

AMS를 이용한 방사성탄소 연대측정 전처리 시스템 개발

이병철·임은수·김명진*·윤민영**·박순발***·이찬희****

*충청문화재연구원, **서울대학교 기초과학공동기기원,
충남대학교 고고학과, *공주대학교 문화재보존학과

Pretreatment System Development for Radiocarbon dating using AMS

Byeong Cheol Lee, Eun Soo Lim, Myung Jin Kim*,
Min Young Youn**, Soon Bal Park***, Chan Hee Lee****

*Chungcheong Cultural Properties Research Institute, Kongju 314-923, Korea

**Inter-University Center for Natural Science Research Facilities, Seoul National
University, Seoul 151-742, Korea

***Dept. of Archaeology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

****Dept. of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Kongju
314-701, Korea

1. 서 론

(재)충청문화재연구원은 문화재의 조사·발굴·보호·보존 및 그에 관한 연구를 통하여 민족문화의 우수성을 선양하고, 새로운 문화 창조에 기여함을 목적으로 1997년에 설립된 문화재조사연구전문법인이다. 또한 2005년 문화재 종합연구기관을 지향하며 부설 한국고환경연구소를 설립하였다.

이 연구에서는 AMS (Accelerator Mass Spectorometry)를 이용한 방사성탄소 연대측정을 목적으로 한국고환경연구소 내에 다용도 vacuum line과 Drying line, Reduction line으로 구성된 시료 전처리 시스템을 제작·설치하고 서울대학교 기초과학공동기기원과 Beta analytic Co. 와 교차검정을 실시하여 타당성을 평가하였다

2. 시료 전처리 및 실험기기

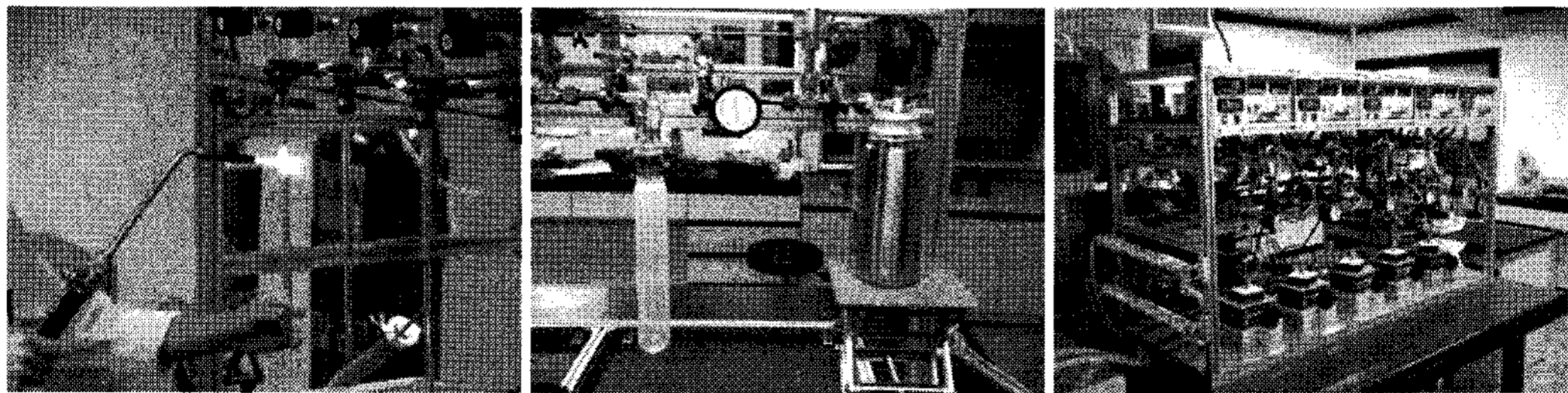
2.1. 전처리(Pretreatment)

현장에서 채취된 시료는 외부 환경과의 접촉으로부터 발생 할 수 있는 오염을 제거해야 한다. 이를 위해 시료 내에 포함된 나무뿌리나 초본식물류 등의 뿌리 등을 골라내고 시료의 외부표면에 붙어있는 흙 등의 오염을 물리적으로 제거한다. 그리고 표준 A-A-A(acid-alkali-acid)법을 적용하여 화학적 처리를 한다.

2.2. 연소(Combustion)

전처리된 시료의 연소과정은 시료 중의 탄소를 이산화탄소의 형태로 추출하는 과정이다(Fig. 1 (a), (b)). vacuum line을 이용하여 석영관에 전처리된 시료 6mg과 CuO 분말 100mg, 은사(Ag wire) 10mm를 넣고 진공상태에서 토치를 사용하여 밀봉한 후 가열로(Muffle furnace)에 넣고 850°C에서 2시간 동안 연소시킨다. 가열로 내에서 산화구리(CuO) 분말과 은사는 각각 550°C와 850°C에서 연소되며, CuO 분말은 고온에서 고순도 산소를 내어놓고 이 산소가 고온에서 원시료의 탄소를 산화시켜 이산화탄소를 생성한다. 또한 은사는 연소의 부산물인 황의 생성을 억제 및 침전시킨다.

연소된 석영관을 Drying line의 Flexible bellows에 넣고 갠 후 LN₂/alcohol 트랩과 LN₂ 트랩을 차례로 통과시키면 순수한 CO₂만 고형화 되고, 이를 CO₂ storage에 포집한다.



(a) Vacuum line

(b) Drying line

(c) Reduction line

Fig. 1. 한국고환경연구소에 설치된 방사성탄소 연대측정 전처리 시스템

2.3. 환원(Reduction)

CO₂ storage에 포집된 CO₂를 AMS서 계측 가능한 상태로 만들기 위해서는 흑연화 과정을 거쳐야 한다(Fig. 1 (c)). CO₂ storage에 저장·운반된 CO₂는 630°C의 온도로 유지되는 반응관 안에서 H₂와 Fe촉매와 함께 반응하여 환원되어지며 환원시간은 4시

간 정도이다. 환원된 탄소 분말은 서울대학교 기초과학공동기기원에 설치된 AMS 측정용 Target으로 만들어지며 최종적으로 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 와 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 가 측정된다.

3. Accelerator Mass Spectrometry(AMS)

AMS는 미량의 장수명 방사성 동위원소를 측정할 수 있는 최첨단의 초극미량 정량분석 기법으로서, 탄소동위원소의 정량 분석에서 기존의 질량분석 기법이 해결하지 못한 '질량수 14 문제' 해결하는 유일한 방법으로 알려져 있다. '질량수 14의 문제'란 탄소 시료 속에 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 비율이 10^{-12} 이하로 극소량으로 함유된 방사성탄소 동위원소 ^{14}C 를 정량 분석할 때 발생하는 문제로서, ^{14}C 와 같은 질량수를 가진 $^{12}\text{CH}_2$ 분자나 ^{13}CH 분자, 그리고 대기의 주 성분인 ^{14}N 에 의해 발생하는 측정 오류를 가리킨다. AMS 기법에서는 이온원(ion source)에서 음이온을 생성시키는 과정에서 불안정한 ^{14}N 을 제거하며, 2.23MV의 고전압을 사용하는 이온빔 정전가속기를 이용하여 가속시킨 후 전하 교환과정(charge exchange process)에서 최적화된 +3가 이온빔을 추출하여 분자 이온 성분을 제거한다. 이같은 일련의 과정을 거쳐 가속된 탄소 이온을 고정밀도 자기장에 통과시키면서 그 궤적의 휘는 정도의 차이에 의해 동위원소를 분리한 후 측정하는 기법이다. 동위원소 비율은 1 : 10^{-15} 까지 측정이 가능하다. 분석에 필요한 시료량은 수 mg의 소량이며, 분석의 오차는 최대 1~2%정도이고, 분석 시간은 수분 정도로 짧아 방사성탄소 연대측정 등에 적합하여 전통적인 방사선계수법을 빠르게 대체하고 있다. Fig. 2는 서울대학교 기초과학공동기기원에 설치된 AMS 정전가속기의 사진이다.

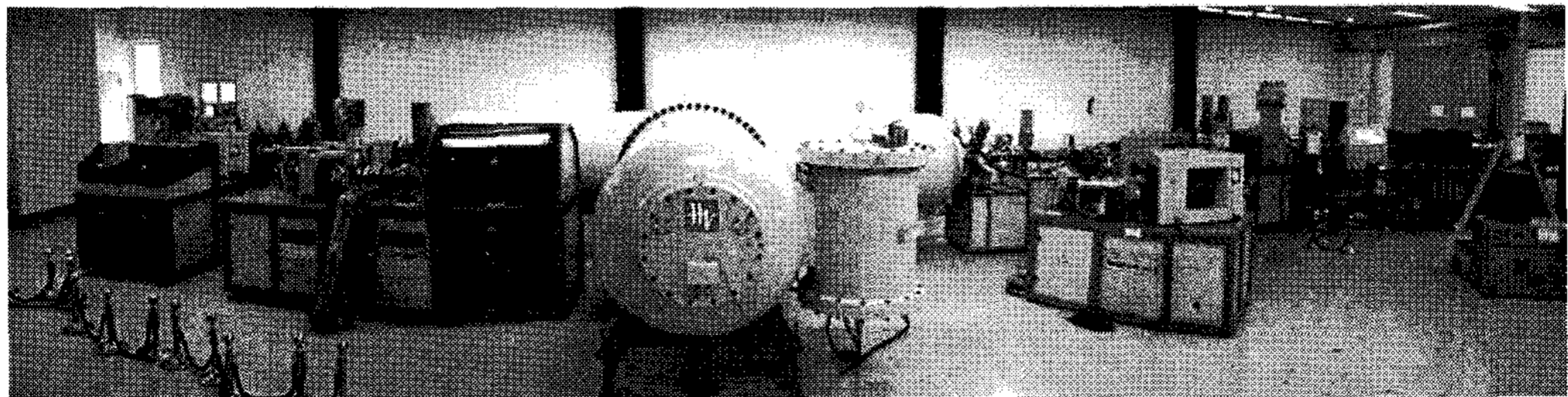


Fig 2. 서울대학교 기초과학공동기기원에 설치된 AMS (HVVE).

4. Conventional radiocarbon age

BP로 표현되는 Conventional radiocarbon age는 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_s$, $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{ox}$, $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_s$, 그리고 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{ox}$ 의 측정비에 의한 식으로 부터 구할 수 있다. 지수 s 와 ox는 각각 sample과 Oxalics를 의미한다.

$$BP(yrs) = -8033 \times \ln \left[\frac{pMC}{100} \right] \quad (1)$$

여기서 pMC(percent modern carbon)는 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 로부터 구해진다.

$$pMC = \left[\frac{\left[\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{s, corr}}{\left[\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{ref, corr}} \right] \times 100$$

(2)

동위원소 비율변화에 대한 보정은 다음식과 같다.

$$\left[\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{s, corr} = \left[\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_s \times \left[1 - 2 \times \frac{(25 + \delta(^{13}\text{C})_s)}{1000} \right]$$

(3)

Ox-I은 19‰, Ox-II는 25‰로 표준화한다.

$$\delta(^{13}\text{C})_s = \frac{\left[R_s - \left[\frac{R_{ox}}{1 - 18/1000} \right] \right]}{\frac{R_s}{1 - 18/1000}}$$

(4)

Background보정을 위해 시료 각각의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 비에서 chemistry blank의 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 의 비를 빼준다. 이때 사용된 chemistry blank는 공업용 graphite rod 시료이다.

5. 결과

5.1. Reduction line 압력변화

환원반응에 대한 적정 온도 평가 결과 한국고환경연구소에 설치된 Reduction line

의 적정 온도는 630°C로 결정되었다. 이 온도에서 환원반응의 완료는 최초 압력이 80% 정도까지 감소되는 시점으로 선택하였으며, 총 반응시간은 약 4시간 정도가 소요되었다. Fig. 3은 각각 5개의 line을 대상으로 시료 CO₂를 환원한 결과를 나타낸 그림이며 처음 약 2시간 동안 매우 급격한 환원반응이 일어남을 알 수 있다.

5.2. 재현성 실험 및 교차검정

재현성 실험은 시료를 반복 측정하여 동일한 결과가 나오는지를 검증하는 실험으로 방사성탄소 연대측정의 신뢰도를 평가하는 유용한 방법이다. 이 연구에서는 S06-054 시료를 대상으로 하여 4번의 반복실험을 수행하였다. Fig. 4에 보는 바와 같이 시료의 연대는 매우 안정된 값을 나타내었으며 평균값은 540±50 BP yrs(1σ SD)였다.

방사성탄소 연대측정의 정확도 비교를 위하여 동일한 시료에 대하여 다른 기관에서 측정된 결과와 교차검정(cross-check)을 실시하였다. 이 연구에서는 고고학 현장에서 채취된 6개의 시료를 선택한 후 이를 각각 한국고환경연구소와 서울대학교 기초과학공동기기원, Beta analytic Co.에서 연대측정을 실시하였다. Table 1에 각 기관에서 측정된 연대측정 결과를 나타내었으며 모두 오차 범위에서 일치함을 알 수 있었다.

그러므로 재현성 실험과 교차검정 결과 한국고환경연구소에 설치된 방사성탄소 연대측정 전처리 시스템은 매우 정확하고 정밀하며 신뢰도 높은 결과를 산출함을 알 수 있었다.

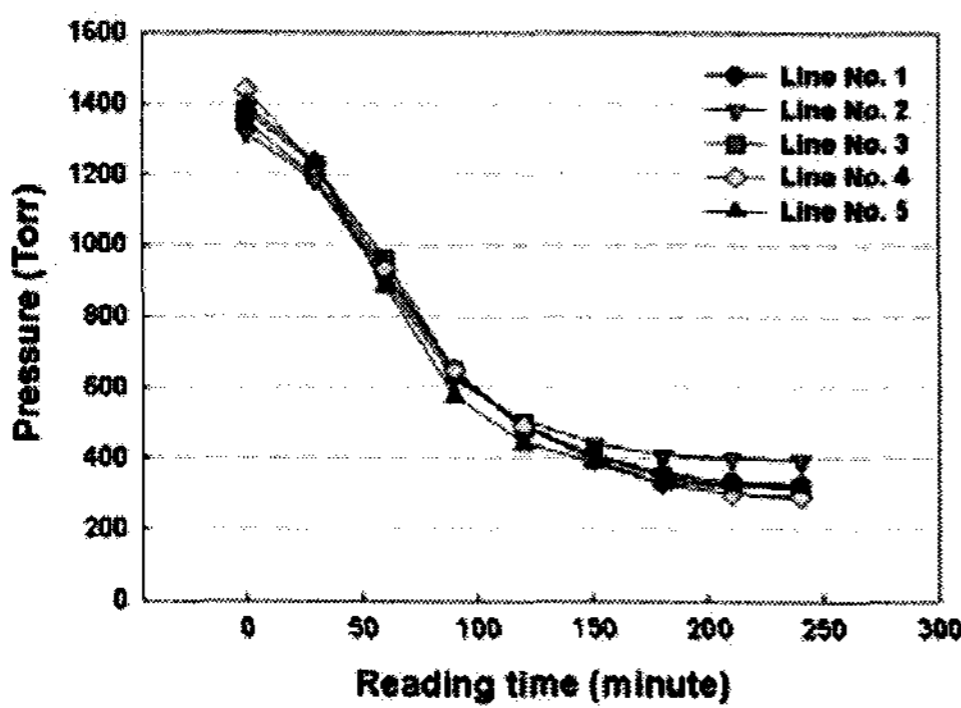


Fig. 3. Reduction line의 압력변화

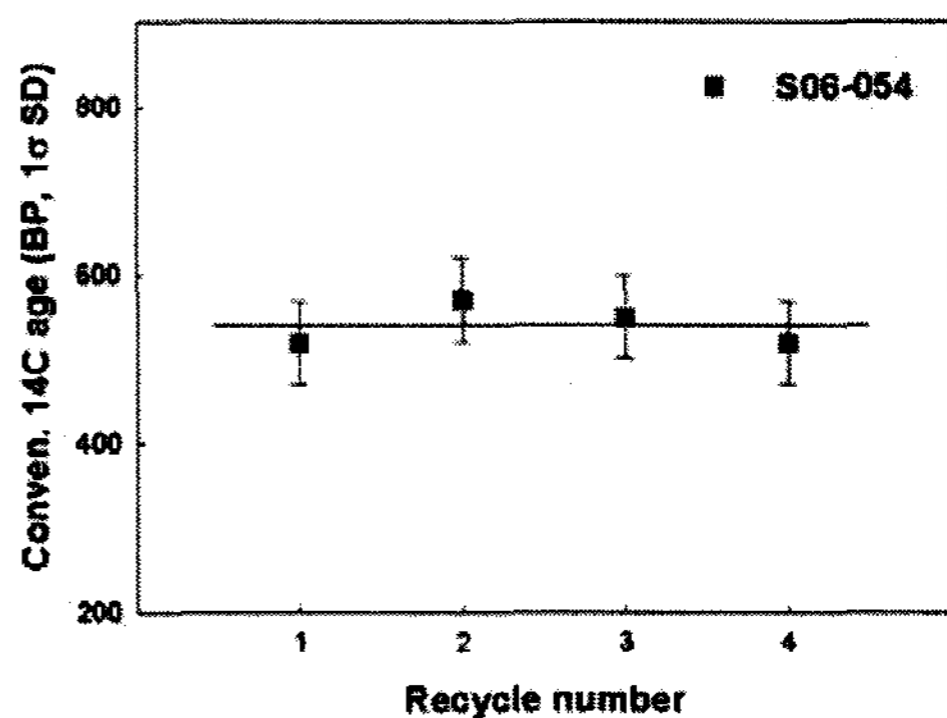


Fig. 4. 재현성 test 결과

6. 결론

AMS를 이용한 방사성탄소 연대측정법에서 ¹⁴C/¹²C와 ¹³C/¹²C를 정확하게 측정하기

위해서는 시료의 전처리가 매우 중요하며 전처리 과정은 화학처리과정, Combustion과정, Reduction과정으로 이루어진다. 이 연구에서는 다용도 vacuum line과 Drying line, Reduction line으로 구성된 시료전처리 시스템을 제작하였다. 이 시스템에서 화학처리된 시료는 다용도 vacuum line에서 밀봉되고 Combustion된 후 Drying line에서 CO₂의 형태로 포집된다. Reduction은 Fe촉매환원법으로 수행된다. 최종적으로 이 전처리 시스템에서 측정된 방사성탄소연대를 서울대학교 기초과학 공동기기원과 Beta analytic. Co.의 연대와 교차검정을 실시한 결과 매우 잘 일치함을 알 수 있었다.

그러므로 한국고환경연구소에 설치된 방사성탄소 연대측정 전처리 시스템은 정확하고 정밀하며 신뢰도 높은 방사성탄소 연대 산출을 통하여 우리나라 고고학 연구에 크게 기여하리라 판단된다.

Table 1. 한국고환경연구소와 서울대학교 기초과학공동기기원, Beta analytic Co. 사이의 교차검정 결과.

Lab. No	Type	KPERI (BP, yrs)	Beta (BP, yrs)	SNU-AMS (BP, yrs)
S06-003	charcoal	1,840±60	1,770±40	
S06-004	charcoal	1,480±60	1,440±40	
S06-035	wood	>50,000	>50,000	
S06-063	charcoal	1,860±50		1,880±40
S06-067	charcoal	1,840±50		1,870±60
S06-072	charcoal	3,780±50		3,800±50

참고문헌

1. J.C. Kim, C.H. Lee, I.C. Kim, J.H. Park, J. Kang, M.K. Cheoun, Y.D. Kim and C.B. Moon, Nuc. Inst. Meth. B 172, 13 (2000).
2. J.C. Kim, J.H. Park, I.C. Kim, C. Lee, M.K. Cheon, J. Kang, Y.M. Song and S.C. Jeong, Jour. Kor. Phys. Soc. 39, 778 (2001).
3. M.J. Nadeau, M. Schleicher, P.M. Grootes, H. Erlenkeuser, A. Gott dang, D.J. W. Mous, J.M. Sarnthein and H. Willkomm, Nuc. Inst. Meth. B 123, 22 (1997).
4. I.U. Olsson, Radiocarbon 22, 515 (1980).
5. J.S. Vogel, D.E. Nelson, J.R. and J.R. Southon, Radiocarbon 29, 323 (1987).