

A basic study for color identification of amethyst by spectrophotometer

Si-Nae Yoon, Young Jun Song^{*,†} and Seog-Joo Yon^{**}

Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu 706-711, Korea

^{*}Department of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon Univ., Kangwon 245-711, Korea

^{**}Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received July 1, 2008)

(Accepted July 23, 2008)

Abstract This study was carried out for the purpose of obtaining the basic data for color identification of amethyst by spectrophotometer. For this, the eleven amethyst stone and one citrine stone from eight countries were prepared in facet cut or plate. The transmittance and reflection of this samples were investigated as a function of wavelength. The transmittance or reflection was transformed to tristimulus value (X, Y, Z) and chromaticity value (x, y, z) and then compared with the results of eye observation which was plotted on CIE xyY color space. Finally, the influence of the amethyst's thickness on transmittance or reflection was investigated.

Key words Color identification, Amethyst, Spectrophotometer, Tristimulus value, Chromaticity value

분광광도계를 이용한 자수정의 색상 감별 기초 연구

윤시내, 송영준^{*,†}, 연석주^{**}

대구산업정보대학 보석감정과, 대구, 706-711

^{*}강원대학교 재료금속공학과, 강원, 245-711

^{**}동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2008년 7월 1일 접수)

(2008년 7월 23일 심사완료)

요약 본 연구에서는 분광광도계를 사용하여 자수정의 색상을 측정하고 자료를 해석함으로써 유색보석의 색상을 정밀하게 측정하기 위한 그 기초자료를 얻고자 하였다. 판상과 실물형태로 가공된 자수정 시료에 대하여 자외선~가시광선 영역의 빛을 조사(照射)하고 시료에 의하여 반사 또는 투과되는 빛의 파장별 농도를 측정하고 이 자료로부터 인간의 눈이 느끼는 색감인 3자극치를 구한 다음 이를 근거로 CIE xyY 값을 구하였으며, 그 결과를 육안관찰 결과치와 비교하였다. 아울러 색상 측정 결과에 미치는 시료 두께의 영향도 함께 고찰 하였다.

1. 서론

유색보석이 갖추어야 할 요소들 중 이름다움, 희소성, 내구성은 필수불가결의 요소이며 그중에서도 이름다움은 가장 중요한 요소일 것이다. 그리고 그 이름다움은 주로 보석 고유의 오묘한 색상에서 시작하여 우수한 디자인과 가공기술에 의하여 완성된다. 따라서 보석의 색상은 보석의 가치를 결정하는 중요한 기준이 되며, 이러한 이유로 저급의 색상을 갖는 원석을 열처리나 방사선 처리하여 그 색상을 개선함으로써 보석의 가치를 향상시키는

경우도 많다[1]. 이와 같이 보석의 품질을 평가하는데 있어서 그 색상은 매우 중요한 요소임에도 불구하고 아직까지도 감별자의 육안판단에 의존하여 색상을 판별하고 있어 개인 오차가 클 뿐만 아니라 조명과 분위기 등에 의해서도 결과가 달라지는 경우가 많아 보다 체계적이고 신뢰도 높은 색상 측정 방법의 개발이 시급히 필요한 실정이다[2]. 그러나 현재까지 이루어진 보석의 색상에 관한 연구는 주로 착색기술의 개발을 위한 착색조건에 따른 색상변화[3-5]나 착색발현의 원인[6-9]을 규명하기 위한 연구들이 주이고 특정보석의 색상을 정밀하고도 정확하게 측정하는 방법론에 대한 연구는 찾아보기 어렵다. 보석의 색상 측정 방법을 연구하는데 있어서 또 하나 고려하여야 할 사항은 활용성이 높아야 한다는 점이며 그렇기 위해서는 가공과 세팅이 끝난 실물 시료에 대

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-570-6416

Fax: +82-33-573-6409

E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

한 측정이 가능하여야 한다는 점이다.

따라서 본 연구자 등은 가공과정을 거친 실물 유색보석의 색상을 보다 정밀하고 신뢰성 있게 측정할 수 있는 방법을 개발하고자 여러 가지 연구를 진행 중이며 본 논문에서는 그 일부인 기초 실험 결과부터 소개 하고자 한다. 시료로는 색상이 아름다우면서 가격이 저렴한 자수정을 사용하였으며, 분광광도계를 이용하여 색상을 측정하고 자료를 해석함으로써 유색보석의 색상을 정밀하게 측정하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다. 판상과 실물 형태로 가공된 자수정 시료에 대하여 자외선~가시광선 영역의 빛을 조사(照射)하고 시료에 의하여 반사, 투과, 흡수되는 빛의 파장별 농도를 측정하고 이 자료로부터 인간의 눈이 느끼는 색감인 3자극치를 구한 다음 이를 근거로 CIE-xyY 값을 구하였으며, 그 결과를 육안관찰 결과치와 비교하였다. 아울러 색상 측정 결과에 미치는 시료 두께의 영향도 함께 고찰 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

본 연구를 위하여 사용된 시료는 천연자수정과 합성자수정이며 천연자수정은 국내에서 원석을 수집할 수 있는 8개국의 것을 사용하였다. 외국산 천연자수정 및 합성자수정 원석은 국제적 보석 유통업체인 Manoel Bernards를 통하여 수집하였으며, 국내산 시료는 국내 대표적인 자수정 광산인 울진, 동골, 연양의 광산 주변 채굴지에서 직접 채취하였다. 또한, 색상 비교를 위하여 브라질산 황수정 시료도 수집하여 분석하였다.

수집된 8개국의 원석 시료들은 먼저 육안 감별로 대표성을 갖는 부분을 선정하여 적당한 크기로 cutting하고 facet cut[10] 형식으로 가공·연마하여 실물보석완성품 시료(이하 “실물시료”로 표기)로 하였다. 실물시료는 각 시료별로 2개씩을 준비하였다. 판상시료는 diamond saw를 이용하여 두께 1.1 mm 정도가 되도록 얇게 잘라낸 시료의 양면을 연마하는 과정에서 두께가 정확히 1 mm

가 되도록 조절하여 사용하였다(이하 “판상시료”로 표기). 준비된 시료의 대표적인 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

분광광도계는 일본의 Jasco제 UV-VIS : V-550을 사용하였으며, 광원으로는 표준광 D65[11]를 사용하였고, 반사율 측정에는 미약한 반사광을 수집하여 분석할 수 있도록 고안된 적분구를 사용하였다.

먼저 판상시료와 실물시료를 사용하여 200~850 nm 파장의 빛에 대한 반사율과 투과율을 측정하여, 한국산업규격에서 정한 방법[12, 13]으로 3자극치 X, Y, Z와 색도 좌표 x, y, z를 구하고 이들 자료로부터 CIE표색계(CIE-xyY)를 구하였으며, 이 자료를 육안감별 결과와 함께 말굽형의 CIE xy Y색도좌표에 나타내어 비교하였다.

분광광도계로 측정된 자료로부터 색상값을 계산한 과정을 아래에 설명한다. 우선 얻어진 파장별 밝기 $P(\lambda)$ (반사율의 경우는 $R(\lambda)$, 투과율의 경우는 $T(\lambda)$)를 분광광도계를 이용하여 측정한다. 그리고 이 값에 등색함수 \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} 와 광원에 따른 분광분포 $S(\lambda)$ 를 곱한다. 이렇게 하여 얻어진 $S(\lambda)\bar{x}(\lambda)R(\lambda)$, $S(\lambda)\bar{y}(\lambda)R(\lambda)$, $S(\lambda)\bar{z}(\lambda)R(\lambda)$ 의 파장별 분포는 각각 상기 분광광도계 자료를 빨강, 초록, 청색의 삼원색에 대한 인간의 시각이 느끼는 강도를 의미하며, 3자극치 X, Y, Z라고 한다.

이 $S(\lambda)\bar{x}(\lambda)R(\lambda)$, $S(\lambda)\bar{y}(\lambda)R(\lambda)$, $S(\lambda)\bar{z}(\lambda)R(\lambda)$ 를 380~780 범위에서 적분하여 적분값을 구하고 여기에 광원의 밝기 함수인 K값을 곱하면 아래와 같이 X, Y, Z값이 구하여 진다.

$$X = K \sum_{380}^{780} S(\lambda)\bar{x}(\lambda)R(\lambda) \quad (1)$$

$$Y = K \sum_{380}^{780} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)R(\lambda) \quad (2)$$

$$Z = K \sum_{380}^{780} S(\lambda)\bar{z}(\lambda)R(\lambda) \quad (3)$$

$$K = \frac{100}{\sum_{380}^{780} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)} \quad (4)$$

여기에서 $S(\lambda)$ 는 표준광의 분광분포의 파장 λ 에 있어서의 값이며 \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} 는 각각 XYZ색 표시계에 따른 등색함수의 값이다. $R(\lambda)$ 은 시료의 분광 입체각 반사율이다.

KS A 0066에는 광원에 따른 $S(\lambda)\bar{x}(\lambda)$ 값이 부록으로 첨부되어 있으므로 참조가 가능하다. 이렇게 구한 X, Y, Z값으로부터 색도좌표 x, y, z의 값은 다음과 같이 구할 수 있다.



Fig. 1. Photograph of samples.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{5}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{6}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \tag{7}$$

이렇게 하여 얻어진 X, Y, Z, x, y, z 값으로부터 비로소 색상을 표현하는 것이 가능해진다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 자수정에 대한 UV-Vis 흡수곡선 및 반사곡선의 패턴

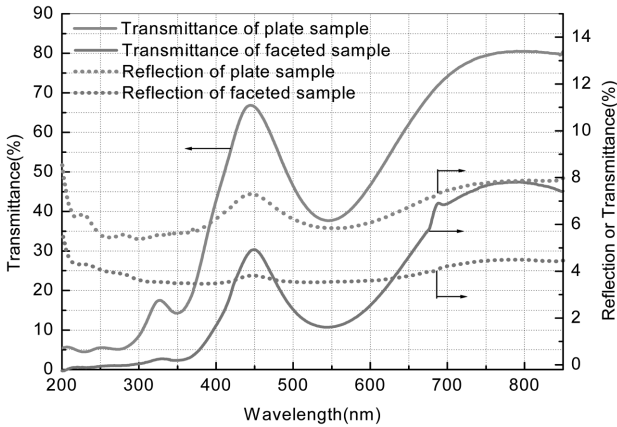


Fig. 2. UV-VIS transmittance and reflection as a function of wavelength of Uljin amethyst.

여러 가지 자수정 시료로 제작한 판상시료와 실물시료의 UV-Vis에 대한 투과율을 조사하여 파장에 따른 투과율 또는 반사율 곡선을 도시하면, 대부분의 자수정은 Fig. 2의 울진 자수정의 측정치와 거의 동일한 패턴을 나타낸다. 즉, 200~850 nm 범위의 빛을 자수정에 조사하면 350 nm와 550 nm에서 흡수 피크가 나타나고 325 nm와 450 nm에서 높은 투과율을 나타내었다. 그러나 반사율 곡선에서는 투과율곡선에서 보였던 325 nm, 350 nm 피크가 전혀 관찰되지 않았고 450 nm와 550 nm의 피크만이 관찰되었다. 즉, 350 nm 부근에서부터 증가하여 450 nm를 최대치로 하는 피크를 형성하고 그 후 550 nm까지 계속 감소하여 골을 형성하였다. 550 nm 이후는 다시 파장의 증가에 따라 반사율이 증가하고 750

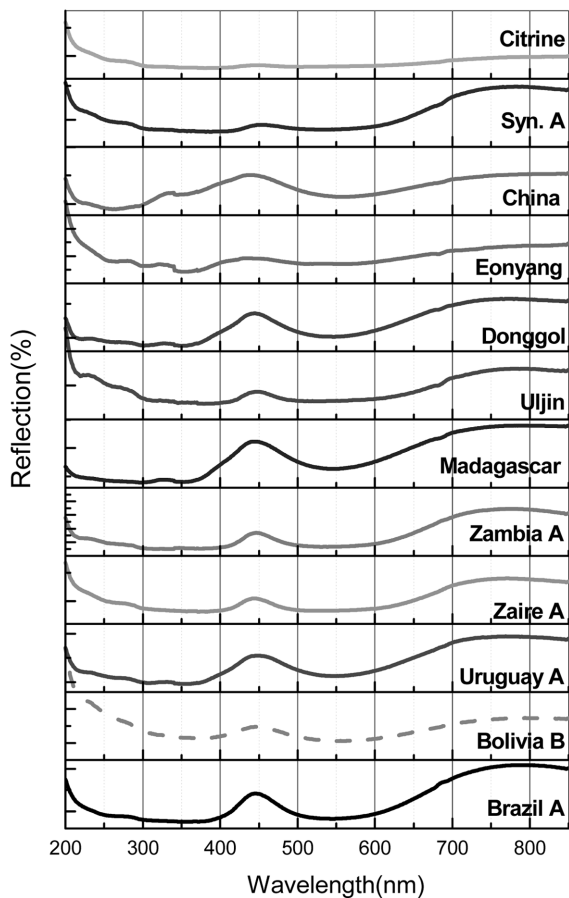


Fig. 3. UV-VIS reflection pattern of amethyst from various origin.

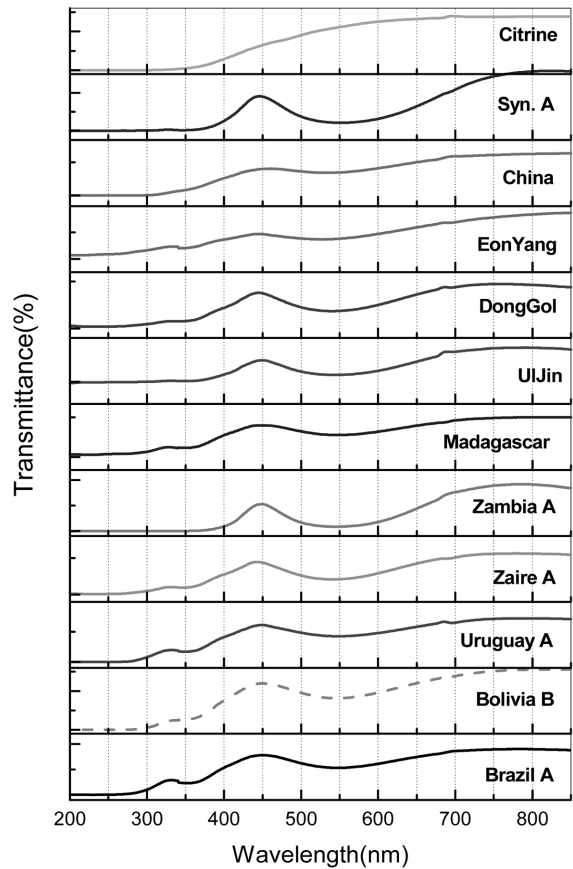


Fig. 4. UV-VIS transmission pattern of amethyst from various origin.

nm에서 최대치를 보인 후 일정한 값을 보였다. 따라서 자수정이 나타내는 색상은 주로 상기 피크들 중 가시광선 영역인 450 nm 550 nm에서의 투과율(또는 반사율)과 흡수율의 조합에 의해 결정되는 것으로 생각된다. 또한 측정과정에서 실물시료의 반사율은 Table facet의 면적이 넓을수록 강한 경향을 나타내었으며, 실물시료의 투과율은 투과 길이 즉, 실물의 두께가 짧을수록 높은 경향을 나타내었다. Fig. 2의 울진 자수정에서 실물시료에 대한 반사율이 전파장에 걸쳐 매우 약한 것은 이와 같은 영향 때문이다. 그러나 반사율 또는 투과율이 낮은 경우에도 이를 확대하여 본 결과 울진자수정 실물시료의 투과율 곡선이 판상시료의 투과율곡선과 매우 유사한 패턴을 보이는 것과 같이 동일한 자수정에 대한 UV-Vis 흡수 곡선의 패턴은 거의 동일함을 확인 할 수 있었다.

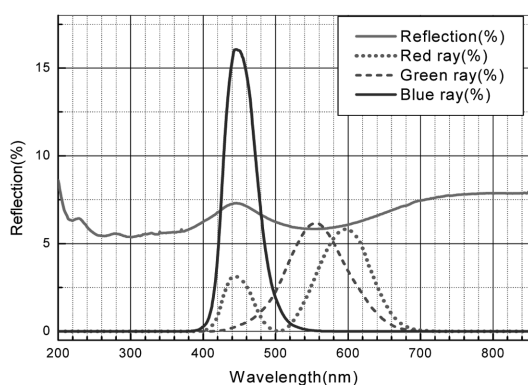
이는 동일한 산지와 동일한 품질의 자수정일 경우 판상시료나 실물시료에 관계없이 UV-Vis 흡수 곡선의 패턴으로부터 450 nm 550 nm에서의 투과율(또는 반사율)과 흡수율들을 비교한 상대값을 얻어 색상값을 비교하면 동일한 결과를 얻을 수 있음을 의미한다.

Fig. 3에 여러 나라의 자수정 실물 시료에 대한 UV-

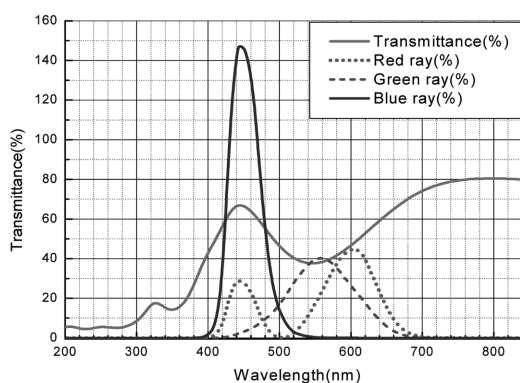
VIS 반사율 측정결과를, Fig. 4에 투과율 측정결과를 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 황수정은 전파장에 걸쳐 낮은 반사율을 나타내었고, 합성자수정의 경우는 450 nm에서의 피크가 다소 낮을 뿐 전체적으로 울진자수정과 매우 유사한 패턴을 나타내었다. 미세균열과 내포물 등 결정결함을 비교적 많이 함유한 시료인 중국산 자수정과 연양자수정의 반사율곡선에서는 450 nm의 피크폭이 넓어지고 325 nm 부근에서 반사율이 다소 높아지는 경향을 보였다. 다른 시료에 비하여 Table facet의 면적이 넓은 동골자수정, 마다가스카르자수정, 우루과이자수정, 브라질자수정 등의 반사율 곡선은 다른 시료에 비하여 450 nm 피크가 크고 뚜렷한 경향을 보였다.

이러한 실험 결과들은 실물형태로 가공된 보석의 색상을 반사광을 이용하여 측정하고자 하는 경우 반사면의 각도와 조도(roughness)외에 시료의 두께, 반사면의 면적, 내포물 등도 측정결과에 영향을 미침을 의미하며 따라서 앞으로 이들의 영향을 보다 정량적으로 측정하여 색상측정 결과에 반영하여야만 보다 정확하고 재현성 있는 색상의 측정이 가능할 것으로 생각된다.

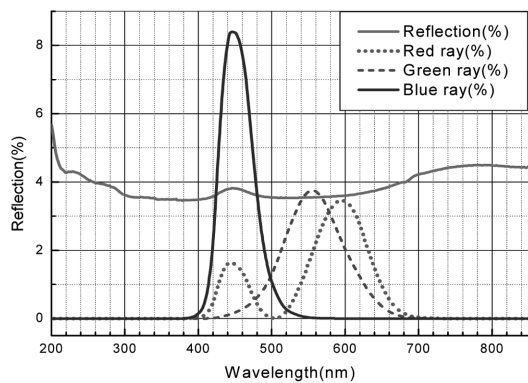
파장별 투과율 변화를 나타낸 Fig. 4의 결과에서 황수



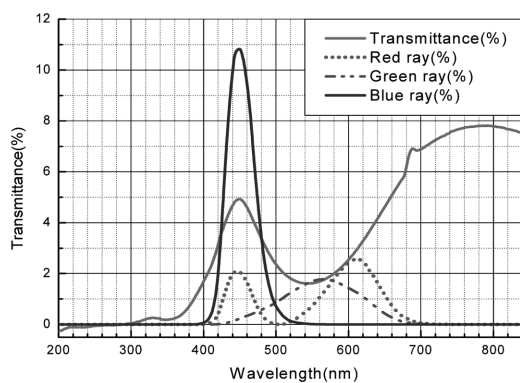
(a) Reflection of plate sample



(b) Transmittance of plate sample



(c) Reflection of faceted sample



(d) Transmittance of faceted sample

Fig. 5. Results of color analysis on Uljin amethyst.

정은 350 nm 이하의 파장에서 0에 가깝던 투과율이 파장의 증가와 함께 증가하여 600 nm의 파장에서는 최대치인 70%에 근접하였고 그 이상의 파장에서는 거의 일정한 70%의 값을 나타내어 특정파장에서의 투과율 차이에 기인하는 피크는 전혀 나타나지 않았다. 또한, Table facet의 면적이 작거나 두께가 비교적 두꺼운 합성 자수정, 동골자수정, 울진자수정, 잠비아자수정 등의 투과율 곡선에서는 전체적으로 투과율 값이 낮게 나타나고, 325 nm의 피크가 미약한 반면 450 nm의 피크가 예리한 특징을 보였다. 결정결함을 비교적 많이 함유한 중국산 자수정과 언양자수정의 투과율 곡선에서는 450 nm와 325 nm의 피크가 모두 명료하지 않음을 보였다. Table facet의 면적이 넓거나 두께가 얇은 마다가스카르자수정, 자이레자수정, 우루과이자수정, 브라질자수정 등의 투과율 곡선은 325 nm 피크가 크고 뚜렷한 경향을 보였다.

3.2. 삼자극치의 농도 분포

Fig. 5는 울진산 자수정 실물시료와 판상 시편시료에 대한 반사율과 투과율 측정 자료로부터 분할된 삼원색의 농도 분포를 나타낸다. 즉, 2종의 시료에 대하여 반사율 $R(\lambda)$ 과 투과율 $T(\lambda)$ 을 각각 측정하고 얻어진 4개의 값에 등색함수 \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} 와 광원에 따른 분광분포 $S(\lambda)$ 를 각각 곱하여 삼원색인 Red $[S(\lambda)\bar{x}(\lambda)R(\lambda)]$, Green $[S(\lambda)\bar{y}(\lambda)R(\lambda)]$, Blue $[S(\lambda)\bar{z}(\lambda)R(\lambda)]$ 의 강도로 분할하여 나타낸 것이다. 이들을 식 (1)~(4)에 각각 대입하면 3자극치 값인 X, Y, Z가 얻어진다.

그림에서 (a)에는 판상시료의 반사율 곡선과 삼원색의 강도분포를, (b)에는 판상시료의 투과율 곡선과 삼원색의 강도분포를, (c)에는 실물시료의 반사율 곡선과 삼원색의 강도분포를 그리고 (d)에는 실물시료의 투과율 곡선과 삼원색의 강도분포를 각각 나타내었다.

그림의 결과들에서 삼원색의 강도분포도 상의 피크 위치가 Red: 450 nm and 600 nm, Green: 550 nm, Blue: 450 nm으로 모두 동일함을 나타내는데 이는 시료의 색상에 기인하는 것이 아니라 본 연구에 사용된 표준광의 등색함수 값의 영향에 기인한다. 시료의 색상에 영향을 받는 각 피크의 높이를 살펴보면 4개의 시료 모두 청색이 강도가 가장 높고 적색과 녹색의 강도는 비슷한 경향을 보인다. 다만 반사광을 분석한 (a)와 (c)에서는 적색이 녹색보다 다소 강하고 투과광을 분석한 (b)와 (d)에서는 녹색보다 적색이 다소 강함을 보이며 이는 자수정이 녹색영역의 파장을 갖는 가시광선을 주로 흡수하기 때문으로 생각된다. 비교적 두께가 두꺼운 실물시료에 대한 투과광을 분석한 (d)의 결과에서 녹색의 강도가 더욱 약해지는 것은 이러한 생각을 뒷받침한다.

Fig. 5의 결과치를 식 (1)~(4)에 대입하여 3자극치 값

X, Y, Z를 얻고 이를 식 (5)~(7)에 대입하면 색도좌표 값인 x, y, z를 얻을 수 있다. Table 1은 그 결과치를 나타낸 것이다.

3.3. CIE xyY color space

Fig. 6은 Table 1의 결과 중 색도 값 x와 y를 말굽형인 CIE xyY 색좌표 위에 나타낸 것이다. 그림에 나타난 말굽형의 부분은 모든 조합 가능한 스펙트럼의 분포에 대응하며, 가장자리 부분은 단색광에 대응되고, 태양 빛의 스펙트럼 분포는 중앙부분의 흰색의 영역이 된다. 오른쪽 아래의 적색 꼭지점은 약 700 nm의 단색광이고 파장이 짧아짐에 따라 윗 방향으로의 가장자리 곡선을 따라가서 반시계 방향으로 포물선을 그린다. 이 때 녹색 영역에 위치한 포물선의 꼭지점은 515~520 nm에 해당하고, 꼭지점으로부터 왼쪽의 하향곡선을 따라 내려오다 x축과 만나는 점은 자색을 띠고 파장은 400 nm가 된다. 이러한 단색광이 합성된 복합광은 두 지점을 가중평균한 지점이 되어 두 지점을 이어준 선상에 놓이게 된다.

그림의 결과에서 반사 면적이 작아 반사광량이 적게

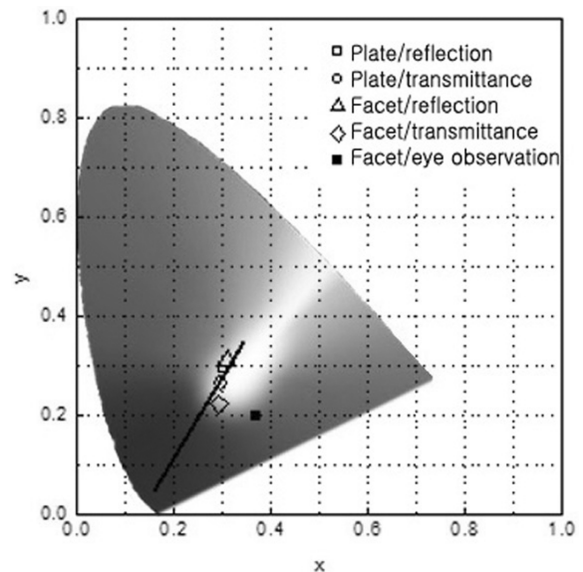


Fig. 6. Chromaticity values of UJin amethysts plotted on CIE xyY color space.

Table 1
The tristimulus values and chromaticity values of UJin amethyst

Sample	Index	Tristimulus values			Chromaticity values	
		X	Y	Z	x	y
Plate/reflection		6.19	6.04	8.26	0.30	0.30
Plate/transmittance		48.99	43.40	72.30	0.30	0.26
Faceted/reflection		3.57	3.58	4.39	0.31	0.31
Faceted/transmittance		2.91	2.21	4.85	0.29	0.22

측정된 실물 반사광의 색도좌표(x, y)가 (0.31, 0.31)로 color space의 중심인 (0.33, 0.33)에 가장 근접하였으며, 다음으로 광량이 적은 판상시료의 반사광이 (0.30, 0.30)에 위치하였다. 또한, 판상시료의 투과광은 (0.30, 0.26)에 위치하였고, 실물시료의 투과광은 (0.29, 0.22)에 위치하였다. 이들은 일견 x=3.0에 근사하는 것으로 보이나 11종의 자수정 시료들에 대한 측정 결과 이들은 (0.33, 0.33)을 중심으로 하여 방사상으로 존재하는 직선(Fig. 6의 경우 흑색 직선)에 근사하는 것으로 판단되었다. 따라서 직선과 좌표점이 서로 떨어져 있는 것은 시료의 상태나 측정과정으로부터 발생한 오차라고 생각된다.

3.4. 분광광도계에 의한 측정치와 육안 감별 결과의 비교

Fig. 6의 흑색사각형(■)은 자수정의 색상을 결정함에 있어 육안감별과 분광광도계에 의한 측정의 차이점을 확인하기 위하여 육안감별로 얻어진 색상값을 CIE xyY 값으로 변화한 다음 분광광도계 자료와 함께 plotting한 것이다. 이 때 육안 감별은 시료를 먼셀색표집의 색편들과 대조하여 가장 유사하다고 생각되는 색상의 색편을 결정한 다음 거기에 표기되어 있는 색상값 HV/C를 취하였다. HV/C 값은 여러가지 변환식을 이용하여 RGB, CIE xyY 등 여러 형태의 색상값으로 변환하는 것이 가능하다. Table 2에 12개 시료의 색상을 육안으로 감별한 결과를 RGB와 CIE xyY 변환값과 함께 나타내었다. 한편, Fig. 6에서는 육안감별로 판단한 색상값이 분광광도계로 측정된 값보다 오른쪽으로 많이 치우쳐 있음을 알 수 있다. 이는 육안으로 관찰된 자수정의 색상이 분광광도계 측정치 보다 더 붉게 보였음을 의미하며, 주로 감별실의 조명과 분광광도계의 광원 조건의 차이 등에 기인하는 것으로 판단된다. 그런데 유색 보석 색상 감별의 주 목적은 인간의 눈에 보이는 유색석의 색상을 정확하

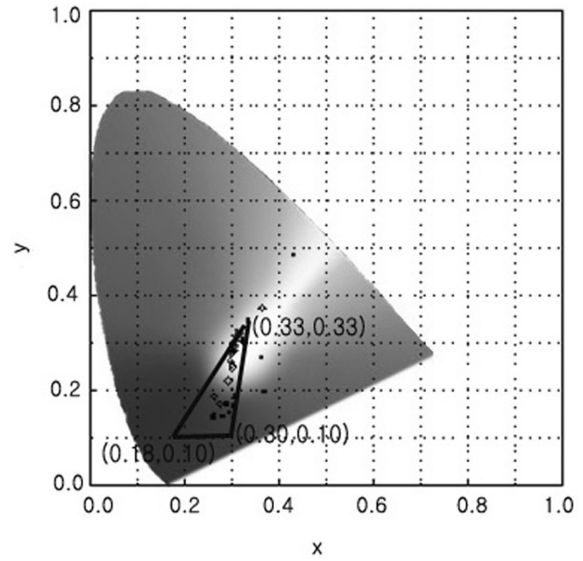


Fig. 7. chromaticity values of various amethysts plotted on CIE xyY color space.

게 측정하여 가치평가의 기준을 제시하는데 있다. 그러므로 아무리 정확한 방법을 동원하여 색상을 측정할 지라도 그 결과가 육안 측정결과와 전혀 다르다면 그 활용도는 제한적일 수밖에 없다. 따라서 앞으로 육안감별 결과와 분광광도계에 의한 측정 결과가 일치할 수 있도록 조명조건에 따른 상관관계를 구하는 등의 심도 있는 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 7은 12종의 시료로부터 얻어진 색상값들을 모두 하나의 색공간 위에 나타낸 것이다.

그림의 결과에서 실선 도형(□, ○, △, ◇)으로 표기된 분광광도계로부터 얻어진 자수정의 색상값들은 모두 세점(0.18, 0.10), (0.30, 0.10), (0.33, 0.33)을 꼭지점으로 하는 좁은 삼각형 내에 존재함을 알 수 있다. 이는 황수정을 제외한 11종 자수정 시료들의 색상이 자색~적

Table 2
The calculated value of xyY and RGB from results of eye observation on various amethyst

Sample	HV/C color			RGB color			CIE-xyY color			
	H	V	C	R	G	B	x	y	Y	
Amethyst	Brazil A	2P	7	10	168	52	179	0.3053	0.1680	14.04
	Bolivia B	2P	7	10	168	52	179	0.3053	0.1680	14.04
	Uruguay A	10PB	7	11	150	37	179	0.2809	0.1454	11.06
	Zaire A	1P	6	11	137	32	153	0.2952	0.1540	8.65
	Zambia A	2P	2	10	48	15	51	0.3078	0.1872	1.21
	Madagascar	10PB	7	11	150	37	179	0.2809	0.1454	11.06
	Uljin	7P	3	12	77	11	62	0.3689	0.1972	2.16
	DongGol	8PB	8	10	156	59	204	0.2636	0.1466	14.56
	EonYang	1RP	8	6	204	116	163	0.3638	0.2695	27.97
	China	10PB	8	9	178	73	204	0.2896	0.1701	18.59
	Syn.A	8PB	2	12	36	7	51	0.2608	0.1426	0.77
	Citrine	5YR	8	12	204	186	29	0.4315	0.4857	48.04

자색으로 측정되었음을 의미 하며 측정방법이 재현성이 높고 정밀함을 반증하는 것이기도 하다. 흑색사각형(■)으로 표기된 육안감별 결과도 대부분 삼각형 안에 위치 하지만 전체적으로 광도계 측정치 보다 오른쪽으로 치우쳐 있으며, 특히 동굴과 언양 자수정의 경우는 삼각형을 벗어나 적적자색의 영역에 위치한다. 이는 주로 동굴과 언양 자수정에 다량 함유된 내포물의 영향과 측정과정의 오차 때문으로 생각된다.

Fig. 8에서는 여러 나라 자수정 시료 중 색상이 가장 선명하고 깨끗한 울진자수정, 마다가스카르산 자수정, 합성자수정과 가장 저급인 언양자수정, 동굴자수정 그리고 황수정 등에 대한 육안감별 및 분광광도계를 이용하여 측정된 색상값을 말굽형 CIE xyY 색공간에 나타내었다. 그림에서 색상이 선명한 자색을 띠는 울진자수정, 마다가스카르산 자수정, 합성자수정의 측정 결과는 매우 유사할 뿐만아니라 육안감별의 결과와 분광광도계에 의한

측정결과 사이의 편차도 작음을 알 수 있다. 또한, 산지가 같은 자수정일 경우 분광광도계에 의해 얻어진 xy 좌표값은 값은 Fig. 6의 울진자수정에 대한 측정결과와 같이 여러 색상값의 중간 좌표와 중앙점의 좌표(0.33, 0.33)를 잇는 선분에 근사함을 알 수 있다. 이는 동일 산지의 자수정의 경우 동일한 색상을 가짐을 의미한다.

Fig. 8의 d)에 나타낸 브라질 황수정의 색상값들도 분광광도계에 의한 측정값은 노란색 영역에서 직선상에 위치하며 육안감별에 의한 측정값은 직선 보다 약간 위쪽에 위치하였다.

한편, 동일 산지의 자수정일 경우 실물시료 투과율 측정치로부터 얻은 좌표가 중앙점에서 가장 멀리 분포하는 경향도 관찰되는데, 이는 중앙점으로부터의 거리가 채도와 관계가 깊고 채도는 광량의 크기에 영향 받기 때문이다. 즉 광량이 많을수록 중앙점에 근사한 결과를 보이게 된다. 결국 중앙점으로부터의 거리는 자수정의 두께에 따

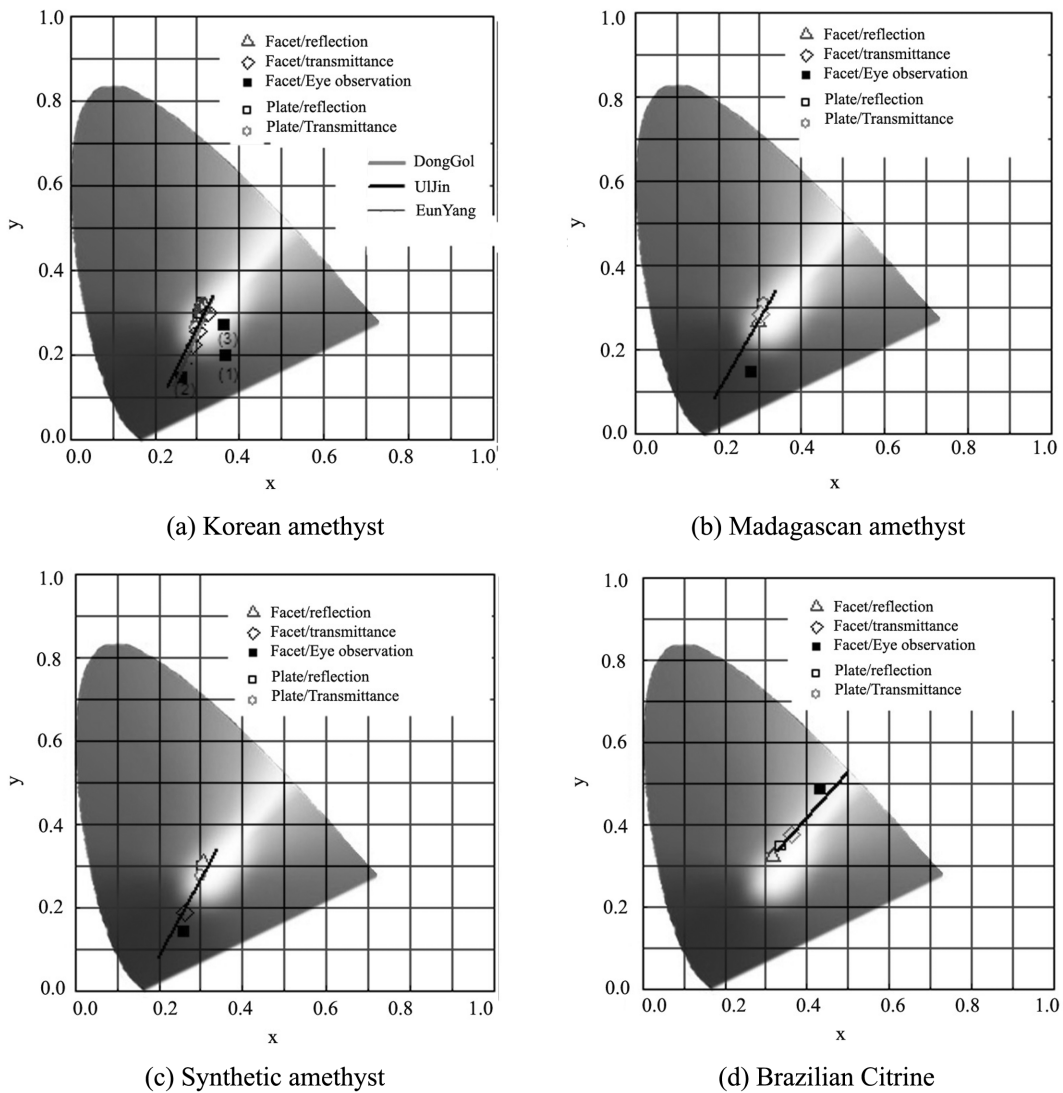


Fig. 8. chromaticity values of amethysts and citrine plotted on CIE xyY color space.

라 달라지는 것이다. 이러한 현상은 육안감별 결과에서 더욱 뚜렷이 나타나고, 이는 주로 광원의 밝기와 관찰각도(광원-시료-눈이 이루는 각도)의 영향으로 생각된다.

3.5. 투과율과 반사율에 미치는 두께의 영향

상기의 실험 결과에서 시료의 두께는 가시광선의 투과율 뿐만 아니라 반사율에도 영향을 미쳐 측정치를 말굽형 CIE-xyY 색공간에 plotting 할 경우 (x, y)좌표를 중앙점으로부터 멀어지게 하는 것을 알았다. 따라서 시료 두께의 영향을 보다 정량적으로 평가하기 위하여 시편의 두께를 정확히 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm로 조정하고 450 nm에서의 투과율과 반사율을 측정하여 그 상관관계를 조사하였으며 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

그림의 결과에서 두께가 증가할수록 반사율과 투과율은 모두 정량적으로 감소하는 경향을 확인할 수 있으며, 4 mm 두께의 시료에 대한 반사율만이 경향성을 벗어나는 결과를 보였다. 이는 주로 시료의 준비과정에서 부적절한 처리가 원인이 된 것으로 생각된다.

두께의 증가와 함께 반사율이 감소하는 것은 반사율은 표면반사와 내부반사의 합으로 구성되며, 면적과 조도가 일정한 시료의 표면반사는 언제나 동일하지만 내부반사의 경우는 두께가 두꺼워짐에 따라 증가하는 흡수율 때문에 감소하기 때문이다. 투과율의 감소도 당연히 두께의 증가에 따른 흡수율의 증가에 기인한다. 그림에서 가는 실선으로 나타난 것은 두께와 투과율과의 상관관계를 가장 정확하게 표현할 수 있는 곡선이고 이 곡선의 방정식을 구하면 식 (8)과 같다.

$$Y = 37.23 \text{ Exp}[-x/2.32] + 61.43 \quad (8)$$

여기에서 x는 두께, Y는 투과율이며 방정식과 실험자료와의 근사도는 99.8%이다.

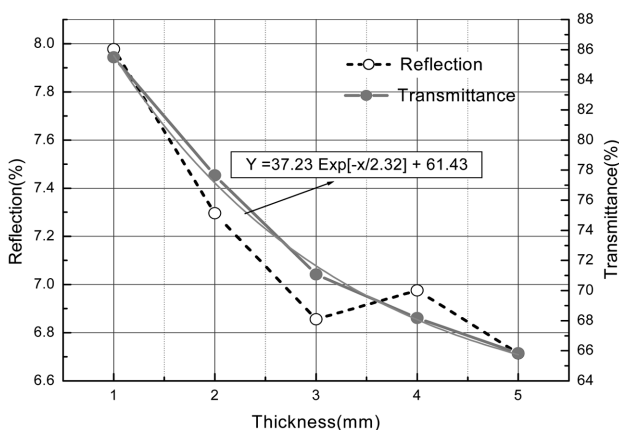


Fig. 9. Relationship among reflection, transmittance and thickness of amethyst.

5. 결 론

Uv-Vis 분광광도계를 이용하여 색상을 측정하고 자료를 해석함으로써 유색보석의 색상을 정밀하게 측정하기 위한 기초자료를 얻고자 판상과 실물형태로 가공된 자수정 시료에 대하여 자외선~가시광선 영역의 빛을 조사(照射)하고 시료에 의하여 반사 또는 투과되는 빛의 파장별 농도를 측정하고 이 자료로부터 CIE-xyY 색상 값을 구하였으며, 그 결과를 육안관찰 결과치와 비교 고찰한 결과는 다음과 같다.

1) 자수정의 색상은 주로 450 nm를 최대치로 하는 투과율 또는 반사율과 550 nm를 최대치로 하는 흡수율의 조합에 의해 결정되는 것으로 판단되었다.

2) 실물시료로부터의 반사율은 10% 이하로 낮았으나 이를 확대하여본 결과 가시광선 영역인 400~700 nm 범위에서는 투과율 곡선과 매우 유사하여 실물시료의 반사율만으로도 그 색상을 측정하는 것이 가능하였다.

3) 반사율 곡선에 있어서 결정결함을 많이 함유한 시료는 450 nm의 피크폭이 넓어지는 경향을 보였으며, 반사면적이 넓은 시료는 450 nm의 피크가 크고 뚜렷해지는 경향을 보였다.

투과율 곡선에서는 투과면적이 작거나 두께가 두꺼운 시료는 325 nm의 피크가 미약한 반면 450 nm의 피크가 크고 뚜렷하며, 투과면적이 커지면 325 nm의 피크가 명료해지는 경향을 보였다.

4) 실물시료를 측정하는 경우는 시료의 두께(광의 경로 기준)에 따라 투과율이 달라 색상값 중 명도를 의미하는 Y값에 영향을 미쳤으며 이 때 두께(x)와 투과율(Y)은 $Y = 37.23 \text{ Exp}[-x/2.32] + 61.43$ 에 근사함을 알 수 있었고 근사도는 99.8%였다.

5) 분광광도계를 이용하여 측정된 11종의 자수정 시료의 투과율 곡선과 반사율 곡선으로부터 색도좌표값을 구하고 이를 말굽형인 CIE xyY 색공간 위에 나타낼 경우, 동일 자수정으로부터 얻어진 4개의 좌표값(실물반사율, 실물투과율, 판상반사율, 판상투과율)은 모두 (0.33, 0.33)을 중심으로 방사상으로 전개되는 하나의 직선에 근사하였다. 또한 11종의 시료로부터 얻어진 44개의 좌표값은 (0.18, 0.10), (0.30, 0.10), (0.33, 0.33)을 꼭지점으로 하는 좁은 삼각형 내에 존재하여 분광광도계에 의한 색상 측정방법이 정밀도가 높은 것으로 판단되었다. 그러나 육안감별로 얻어진 좌표값들은 광원조건 등의 영향으로 전체적으로 분광광도계에 의한 측정값 보다 오른쪽으로 치우치는 경향을 보였으며 측정오차도 커서 삼각형을 벗어나는 경우도 있었다. 따라서 앞으로 육안감별 결과와 분광광도계에 의한 측정결과가 일치할 수 있도록 조명조건에 따른 상관관계를 구하는 등의 심도 있는 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

- [1] S.-N. Yoon, "Gem identification", Human Resources Development Service of Korea (2005) 24.
- [2] S.-N. Yoon, "A study on the characterization of amethyst using advanced analytical instrument", PhD Thesis, Dongshin University (2006) 1.
- [3] H.Y. Lee, "Study on the formation of smoky color centers in γ -irradiated α -quartz by means of thermoluminescence", Journal of the Korean Physical Society 1(1) (1968) 9.
- [4] K.J. Song, *et al.*, "Temperature dependence of the Fe^{3+} -centers in natural amethyst", New Physics 32(3) (1992) 442.
- [5] C.W. Park and P.C. Kim, "The color enhancement of natural Zambian amethyst by the hydrothermal treatment method", Journal of the Korean Crystal Technology 14(2) (2004) 73.
- [6] L.B. Pasternak, *et al.*, "Growth and light-induced colour centres in crystals of yttrium aluminum garnet doped with Cr^{3+} ions", Journal of Crystal Growth 52(2) (1981) 546.
- [7] C.S. Han, "EPR study of the Fe^{3+} -centers in natural amethyst occurring in Korea", PhD Thesis, Korea University (1986).
- [8] C.S. Han and S.H. Choh, "EPR study of iron centers in natural amethyst", Journal of the Korean Physical Society 22(21) (1989) 241.
- [9] D. Choi, G.J. Son and Y.M. Kim, "EPR study of the $[\text{AlO}_4/\text{Ag}^{3+}]^+$ center in α -quartz", New Physics 33(1) (1992) 93.
- [10] S.-N. Yoon, "Gem identification", Human Resources Development Service of Korea (2005) 355.
- [11] Korean Standard Council, "Standard illuminants and sources for colorimetry", Korean Standard KS A 0074, Korean Standard Association (1985).
- [12] Korean Standard Council, "Methods of visual comparison for surface colours", Korean Standard KS A 0065, Korean Standard Association (2005).
- [13] Korean Standard Council, "Methods of measurement for colour of reflecting or transmitting objects", Korean Standard KS A 0066, Korean Standard Association (2006).