

짐바브웨산 블랙다이아몬드 원석의 보석학적 감별연구

송오성^{1*}, 김준환¹, 김기훈¹
¹서울시립대학교 신소재공학과

Gemological Identification of Black Diamonds Roughs from Zimbabwe

Ohsung Song^{1*}, Junhwan Kim¹ and Kihoon Kim¹

¹Department of material science and engineering, University of Seoul

요약 블랙다이아몬드는 단결정형, 다결정형, 혼합형 등의 결정질을 가지고 산업용, 보석용으로 활용도가 높다. 3ct~30ct급의 짐바브웨에서 산출된 천연 블랙 다이아몬드 러프(roughs)를 이용하여 통상적인 감별법인 열전도, 밀도검사, 스크래치검사, 확대검사와 첨단 감정 방안인 라만스펙트럼과 XRD 회절 및 Lang 이미지 분석을 실시하였다. 통상적인 감별방안으로는 신속성과 경제성을 고려하면 SiC 스크래치검사와 확대검사를 혼합하는 방안이 유리하였다. 첨단 감정 방안으로는 라만분석으로는 블랙다이아몬드의 감별이 용이하였으나, 블랙다이아몬드 러프는 단결정과 다결정의 경우가 많아서 XRD 회절 방법으로 원석의 결정성 판단이 어려울 수 있었다. 그러나 일단 확인된 회절조건에서는 손쉽게 결정립을 Lang 이미지 분석을 통하여 원석의 결정상태의 시각화가 가능하였다.

Abstract Natural black diamonds of single crystal, polycrystalline, and agglomerated roughs become important for their industrial and gem stone application. We performed the conventional gemological tests of thermal diffusion, apparent density, scratch test, and magnification test as well as the advanced tests of Raman spectroscopy, X-ray diffraction test and Lang topography. We conclude that scratch test with SiC paper was the most efficient method in view point of speed and cost. Raman spectroscopy and XRD were useful for identification of diamond while Lang topography offered a good visualization method of the grain structure of polycrystalline black diamond roughs.

Key Words : Black diamonds, Rough, Raman spectroscopy, Lang topography, Natural diamonds

1. 서론

블랙다이아몬드는 최근 CVD공정의 개선으로 공업적인 소재로 각광받고 있으나 아직 두께가 한정되는 문제가 있으므로 천연에서 산출되는 벌크 크기의 블랙다이아몬드는 드릴링 팁 용도의 공업용 용도로도, 또한 보석용으로도 활용이 가능하다[1-3]

천연적으로 산출되는 블랙다이아몬드는 크게 세 가지로 구분할 수 있는데, 원래 단결정에 많은 클라우드(cloud) 내포물이 존재하는 경우, 단결정 다이아몬드에

많은 크랙과 불순물을 내포한 경우, 그리고 다결정으로 응집한 폴리크리스탈보트(polycrystalline bort)로 구분할 수 있다. 그리고 이중 폴리크리스탈 보트 형태가 가장 많이 산출되는 것으로 알려져 있다[4].

남아프리카에 위치한 짐바브웨는 수도 하라레(Harare) 근처에서 폴리크리스탈 보트를 위주로 하는 천연 블랙다이아몬드광산이 개발되어 단순 채집에 의해서도 상당량의 10ct급 이상의 다이아몬드가 생산 유통되고 있다.

이러한 블랙다이아몬드는 대부분 다결정질로서 광학적으로 불투명하기 때문에 다른 원석으로부터 다이아몬

본 논문은 2009년 서울시 산학연 협력사업 중 서울형 미래도시산업 육성 지원사업으로 신소재와 디지털디자인 기반의 서울라이트 주얼리개발 2단계 연구비에 의하여 수행되었음.

*교신저자 : 송오성 (songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 08월 05일

수정일 09년 11월 05일

게재확정일 09년 11월 12일

드 원석임을 확인하는 감별 특징이나 후속 가공 방안을 판단하기 위한 원석 자체의 품질을 확인하기 어려워서, 일단 신속하고 경제적으로 다이아몬드인지 아닌지 감별하는 방안과 이후 감별된 원석의 결정질을 확인하는 감정 공정의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 짐바브웨산 3~30ct의 12개 블랙다이아몬드 원석시편에 대해서 기존 보석학적인 감별 방안인 열전도테스터, 겔보기밀도, 스크래치 검사, 확대검사 등의 보석학적 검사와 새로이 확인된 다이아몬드 원석에 대해서 투과광 확대검사와 원도우검사, 적외선 이미지 검사[5], 라만검사[6-8]와 X-선 회절검사[9,10]를 실시하여 효과적으로 이들 원석을 천연다이아몬드 인지를 감별하는 재확인하는 방안과 동시에 다이아몬드의 결정질을 판별하는 정량적 감정방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

표 1과 같이 수집된 12개의 블랙다이아몬드 원석을 준비하였다. 원석(roughs)은 모두 3~30ct 정도의 무게와 다양한 크기로 원형부터 피라미드, 팔면체 등 부정형을 가졌다. 표면부의 불순물은 10% 황산수용액에 10분간 침지시켜 닦아내었다.

【표 1】 준비된 시편의 형상

#	shape	ct	가로×세로×두께(mm)
1	octahedron	3.47	5.75×7.25×6.10
2	pentahedron	3.67	4.80×8.25×9.20
3	octahedron	4.16	7.10×7.35×7.70
4	octahedron	4.17	6.65×7.90×8.35
5	octahedron	4.23	6.70×7.50×6.75
6	octahedron	4.69	7.15×7.80×7.70
7	round	4.86	6.80×8.00×7.75
8	hexahedron	4.91	6.35×8.60×7.85
9	octahedron	9.35	14.50×8.55×7.45
10	pyramid	10.37	11.85×10.95×8.35
11	octahedron	16.98	11.75×14.15×12.50
12	octahedron	31.35	13.00×17.55×15.75

모든 원석은 PRESIDIUМ사의 열전도테스터인 Multi Tester를 표면에 직접 접촉식으로 사용하여 다이아몬드 감별을 시도하였다.

한편 대기 중에서의 무게와 물속에서의 무게의 차이를 판단하는 겔보기 밀도를 확인하여 통상단결정 다이아몬드의 3.52 g/cc로 알려진 비중과 비교하였다.

또한, 장파와 단파로 모든 원석에 대해 형광 검사를 실

시하였다.

확대검사를 위해서는 접사기능이 있는 디지털카메라를 활용하여 전체 스톤 이미지를 기록하였고, 보석감정용 현미경과 디지털카메라를 연결하여 ×60배까지 확대검사를 실시하였다. 이때 두상광원과 투과광원을 이용하여 스톤의 표면부와 내부를 확인하였다.

다이아몬드 표면부의 더욱 확대된 고배율 표면관찰을 위해서 주사전자현미경을 활용하여 표면부의 미세구조와 트리곤(trigons)을 관찰하였다. 트리곤은 다이아몬드 결정 특유의 역삼각형 파괴흔으로 가장 취약한 <111> 방향으로 먼저 파괴가 일어나던가 성장이 일어나면서 생기는 흔적으로 다이아몬드 결정임을 밝히는 간접적인 증거가 될 수 있다.

스크래치 검사는 모스경도가 9인 SiC 분말로 제작된 연마지(#400)에 각 원석 시편을 굽어서 상대적인 굽힘 정도를 확인하였다.

5개의 시료에 대해 다이아몬드 분말 연마제를 이용하여 스케이프 회전판으로 특정면을 연마시켜 3~10mm 직경의 평탄한 원도우를 만들고 이를 광학적으로 확대 검사하거나 후속 XRD실험이 가능하도록 하였다.

마이크로라만 스펙트럼분석을 위해서는 다이아몬드에 514.5nm Ar레이저를 조사하여 다이아몬드 내부의 산란에 의한 진동수 변화를 측정하는 마이크로 라만 스펙트럼분석을 통하여 1332cm⁻¹에 해당하는 다이아몬드 고유 피크가 발생하는지 확인하였다.

다이아몬드의 결정학적인 정보와 광학현미경으로 관찰하기 어려운 결정립을 확인하기위해 X-ray θ -2 θ 회절 분석과 X-ray Lang topography 분석을 실시하였다. X선 회절분석기를 이용하여 2 θ =20°~90° 범위에서 0.01°간격으로 분석하여 진행하여 다결정 다이아몬드에서 나올 수 있는 회절피크를 조사하여 다이아몬드임을 확인하였다.

XRD 회절피크 중 가장 강한 회절조건을 유지시키며 반사모드로 표면부의 Lang topography분석을 실시하였다. 특히 시편측에 대해서 회전시키며 강한 피크를 찾는 공정을 실시하였다. Lang topography 분석은 회절조건을 만족시키는 상황에서 시료 표면부에서 반사되어 나오는 X-선으로 비닐백에 싸인 흑백필름을 조사시켜 이미지를 전사시키고, 이 필름을 현상인화 후 확대하여 얻은 디지털 이미지를 분석하였다.

3. 실험결과

열전도테스터를 사용한 결과 모두 다이아몬드 신호가 아닌 모이자나이트로 측정되었다. 이는 모든 시료가 다결

정질의 다이아몬드이므로 단결정의 열전도도에 칼리브레이션된 측정 장치가 모이자나이트로 오인식을 한 것으로 판단되었다. 따라서 현재 상용화된 열전도테스터기로는 폴리크리스탈보트형의 블랙다이아몬드를 감별하는데 적절하지 않다고 생각된다.

표 2에는 전체 원석들의 겉보기 밀도를 확인한 결과이다. 통상의 보석용 다이아몬드 단결정의 밀도가 3.53 g/cc로 알려져 있으나 이들은 3.441~3.535 범위의 분포를 가지고 있었다. 이는 폴리크리스탈 보트 내에 다이아몬드 미정질 뿐 아니라 다이아몬드 생성시의 촉매물질로서 코발트, 니켈 등의 금속잔류물과 다이아몬드보다 저밀도의 불순물이 내포물로 같이 존재하여 생기는 현상이라고 판단되었다. 특히 밀도가 낮은 #6 시편은 후에 보일 스크래치 검사에서 SiC에 쉽게 마모되어 확실하게 다이아몬드가 아님이 확인되었다. 따라서 일차적인 간접적인 감별법으로 여러 원석 중에서 다이아몬드를 감별하는 데는 저울만 있으면 되는 겉보기밀도 검사가 경제성과 신속성면에서 우수하였다.

한편 모든 다이아몬드 시료를 350nm장파와 256nm장파의 자외선 광원에 노출시켜 형광성 분석을 진행하였으나 형광반응이 없음을 확인하였다.

[표 2] 겉보기밀도

#	density(g/cc)
1	3.480
2	3.467
3	3.484
4	3.515
5	3.487
6	2.838
7	3.441
8	3.476
9	3.535
10	3.455
11	3.490
12	3.493

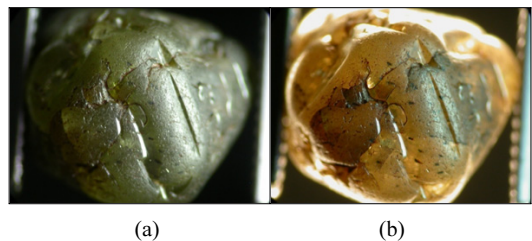
육안관찰을 통해서 본 연구에 채용된 시편들은 표 1에 나타난 바와 같이 대부분의 다이아몬드는 모서리가 없는 조약돌 모양을 가지고 있어서 많은 시간 풍화작용을 거쳤다고 판단되었고, 다이아몬드가 아니라고 판별된 #6 시편까지 포함하여 비슷한 색상과 부정형의 외관을 보였다. 다만 팔면체형태를 가진 비교적 큰 시편 #11, #12에서는 육안분석만으로는 감별이 어려운 다른 시편과는 달

리 특정부분에 트리곤을 가지고 있어 육안분석으로도 다이아몬드라고 감별이 가능하였다. 그림 1에는 이러한 육안관찰이 가능한 트리곤을 나타내었다. 트리곤은 결정학적으로 <111>방향을 따라 먼저 풍화작용이 일어난 다이아몬드 결정체의 독특한 파괴흔으로 간접적으로 이 원석이 다이아몬드 결정을 가지고 있다는 감별이 가능하였다.

또한 광학현미경을 이용한 관찰에서 그림 2(a)와 같이 두상광을 이용한 관찰에서는 별다른 특이한 결정질 정보를 확인할 수 없었으나, (b)와 같이 투과광을 이용한 관찰에서는 두께가 6mm 이하의 #1과 같은 다이아몬드 시편에서는 반투명한 내부구조를 확인할 수 있어서 적어도 3개 이상의 결정립이 존재하는 복잡한 미세구조를 가진 다이아몬드임을 확인할 수 있었다.



[그림 1] 다이아몬드원석(#12)에서 보인 트리곤들.

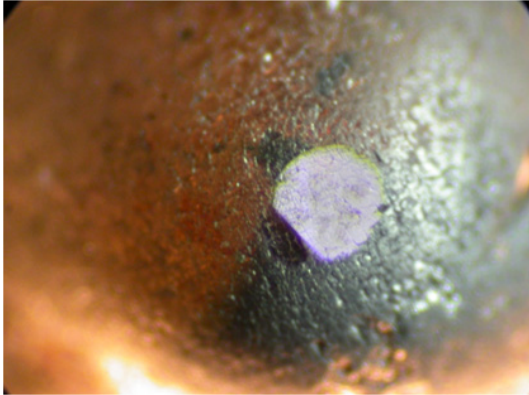


[그림 2] #1시편의 광학현미경 관찰 이미지; (a) 두상광 관찰, (b) 투과광 관찰.

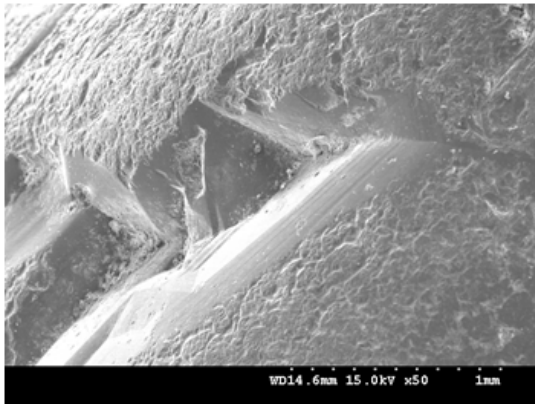
그림 3에는 #7 시료 일부 표면에 약 2mm직경의 원도우를 만들고 관찰한 결과를 나타내었다. 광학현미경으로도 확실한 500µm정도의 4개 이상의 결정립을 관찰할 수 있었다.

그림 4에는 그림 3에 보인 #7시료의 평탄화 하지 않은 표면부를 주사전자 현미경을 활용하여 관찰한 이미지이다. 사진과 같이 뚜렷한 미세 트리곤(trigons)의 확인이 가

능하였으며 이러한 마이크로급의 트리곤들이 천연 블랙다이아몬드 시료에 다수 존재함을 확인하였다. 이러한 다이아몬드 원석에만 나타나는 마이크로 트리곤의 특징으로 고배율 확대를 통한 다이아몬드의 감별이 용이하게 진행될 수 있었다.



[그림 3] 소구경 윈도우를 만든 후의 내부 이미지(#7 시편)



[그림 4] 블랙다이아몬드 표면부의 마이크로 트리곤 주사전자현미경 이미지(#7 시편)

그림 5는 #11 다이아몬드 시편을 SiC연마지(#400)에 연마한 경우의 사진이다. 사진과 같이 연마지만 하얀 SiC 분말을 남기며 훼손되고 다이아몬드 시료에는 표면변화가 없음을 쉽게 확인할 수 있었다. 따라서 채굴 현장에서 가장 경제적으로 다이아몬드 원석을 확인하는 감별 방안은 이와 같은 고경도 연마지를 이용하여 연마흔을 확인하는 스크래치 실험이 경제적으로 가장 유리할 수 있었다.

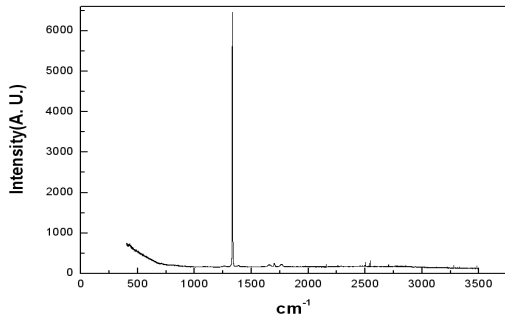


[그림 5] #11시편과 SiC연마지의 스크래치 실험. 다이아몬드는 마모되지 않고 연마지만 훼손되어 연마흔을 남겼다.

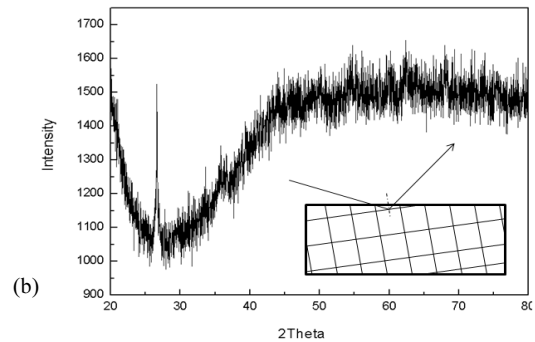
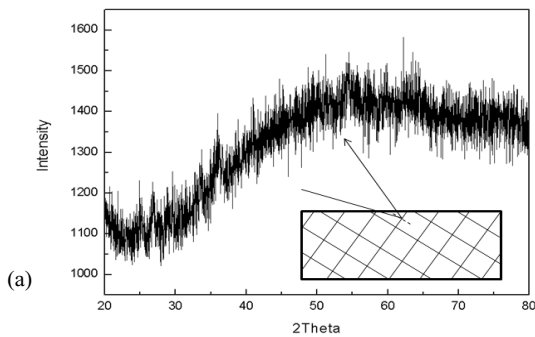
그림 6에는 #7시편의 마이크로라만스펙트럼 이미지를 나타내었다. 통상 다이아몬드의 특성피크인 1332cm^{-1} 에서 정확한 라만피크가 발생하였으며 #6 시편을 제외한 모든 시료에서 동일한 특성피크가 나와서 명확히 다이아몬드임을 확인할 수 있었다.

그림 7에는 #1시편의 특정면의 XRD회절분석을 $2\theta = 20\sim 80^\circ$ 범위에서 스캔한 결과물을 나타내었다. (a)에는 마치 비정질과 같이 전체 범위에서 특정피크가 나타나지 않는 것으로 보이는데 이는 우하단부의 그림과 같이 분석 시 커팅된 다이아몬드의 결정면이 X-선의 입사방향과 반사방향이 예각을 형성하여 분석범위에서 검색(detect)이 안되기 때문이라고 판단되었다. 따라서 시료를 동일평면에서 돌려서 분석하면 (b)와 같이 $2\theta = 26^\circ$ 에서 회절피크가 나올 수 있다. 따라서 이 회절조건에서 X-선 Lang분석을 실시하면 이 시료의 결정 미세구조를 확인할 수 있었다.

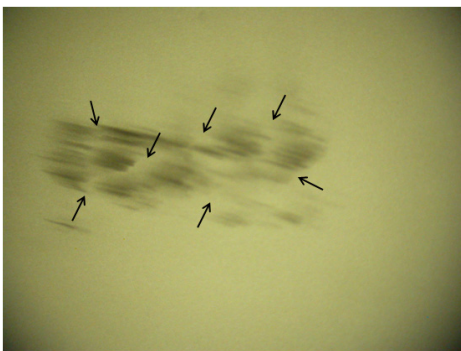
그림 8은 그림 7(b)조건에서 X-선 Lang 분석을 하여 1시간 노출시켜 얻은 이미지이다. 직경 5mm이상의 대구경 윈도우를 만들어 촬영하였음에도 불구하고 윈도우의 일부에서만 회절 조건을 만족하는 결정립이 있음을 나타내고 있다. 즉 특정방향을 가진 결정립이 국부적으로만 존재하였으며 여기에 화살표로 표현한 결정립계를 확인할 수 있었다. 10시에서 4시 방향의 균일한 줄무늬는 폴링에서 생긴 연마흔 때문에 생긴 컨트라스트라고 판단되었다. 따라서 실험에 채용된 블랙다이아몬드는 매우 불규칙한 방향의 은정질로 구성되었음을 알 수 있고 Lang 이미지는 이를 확인할 수 있는 방안이 될 수 있었다.



[그림 6] 마이크로라만 스펙트럼이미지 (#7시편)



[그림 7] 블랙다이아몬드 시편의 XRD 회절피크 (#1시편)



[그림 8] 반사형 모드로 관찰된 블랙 다이아몬드의 Lang topography 이미지

4. 결론

짐바브웨에서 산출된 천연 다이아몬드 원석에 대해 감별을 위해 보석학적 실험을 진행하였다.

1. 상용화된 열전도테스터는 폴리크리스털 블랙다이아몬드 감별에는 적합하지 않았다.
2. 블랙다이아몬드 원석의 신속하고 경제적인 감별을 위해서는 열전도 테스트와 스크래치 검사가 유리하였다.
3. 풍화가 진행된 블랙다이아몬드 원석은 표면에 마이크로급 트리곤을 가지고 형광반응이 없는 특징이 있었다.
4. 마이크로라만 스펙트럼분석은 가장 확실한 다이아몬드감별 수단이었다.
5. XRD회절실험은 블랙다이아몬드에 대해서 off-면마 각 때문에 최적의 다이아몬드 특성피크를 얻기 힘들어 다이아몬드 분석을 하기는 어렵지만 보조적으로 Lang topography 이미지 분석으로 결정상태를 확인하는데 매우 효과적 이었다.

참고문헌

- [1] N. Ohtake and M. Yoshikawa, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, pp.717, February, 1990.
- [2] Z. P. Lu, L. Stachowicz, P. Kong, J. Heberlein, E. Pfender, and Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 11, pp. 387 September, 1991.
- [3] Z. P. Lu, J. Heberlein, and E. Pfender, Proc. of 10th International symp. on Plasma Chemistry, 3.1-6, Bochum, August 1991.
- [4] C.P Smith, E. Q. Darenius, and S. W. Hand, "inside Black Diamonds", Rapaport, vol32(6), pp.122-130, 2009.
- [5] E. Fritsch and C. M. Stocktone, "Infrared spectroscopy in gem identification", Gems and Gemology, Vol. 23. No. 1 pp.18-26, 1987.
- [6] H. A. Hänni, L. Kiefert and J-P Chalain, "A Raman microscope in the Gemmological Laboratory : first experiences of application", The Journal of Gemmology, Vol. 25, No. 6, pp.394-407, 1997.
- [7] M. Yoshikawa, H. Ishida, "Characterization of surface structure and thin film by Raman spectroscopy", Surface technology, Vol. 47, No 1, pp.8-23, 1996.
- [8] H. A. Hänni, B. Schubiger, L. Kiefert and S. Häberli, "Raman investigations on two historical

objects from basel cathedral : the reliquary cross and dorothy monstrance”, Gems and Gemology, Vol. 34, No. 2, pp.102-113, 1998.

- [9] R. Jenkins and R. V. Could, "Quantitative X-ray spectrometry", Marcel Dekker Inc, N.Y., 1981.
[10] T. Shiraiwa and N. Fujino, "Advenced X-ray analysis", Vol. 11 No. 63, 1968.

송 오 성(Oh-sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료

김 준 환(Junhwan Kim)

[준회원]



- 2008년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

보석재료, 반도체 재료

김 기 훈(Ki-hoon Kim)

[준회원]



- 2007년 3월 ~ 현재: 서울시립대학교 산업대학원 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

보석재료