

천연수정의 자기적 특성과 미세구조에 의한 품질평가

송오성* · 이기영* · 이정임**

Evaluation of the Natural Quartz with Diamagnetic and Microstructural Characterization

Ohsung Song*, Kiyung Lee* and Jeonglim Lee**

요약 자수정은 우리나라에서 산출되어 수출시장이 큰 준보석이다. 원석을 가공하여 최종 장신구제품을 제작하는데 실제 원석에서는 연수정, 자수정, 백수정이 함께 산출되어 이들의 품위를 정량적으로 평가하여 원석가격을 산출하는 것과 아직 확보되지 않은 자수정의 정량적 감정 기술이 필요하다. 이제까지는 아쉽게도 육안 판별과 경험에 의존하였으나 투과전자 현미경과 진동시편자력계측정을 통하여 3가지 원석의 특성을 명확히 구별하는 것이 가능하였다. 또한 FTIR(Fourier transformation infra-red) 측정을 통하여 고가 자수정의 정량품질 확인도 가능하였다. 이러한 방법은 원석의 품위를 확인하는데 효과적이고 최초 원석 상태에서의 고가 자수정의 함량을 평가할 수 있는 우수한 지표가 될 수 있었다.

Abstract Amethyst is a precious stone in Korea. As natural quartz are usually mixed with smoky quartz, amethyst, and milky quartz, we need to evaluate the amount of the amethyst quantitatively in ores. Although the optical evaluation with bare eyes has been common in assay so far, we propose that the diamagnetic property and microstructural difference characterization be the solution for the evaluating the quartz ores. In addition, FTIR (Fourier transformation infra-red) could help to identify the amethyst transparency. We report that we could evaluate the amethyst quantitatively with M-H hysteresis characterization, transmission electron microscopy (TEM) observation and FTIR characterization.

Key Words : amethyst, magnetic property, vibrating sample magnetometer, TEM, FTIR, smoky quartz

1. 서 론

자수정은 매혹적인 색상 때문에 오랜 세월 끊임없이 사랑 받아 온 보석이다. 자수정은 색상이 균일하고 투명성이 좋고 내포물이 적은 것일수록 높은 가치를 지니게 된다. 특히 붉은 색이 강한 것일수록 가치가 높다. 모스경도가 7인 자수정은 높은 열과 액션 또는 감마선의 방사선에 약하여 오랜 시간 직접적으로 태양광선에 노출되거나 자외선을 쬐이면 색상에 변화를 일으킬 수 있다. 이러한 자수정은 브라질에서 가장 많이 생산되고 그 외에 멕시코, 구소련, 볼리비아, 잠비아, 미국 그리고 한국에서 생산된다. 특히 보석 자원이 없는 한국에서 매우 질 좋은 자수정이 산출되고 있으며, 이는 높은 부가가치를 창출해낼 수 있는 귀금속 시장에 한국

의 특화품으로 경쟁할 수 있음을 의미한다[1].

95년 장신구 산업시장을 2조 8000억원이었고(통계청, 한국은행 통계자료) 세공업이 약 1600업체, 주물업이 450업체 종사인원은 약 23,000명으로 파악된다. 86년부터 95년까지 10년간 평균 15.3%의 성장세와 GNP 대비 0.78%의 점유율을 보이고 있는데 앞으로 국내 경제의 활성화와 더불어 지속적 성장을 이룰 것으로 예측된다[2].

그러나 최근 브라질과 러시아에서 수입되는 자수정과 외국 고가 유명 브랜드들의 잇단 국내 진출로 국내 시장이 위협받고 있다. 이에 대처하기 위해 국내 업계는 자수정의 고급화, 차별화 즉, 더 나은 질의 자수정으로 제품을 개발할 요구가 커지고 있다. 이를 위해서는 원석 단계에서부터 좋은 원석을 확인하고 정량적인 기법의 개발과 완성품의 품질검사 기법의 표준화가 시급하다[3, 4].

시각적, 심리적인 기능 때문에 여러 가지 수정 보석 중 자수정(amethyst)이 가장 고가이고 연수정(smoky

*서울시립대학교 신소재공학과
Tel. 02-2210-2604 Fax. 02-2215-5863
E-mail: songos@uoscc.uos.ac.kr

**국민대학교 테크노디자인전문대학원 금속주얼리

quartz), 백수정(quartz) 순으로 가격이 급격히 하락되므로 이들이 섞여있는 원석에서 비파괴적인 방법으로 자수정의 실제 비율을 추정하는 기술이 필요하다. 그러나 현장에서는 이러한 정량적 평가가 도입되지 못하고 경험에 의존하는 문제점이 있다.

따라서 부가가치가 높은 자수정의 성분을 비파괴적으로 성분검사(assay)할 수 있는 기술이 중요한데 자수정의 색상 원소로서 Fe^{2+} 의 고용이 중요하므로, 여기에 근거하여 자수정의 품질 여부를 자기이력곡선을 측정하여 비파괴적으로 판별할 수 있을 가능성과 각 유가 수정의 미세구조에 의한 판별유무 및 완성된 자수정에 대해 FTIR 분석 가능성을 알아보았다.

2. 실험 방법

직경 1 cm 정도의 자수정, 연수정, 백수정 원석을 준비하였다. 다이아몬드 절단기를 사용하여 적절한 두께로 연마한 후 200 keV 투과전자현미경을 활용하여 각 수정 종류에 따른 미세구조를 확인하였다.

또한 같은 수정시편을 직경 5 mm 정도의 구형수정의 무게를 칭량하고 Lakeshore사의 진동시편자력계(vibrating sample magnetometer)를 활용하여 $\pm 10,000$ Oe 외부자장 범위에서의 포화자화를 측정하여 수정의 종류에 따른 자기적 특성의 차이가 있는지 알아보았다.

세가지 수정중에 가장 경제적 가치가 있는 자수정중 육안판별이 가능한 3개의 수정을 FTIR로 측정하였다. FTIR 분광분석기는 주로 이미 반도체 특성을 확인하고 기체상태의 분자구조 결정, 대기관련 연구 분야에 사용

되는 기자재로서 비파괴적인 분석이 빠른 시간에 가능하다는 특징이 있다[5-7]. 실험에 쓰인 FTIR분석기는 원적외선에서 자외선에 이르는 넓은 영역(4 to $55,000$ cm^{-1})을 커버할 수 있는 광대역 분석기능을 가졌으며, 0.0026 cm^{-1} 의 고분해능을 가진 특징이 있다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 투과전자현미경 결과

Figure 1에는 여러 가지 수정의 투과전자현미경 이미지와 회절패턴을 나타내었다. (a)는 투과전자현미경으로 찍은 연수정(smoky quartz)의 전자현미경 이미지이다. 일반적으로 결함이 없는 단결정 이미지를 보이고 있고 우하단부의 명암차는 투과전자현미경의 시편의 두께에 따른 프린지(fringes)이다. 좌하단부의 회절패턴(diffraction pattern)은 삼방정계의 단결정임을 나타내고 있다.

따라서 연수정은 보고된 바와 같이 투명한 quartz에 매우 소량(ppm) Fe^{2+} 가 첨가되어 흑갈색을 내는 것으로 이러한 불순물이 효과적으로 quartz내에 고용되어 미세구조에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단된다.

(b)는 자수정(amethyst)을 투과전자현미경으로 고배율로 관찰한 이미지이다. 전술한 연수정과는 달리 우하단부의 두께차에 의한 프린지 외에 명백한 sub-domains가 발달하여 있다. 이러한 100 nm 정도의 판상 sub-domains는 전술한 연수정에서는 발생하지 않은 것으로 Fe^{2+} 불순물의 고용에 따른 스트레스필드에 의하여 독특한 sub-domains를 형성하는 것으로 판단된다. 이러한

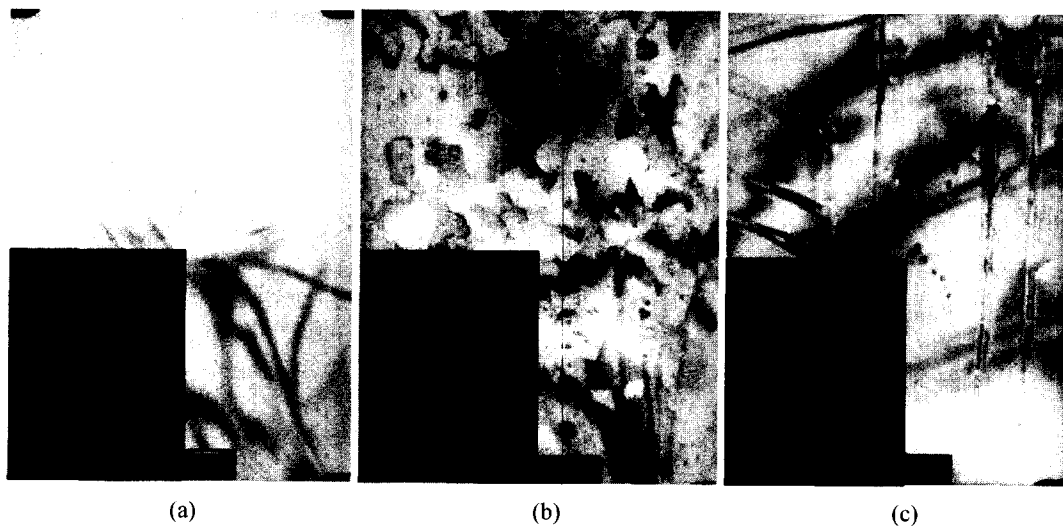


Figure 1. TEM images of a (a) smoky quartz, (b) amethyst and (c) milky quartz. Insets of each image indicate the selected area diffraction patterns.

도메인 이미지는 한국산 자수정에서 더 많이 보이며 궁극적으로 스트레스필드의 증가에 의한 더 진한 보라색을 야기시킬 수 있음을 의미하였다[8].

따라서 자수정은 연수정에 비해 정성적으로 Fe²⁺ 불순물이 많다고 생각되었고 미세구조상 Fe 석출물 등은 관찰되지 않았다. 한편 좌하단부의 회절 패턴은 자수정과 연수정은 동일한 결정구조를 보임을 나타내고 있다.

(c)는 백수정(milky quartz)을 투과전자현미경으로 관찰한 이미지이다. 직경 약 200 Å의 구형 석출상과 쌍정 및 stacking faults가 관찰되고 있다. 이는 백수정은 내부의 구형 석출물과 내부 응력장에 의해 광학적으로 불투명한 성상을 보이는 것으로 판단된다. 좌하단부의 회절패턴은 백수정이 단결정임을 확인하고 있다.

따라서 투과전자현미경으로 자수정 원석의 품위를 확인하는 것은 매우 어려운 방법임을 알 수 있었고, 불순물의 혼입량에 따라 보이는 sub-domains의 형성으로 정성적으로 판단에 도움이 될 수 있음을 알 수 있다.

3.2 자기이력곡선의 측정결과

VSM으로 측정한 M-H hysteresis loops 결과를 Figure 2에 나타내었다. 10,000 Oe까지 측정한 결과 수정은 이들 모두 반자성 특성(diamagnetic property)을 보이고 연수정, 자수정, 백수정 순으로 반자성 효과가 증가함을 알 수 있다. 통상적으로 원석의 품위평가에서 각 유가수정의 함유량이 중요한만큼, 이 결과는 비파괴적인 방법으로 자수정의 혼합정도를 판단할 수 있는 분석지표로서의 가능성을 보이고 있다.

3.3 FTIR분석 결과

Figure 3에는 완성된 자수정시편 3개의 FTIR로 분석 결과를 나타내었다. 시편 A, B, C는 각각 육안으로 볼 때 비슷한 정도의 투명도로 보라색을 가진 시편으로 속

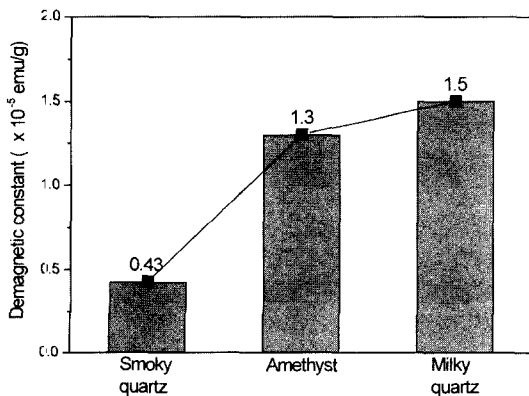


Figure 2. Diamagnetic constants of several quarts.

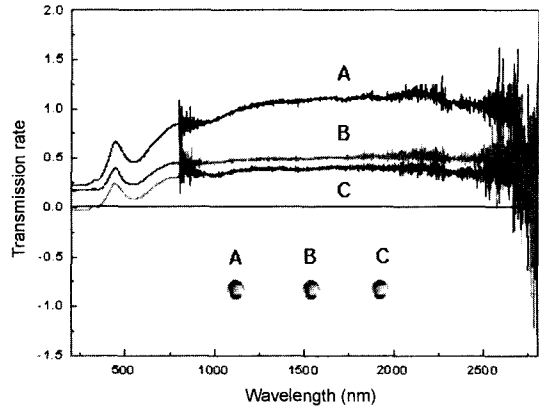


Figure 3. FTIR spectrum of the three amethysts; A: amethyst (light purple), B: amethyst (medium purple) and C: amethyst (dark purple).

런된 유색 보석 감정사가 10배 확대하여 투명도가 낮아지는 시편순으로 배열한 것을 의미하였다.

이러한 수정을 FTIR 결과에 의하면 천연 자수정은 가시광선 영역대의 투과율 처리가 적외선 영역대까지도 유지되는 특성이 있었으며 보라색 영역은 400 nm 정도에서 흡수산란이 일어나서 보라색을 발산하지만 투과율 차이에 의해 육안식별보다 정량적으로 판단이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 특정한 파장대에서 FTIR은 y축에 나타난 투과율을 측정, 비교함으로써 투명도를 정량화하는데 효과적이었으며 특히 Fe²⁺ 이온의 광학적 특성이 가시광선대에서만 작동하는 특성이 있어 인위적인 발색원소로서 다른 불순물을 넣는 경우에는 천연자수정과 비교하여 쉽게 구별이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

자수정제품의 원가 경쟁력 확보를 위해서는 원석에서의 자수정 함량을 정량적으로 평가하는 기술이 필수적이다. 생산현장이나 업체에서 기존의 육안분석과 경험에 의존하는 방법외에 투과전자현미경으로 미세구조를 확인하는 방법, 원석의 자기적 특성을 확인하는 방안 및 광학적으로 FTIR을 사용하는 방안을 시행하였다. 투과전자 현미경분석에 의하면 자수정인 경우에는 미세적인 서브 도메인이 발달하여 저가의 수정류와 효과적인 분석이 파괴적으로 가능하였다. 반면 비파괴적인 검사로서 진동자력계는 연수정과 자수정의 함량을 확연히 구분할 수 있는 가능성이 있었다. FTIR은 천연 자수정을 처리석과 구별하는데 효율적이었고 투명도를 정량화할 수 있었다. 이러한 연구결과는 우리나라 자수정을 실제로 많이 장신구로 가공하여 수출하는 (주)아메스

등 자수정가공 관련업체에 큰 도움이 될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 산업기술평가원의 스펀오프 지원사업(과제번호-10005310)에 의해 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] 발터슈만, 보석의 세계, 우성문화사, p. 118, 2001.
- [2] 통계청, <http://www.nso.go.kr>.
- [3] 주얼리 신문 49호, 2003.
- [4] 조기선, 보석학 일반, 고려원(주), pp. 36-65, 2002.
- [5] Chamberlain, "The Principles of Interferometric Spectroscopy", John Willey & Sons, p. 157, 1979.
- [6] Grant R. Fowles, "Introduction to Modern Optics", Dover, pp. 63-66, pp. 79-82, 1989.
- [7] Bomem Inc., Spectrometer System Manual, 1990.
- [8] N. L. Bowen and J. F. Schairer, Am. J. Sci., 5th Ser., 24, p. 200, 1932.