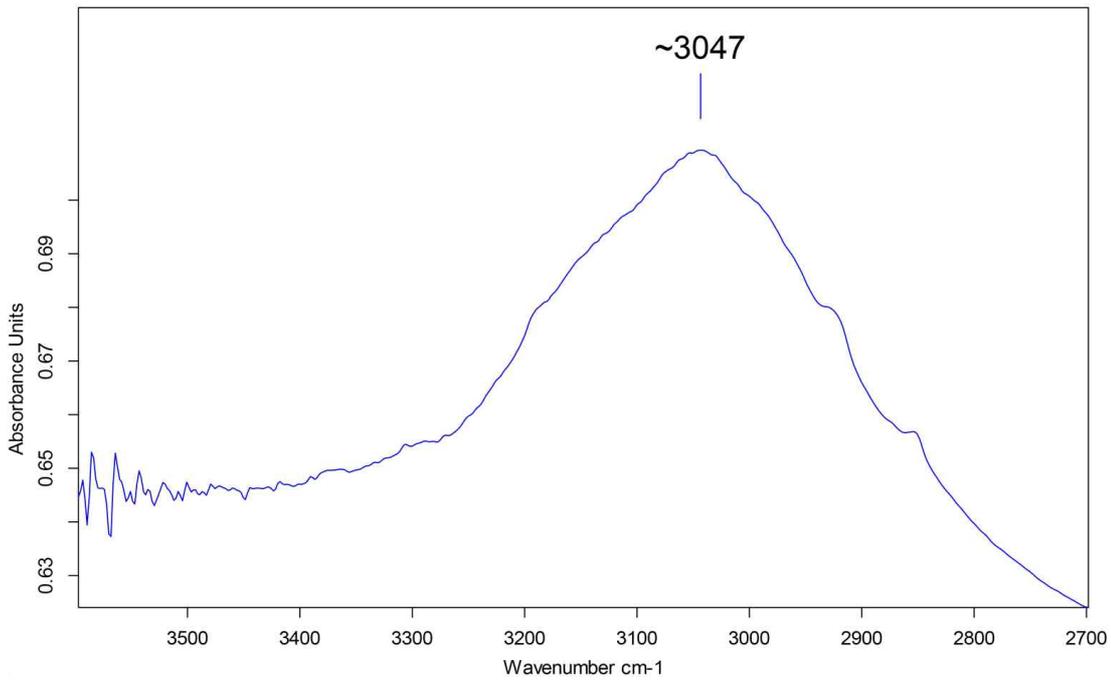
Sample	Li	Be	Mg	Ti	V	Cr	Fe	Ga
SAXX064	<0.09	1.0	80	110	7	4.5	530	120
SAXX065	0.25	0.8	100	200	11.5	2.7	1700	165
SAXX066	0.18	0.34	115	290	55	8	550	95
SAXX067	<0.1	<0.22	<0.6	34	1.4	2.0	2200	260
SAXX068	<0.1	0.19	120	220	7.5	22	480	61
SAXX069	<0.09	<0.18	45	120	8	3.8	350	69
SAXX070	<0.08	<0.16	50	150	8.1	6.5	380	75
SAXX071	<0.09	<0.2	62	95	9.5	6.8	550	83
SAXX072	<0.09	<0.17	77.5	120	12.7	6.0	590	60
SAXX073	<0.09	0.23	240	330	25	2.3	150	87
SAXX074	<0.15	<0.5	240	700	18	8	1150	135
SAXX075	<0.09	0.25	160	270	28.2	3	480	66

UV-Vis-NIR 스펙트럼 분석

HT+P 사파이어의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 비교한 결과, 전통적인 열처리에 따른 사파이어 또는 비가열 사파이어와 차이가 없었다. HT+P 처리된 사파이어의 색의 원인은 비가열 사파이어, 전통적인 열처리 사파이어와 동일한 원자간 전하이동($Fe^{2+}-Ti^{4+}$)에 기반을 두고 있다.

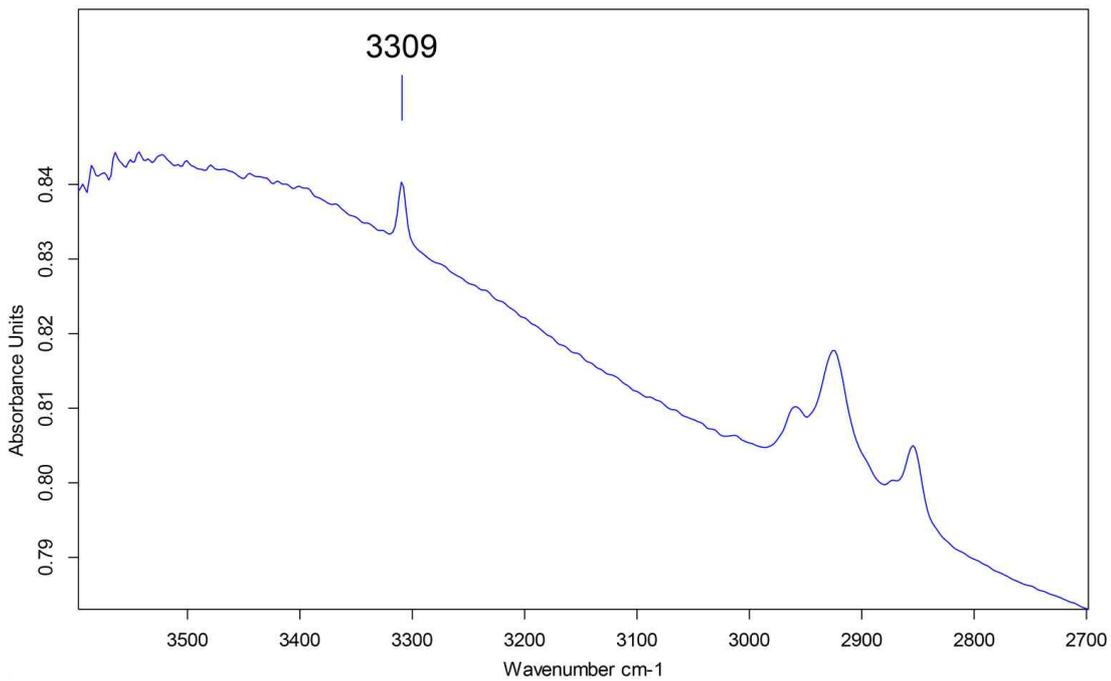
적외선(IR) 스펙트럼 분석

적외선 스펙트럼을 통해 전통적인 방법으로 열처리된 사파이어와 HT+P 처리된 사파이어를 식별할 수 있다. 많은 경우의 HT+P 처리된 사파이어는 $3,047cm^{-1}$ 부근에서 넓은 흡수 밴드를 보인다.

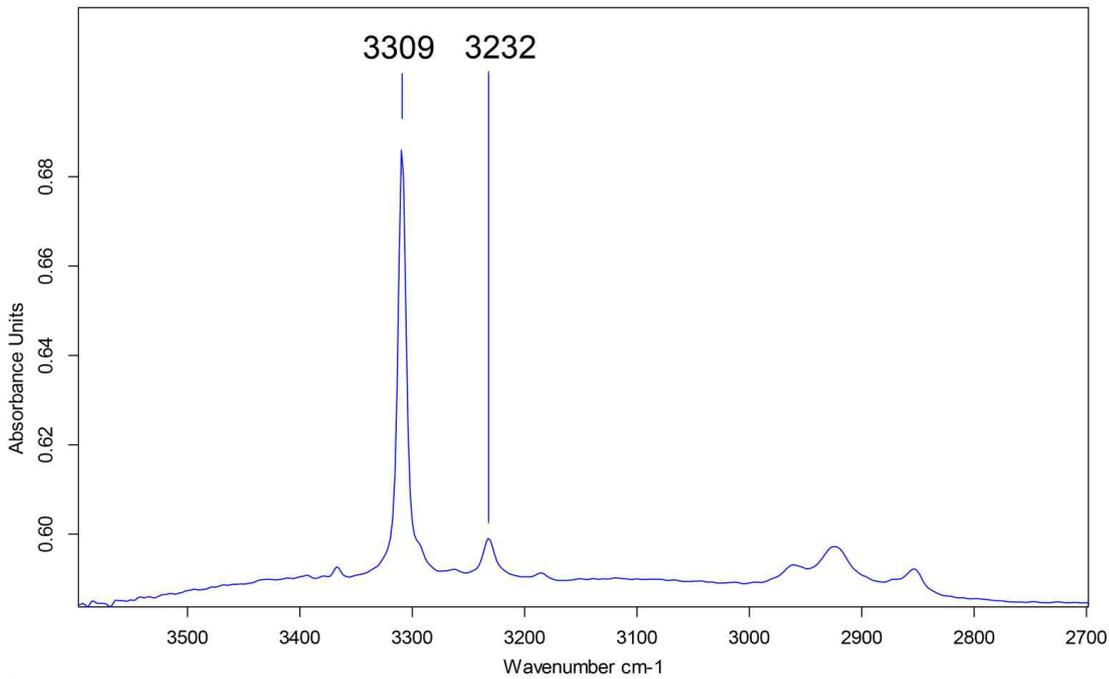


HT+P 사파이어는 $3,047\text{cm}^{-1}$ 에서 식별의 특징을 갖는다. 그러나 때때로 $3,047\text{cm}^{-1}$ 의 식별의 특징이 보이지 않는 경우가 있는데, 이러한 경우에는 전통적인 방법으로 열처리된 사파이어와의 식별이 어렵다. 스펙트럼: Lotus Gemology

비가열 사파이어(또는 루비)는 $3,309\text{cm}^{-1}$ 에서 전형적인 흡수 피크가 존재한다. 물론, 사파이어에 따라 흡수 강도의 차이는 있을 수 있지만, 아래의 스펙트럼이 가장 흔히 나타나는 유형이다.



$3,309\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수 피크는 비가열 블루 사파이어의 특징이다. 스펙트럼: Lotus Gemology



철 함량이 낮은 변성암 기원의 사파이어를 가열하면 $3,309\text{cm}^{-1}$ 이외에 $3,232\text{cm}^{-1}$ 에서도 흡수 피크가 생성된다. $3,232\text{cm}^{-1}$ 흡수 피크의 존재는 사파이어가 열처리 되었다는 강한 증거이다. HT+P 처리된 사파이어에서도 이러한 스펙트럼을 볼 수 있다.

스펙트럼: Lotus Gemology

커런덤의 수 십 가지의 다양한 IR 스펙트럼을 여기에서 상세하게 소개할 수는 없지만, 중요한 것은 $3,047\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 흡수 밴드가 있으면 그 사파이어는 HT+P 처리임을 의미한다는 것이다. 그러나 $3,047\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 밴드가 없다고 하더라도 HT+P 처리의 가능성은 여전히 남아있다.

감별 요점

HT+P 처리된 사파이어의 감별을 전통적으로 열처리된 사파이어와 비교할 때 다음과 같이 요약된다.

- 확대검사로 는 명확하게 식별하기가 어렵다. 단지 미묘한 차이가 일부 피쳐에서 발견될 뿐이다.
- 자외선 형광반응, UV-Vis-NIR 흡수 스펙트럼, 미량원소 조성 분석으로는 식별할 수 없다.
- 적외선(IR) 영역의 $3,047\text{cm}^{-1}$ 에서 HT+P 처리된 사파이어의 식별의 특징이 있으나, HT+P 처리 후 재가열처리로 식별의 특징인 $3,047\text{cm}^{-1}$ 을 제거할 수 있다. 또한 일부 HT+P 처리된 사파이어에는 식별의 특징인 $3,047\text{cm}^{-1}$ 의 흡수밴드가 없는 경우도 있다.

내구성 실험

앞서 언급한 GRS 감정원의 연구(Peretti et al., 2018, 2019)는 HT+P 처리된 사파이어의 내구성과 관련하여 두 가지 문제를 제기하고 있다.

GRS 감정원의 의견:

『“HPHT 처리된 사파이어의 패싯면 모서리 부분을 클립 철침으로 긁어보았더니 부스러졌다. 이는 내구성이 약해졌다는 명백한 증거이다. HPHT 처리된 사파이어의 표면을 재연마 했더니 연마사가 평상시와 다르게 스톤이 열을 많이 발생한다고 말한다. 더군다나 HPHT 처리된 사파이어를 판형으로 자를 때 어떤 샘플들은 4분의 1정도 남겨 놓고 깨졌다.” “전통적인 열처리 후, HPHT 처리로 이어지는 복합 처리 과정을 거쳤기 때문에 이러한 깨짐이 발생할 수 있을 가능성이 있다. 일단 이러한 새로운 방법으로 처리 되었다고 보이는 모든 사파이어는 깨짐의 가능성이 높다고 여기는 것이 안전하다”』

GRS 감정원의 의견이 맞다면 심각한 문제이고 처리된 스톤을 검사할 때 특별한 주의를 하여야 한다.
이 부분에 대한 연구를 위해서 다음과 같은 세 개의 범주에 맞게 시료를 선택했다.

- A. 미세한 내포물 (Eye clean)
- B. 약간의 내포물 존재
- C. 육안으로 식별하기 쉬운 내포물 존재

시료 한 개는 HT+P 처리 후 연마하였다.

초음파 세척 테스트

철망에 넣은 모든 시료들을 미지근한 물이 담겨 있는 초음파 세척기에 각각 5분, 10분, 30분, 동안 담가서 초음파 세척을 했다. GIT 감정원에서 이루어진 이 테스트에서 어떠한 손상도 없었다.

GGL 감정원에서도 이와 유사한 검사를 했다. 초음파 세척 후에 세척 과정에서 생길 수 있는 스톤의 손상여부를 알기 위해서 현미경으로 관찰한 결과 기존에 있었던 긁힘 외에 추가로 생성된 손상은 없었다.

Testing time	Category A	Category B	Category C
Before	 3 mm	 3 mm	 3 mm
5 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm
10 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm
30 minutes	 3 mm	 3 mm	 3 mm

HT+P 처리된 사파이어를 초음파 세척한 결과, 어떠한 손상도 생기지 않았다.

사진: GIT

내산성 테스트

위의 3개 범주에 해당하는 3개의 HT+P 사파이어 시료를 선택하여 다음과 같이 강한 산에 대한 저항성 테스트를 실시했다.

- ① 강한 질산(HNO₃)에 6시간 담금 실험.
- ② 강한 불산(HF70%)에 2분간 담금 실험.

테스트 결과 어떤 부식이나 손상은 일어나지 않았다.

Acid solution	Category A	Category B	Category C
Before			
HNO ₃			
HF			

산에 담금 후, HT+P 처리된 사파이어는 어떠한 손상도 발생하지 않았다.

사진: GIT

철침과 칼날의 긁힘에 대한 테스트

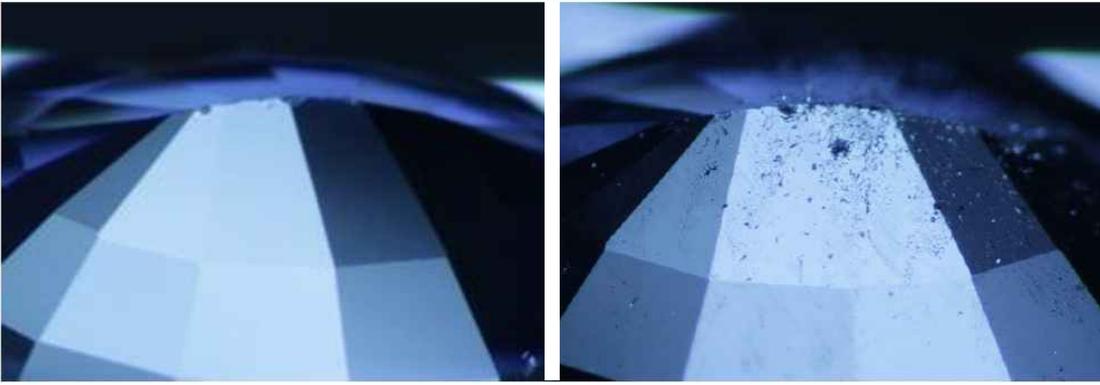
위의 3개 범주에 해당하는 3개의 HT+P 처리된 사파이어를 선택하여 클립 철침과(A)과 커터칼(B)을 이용해 긁어보았다. 철침이나 칼에서 떨어져 나온 금속 파편들이 사파이어 표면에 쌓였을 뿐 HT+P 처리된 사파이어에는 어떠한 손상도 발생되지 않았다.



(A)



(B)



(C)

(D)

HT+P 처리된 사파이어를 클립 철침(A)과 커터 칼날(B)로 긁었으나 아무런 손상이 발생되지 않았고, 사파이어 표면에 금속에서 떨어져 나온 작은 금속 파편만 남아있다(D). 사진: GIT

GRS 감정원이 클립 철침으로 긁었더니 바스러졌다고 보고한 시료는 HT+P 처리한 시료는 맞지만, 처리 후 재연마를 하지 않았을 가능성이 있다. 따라서 클립 철침에 의해 바스러졌던 것은 사파이어가 아니라 단지 흑연 껍질을 긁었던 것으로 보인다.



왼쪽: 도가니에서 막 꺼낸 HT+P 사파이어. 사파이어 표면에 부드러운 흑연 껍질이 붙어있다.

오른쪽: 왼쪽의 사파이어를 재연마한 후의 모습. 클립 철침은 연마 전에 남아있는 흑연 껍질을 긁어낼 수는 있지만, 재연마한 후의 사파이어에는 영향을 주지 못한다. 사진: Imam Gems

낙하 충격 테스트

위의 3개 범주에 해당하는 3개의 HT+P 처리된 사파이어를 선택하여 약 1m 높이에서 단단한 콘크리트 바닥으로 떨어뜨렸다. 이 과정을 각 스톤에 세 번씩 반복 실행했다. 테스트 후, 사파이어는 깨지거나 하는 손상이 일어나지 않았다.

열 충격 테스트

위의 3개 범주에 해당하는 3개의 HT+P 사파이어를 선택하여 세공용 토치를 이용해 각 사파이어가 빨갛게 변하는 시점까지 5초 동안 가열했다. 이 테스트 후, 색의 변화는 일어나지 않았다. 그러나 이미 많은 내포물을 함유하고 있던 C 범주의 시료에서는 내부 내포물의 크랙이 더 커졌다. 이는 전통적인 방법으로 열처리된 사파이어나 비가열 사파이어에서도 사파이어 내부에 이미 많은 내포물을 함유하고 있는 경우라면 발생할 수 있는 결과로 보인다.



Order	Category A	Category B	Category C
Before			
After			

세공용 토치로 가열 후, C의 시료에서만 내부의 크랙이 확장 생성됐다. 이는 처리 유무와는 상관없이 이미 사파이어 내부에 많은 내포물을 함유하고 있다면 예상할 수 있는 결과이다.

사진: GIT

재연마

GIA 감정원이 소장하고 있던 몬타나산의 사파이어를 한국에서 HT+P 처리한 후 연마하였다. 자르고 연마하는 과정에서 어떠한 손상도 발생되지 않았다.

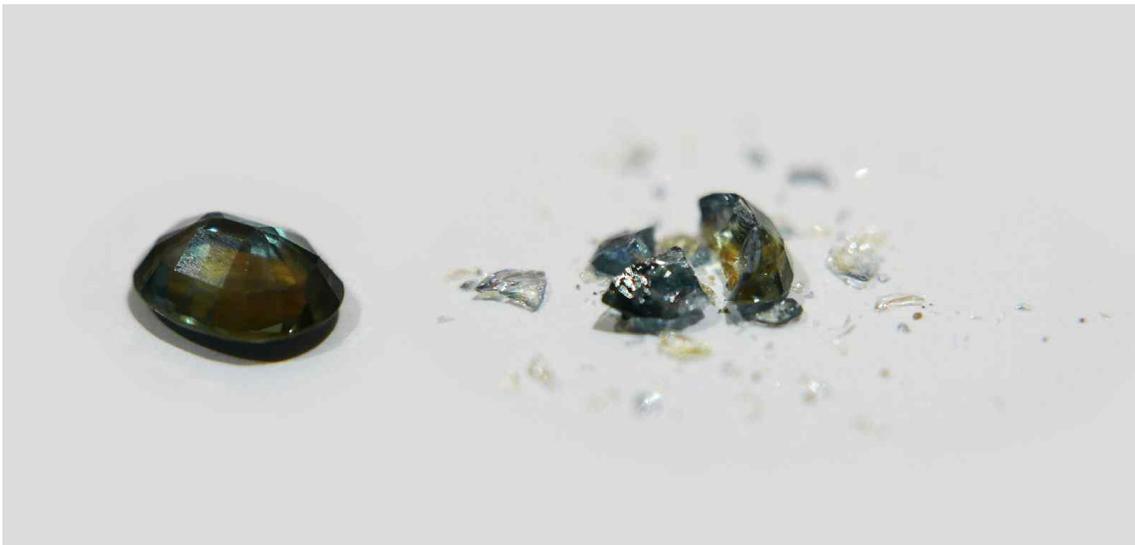


망치 충격 테스트

GRS 감정원은 보고서에 '망치 충격 테스트'가 진행된 HT+P 처리된 사파이어 사진을 보여주었고 세 조각으로 부서져 있었다. 그 보고서를 인용하면,

『(깨진 사진을 보여 주면서) 캐보션 형태의 처리된 사파이어에 망치로 충격을 가해서 삼각형 모양으로 3조각으로 깨졌는데, 그 깨짐의 방향이 스톤의 중심으로 향하는 새로운 방사성 형태의 깨짐이 일어났다.』

이 주장을 시험하기 위해 SSEF는 전통적인 열처리가 된 현무암 기원의 사파이어를 망치로 내려쳤다. 그 결과는 아래 사진에서 볼 수 있다.



전통적인 방법으로 가열처리된 현무암 기원 사파이어(왼쪽)는 망치에 의해 여러 조각으로 부서졌다(오른쪽). 사파이어를 망치로 내려칠 때 GRS 감정원이 주장하는 비슷한 깨짐이 처리 여부와 상관없이 모든 사파이어에서 발생할 수 있음을 보여준다. 사진: SSEF

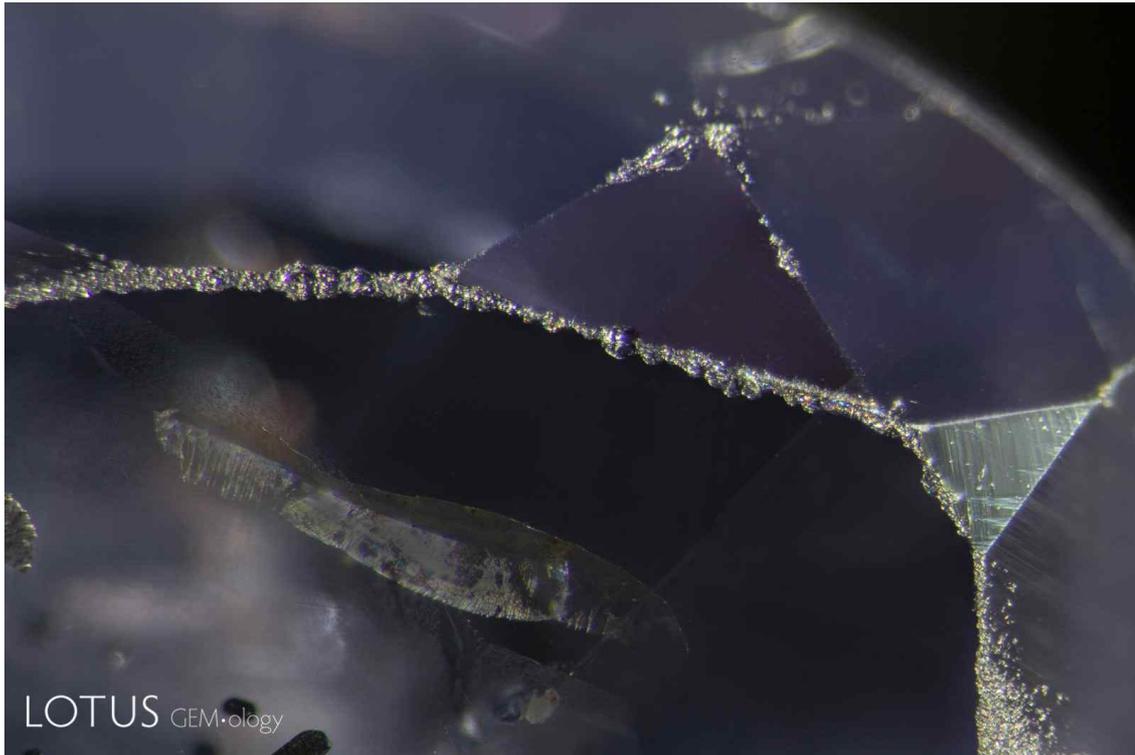
내구성 테스트에 대한 요약

HT+P 처리된 사파이어가 깨짐과 내구성에 문제가 있다는 GRS 주장에 대해 여러 감정기관이 동시에 실험을 시행한 결과 GRS가 주장했던 내구성 문제는 입증되지 않았다. 그러나 내부에 많은 내포물을 함유하고 있는 사파이어(낮은 품질)

의 경우는 가열 처리 방법(전통적인 열처리 방법 또는 새로운 HT+P 방법)에 상관없이 피셔와 크랙이 발생할 수 있다.

열처리된 사파이어뿐만 아니라 모든 사파이어는 어느 정도 깨짐의 위험성이 있다는 것을 명심해야한다. 영국의 유명한 보석학자인 Robert Webster(로버트 웹스터)가 1962년에 보석학의 교과서로 불리는 'Gems'에 다음과 같이 기록하고 있다.

“루비와 사파이어의 경도가 강함에도 불구하고 단단한 바닥에 떨어지거나 순간 충격을 받을 경우에 내부 결함이나 크랙이 생성될 수 있으므로 조심해서 다루어야 한다.” Robert Webster, Gems 1962



아주 심한 패싯 마모와 칩이 존재하는 비가열 스리랑카산 사파이어. 이 사진은 사파이어가 처리 여부와는 상관없이 자연적으로도 어느 정도 깨질 수 있다는 것을 여실히 보여준다. 사진: Richard Hughes, Lotus Gemology

HT+P 처리된 사파이어에 대한 Q & A

Q: 처리 후 내구성에 문제가 있는가?

A: 그동안의 연구에서 내구성 문제가 발견되지 않았다.

Q: 이 처리가 피셔 치유 등 투명도 향상에 있어서 많은 이점이 있는가?

A: 약간의 차이가 있으나, 전통적인 고온 열처리와 다르지 않다.

Q: 이 처리법으로 처리된 사파이어가 상당히 증가할 것으로 보는가?

A: 현재까지는 영향이 크지 않다.

Q: HT+P 처리된 사파이어의 몇 퍼센트 정도를 감정기관에서 감별해 낼 수 있는가?

A: HT+P 처리된 사파이어와 전통적으로 열처리된 사파이어가 구분되지 않는 경우가 있기에 단순히 말하기는 어렵다.

Q: 이 처리에 관하여 단지 열 이외의 따로 특별히 알려야하는 내용이 있는가?

A: 현재의 정보를 기반으로 보면 없다. 그러나 앞으로 새로운 내용이 밝혀진다면 바뀔 수도 있다.

결 론

미국의 주얼리 단체인 AGTA는 2018년 말에 다음과 같이 언급했다.

『“이 새로운 처리법(HT+P)은 사파이어의 품질을 향상시키고 있기에 보석 산업을 위한 FTC 가이드라인 및 처리 공개에 관한 AGTA의 윤리 강령의 적용을 받는다. 따라서 새로운 처리법인 HT+P가 되었을 경우 판매자가 구매자에게 처리 내용을 알려야하며, AGTA 코드인 ‘HP’와 더불어 ‘압력과 열처리’로 처리되었음을 서면으로 반드시 표시해야한다.”』

그러나 우리는 새로운 처리법이 등장했을 때 이전의 처리법과 비교해서 특별히 두드러지는 차이가 있을 때에만 처리에 맞는 새로운 범주를 만들고 그 내용에 대해서는 명확히 고지해 왔다. 예를 들어 다음과 같은 경우이다.

- 발색의 원인이 사파이어 자체에 있지 않고 Be(베릴륨), Cr(크로뮴), Ti(티타늄)과 같은 원소가 외부로부터 사파이어 내부로 확산되는 경우
- 몽슈산 루비의 플렉스 치유처럼 피서가 현저하게 치유된 경우

HT+P 처리된 사파이어는 위의 두 가지 경우에 모두 해당되지 않는다. 또한 여러 감정기관에서 실험한 테스트에서 GRS가 말하는 내구성 문제도 발생되지 않았다. 우리는 이 처리의 결과가 단순히 열에 의해서만이 아니라 열 이외의 어떠한 다른 작용이 추가적으로 있다는 증거를 발견하지 못했다.

결론적으로, HT+P 처리된 사파이어는 열에 의해서 처리되었다는 것 이외에는 특별히 고지할 것이 없다.

[참고문헌]

- AGTA (n.d.) AGTA Gemstone Information Manual. American Gem Trade Association, 15th edition.
- AGTA (2018) AGTA Industry Gemstone Advisory [concerning sapphire heated with high temperatures and low pressures]. American Gem Trade Association, 8 December 2018.
- Anonymous (1916) Sapphire-mining industry of Anakie, Queensland. Bulletin of the Imperial Institute, Vol. 14, April-June, pp. 253-261.
- Beruni, M.i.A., al- (1989) The Book Most Comprehensive in Knowledge on Precious Stones: al-Beruni's Book on Mineralogy [Kitab al-jamahir fi marifat al-jawahir]. Trans. by Said, H.M., One Hundred Great Books of Islamic Civilization, Natural Sciences No. 66, Islamabad, Pakistan Hijra Council, 355 pp.
- Choi H.M., Kim S.K. and Kim Y.C. (2014a) Appearance of new treatment method on sapphire using HPHT apparatus. ICGL Newsletter, No. 4, pp. 1-2.
- Choi H.M., Kim S.K. and Kim Y.C. (2014b) New treated blue sapphire by HPHT apparatus. Proceedings of the 4th International Gem and Jewelry Conference (GIT2014), Chiang Mai, Thailand, 8-9 December, pp. 104-105.
- Choi H., Kim S., Kim Y., Leelawatanasuk T., Lhuamporn T., Atsawatanapirom N., Ounorn P. (2018) Sri Lankan sapphire enhanced by heat with pressure. Journal of The Gemmological Association of Hong Kong, Vol. 39, pp. 16-25.
- Crowningshield, R. (1966) Developments and Highlights at the Gem Trade Lab in New York: Unusual items encountered [sapphire with unusual fluorescence]. Gems & Gemology, Vol. 12, No. 3, Fall, p. 73.
- Hughes, R.W. and Galibert, O. (1998) Foreign affairs: Fracture healing/filling of Möng Hsu ruby.

Australian Gemmologist, Vol. 20, No. 2, April-June, pp. 70-74.

- Emmett, J.L., Scarratt, K. et al. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 2, Summer, pp. 84-135.
- Hughes, R.W. and Emmett, J.L. (2004) Fluxed up: The fracture healing of ruby. *The Guide*, Vol. 23, Issue 5, Part 1, Sept.-Oct., pp. 1, 4-9.
- Hughes, R.W., Manrotkul, W. & Hughes, E.B. (2014) *Ruby & Sapphire: A Collector's Guide*. GIT, Bangkok, 384 pp.
- Hughes, R.W., Manrotkul, W. & Hughes, E.B. (2017) *Ruby & Sapphire: A Gemologist's Guide*. Lotus Publishing, Bangkok, 816 pp.
- Keller, P.C. (1982) The Chanthaburi-Trat gem field, Thailand. *Gems & Gemology*, Vol. 18, No. 4, Winter, pp. 186-196.
- Kim, S.-K., Choi, H.-M., Kim, Y.-C., Wathanakul, P., Leelawatanasuk, T., Atsawatanapirom, N., Ounorn, P. and Lhuaamporn, T. (2016) Gem Notes: HPHT-treated blue sapphire: An update. *Journal of Gemmology*, Vol. 35, No. 3, July, pp. 208-210.
- Nassau, K. (1981) Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. *Gems & Gemology*, Vol. 17, No. 3, Fall, pp. 121-131.
- Peretti, A., Musa, M., Bieri, W., Cleveland, E., Ahamed, I., Mattias, A., & Hahn, L. (2018, 2019) Identification and characteristics of PHT ('HPHT')-treated sapphires: An update of the GRS research progress. GemResearch SwissLab, online report, first posted 12 November 2018; updated 15 January 2019; first accessed 12 November 2018.
- Song, J. Noh, Y., and Song, O., 2015. Color enhancement of natural sapphires by high pressure high-temperature process, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 52, No. 2, pp. 165-170.