

열처리를 통한 발틱 호박의 Sun spangle 생성에 관한 연구

Characterization of Sun Spangle Formation in the Transparent Baltic Amber by Heat Treatment

정 호 진(Hyo Jin Chung)¹ · 서 진 교(Jin Gyo Seo)² · 박 종 완(Jong Wan Park)^{2,*}

¹한양대학교 공학대학원 재료 및 화학공학과

(Department of Materials and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering)

²한양대학교 공과대학 신소재공학부

(Division of Advanced Material Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

요약 : 투명한 발틱 호박을 300°C에서 10분 동안 열처리할 때 썬 스팅글(sun spangle)을 생성하는 호박과 생성하지 않는 호박의 구분이 뚜렷하여 이러한 변화의 원인을 호박 매질의 성숙도와 내포물 분석을 통하여 밝히고자 하였다. 현미경으로 관찰한 결과, 두 종류의 시료 내에 함유된 내포물의 색상에서 차이를 보였으며 열처리 후 나타난 썬 스팅글에서는 미세한 틈(fissure)과 굴절률 차이를 나타내는 내포물을 확인할 수 있었다. 각 시편의 DR방식의 적외선 분광분석 스펙트럼은 열처리 전과 후에 뚜렷한 변화가 일어나지 않아 열처리 전후 화학 성분에는 변화가 없을 것으로 판단되고 원 시료들의 1000~600 cm⁻¹ 영역에서 스펙트라 차이를 나타내고 있어 이로 인한 성분 차이가 있을 것으로 추측된다. 이차이온질량분석(TOF-SIMS)을 통한 표면 분석에서는 썬 스팅글이 생성하지 않는 원 시료(PA)에 탄소 관련된 peak의 세기가 강하고 산소 peak이 약해 성숙 정도가 썬 스팅글을 생성하는 원 시료(SPA)보다 더 클 것으로 판단되었다. 또한 열중량분석-시차주사열용량분석(TG-DSC)의 열적 거동이 달라 두 시편의 화학성분에 차이가 있을 것으로 판단되는데, 이는 두 시료가 산지는 같을지라도 지질 연령이 달라 화학성분에 차이가 나타나는 것으로 보이며 이에 대해서 자세한 조사가 필요하다. 한편, 썬 스팅글을 생성하는 호박에서는 내포물의 열처리에 의한 물리적인 부피 팽창이 일어났으나 썬 스팅글이 생성되지 않은 호박은 상대적으로 미미한 팽창만 보였다. 그 원인을 조사하기 위하여 Attenuated Total Reflectance (ATR) 방식의 FTIR 분석을 수행한 결과, 썬 스팅글을 생성하는 호박은 1019 cm⁻¹의 peak을 나타내고 887 cm⁻¹의 세기가 강하게 나타나는 반면 썬 스팅글을 생성하지 않은 호박에서는 887 cm⁻¹의 세기가 상대적으로 약하고 1019 cm⁻¹의 peak은 존재하지 않았으며 1000~600 cm⁻¹에서 흡수밴드의 차이를 보였다. 열처리 후 썬 스팅글의 생성은 이들 흡수 스펙트럼의 차이를 나타내는 성분과 호박의 성숙도에서 기인된 매질 중합체의 열팽창률의 차이에서 비롯된 것으로 판단된다.

주요어 : 발틱 투명 호박, 열처리, 썬 스팅글, 내포물, 호박의 성숙도

ABSTRACT : The maturity of amber matrix and inclusion was studied to explore the effect of heat treatment on the formation of the sun spangle in the transparent Baltic amber from Gdansk, Poland. Optical microscope revealed two types of inclusions in the original amber samples. The inclusions in the amber which had sun spangle were dramatically expanded by the heat treatment, comparing to those without sun spangle which contains fissure and shows different refractive index. The amber sample which didn't show sun spangle after the heat treatment showed a strong carbon related peak in TOF-SIMS

*교신저자: jwpark@hanyang.ac.kr

spectra and weak oxygen related peak. it means that the maturity of this amber sample is comparatively higher than the one with spangle. The two amber samples show similar IR spectra before the heat treatment. However, the amber which had sun spangle exhibited an additional 1019 cm^{-1} absorption peak and a more intense 887 cm^{-1} peak. The different chemical compositions between the two types of amber is believed to be due to the different absorption spectra between $1000\sim 600\text{ cm}^{-1}$. According to the study of DSC analysis, the two samples show different DSC profiles. Although they have the same geological origin, their geological ages are different and have different chemical compositions. Thus, they exhibited different behavior after the heat treatment. The formation of sun spangle seemed to depend on the difference in the heat expansion rate of amber matrix with different maturity and chemical compositions.

Key words : transparent Baltic amber, heat treatment, inclusion, sun spangle, maturity degree of amber

서 론

호박(amber)은 유기질 보석 가운데 하나로 중생대(Mesozoic), 백악기(Cretaceous period) 무렵부터 출현한 겉씨식물과 속씨식물의 송진류가 굳어 화석화된 물질로 지질학적으로 resinite로 일컬어진다. 신생대 에오세부터 마이오세 무렵 스칸디나비아, 발틱해, 러시아 북부를 아우르는 유럽의 북부 지역이 한 덩어리로 이어져 있을 것으로 추측되고 이를 “pre-Fennoscandian continent”라 하는데(Rice, 2006) 그 영역이 서쪽으로는 북아일랜드와 그린랜드, 북미, 영국, 프랑스 북부를, 남쪽으로는 발틱해 남부에 이를 것으로 알려져 있다. 이러한 pre-Fennoscandia에서 수지(resin)를 방출하던 거대한 숲이 신생대 고 제3기 지각변동에 의해 발틱해 밑으로 가라앉아 진흙층을 이루며 점토층(blue earth)이 되었으며(Rice, 2006), 현재 대부분의 호박은 이곳에서 발견된다. 이러한 점토층(blue earth)은 해수면에서 4 m 정도 아래에 위치하고 있기 때문에 이 지역에 묻혀 있던 호박이 폭풍이 지나갈 때 종종 파도에 의해 해변으로 밀려오게 된다. 약 백 만 년 전의 홍적세 빙하기 동안 비교적 부드러운 점토층(blue earth)은 거대한 빙하에 의해 이동되어 폴란드 북부, 리트와니아, 발틱해 연안의 지역에도 호박이 분포하게 되었다.

호박은 비결정질로써 굴절률 1.539~1.542, 경도 2~2.5, 비중 0.96~1.96의 특성을 나타낸다. 천연의 수지(resin)로 $C_{10}H_{16}O$ 로 이루어져 있으며, 발틱 호박에는 황이 0.26~0.34% 포함되어 있고 숙신산(succinic acid, $HOOCCH_2CH_2COOH$)이 8% 정도 함유되어 있다. 화학성분은 종류마다 차이가 있지만 일반적으로 탄소가 61~81%, 수소가 8.5~11%, 산소가 15%, 황이 0.5% 정도로 구성되어 있다. 호

박 내의 기포에 의해 투명, 반투명, 불투명을 나타내게 되는데 기포가 많을수록 불투명하게 된다. 수지를 방출하는 나무의 종류에 따라 호박이 특정한 색상을 띠게 되며, 소나무 수지의 경우 투명한 호박과 불투명한 호박 모두 골드 색상을 나타내고, 가문비나무 속에 속하는 상록수의 경우 녹색을 나타낸다. 이는 수지를 이루고 있는 고분자 내부의 성분에 의한 것으로 황 성분은 노란색, 염소 성분은 녹색을 갖게 한다. 호박은 유기 용매나 산 등에 잘 녹지 않아 성분 분석 시 어려움이 있는데 이러한 불용성이 호박과 코펠(copal)을 감별하는 특징이 된다.

나무의 삼출(滲出)물은 처음에는 부드러운 상태로 고분자 중합화를 거쳐 단단해지는데, 이 상태를 코펠(copal)이라 하며, 시간이 흘러 테르펜(terpene)과 같은 휘발성 물질이 증발한 상태를 호박이라 한다. 호박은 에테르, 알콜, 테르펜틴(turpentine), 클로로포름 등의 용매에 부분적으로 18~26%만이 녹는데 분말일 경우에는 황산이나 질산 등의 강산에 녹기도 한다. 이러한 유기 용매의 특성을 이용한 성분 분석을 통해 naphthalene, phenanthrene, anthracene, retene 등의 방향족 화합물을 검출할 수 있다. 호박 성분 중 labdane, pimaradine, abietane을 골격으로 하는 resin acid를 함유하는 부분들이 에테르에 녹는다고 알려져 있다. 반면 코펠(copal)은 이러한 유기 용매에 쉽게 녹아 이러한 특징을 이용하여 호박과 코펠(copal)의 감별하기도 한다. 차가운 많은 무기질 보석들과 달리 호박은 열전도율이 낮아 만지면 따뜻한 기운을 느낄 수 있으며, $150\sim 180^\circ\text{C}$ 로 가열하게 되면 부풀어 오르면서 테르펜 유도체인 휘발성 물질이나 에센셜 오일을 방출하고 $250\sim 375^\circ\text{C}$ 에서는 분해되면서 강한 소나무향의 흰 연기가 나고 숙신산과 amber oil을 방출

한다고 알려져 있다(Rice, 2006). 또한 호박은 그 속에 포획된 곤충의 조직을 오랜 시간동안 온전하게 보존함으로써 고생태학, 고생물학, 고지리학 등의 연구 분야에서 원시 생명체에 대한 정보를 제공하는 중요한 역할을 하고 있으며(Kowalewska and Szewo, 2009), 보석으로서의 장신구와 부적으로 사용되어온 인류와 함께한 유구한 역사를 가진 물질이기도 하다.

특히 발틱해 연안에서 산출되고 있는 발틱 호박은 오랜 역사와 함께 산출량이 많고 여러 종류의 호박 가운데 널리 알려져 있어 호박을 대표하는 대명사처럼 인식되어 왔다. 이러한 발틱 호박은 3기 신생대(Tertiary Cenozoic Era) 에오세(Eocene)에 생성된 것으로 추측하고 있지만(Shashoua *et al.*, 2006) 같은 시기에 퇴적된 resin일지라도 “성숙(maturity)”이 되는 시간이 온도에 따라 달라지고 더욱이 4기 신생대(Quaternary Cenozoic Era), 홍적세(Pleistocene Epoch)에 4번의 빙하기를 거치면서 원래 생성된 위치에서 수차례 이동되었기 때문에 정확한 호박의 연령을 판단하는 것은 실질적으로 어렵다고 한다(Anderson *et al.*, 1992). 일례로 루마나이트(rumanite)의 경우는 발틱 호박과 생성 시기는 같지만 열에 의한 성숙 과정인 “Amberization”이 덜 된 상태인 fossil resin으로 분류된다(Stout *et al.*, 2000).

지질학적인 연령을 판단하는 것만큼이나 호박을 형성한 수종을 밝히는 것도 어려운데 예전에는 호박의 기원이 되는 수종이 소나무의 한 종류로 간주되어 이를 “Pinus Succinifera”로 통칭하여 부르기도 하였으나 적외선 분광 분석(Infrared spectroscopy)을 통하여 호박마다 각기 다른 수종의 resin에서 생성되는 것으로 밝혀졌다(Rice, 2006). 발틱 호박의 경우 kauri gum을 만드는 뉴질랜드에 서식하는 *agathis australica*, *cedrus atlantica*와 화학적으로 유사한 것으로 밝혀졌지만 호박에 함유된 식물 잔존물의 형태가 소나무와 유사해 그 기원이 되는 수종은 확실하지 않은 상태이다(Keyser and Weitschat, 2005).

숙신산(succinic acid, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)이 8%까지 함유된 발틱 호박은 적외선 분광분석 시 $1250\sim 1175\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 숙신산에 의한 강한 흡수 peak와 함께 “Baltic shoulder”라고 불리는 broad band를 동반하는데, 이는 발틱 호박을 구분하는 중요한 “finger print”의 역할을 하고 있다(Pakutinskiene *et al.*, 2007). 또한, 수지에 함유되어 있던

휘발성분의 휘발과 탄소 체인을 형성하는 중합의 과정을 거치면서 수차례 수지(resin) 고유의 화학 성분이 변하게 되고, 호박 성숙도의 지표가 되는 방향족 화합물을 함유하게 되면, 분자량도 커지게 되어 유기용매에도 잘 녹지 않게 된다(Matuszewska and Czaja, 2002). 이와 같이 호박의 유기 용매에 잘 녹지 않는 부분은 “교차 결합된 고분자(cross-linked polymer)”로 이루어졌기 때문이며, 수지가 성숙 할수록 증가하게 된다. 호박이 함유하고 있는 일반적인 중합체의 형태는 labdatriene carboxylic acid, communic, ozic, zanzibaric acid이며, communic acid는 communol과 같이 일반적으로 다른 분자들과 함께 결합되어 있으며, 특히 “cross-linking agent”로서 숙신산과 결합되어 있다(Guiliano *et al.*, 2006).

최근 terpene compound의 구조를 기준으로 labdanoid diterpenes 유도체를 Class 1로 분류하고, 이들 중 숙신산을 포함하는 것을 class 1a, 숙신산을 포함하지 않는 것을 class 1b로 분류 하고 있으며(Winkler *et al.*, 2002) 호박은 변종의 지정이 없어 외관 특징에 따라 금괘(Clear Amber), 밀화(Cloudy Amber), 썬 스팅글(Sun Spangled Amber) 등으로 분류하는데 금괘는 투명하고 맑게 보이는 호박을 뜻하고, 밀화는 반투명하고 탁하게 보이는 호박을 뜻한다. 썬 스팅글(sun spangle)은 열처리하여 원판형상의 내포물(inclusion)을 보이는 호박을 뜻하는 상업적 분류 명칭이다.

호박을 300°C 에서 10분 동안 열처리하면 동일한 산지의 호박일지라도 열처리 후 썬 스팅글을 생성하는 호박과 생성하지 않는 호박으로 명확히 나뉘는데, 그 원인 및 열적 거동 차이에 대한 연구가 없어 이에 대한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 투명한 발틱 호박을 열처리 후 각 시료에 따른 썬 스팅글 생성 거동의 차이를 비교 분석하여, 그 원인을 규명하고자 하였다.

재료 및 실험방법

열처리에 의해 생성된 썬 스팅글의 생성원인을 조사하기 위하여 Poland Gdansk산 발틱 호박을 원래의 산출 상태의 호박 덩어리에서 잘라내어 3회에 걸쳐 300°C 에서 10분 동안 산화 분위기에서 열처리 하였다. 열처리 전후의 투명한 호박을 2 mm 두께로 절단하여 양면을 연마하였다. 열처리에 의해 썬 스팅글이 생성되는 원 시료를 SPA, SPA의

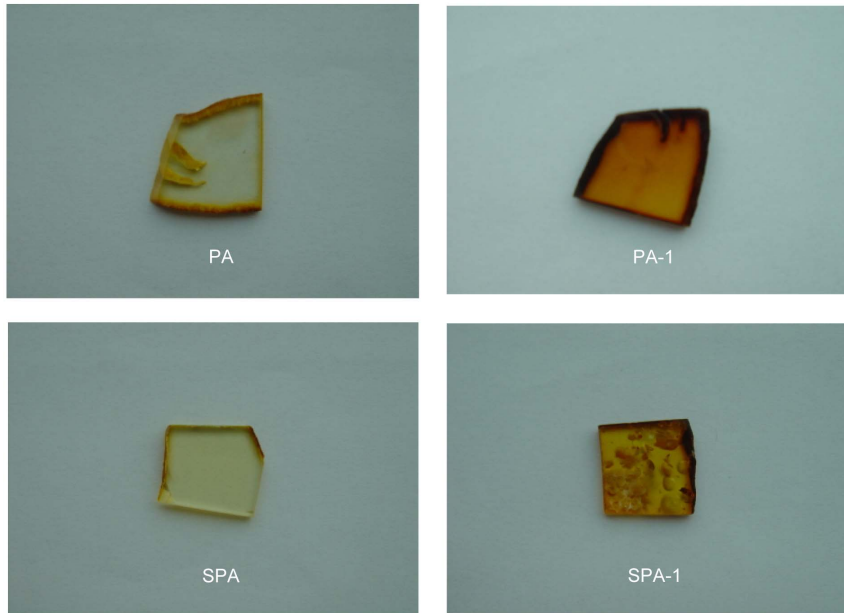


Fig. 1. Starting materials of transparent amber samples (PA; not shown sun spangle after heat treatment, PA-1; heat treated PA, SPA; shown sun spangle after heat treatment, SPA-1; heat treated SPA).

열처리 후의 결과물은 SPA-1로, 썬 스팅글이 생성되지 않는 원 시료를 PA, PA의 열처리 후의 결과물을 PA-1로 분류하였다(그림 1).

시편의 내포물 분석을 위해 한국 광물 자원 공사의 Leica DM-RX 기종의 편광 현미경으로 open nicol 상태에서 x50배율로 관찰하였으며 Multifunction Microscope HVC-1000series로 x250배로 관찰하였다. 그러나 열처리 전과 후의 동일 지점을 관찰하는 것이 용이하지 않아 전체적인 부분을 관찰하였다. 열처리 전 시편의 표면 분석은 한국 과학기술 연구원에서 이차 이온 질량분석기인 Physical Electronic사의 PHI 7200 TOF-SIMS (Time of flight secondary ion mass spectrometry)로 8 Kev, 0.4 uA 조건에서 Cs 이온빔을 조사(照射)하였다.

시편의 열처리 전후의 성분 변화를 분석하기 위하여 Diffuse reflectance (DR) 방식의 적외선 분광기인 FTIR (Fourier transformed infrared)-4100 type A를 이용하여 resolution 4 cm⁻¹의 조건에서 4000~600 cm⁻¹의 파장영역을 실온에서 측정하였다. 또한 ATR (Attenuated total reflectance) 방식의 ThermoMatton사의 Infinity gold FTIR을 이용하여 resolution 8 cm⁻¹의 조건에서 4000~500 cm⁻¹의 파장영역을 32회 스캔하였다.

Polymer는 열에 의해 유리질로 유리질에서 액체 상태로 변환되는데 물질의 열에 의한 prehistory에 따라 TG-DSC (Thermogravimetry-Differential scanning calorimeter)를 분석에서 특징적인 곡선을 나타내게 된다. 본 연구에서는 열에 의한 각 시편의 반응을 알아보기 위해 한국 세라믹 기술연구원에서 액체 질소에 호박 시편을 12시간 침적한 후 분쇄한 후 독일 Netzsch사의 STA409PC Luxx를 이용하여 분당 2°C 승온 속도로 N₂ gas 유량을 100 ml/min 조건으로 하여 40°C에서 600°C의 범위에서 승온 중 무게 증감과 흡열, 발열 현상을 측정하였다.

결과 및 토의

내포물(inclusion) 확대 검사

투명한 발틱 호박의 열처리 전과 후의 편광 현미경과 전자 현미경 이미지를 각각, 그림 2와 그림 3에 나타내었다.

두 시료의 열처리 전후를 비교해본 결과, 열처리 전 PA에서는 검은 색의 내포물이 산재되어 있으며, SPA 내부에서는 투명하고 작은 입자들이 관찰되어 PA와 SPA의 내포물의 색상 차이가 관찰되었

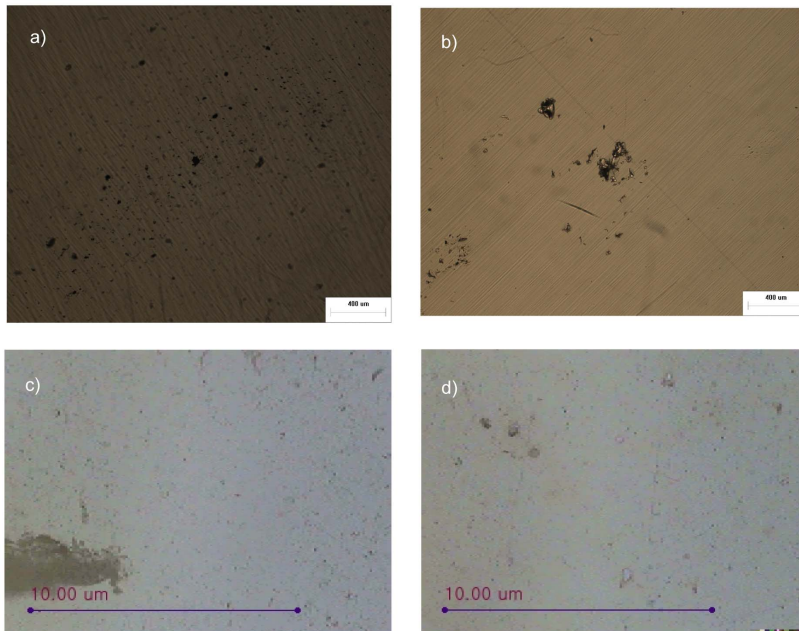


Fig. 2. The microscope images of the transparent amber sample, PA (a) before heat treatment, b) after heat treatment, x50 open nicole; c) before heat treatment, d) after heat treatment x250).

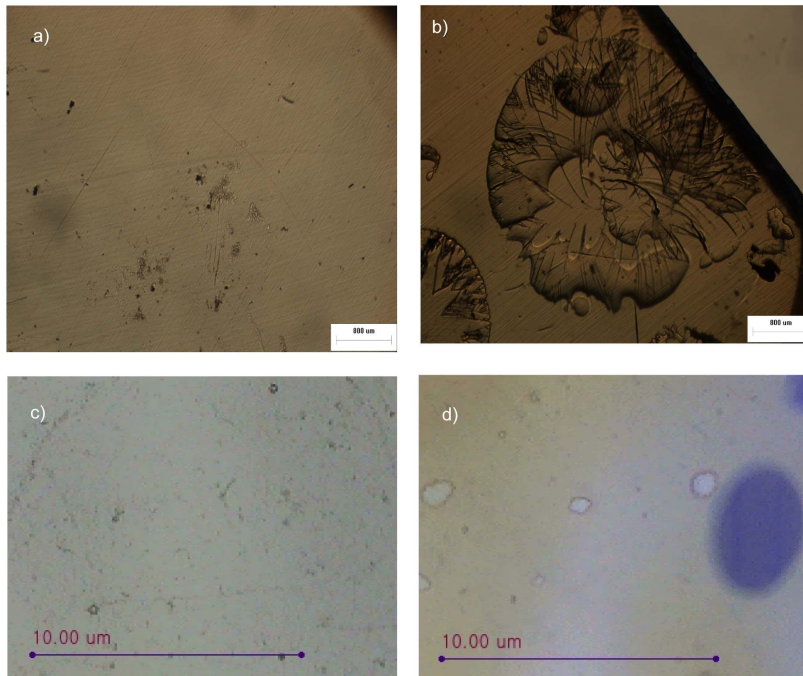


Fig. 3. The microscope images of the transparent amber sample, SPA (a) before heat treatment, b) after heat treatment, x50 open nicole; c) before heat treatment, d) after heat treatment x250).

으며 전자 현미경 관찰 결과 열처리 후 SPA 내포물의 확장 정도가 PA 내포물의 확장 정도의 차이를 확인할 수 있었다(그림 2, 그림 3).

열처리 후 PA-1은 내포물의 크기가 약간 확장되어 있는(그림 2b) 반면 SPA-1은 비약적으로 확장된 원형의 내포물인 썬 스팅글이 생성되었으며 썬 스팅글을 생성하지 않더라도 내포물의 확장 정도가 PA-1에 비해 현저히 크다는 것을 알 수 있다(그림 3d). 또한 썬 스팅글 내부에 fissure들이(그림 3b) 관찰되었는데, 이는 교차 결합된 고분자 물질이 열에 의해 내부 압력이 증가되어 끊어지면서 생기는 현상으로 알려져 있다(Rice, 2006). 또한, 생성된 썬 스팅글 내부에는 그림 3b에서와 같이 굴절률이 다른 물질이 관찰되어 내포물의 성분이 호박의 매질과 다른 성분일 것으로 추측되었다. 이러한 관찰로부터 내포물 내부의 특정 성분이 열에 의해 팽창하면서 내포물 내부의 압력이 외부의 압력보다 커지게 되어 내포물의 확장이 일어나고 이때 매질을 이루는 물질의 결합이 끊어져 fissure가 생성된 것으로 추측된다. 따라서 SPA 및 PA 매질이 교차 결합 정도가 다른 성숙도의 차이에서 기인된 열적 거동이 달라 썬 스팅글 생성에 차이가 있을 것으로 판단되는데 성숙도가 낮은 SPA의 경우 교차 결합된 고분자 물질이 PA보다 적어 그 결합을 끊고 팽창하기가 용이해 열을 가할 때 썬 스팅글이 생성될 것으로 판단된다. 또한 내포물 내부 물질의 성분 차이로 인한 열에 의한 내포물 팽창 정도에도 차이가 있을 것으로 판단된다.

열처리 전후 적외선 분광 분석(FTIR)을 이용한 성분 변화 분석

열처리 후 성분 변화를 DR방식의 FTIR로 분석한 결과를 그림 4, 5, 6에 나타내었다. 그림 4에서 PA의 흡수 스펙트럼과 열처리 후 PA-1의 흡수 스펙트럼이 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. 그림 5에서도 열처리 전후 SPA, SPA-1의 흡수 스펙트럼이 변화가 없음을 확인할 수 있었고, 이는 300°C에서 실시한 열처리에 의해서는 분자의 작용기가 변하지 않으므로 성분이나 구조에 변화가 없다는 연구 결과(Rice, 2006)와 일치한다. 즉, 열처리 후에 만들어진 썬 스팅글이 열에 의한 화학 성분 변화나 그에 따른 분자 구조의 변화에서 기인되지 않았을 것으로 사료된다. 그림 6의 열처리 전원 시료 SPA와 PA의 스펙트라에서는 전체적으로 뚜렷한

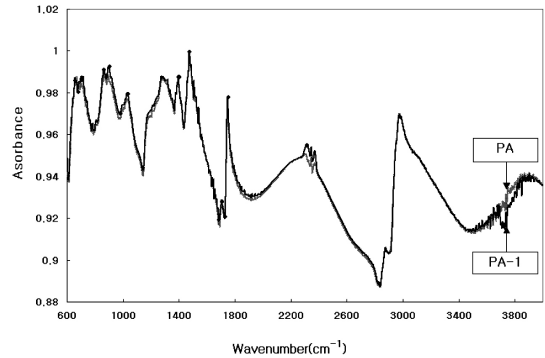


Fig. 4. Diffused reflectance IR spectra of transparent amber samples (PA; before and PA-1; after heat treatment).

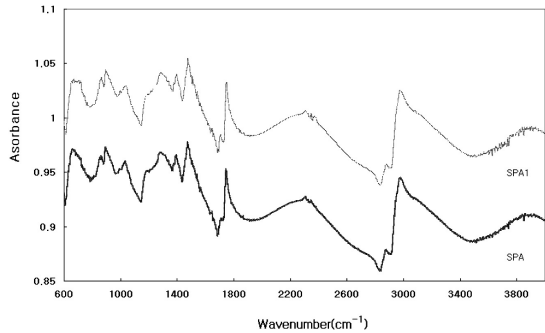


Fig. 5. Diffused reflectance IR spectra of transparent amber samples (SPA; before and SPA-1; after heat treatment).

차이가 없이 유사한 peak을 보이지만 600~1000 cm^{-1} 의 구간에서 peak의 차이를 나타내고 있어 두 시료의 성분에 차이가 있을 것으로 판단되었다.

표면 성분 분석(TOF-SIMS)

이차 이온 질량 분석기(TOF-SIMS)를 이용하여 투명한 두개의 호박 시료의 표면 성분을 비교 분석한 결과, 그림 7에서와 같이 두 개의 시료의 peak이 거의 일치하고 있어 두 시료의 성분에서는 뚜렷한 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 SPA 시료에서 C, C₂, C₂H, C₂H₂의 세기가 시료 PA보다 약해 분자의 조성은 동일하지만 구성비가 다른 분자가 존재해 열처리 시 열 팽창률에 차이가 있게 되어 SPA 시료에만 썬 스팅글이 생성되었을 가능성도 고려되어야 할 것으로 판단되고 이 부분에 대한 좀 더 심도 깊은 조사가 이루어져야 할 것으

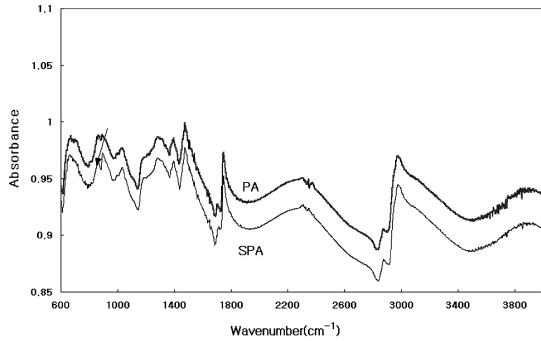


Fig. 6. Diffused reflectance IR spectra of transparent amber samples SPA and PA before heat treatment.

로 보인다. 호박의 성숙도는 수지를 이루는 유기물의 고분자화 과정을 거쳐 휘발성 테르펜의 증발 후에 굳어 유기질 상태로 된 후 수 백 만년에 걸친 annealing 기간 동안 분자간의 교차 결합에 의해 방향족 고리가 증가하는 과정이다(Jablonski *et al.*, 1999). 시료 PA (그림 7a)의 탄소와 관련된 peak의 세기가 전체적으로 강해 시료 SPA에 비해 분자량이 더 큰 중합체를 이루고 있어 성숙도가 더 높을 것으로 판단되고 시료 SPA (그림 7b)의 경우 탄소 이중 결합 C₂, C₂H, C₂H₂ peak의 세기가 PA보다 약해 교차 결합된 방향족 고리 분자가 PA보다 많지 않아 PA에 비해 덜 성숙한 것으로 판단된다. 또한 호박의 지질 연령별 원소 성분 분석에서 연령이 낮을수록 산소의 농도가 높아지는데(Ragazzi *et al.*, 2003) SPA의 산소 peak의 세기가 PA보다 다소 높게 나타나고 있다. 결과적으로 SPA 매질의 성숙도가 PA 보다 낮아 열팽창 정도가 PA보다 커지게 되어 썸 스팅글이 나타났을 것으로 판단된다.

상기의 결과를 통해 호박 매질을 구성하는 고분자 물질의 중합의 정도 차이에서 기인된 열에 의한 팽창률의 차이로 인해 열처리 후 두 시료에 다른 결과가 나타났을 것으로 판단되었다.

열처리 전 투명 호박의 적외선 분광분석

ATR방식의 적외선 분광 분석을 통한 분석은 전처리가 필요 없고 표면을 통한 직접적인 분석이 가능하기 때문에 성분에 대한 비교적 자세한 분석이 가능해 보석 분석에 유용하게 사용되고 있으며, 코펠과 같은 덜 성숙된 수지와 호박을 구분할 수 있어 산지의 구별에도 사용되고 있다(Guiliano *et*

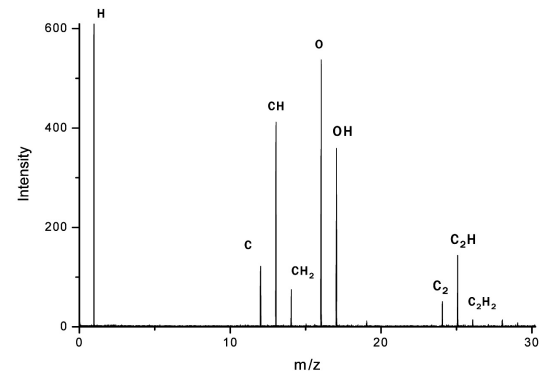
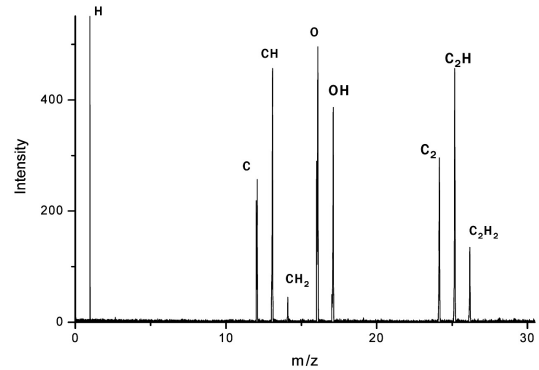


Fig. 7. TOF-SIMS spectrum of transparent amber SPA and PA before heat treatment; (a) transparent amber PA, b) transparent amber SPA).

al., 2006). DR방식의 적외선 분광 분석을 통한 열처리 전과 후의 성분 변화를 비교한 결과 열에 의해서는 성분에 변화가 없음을 확인하였으나 열처리 전의 원 시료의 600~1000 cm⁻¹ 구간에서 스펙트라가 다른 양상을 보이고 있어 두 시료의 성분 차이가 있을 것으로 보이며 이차이온질량분석을 이용한 표면 분석을 통해 원 시료 SPA의 탄소 이중 결합 C₂, C₂H, C₂H₂ peak의 세기가 약해 PA보다 교차 결합을 이루는 중합 정도가 낮고 호박의 지질 연령이 낮을수록 산소 농도가 높아지는데 SPA의 경우 산소 peak의 세기도 PA에 비해 높은 결과를 보여 결과적으로 PA에 비해 SPA의 성숙도가 낮을 것으로 판단되었다. 이러한 분석 결과로 미루어 원 시료 SPA의 열처리 후의 썸 스팅글의 생성은 내포물의 포획된 성분의 열에 의한 부피 팽창과 호박의 성숙도에 따른 매질의 열에 의한 부피 팽창 정도와의 상호 작용에 의한 것으로 판단되어 호박의 성분과 성숙도에 대한 보다 자세한 분석을 위해 ATR방식의 적외선 분광분석을 시행

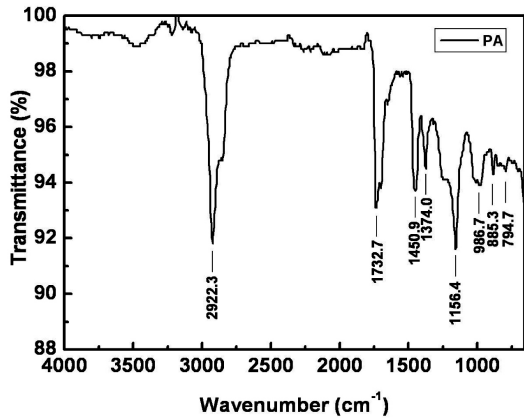


Fig. 8. Attenuated total reflectance IR spectrum of PA (transparent amber) before heat treatment.

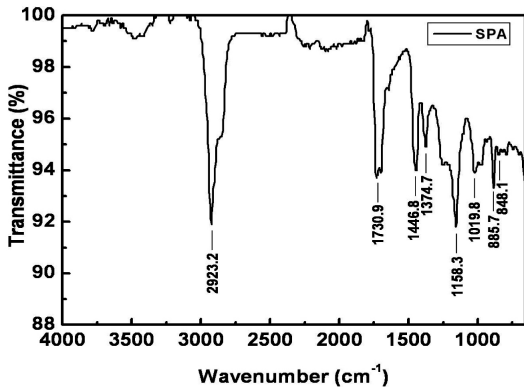


Fig. 9. Attenuated total reflectance IR spectrum of SPA (transparent amber) before heat treatment.

하였다. 호박의 열에 의한 ageing에 관한 연구에서 시간이 흐를수록 C_2/CH_2 ($1646\text{ cm}^{-1}/1448\text{ cm}^{-1}$) Peak의 세기의 비율이 감소하는 반면 $C=O$ 에 의한 1730 cm^{-1} peak의 세기는 증가하고 885 cm^{-1} peak의 세기는 감소 한다는 결과(Shashoua *et al.*, 2000; Brody *et al.*, 2000; Trevisanni *et al.*, 2005)를 토대로 적외선 분광 분석을 통해 시료 SPA와 PA의 성숙도를 비교하고 두 시료의 성분에 차이가 있는지 확인하고자 하였다.

분석 결과 그림 8과 9에 나타난 바와 같이 두 시료 모두 $1250\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 에서 특유의 “Baltic shoulder”를 나타내 발틱 산지의 호박임을 명확히 확인할 수 있었다. 또한 천연의 fossil resin의 특징적인 흡수 peak들인 지방족 화합물의 $C-H$ stretching에 의한 2920 cm^{-1} 흡수, 알킬 그룹에서 비롯된 CH_3, CH_2 bending에 의한 $1450\text{ cm}^{-1}, 1443\text{ cm}^{-1}$

CH_3 bending에서 기인된 1384 cm^{-1} 과 1375 cm^{-1} , $C=O$ stretching에 의한 1730 cm^{-1} , $C-O$ 흡수에 의한 1158 cm^{-1} (Guiliano *et al.*, 2006) resin의 성숙(maturity)의 지표가 되는 resin acid의 구성 성분인 메틸렌 그룹 말단의 $H-H$ bending에 의한 885 cm^{-1} peak을 공통적으로 보여주고 있다(Rice, 2006). 이들 중 1730 cm^{-1} 과 1158 cm^{-1} 은 숙신산에 의한 특징적인 흡수 peak이며(Pakutinskiene *et al.*, 2007), 특히 1730 cm^{-1} 은 호박의 열에 의한 ageing, 즉 성숙도와 연관이 있는 peak으로 알려져 있다. 반면 시료 SPA의 경우 그림 9에서 보는 바와 같이 PA에 존재하지 않는 $C-O$ stretching에 의한 1019 cm^{-1} 의 흡수를 보이고 있다. 885 cm^{-1} 과 1150 cm^{-1} 의 경우 발틱산 호박의 특징적인 흡수 밴드이며(Mosini and Cesaro, 1985) 885 cm^{-1} 의 경우 exocyclic methylene에 의한 흡수밴드로 성숙도가 낮은 코펠(copal)에서 강한 peak을 관찰할 수 있었으며 호박을 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 92일 동안 열처리하는 실험을 통해서도 885 cm^{-1} 의 세기가 약해지는 것이 확인되었다(Guiliano *et al.*, 2006). 따라서 SPA의 경우 885 cm^{-1} 의 흡수가 PA보다 강해 PA보다 성숙도가 낮을 것으로 판단된다. 시간이 흐를수록, 즉 호박의 연령이 증가할수록 세기가 증가하는 1730 cm^{-1} 흡수율이 SPA에 비해 PA가 상대적으로 강하게 나타나고 있어 SPA에 비해 성숙도가 높을 것으로 판단된다. 그 외의 호박의 성숙도를 알아보는 다양한 방법이 있는데 Winkler *et al.*의 연구에서 I^{1646}/I^{1450} 의 세기가 >1 의 경우 미성숙한 상태, <1 의 경우를 성숙한 상태라고 하는데(Brody *et al.*, 2000) 두 시료의 스펙트라에서는 그 비율이 거의 유사해 이를 적용하기가 어려웠다. $C=C$ 에 의한 1646 cm^{-1} 이 산화로 인해 불포화도가 낮아져 resin이 성숙하게 되면 1646 cm^{-1} 의 세기가 약해져 이를 성숙의 지표로 삼기도 하는데, 본 연구에 사용된 두 시료의 스펙트라에서는 유사한 세기를 나타내고 있으며 1448 cm^{-1} 의 세기 역시 유사해 호박이 성숙할수록 C_2/CH_2 ($1646\text{ cm}^{-1}/1448\text{ cm}^{-1}$) Peak의 비율이 감소한다는 것 또한 적용하기 어려웠다. 또 수지가 성숙하게 되면 720 cm^{-1} 근처의 흡수밴드의 세기가 증가하고 745 cm^{-1} 와 696 cm^{-1} 은 감소하여 두 개의 흡수 밴드가 $745\text{ cm}^{-1}, 720\text{ cm}^{-1}, 696\text{ cm}^{-1}$ 의 세 개의 흡수 밴드로 나타나는데(Brody *et al.*, 2000) 본 연구에 사용된 두 시료는 모두 특별한 변화를 보이지 않았다.

결과적으로 두 시료 모두 fossil resin의 특징적

인 peak으로 알려진 3436, 2930, 2047, 1735, 1643, 1455, 1376, 1160, 1010, 980, 889, 854, 824, 795, 700, 568 cm^{-1} 의(Carlsen *et al.*, 1997) 범주에서 벗어나지 않는 흡수 스펙트럼을 보여주고 있으며 1250~1160 cm^{-1} 에서 특유의 “Baltic shoulder”와 1730 cm^{-1} 과 1158 cm^{-1} 에서 숙신산에 의한 흡수를 확인할 수 있었다.

그러나 885 cm^{-1} (887 cm^{-1})와 1730 cm^{-1} 에서 흡수 세기의 차이를 보이고 있어 SPA 성숙도가 PA에 비해 낮을 것으로 판단되고 투명한 호박 SPA의 열처리 후 생성된 썬 스팅글은 호박 매질의 중합 정도가 약한 성숙도가 낮은 호박에서 생성될 것으로 판단되었으며, 시료 SPA의 스펙트라에서는 1019 cm^{-1} peak이 비교적 강하게 나타났다. 또한 780~680 cm^{-1} 의 영역은 코펠(copal)과 호박이 서로 다른 경향을 나타내며, 발틱 호박 종들 사이에서도 가장 뚜렷한 차이를 나타내는 구간인데 본 연구에 사용된 두 시료 역시 이 영역에서 스펙트라 양상이 달라 이로 인한 성분의 차이가 있을 것으로 판단된다.

이러한 결과로부터 두 시료의 열처리 후 스팅글 생성의 유무 여부가 성숙도와 600~1000 cm^{-1} 영역의 차이에서 기인된 성분 차이에 따른 것으로 판단된다.

열중량-시차주사열용량분석(TG-DSC)

최근 연구에서 수지의 열적거동을 적절하게 분석하면 호박의 성숙 정도를 알 수 있다는 결과를 보여주고 있어 두 시료의 성숙도를 비교하기 위하여 열중량-시차주사열용량분석을 실시하였다.

수지(resin)가 호박으로 변화되는 과정에서 유기물질의 중합과 휘발성 물질의 확산이 수백 만 년에 걸쳐 일어나게 된다. 이러한 휘발성 물질이 확산하는 동안 점성과 유리전이 온도가 상승하게 되고 수지 표면이 굳게 되어 수지 내부에 휘발성 물질이 남아있게 된다. 이러한 휘발성 물질의 확산 속도는 1 cm를 이동하는데 $1.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^{11}$ 년이 걸린다고 한다(Matuszewska and Czaja, 2001). 따라서 연령이 오래되지 않을수록, 즉 성숙도가 낮을수록 휘발성 물질이 호박 내부에 상대적으로 많은 양이 잔존해 있을 것이고 이로 인해 thermal analysis 시 다른 열적 행동 양상을 보일 것이다. TG (Thermogravimetry) 분석에서도 연령이 낮은 호박일수록 곡선이 급경사를 이루는 모양을 보이며 또

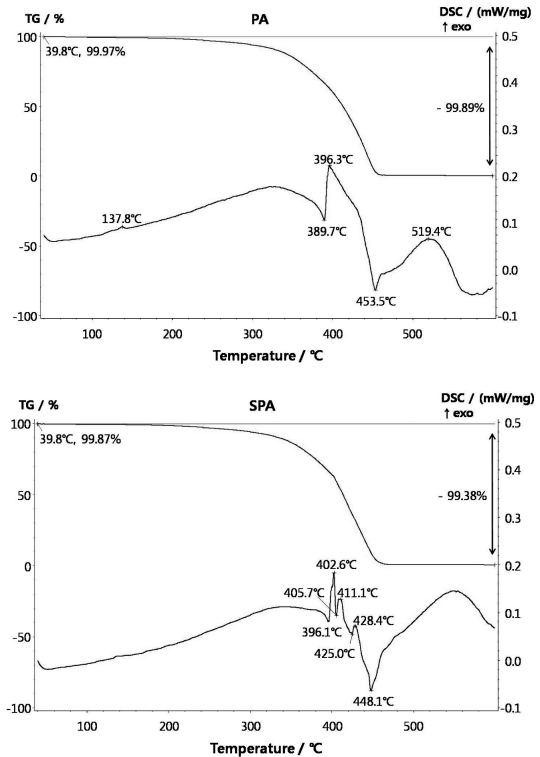


Fig. 10. DSC plots of transparent Baltic amber samples before heat treatment.

한 교차 결합 정도가 낮아 휘발성이 큰 분자를 포함하고 있기 때문에(Feist *et al.*, 2007) 낮은 온도에서 현저한 질량 감소를 보이는 것으로 나타난다(Ragazzi *et al.*, 2003). 그러나 본 연구에서 사용된 두 시료의 TG분석에서는 그림 10에서 보이는 바와 같이 SPA와 PA 모두 460°C 근처에서 현저한 질량감소를 보이며 TG 곡선이 유사해 TG 곡선만으로는 성숙도를 비교 판단을 할 수 없었다.

그러나 DSC 분석에서는 그림 10에서 보는 바와 같이 SPA와 PA의 DSC 곡선이 현저한 차이를 보이고 있는데, 이와 같은 다른 열적인 행동은 최소한 부분적으로라도 물질의 작용기와 지질 연령의 차이에서 기인하는 것으로 알려져 있다(Jablonski *et al.*, 1999). 이러한 결과로 미루어 SPA와 PA가 지질 연령이 다르고 이에 따라 그 화학 성분을 결정하는 수종이 달라 산지가 같더라도 성분과 성숙도에 차이가 있을 것으로 판단된다. DSC 곡선만으로는 두 호박종의 성숙도를 판단할 수 없지만 초기 유리전이 정도가 큰 SPA가 성숙도가 더 낮을 것으로 판단된다. 그림 11에서는 300°C에서 10

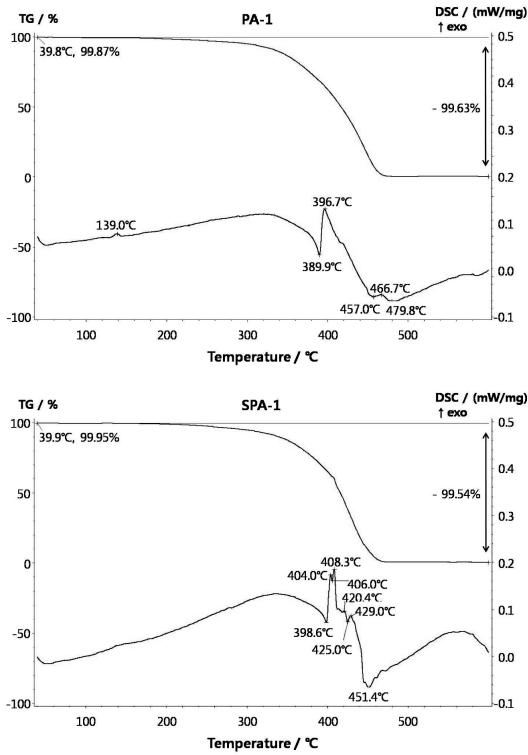


Fig. 11. DSC plots of transparent Baltic amber samples after heat treatment.

분간 가열한 후의 DSC 곡선을 보여 주고 있는데 각각 peak의 세기가 약해져 있어 열처리 후 특별한 화학 성분의 변화가 없을 것으로 판단된다. Jablonski *et al.* (1999)의 연구에서도 같은 종의 호박을 두 번째 가열한 후의 DSC분석 시 DSC 곡선에서 세기의 차이 외에는 변화가 없는데 본 연구에서도 그림 11에서와 같이 열처리 후 곡선의 세기가 약해지고 특별한 곡선의 변화는 관찰되지 않아 화학 성분에는 변화가 없을 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서 육안으로 외관상 동일해 보이는 투명한 발틱 호박 시료의 내포물이 열처리 후 썬 스팅글을 생성하는 시료, SPA에서는 투명한 색상을 나타내고 썬 스팅글을 생성하지 않는 시료, PA에서는 검은 색상의 내포물이 관찰되었으며 300°C에서 10분 동안 열처리 한 후에는 투명한 색상의 내포물은 비약적인 부피 팽창을 하여 썬 스팅글을 생성하는 반면 검은 색상을 띠는 내포물은 크기의

변화가 거의 나타나지 않았다. 이를 통해 열처리 후의 두 시료의 열적 거동의 차이가 내포물의 성분의 차이에서 비롯되었을 것으로 판단되었다. DR 방식의 적외선 분광법을 통해서도 두 시료의 600~1000 cm^{-1} 구간에서 스펙트라의 차이를 나타내어 두 시료에 성분의 차이가 있을 것으로 판단되었으나, 열처리 후의 시료와 원 시료의 스펙트라에서는 특별한 차이를 보이지 않아 열처리로 인해서 성분의 변화가 없음이 확인되었다. 따라서 썬 스팅글이 원 시료의 열에 의한 성분 변화로 인해 생성된 것이 아닌 열적 거동에 의한 물리적인 변화일 것으로 판단되었다. ATR방식의 분광분석에서 원 시료들이 1730, 1019, 887 cm^{-1} 에서 각기 다른 양상을 보여 상기의 실험 결과를 재확인하였으며 이와 함께 1730, 887 cm^{-1} 의 상대적 세기를 통해 열처리 후 썬 스팅글을 생성하는 시료가 생성하지 않는 시료에 비해 성숙도가 낮은 것으로 확인되었다. 이는 열에 의해 성숙이 될 때 1730 cm^{-1} peak은 세기가 증가하며, 원 시료 PA가 SPA에 비해 1730 cm^{-1} peak 세기가 강해 SPA에 비해 상대적으로 성숙도가 높을 것을 판단되고 호박의 성숙의 지표로 일반적으로 알려져 있는 887 cm^{-1} 세기가 SPA에서 다소 강하게 나타나고 있어 역시 SPA의 성숙도가 PA에 비해 낮은 것으로 확인되었다. 따라서 내포물의 열팽창률 차이는 내포물의 성분 차이와 더불어 호박 매질의 성숙도와 연관이 있을 것으로 판단되었다. 이차이온질량분석(TOF-SIMS)에서 원 시료의 SPA의 산소 peak의 세기가 강하고 탄소 이중결합에 관련된 C, C₂, C₂H, C₂H₂ 세기가 현저하게 약하게 나타나 PA에 비해 성숙도가 낮을 것으로 나타나 상기의 실험과 일치하는 결과를 확인할 수 있었다. 또한 열중량분석-시차주사열용량분석(TG-DSC)에서도 열처리 전 원 시료 SPA, PA가 DSC 곡선에서 현저한 차이를 보이고 있어 두 호박종이 산지는 동일하지만 지질 연령과 화학 성분이 다를 것으로 판단되었다. 결과적으로 성숙도가 상대적으로 낮은 SPA의 경우 교차결합으로 인한 중합정도가 낮아 열을 가할 때 PA에 비해 매질이 팽창하기가 더 용이할 것으로 사료되고 성숙도가 낮을수록 내부에 잔존하고 있는 휘발성 성분이 많은 것으로 알려져 있어 이로 인한 성분의 차이가 있을 것으로 사료된다. 이러한 호박 내부에 잔존하고 있는 휘발성분이 열에 의해 휘발하면서 내포물의 부피 팽창을 일으키고 매질의 중합 정도가 약해 열팽창률이 큰, 즉 성숙도가 낮은

호박에서만 썬 스팅글이 생성되고 열팽창으로 인한 중합체를 이루는 결합이 끊어지면서 썬 스팅글 내부에 fissure들이 나타났을 것으로 판단된다. 그러나 시차주사열용량분석과 같은 열분석을 이용한 물질의 열적 거동 분석만으로는 그 화학 성분을 알 수 없기 때문에 향후 더 많은 호박 성분대 조사에 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 썬 스팅글의 형성이 두 호박종의 산지가 동일할지라도 지질 연령의 차이에서 기인된 화학 성분의 차이와 성숙도가 달라 썬 스팅글 생성 유무에 차이를 보였을 것으로 확인되었으나, 이러한 차이를 일으키는 정확한 성분과 어느 정도의 성숙도에서 썬 스팅글이 생성되는지에 대한 심도 깊은 조사가 계속하여 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- Anderson, K.B., Winans, R.E., and Botto (1992) The nature and fate of natural resins in the geosphere: II. Identification, classification and nomenclature of resinates. *Organic Geochemistry*, 18, 829-841.
- Brody, R.H., Howell, G., Edwards, M., and Pollard, A.M. (2000) A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A*, 1325-1338.
- Carlsen, L., Feldthus, A., Klaskov, T., and Shedrinsky, A. (1997) Geographical classification of amber based on pyrolysis and infra-red spectroscopy data. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43, 71-81.
- Keyser, D. and Weitschat, W. (2005) First record of ostracods (Crustacea) in Baltic amber. *Hydrologia*, 107-114.
- Feist, M., Lamprecht, I., and Muller, F. (2007) Thermal investigations of amber and copal. *thermochimica acta* 458, 162-170.
- Guiliano, M., Asia, L., Onoratini, G., and Mille, G. (2006) Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part A*, 1407-1411.
- Jablonski, P., Golloch, A., and Borchard, W. (1999) DSC-Measurement of amber and resin samples. *Thermochimica acta*, 333, 87-93.
- Kowalewska, M. and Szewdo, J. (2009) Examination of the Baltic amber inclusion surface using SEM techniques and X-ray microanalysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 271, 287-291.
- Matuszewska, A. and Czaja, M. (2002) Aromatic compounds in molecular phase of Baltic amber-synchronous luminescence analysis. *Talanta*, 56, 1049-1059.
- Pakutinskiene, I., Kiuberis, J., Bezdicka, P., Senvaitiene, J., and Kareiva, A. (2007) Analytic characterization of Baltic amber by FTIR, XRD and SEM. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*. 52, 287-294.
- Ragazzi, E., Roghi, G., Giaretta, A., and Gianolla, P. (2003) Classification of based on thermal analysis. *thermochimica acta* 404, 43-54.
- Rice, P.C. (2006) *Golden Gem of the Ages* (4th Ed).
- Shashoua, Y., Berthelsen, M.D., and Nielsen, O.F. (2006) Raman and ATR-FTIR spectroscopies applied to the conservation of archaeological Baltic amber. *J. of Raman Spectroscopy*, 1221-1227.
- Stout, E.C., Beck, C.W., and Anderson, K.B. (2000) Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber). *Phs Chem Minerals*, 665-678.
- Travisani, E., Papazzoni, C.A., Ragazzi, E., and Roghi, G. (2005) Early Eocene amber from the "Pesciara di Bolca" (Lessini Mountains, Northern Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 223, 260-274.
- Mossini, V. and Cesaro, S.N. (1985) Comparison of Baltic Amber and aged *Pinus Halepensis* Resin by Means of Infrared Spectroscopy. *Phytochemistry*, 25, 244-245.
- Winkler, W., Musso, M., and Kirchner, E.C. (2003) Fourier transform Raman spectroscopic data on the fossil resin siegburgite. *J. of Raman Spectroscopy*, 157-162.

접수일(2009년 11월 21일), 수정일(1차: 2009년 12월 4일), 게재확정일(2009년 12월 8일)