유물(遺物)의 과학적(科學的) 분석(分析)

*강대일(姜大一)
*정영동(鄭永東)

1. 과학적(科學的) 분석(分析)의 의의(意義)
2. 연대(年代) 측정(測定)
   2-1 ^{14}C 연대(年代) 측정법(測定法)
   2-2 열(熱) 루미네센스 연대(年代) 측정법(測定法)
   2-3 기타(其他)
3. 산지(産地) 추정(推定)
4. 재질(材質) 및 기법(技法) 연구(硏究)
   4-1 발광분광(發光分光) 분석(分析)
   4-2 원자흡광(原字吸光) 분석(分析)
   4-3 형광(螢光) X선(線) 분석(分析)
   4-4 X선(線) 회절(回折) 분석(分析)
   4-5 중성자(中性子) 방사화(放射化) 분석(分析)
   4-6 뫼스바우어 분광법(分光法)
   4-7 동위원소(同位元素) 분석(分析)
   4-8 전자현미경(電子顯微鏡) 분석(分析)
5. 결언(結言)

1. 과학적(科學的) 분석(分析)의 의의(意義)

발굴(發掘)에 의해 출토(出土)된 고고(考古) 유물(遺物)을 비롯한 박물관(博物館), 미술관(美術館), 사찰(寺刹), 개인(個人) 등(等)이 소장(所藏)하고 있는 고미술품(古美術品)은 고고학(考古學), 역사학(歷史學), 미술사(美術史), 분야(分野)의 전문적(專門的)인 연구(硏究) 대상(對象)으로 중요시(重要視)되고 있으며 더 나아가서는 한 민족(民族)의 유산(遺産)이며 전인류(全人類)의 보물(寶物)인 것이다.

---

*보존과학연구실(保存科學硏究室) 물리금속실험실(物理金屬實驗室)

다시 말하연 고고(考古) 유물(遺物) 및 고미술품(古美術品) 등(等)은 인류(人類) 문명(文明)의 귀중(貴重)한 유산(遺産)으로서 정치(政治), 종교(宗敎), 산업(産業), 기술(技術), 미술(美術), 공예(工藝)를 비롯하여 인류(人類) 생활(生活) 문화(文化)의 모든 양상(樣相)을 알아 볼 수 있는 가장 직접적(直接的)인 증거품(證據品)이다. 그러므로 이러한 고고(考古) 유물(遺物) 및 고미술품(古美術品)의 제작(製作) 연대(年代), 제작(製作) 기법(技法), 재질(材質) 등(等)을 알지 않으면 안된다. 고고(考古) 유물(遺物) 및 고미술품(古美術品)의 역사(歷史) 시대(時代) 이후(以後)의 것인 경우에는 남아있는 명문(銘文)이나 이것과 관련(關聯)된 문헌(文獻) 등(等)의 연구(硏究)로 가능(可能)하여지나, 명문(銘文) 등(等)의 역사적(歷史的) 증거(證據)가 없는 경우에는 구조(構造) 및 양식(樣式)을 중심(中心)으로 한 재질(材質), 기법(技法)의 비교(比較) 연구(硏究)로서 가능(可能)하게 된다.

그래서 이러한 연구(硏究)는 종래(從來)에는 고미술품(古美術品)의 진부(眞否)의 감정(鑑定)과 함께 미술사가(美術史家), 고미술연구가(古美術硏究家) 등(等), 감정가(鑑定家)의 주관적(主觀的) 판단에 따라 행하여져 왔다. 그러나 이러한 주관적(主觀的) 판단은 자칫 정확(正確)치 않은 착오(錯誤) 및 오류(誤謬)를 일으킬 수 있는 인자(因子)를 항시 내포(內包)하고 있었다. 요즈음 현대(現代) 자연과학(自然科學)의 발달(發達)과 응용(應用)에 따라 과학적(科學的) 분석(分析)은 무엇보다도 인간적(人間的)인 사견(私見)을 피(避)할 수 있다는 데에 중요(重要)한 의미(意味)를 갖고 있다. 최근(最近) 20~30년간(年間) 전자(電子) 공학(工學)을 중심(中心)으로 한 과학기술(科學技術)의 진보(進步)는 고고(考古) 유물(遺物)이나 고미술품(古美術品)의 연대(年代) 측정(測定)이나 과학적(科學的) 감식(鑑識) 분석(分析)에 이용(利用)되어 이 분야(分野)에 현저(顯著)한 진보(進步)를 가져왔다.

고고학적(考古學的)인 시료(試料)나 고미술품(古美術品)을 자연과학적(自然科學的) 방법(方法)으로 연구(硏究)하는 목적(目的)을 크게 나누면 연대(年代) 측정(測定) 및 기법(技法)의 연구(硏究), 산지(産地) 추정(推定) 등(等) 3가지로 나룰 수 있다.

2. 연대(年代) 측정(測定)

연대(年代) 측정(測定)은 사람이 인위적(人爲的)으로 사용(使用)한 기물류(器物類)의 제작연대(製作年代)와 인(人)·수골(獸骨) 등(等) 생물(生物)의 유체(遺体) 그것이 생존(生存)한 연대(年代)를 자연과학적(自然科學的)인 방법(方法)으로 측정(測定)하여 객관적(客觀的) 절대연대(絶對年代)를 구(求)하는 것을 말한다.

절대연대(絶對年代)란, 예를 들면 유적(遺蹟)에서 출토(出土)한 유물(遺物)의 제작(製作) 연대(年代)가 지금부터 몇 년전(年前)이었던가를 수치(數値)로 나타내

는 것을 말한다. 절대연대(絶對年代)의 측정법(測定法)이 개발(開發)되기 이전(以前)까지는 출토(出土)된 지층(地層) 및 양식(樣式) 등(等)에 따라 상대적(相對的) 연대(年代)의 편년(編年)이 가능(可能)하였다.

그러나 자연과학(自然科學)의 여러 방법(方法)을 이용(利用)한 절대연대(絶對年代)의 측정법(測定法)이 개발(開發)되면서 고고학(考古學) 분야(分野)에 획기적(劃期的)인 공헌(貢獻)을 하게 되었다.

2-1 ^{14}C 연대(年代) 측정법(測定法)(Radiocarbon Dating) [1)]

지구(地球)의 대기중(大氣中) 지상(地上)에 생존(生存)하고 있는 동식물(動植物)의 체내(体內), 해수중(海水中)에 포함되어 있는 이산화탄소(二酸化炭素)(CO_2)의 탄소(C)에는 약 1,108%의 방사성(放射性) 동위탄소(同位炭素)(^{14}C)가 존재(存在)하고 있다. ^{14}C는 우주선(宇宙船)에 있는 중성자(中性子)가 질소(窒素) 원자(原字)(^{14}N)에 충돌(衝突)하여 원자(原字) 핵(核) 내(內)에 양성자(陽性子) (^{1}H)를 방출(放出)하면서 생성(生成)된다.

^{14}C는 불안정(不安定)한 방사성(放射性) 원소(元素)이기 때문에 β(베타)선(線)을 방출(放出)하여 안정(安定)한 ^{14}N으로 변(変)한다. ^{14}C가 ^{14}N으로 변(変)하는 속도(速度)는 (붕괴속도(崩壞速度)) 온도(溫度), 압력(壓力) 등(等)의 환경(環境) 조건(條件)에는 전혀 영향(影響)을 받지 않으며 항상 일정(一定)하다. ^{14}C의 원자핵(原子核)이 β선(線)을 방출(放出)하여 ^{14}N으로 변(変)하는 시간(時間)(반감기(半減期))은 5730년(年)으로 대단히 길다.

생물(生物)이 생존(生存)해 있는 동안에는 정량(定量)의 ^{14}C를 끊임없이 체내(体內)에 받아들이지만 죽은 후(後)에는 ^{14}C의 섭취가 중지(中止)되어 ^{14}C는 일정(一定)한 속도(速度)로 붕괴(崩壞)되어 간다. 그러므로 생물체(生物体)의 유물(遺物) 중(中)에 잔존(殘存)하고 있는 ^{14}C의 비율을 알게 되면 이 생물체(生物体)가 죽은 후(後) 몇 년(年) 경과(經過)하였는지 연수(年數)를 알게 될 것이다.

---

1)

- 원등방언(遠藤邦彦) 「^{14}C 년대(年代) 측정법(測定法)」 New science사(社) (1978)
- 병전달이(兵田達二) 「고고화학(考古化學)とその주변(周邊)(2)^{14}Cによゐ 연대측정(年代測定)」 화학(化學)の영역(領域) 제(第)31권(卷) 6호(號) P.60-P.68 (1977)
- M. J Aitkem 「Phsics and Archaeology」 2판(版) P.26-P.71, P85-P.130 (1974)
- S. J Fleming 「Dating in Archaeology」 Dent (1976)

실제(實際)의 연대(年代) 측정(測定)에는 유물(遺物)의 시료(試料)에서 탄소(炭素)(C)를 추출(抽出) 가스화하여 그 중에 있는 ^{14}C의 붕괴(崩壞)에 따른 β선(線)의 세기를 측정(測定)한다. β선(線)의 세기는 시료(試料)에 있는 ^{14}C의 농도(濃度)에 비례(比例)하기 때문에 β선(線)이 단위(單位) 시간(時間)에 몇 개 방출(放出)되었는가를 측정(測定)하여 ^{14}C의 수(數)를 알 수 있다. 시료(試料)에 있는 단위량(單位量)의 탄소(炭素)에 있는 ^{14}C의 수(數)와 살아 있는 동종(同種)의 ^{14}C의 수(數)를 비교(比較)하여 생물체(生物体)가 죽은 후(後)의 경과(經過) 연수(年數)를 구(求)한다.

$N = No\ e^{-\frac{t}{T}}$

No : 살아있는 때 ^{14}C의 수(數)

N : 죽은 후(後) t 년(年) 경과후 시료내의 ^{14}C의 수(數)

T : ^{14}C의 평균 수명

e : 2,718……

2-2 열(熱) 무미네센스 연대(年代) 측정법(測定法) [2)]

(Thermoluminescent Dating)

자연(自然)의 광물(鑛物)을 가열(加熱)하면 형광(螢光)을 띠는데 이 성질(性質)을 열루미네센스 성질(性質)이라 한다. 천연방사선(天然放射線)이 형석(螢石)이나 석영(石英)을 이루고 있는 원자(原字)에 충돌(衝突)하면 전자(電子)가 방출(放出)되어 결정(結晶) 내(內)의 혈(穴)(결정결함(結晶缺陷))에 빠져 전자(電子)에너지가 축적(蓄積) 보존(保存)된다. 이러한 광물(鑛物)을 가열(加熱)하면 결정격자(結晶格子)의 원자(原字) 진동(振動)에 따라 혈(穴)에 갇혀 있던 전자(電子)가 방출(放出)되어, 결정(結晶) 중(中)의 이온에 충돌(衝突)하여 전자(電子)에너지는 형광(螢光)을 발산(發散)하게 된다. 형광(螢光)의 세기는 그 광물(鑛物)이 받은 방사선량(放射線量)에 비례(比例)한다.

---

2)

○M. J Aitkem 「Phsics and Archaeology」2판(版) P.26-P.71, P85-P.130 (1974)

○S. J Fleming 「Dating in Archaeology」Dent (1976)

○마연구부(馬淵久夫)·부영건(富永健) 「고고학(考古學) のための 화학(化學) 10」 동경대학(東京大學) P.91-114 (1981)

그러므로 시료(試料)의 천연(天然) 방사선(放射線) 총량(總量)을 천연(天然)루미네센스 강도(强度)로부터 구(求)하여 연간(年間)의 방사선량(放射線量)과의 비(比)로 연대(年代)를 구(求)한다. 따라서 시료(試料)의 열(熱)루미네센스의 강도(强度)를 측정(測定)한 후에 그 시료(試料)에 기지(旣知)의 세기를 갖는 방사선(放射線)(β선(線) 또는 γ선(線))을 일정시간(一定時間) 조사(照射)한 후(後) 다시 가열(加熱)하여 그때 발광(發光)하는 인위적(人爲的)인 열(熱)루미네센스 세기를 측정(測定)하여 천연방사선(天然放射線) 총량을 구(求)하여 연대(年代)를 측정(測定)한다.

천연방사선(天然放射線) 총량(總量) = (천연(天然)열(熱)루미네센스강도÷인위 열(熱)르미네센스강도)×(조사방사총량(照射放射總量))

제작(製作) 후(後)의 연대(年代) = 천연방사선(天然放射線) 총량(總量)÷연간(年間) 방사선량(放射線量)

위의 연대측정법(年代測定法)은 탄소(炭素)를 포함하고 있지 않은 토(土)·사(砂) 등(等)의 광물(鑛物)을 원료(原料)로한 토기(土器)·도기(陶器)의 제작(製作) 연대(年代)를 직접(直接) 판정(判定)하는 방법(方法)으로 1953년(年) 미국의 다니엘(F. Daniel)에 의해 연구(硏究) 개발(開發)되었다.

2-3 기타(其他)

이 외(外)에 연대(年代) 측정법(測定法)으로는 시료(試料) 중(中)에 존재(存在)하는 우라늄의 방사선(放射線)에 따른 상흔(傷痕)의 수(數)를 구(求)하여 연대(年代)를 측정(測定)하는 피션트랙(Fission track)법, 지자기(地磁氣)의 연대(年代) 변화(變化)에 따른 편각(偏角) 및 복각(伏角)의 변동(變動)을 이용(利用)한 고고지자기법(考古地磁氣法)(Magnetic Dating), 수목(樹木)의 나이테를 이용(利用)한 연륜계수법(年輪計數法)(Dendrochronology), 화분분석법(花分分析法)(Pollen Analysis), 층점토계수법(層粘土計數法) (Varve Countion) 등(等)이 있다.

3. 산지(産地) 추정(推定) [3)]

유적지(遺蹟地)에서 출토(出土)된 유물(遺物)이 "언제", "어디서" 제작(製作) 사용(使用)되었는가를 자연과학적(自然科學的)으로 구명(究明)하기에는 아직은 많은 문제(問題)가 있지만 자연과학적(自然科學的) 연대(年代) 측정(測定) 결과(結果)를 무시(無視)할 수 없을 정도(程度)로 되고 있다.

---

3)

ㅇ 동촌무신(東村武信)「고고학(考古學)の물리화학(物理化學)」학생사(學生社) P.80-P.88 (1980)

즉(卽) 유물(遺物)의 연대(年代) 측정(測定), 재료(材料)의 산지(産地) 추정(推定) 등(等)에 대하여서는 자연과학적(自然科學的)인 연구(硏究)가 계속 진행(進行), 진보(進步)되기 때문에 유물(遺物)이 "언제", "어디서" 제작(製作) 사용(使用)되었는가에 대한 문제점(問題點) 해결(解決)에 많은 성과(成果)가 기대(期待)되고 있다.

4. 재질(材質) 및 기법(技法) 연구(硏究)

회화(繪畵), 조각(彫刻), 공예품(工藝品), 건조물(建造物) 고고자료(考古資料) 등(等)의 고고(考古) 유물(遺物) 및 고미술품(古美術品)의 재질(材質) 및 기법(技法)을 구명(究明)하는 것은 문화재(文化財)를 지정(指定), 보존(保存), 수리(修理), 복원(復原)할 때 대단히 필요(必要)한 자료(資料)로서 중요(重要)하기 때문에 재질(材質) 및 기법(技法)을 구명(究明)하는 것은 제작(製作) 연대(年代), 제작(製作) 기법(技法) 등(等)을 알 수 있고, 고고학(考古學)을 비롯한 미술사(美術史), 기술사(技術史), 건축사(建築史) 등(等)의 연구(硏究)에 큰 역할(役割)을 할 수 있게 된다. 이러한 재질(材質)의 분석(分析)은 처음에는 화학자(化學者)들에 의하여 습식(濕式) 분석(分析)으로서 착실한 성과(成果)를 거두어 왔다. 그러나 이러한 습식(濕式) 분석(分析)은 숙련(熟練)된 전문가(專門家)라면 고정도(高程度)의 신뢰성(信賴性)이 있지만 그렇지 않은 경우에는 정확한 분석(分析)의 결과(結果)를 기대(期待)할 수도 없고, 또한 문화재(文化財)의 분석(分析)이란 원형손상(原形損傷)없이 분석(分析)을 시행(施行)하여야 하는 특수성 때문에 좋은 분석법(分析法)이라고 할 수 없다.

즉 습식분석(濕式分析)은 유물(遺物)의 시료량(試料量)이 대량(大量)으로 필요(必要)하게 되어 유물(遺物) 자체(自体)의 손상(損傷) 및 훼손(毁損)을 초래하기 때문이다. 이러한 문제(問題)를 해결하기 위하여, 귀중(貴重)한 문화재(文化財) 분석(分析)에 적당(適當)한 비파괴적(非破壞的)인 재질(材質) 조사방법(調査方法)이 필요(必要)하게 되었다. 현재(現在)까지 완전(完全)한 비파괴적(非破壞的)인 분석(分析) 방법(方法)은 성공(成功)하지 못하였으나 가능(可能)한 한 유물(遺物)의 손상(損傷) 및 훼손(毁損)을 줄이고, 적은 시료량(試料量)으로 분석(分析)이 가능(可能)한 방법(方法)이 개발(開發)되었다. 이러한 비파괴(非破壞) 분석기법(分析技法)은 일반적으로 수(數) 10㎎의 시료량(試料量)으로 성분(成分)의 동정(同定)이 가능(可能)하며, 함유량(含有量) 10% 정도(程度)의 소량(少量) 성분(成分)에 있어서는 ±3% 내외(內外) 정도(程度)로서 함유량(含有量)을 구할 수 있게 되었다. 다음표는 분석(分析) 방법(方法)에 따라 장단점을 표시하였다.

문화재의 분석 방법의 비교표

구분 \ 분석방법	습식분석 (Wet Chemical Analysis)	원자흡광분석 (Atomic Absorption Spectrometry)	발광분광분석 (Optical Emission Spectrometry)	형광X선분석 (X-Ray Flourescence Analysis)	X선 회절분석 (X-Ray diffraction Analysis)	중성자방사화분석 (Neutron Activation Analysis)	뫼스바우어 분광법 (Mössbauer Spectrometry)	동위원소분석 (Isotope Analysis)	전자현미경분석 (Electron Probe Micro Analysis)
유물의 손상정도(시료량)	크다(500 mg ~ 2 g)	약간(10~100 mg)	약간(5 ~ 100 mg)	비파괴 또는 약간 (100mg~2 g)	약간(100 mg~2 g)	비파괴 또는 약간 (50 ~100 mg)	약간(100 mg~2 g)	극소량(10^{-4}~10^{-6} g)	약간(100mg~2g)
표면 또는 몸체의 분석 가능성	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체	몸 체
농도 범위	1000 ppm~100 %	10 ppm~10 %	100 ppm~100 %	50 ppm ~100 %	1 ~ 5 %	1 ppm~100 %	1 %	10 ppm ~ 고농도	100 ~ 1000 ppm
분석 가능한 원소수	全 원 소	30 ~ 40종	30 ~ 40종	^{4}C, ^{8}O, ^{9}F, ^{38}Sr(이상(공기)) ^{11}Na~^{20}Ca(진공)		Pb를 제외한 미량 원소 등 모든 성분	Fe, Sn, Au Mössbauer효과원소	Pb, C, O, H, Li B, N, Mg, Si, S	^{5}B~^{92}U(^{4}Be)
정화성	± 10 %	± 2 %	±1 ~ ±2 %	±2 ~ ±5 %		±2 ~ ±5 %			±1 ~ ±5 %
용도 육기 정성	○	×	×	×	◎	×	×	◎	○
용도 육기 정량	○	×	×	×	○	×	×	○	○
용도 무기 정성	○	○	○	◎	◎	○	○	○	◎
용도 무기 정량	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎
조사원		중공음극램프	아크방전 또는 스파크 방전	고강도 X ray 원	고강도 X-ray원	원 자 로	γ 선 원		고강도 X-ray원
결과	1회에 1성분	1회에 1성분	1회에 1성분 및 다성분 동시분석	1회에 1성분	1회에 1성분	다성분 동시분석		1회에 1성분	다성분 동시분석
장치 이름		원자흡광분석장치	발광 분석 장치 유도결합 프라스마 부착	형광X선분석장치	X선 회절계	원자로등의 중성자원 γ선 분광계		질량분석계	전자현미경분석장치
장치 가격(만원)		1,000 ~ 2,500	1,500~15,000	10,000 ~ 20,000	3,000 ~ 8,000			3,000 ~ 20,000	25,000 ~ 50,000
장치 측정시간	장 시 간	수분 ~ 30분	사진식 5~60 분 광전식 1~ 5분	5분 ~ 60분	10분 ~ 60분	30분~ 3 시간		수초~ 10여분	5분~60분
적용		석기, 비철금속원소 청동기, 동전	흑요석, 도자기, 유리 청동기, 토기	흑요석, 동전, 청동, 철기, 도자기, 유리, 토기, 안료	금속표면 부식물, 안료, 점토질 유물의 화합상태 분석	도기, 토기, 석기, 금속, 유리, 안료, 종이, 섬유, 철기류	토기, 석기, 안료 금속	토기, 석기, 유리, 안료, 금속제품	토기, 토기, 유리, 안료, 동전

註: ◎ 최 적
○ 적 당
× 부적당

4-1 발광분광(發光分光) 분석(分析)(Optical Emission Spetrometric Analysis;OE)[4)]

시료(試料)를 전극(電極) 또는 보조(輔助) 전극(電極)을 사용(使用)하여 방전(放電) 발광(發光)시켜 생긴 원자(原子) 스펙크럼을 분광(分光)하여, 스펙트럼선(線)의 파장(波長)을 측정(測定)하여 정성(定性) 분석(分析)을, 스펙트럼선(線)의 강도(强度)를 측정(測定)하여 정량(定量) 분석(分析)을 하는 방법(方法)이다.

1) 분석방법(分析方法) 및 원리(原理)

금속(金屬) 유물(遺物)의 분석(分析)에 있어서는, 려기(勵起) 상태(狀態)는 고압(高壓) 직류(直流) 스파크 방전(放電)을 사용(使用)하여 이루어진다. 보통 약(約) 10㎎의 시료(試料)를 채취(採取)하여 적당(適當)한 산(酸)에 녹인다. 이 용액(溶液)을 구멍이 뚫린 흑연(graphite)컵에 놓고 윗 부분에 전극(電極)을 형성(形成)시킨다. 용액(溶液)은 천천히 바닥으로 흘러 들어가 휘발(揮發)한 후(後) 컵의 바닥과 흑연의 낮은 전극(電極)사이에 A·C 방전(放電)에 의해 시료(試料)의 구성(構成) 원자(原子)들이 여기된다. 비금속(非金屬) 유물(遺物)(도기(陶器), 토기(土器), 유리)에 있어서는 적당(適當)한 용액(溶液)을 만들기가 어려우며 또한 A·C 방전(放電)도 존재하는 원소(元素)들을 휘발(揮發)시킬 만큼 강(强)하지도 못하다. 그러므로 D·C 전기방전(電氣放電)이 려기(勵起)시키기 위해 사용된다. 보통 10㎎ 정도(程度)의 시료(試料)를 고운 입자(粒子)로 갈아 흑연 입자(粒子)로 갈아 흑연 입자(粒子)와 혼합(混合)하여 흑연 컵 위에 놓아 낮은 전극(電極)을 형성(形成)한다.

최근(最近)에는 려기원(勵起源)으로서 루비 광선(光線)을 사용(使用)하여 유물(遺物)의 시료(試料) 채취(採取)없이도 직접분석(直接分析)이 가능(可能)하게끔 되었다. 레이저선(線)은 직경(直徑)이 약(約) 10㎛로 유물(遺物)의 적당(適當) 부분(部分)에 직접(直接) 작용(作用)하고 레이저가 열화(熱化)할 때 방사(放射)된 강한 빛의 화염(火炎)은 시료(試料) 몇 ㎍을 증발(蒸發)시키기에 충분(充分)하다. 이 증기(蒸氣)의 구성원소(構成元素)들은 보조 A·C 불꽃 방전(放電)에 의해 려기(勵起)된다. 이 방법은 비교적(比較的) 비파

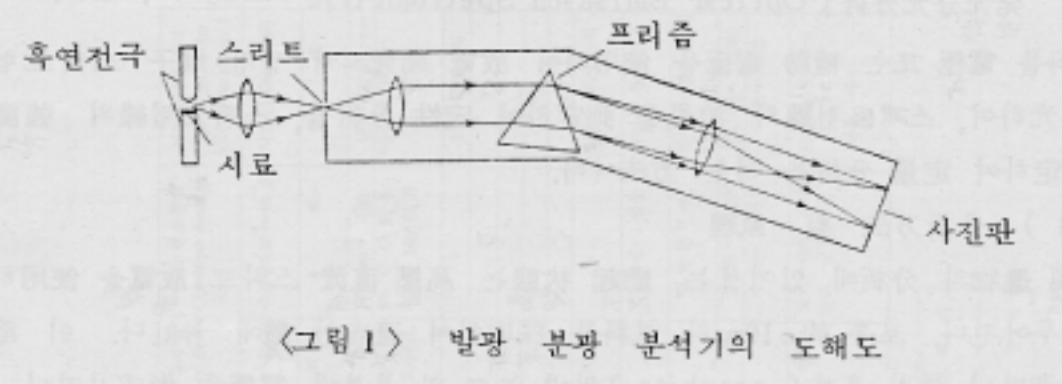
---

4)

ㅇ「기기분석(機器分析)のてびき」 3권(卷). 화학동인(化學同人) P40-P48 (1981) 동촌무신(東村武信)「고고학(考古學)の물리화학(物理化學)」학생사(學生社) P.80-P.88 (1980)

ㅇM. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.260-P.264 (1972)

괴적(非破壞的)이며 시간(時間) 소요(所要)가 적다는 잇점이 있지만 정성(定性) 및 반정량(半定量) 분석(分析)에만 국한되어 사용(使用)된다.
전형적(典型的)인 발광분광광도계(發光分光光度計)의 원리(原理)는 그림 (1)과 같다.



〈그림 1〉 발광 분광 분석기의 도해도

스펙트럼선(線)은 수정(水晶) 프리즘 또느 회절격자(回折格子)를 통하여 빛의 굴절로서 분리된다. 각(各) 성분(成分)에 연류된 스펙트럼선(線)은 특이(特異)하기 때문에 시료(試料)에 존재(存在)하는 성분(成分)들을 사진판에 있는 흑선(黑線)들의 위치로서 동정(同定)될 수 있는 것이다. 선택(選擇)된 스펙트럼선(線)의 흑화(黑化) 정도(程度)를 평가(評價)하기 위해서는 마이크로덴시토메타(microdensito meter)라는 광학적(光學的) 전자설비(電子設備)를 사용하며 흑화(黑化) 정도(程度)는 그 파장(波長)에서 빛의 강도(强度)에 따라 결정(決定)된다.

2) 장점(長点) 및 단점(短点)

발광분광분석(發光分光分析)은 엄격히 말해 비파괴적(非破壞的) 분석(分析) 방법(方法)은 못 되지만, 5~100㎎ 정도(程度)의 시료(試料) 채취(採取)로 분석(分析)이 가능(可能)하며 이런 정도(程度)의 손상(損傷)은 보통 허용(許容)된다.

금속(金屬) 유물(遺物)의 경우 약간의 시료(試料)를 드릴로 떼어내고 그 결손(缺損)된 부분(部分)은 수지(樹脂)(resin)나 왁스(wax)로 충진해 준다. (이 방법(方法)으로 표면층(表面層)의 부식생성물(腐蝕生成物)을 제거(除去)시키고 몸체 부분(部分)만을 분석(分析)한다.) 도기(陶器)의 경우는 깨진 조각편(片)이나 용기(容器)의 밑면으로부터 시료(試料)를 채취(採取)한다. 분석(分析)은 0.2 ㎛(2000Å) 이상(以上)의 파장(波長)의 빛을 방사(放射)하는 성분(成分)들에 한정(限定)되어지며 이 보다 짧은 파장(波長)의 자외선(紫外線)은 공기에 의해 흡수(吸收)된다. 분석(分析) 시(時) 농도(濃度)의 최저한

계(最低限界)는 10~100ppm이며, 10% 이상(以上)의 농도(濃度)를 갖는 원소(元素)는 정확(正確)한 희석법(稀釋法)의 사용(使用)없이는 곤란(困難)하다. 발광분광분석(發光分光分析)은 상당한 융통성이 있어 도기(陶器), 자기(磁器), 토기(土器), 청동(青銅), 유리 재질(材質) 등의 유물(遺物)의 미량원소(微量元素) 분석(分析)과 다성분(多成分) 분석(分析)에 광범위(廣範圍)하게 사용(使用)된다.

최근(最近)에는 종래(從來)의 발광려기원(發光勵起源) 보다 감도(感度), 정도(精度), 안정성(安定性), 간보(干步) 등의 면(面)에서 우수한 프라스마(plasma)를 사용(使用)한 유도결합(誘導結合)프라스마 발광분광분석기(發光分光分析器)(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)가 개발(開發)되어 초미량(超微量)의 다원소(多元素) 동시분석(同時分析)이 가능(可能)하게 되었다.

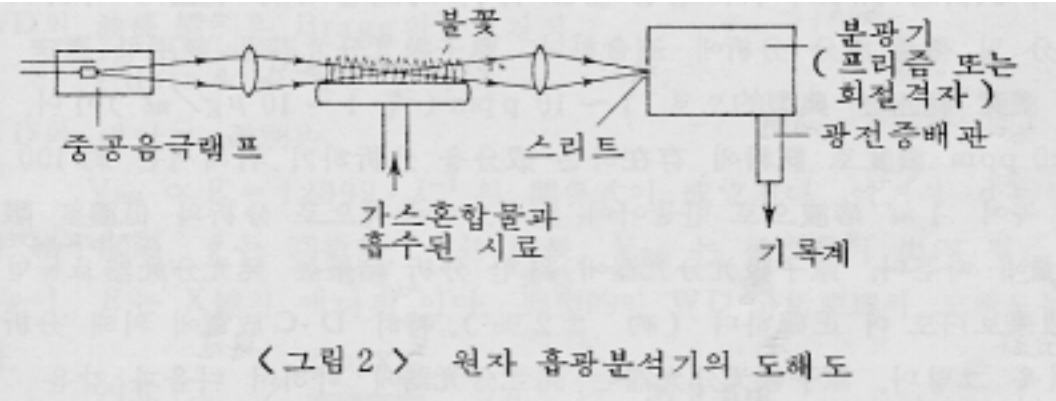
우리나라에서는 1979년(年) 김유선(金裕善) 씨(氏)에 의해 황룡사지(皇龍寺址) 出土, 유리 材質 遺物에 대한 分析結果를 報告한 것이 있다. [5)]

4-2 원자흡광(原字吸光) 분석(分析) (Atomic Absorption Analysis : AA)[6)]

열(熱)에 따라 분해(分解)되어 생성(生成)된 기저(基低) 상태(狀態)의 시료(試料) 내(內) 원자(原子)에 중공음극(中空陰極)램프를 사용(使用), 원소(元素) 특유(特有)의 파장(波長)의 빛을 조사(調査)하여 그 흡수(吸收) 정도(程度)로 원소(元素)의 농도(濃度)를 측정(測定)하는 방법(方法)이다.

1) 분석방법(分析方法) 및 원리(原理)

유물(遺物)의 성분(成分) 농도(濃度)에 따라 10㎎ ~ 1g의 시료(試料)를 용액(溶液)으로 만든다. 금속(金屬)에 있어서는 왕수(王水)(질산1, 염산3)를 사용(使用)하고, 비금속(非金屬)은 비산 또는 과염소산 혼합물(混合物)을 사용(使用)하여 녹인다. 이 용액(溶液)의 수(數) ㎖를 적당(適當)한 불꽃(공기 / 아세틸렌, 이질산/ 아세틸렌) 하에서 원자화(原子化) 된다.



〈그림 2〉 원자 흡광분석기의 도해도

윗그림에서 중공음극(中空陰極)램프에서 나온 빛은 불꽃의 중앙(中央) 위치에 초점을 맞춘다. 빛이 불꽃을 통과하는 동안, 분석(分析)하려는 성분(成分) 원소(元素)는 적당(適當)한 빛을 흡수(吸收)한다. 통과해 나온 빛은 스리트(slit)에 초점이 맞추어지고 광전증배관에 의해 특정 파장(波長)의 강도(强度)가 측정(測定)된다. 특정파장(特定波長)에 있어 흡수도 (Absorpbance : A)는

$$A = \log \frac{Io}{Ir}$$

Io : 원자화된 시료가 없을 때에 전도된 빛의 강도
Ir : 원자화된 시료가 있을 때에 전도된 빛의 강도
로서 표시(表示)된다.

많은 성분(成分)을 분석(分析)하기 위해서는 각(各) 성분(成分)에 대한 음극(陰極)램프를 교체(交替)하여 사용(使用)한다. 최근(最近)에는 두 종(種) 이상(以上)의 복합형(複合形)램프도 개발(開發)되어 사용(使用)되고 있다. 정량(定量) 분석(分析)에 있어서는 선정(選定)된 성분(成分)의 양(量)은 표

---

5)

ㅇ 김유선(金裕善)「황룡사유적(皇龍寺遺蹟)より발굴(發掘)ちれた고문화재표본(古文化財標本)における 주요화학성분(主要化學成分)の분석(分析)」고문화재(古文化財)の과학(科學) 24 P.44 - P.50 (1979)

6)

ㅇ「기기분석(機器分析)のてびき」 3권(卷). 화학동인(化學同人) P28-P39 (1981)

ㅇ M. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.264-P. 266 (1972)

ㅇ 부파경일랑외(不破敬一郎外) 2인(人)「최신원자흡광분석(最新原子吸光分析)」광천서점(廣川書店) (1980)

준(標準) 용액(溶液)을 사용(使用), 검량선(檢量線)을 작성(作成)하여 측정(測定)하는데 이론적(理論的)으로 흡광도(吸光度)는 농도(濃度)에 비례해야 하지만 직선(直線) 관계(關係)에서 벗어나는 경우가 대부분(大部分)이며 또한 시료(試料) 내(內)의 타구성(他構成) 성분(成分)으로 야기(惹起)된 화학적(化學的) 방해(妨害) 물질(物質)도 고려하여야 한다.

2) 장점(長点) 및 단점(短点)

이 방법(方法)의 장점(長点) 및 단점(短点)은 흔히 발광분광분석법(發光分光分析法)과 비교(比較)된다. 두 방법(方法) 모두 유물(遺物)로부터 시료(試料)를 채취(採取)하여야 함은 물론 분석(分析) 가능(可能)한 성분(成分) 범위(範圍)도 비슷해서 저함유(低含有) 성분(成分) 및 미량(微量) 성분(成分) 분석(分析)에 적합(適合)하다. 원자흡광분광기(原字吸光分光器)에 사용한 선정(選定) 원소(元素)에 최적(最適) 농도(濃度) 범위(範圍)는 전형적(典型的)으로 1～10ppm (즉 1～10㎍/㎖)이다. 그러므로, 10ppm 농도(濃度)로 시료(試料)에 존재(存在)하는 성분(成分)을 분석(分析)하기 위해서는 약(約) 100㎎의 시료(試料)를 녹여 1㎖ 용액(溶液)으로 만들어야 한다. 궁극적(窮極的)으로 분석(分析)의 저농도(低濃度) 한계치(限界値)는 시료량(試料量)에 따른다. 원자흡광분광기(原字吸光分光器)에 의한 분석(分析) 결과(缺課)는 발광분광기(發光分光器)로 얻어진 분석(分析) 결과(缺課)보다도 더 정확(正確)하다. (約 ±2%) 특히 D・C방전(放電)에 의해 분석(分析)했을 때는 더욱 그렇다. 원자흡광분광기(原字吸光分光器)는 발광분광기(發光分光器)에 비하여 다음과 같은 두가지 단점(短点)이 있다. 첫째, 각 성분(成分) 분석(分析)에 요구(要求)되는 분리(分離) 측정(測定)은 상당히 많은 수(數)의 성분(成分)을 분석(分析)할 때 비교적(比較的) 시간(時間)이 많이 소요(所要)되는 경향(傾向)이 있으며 둘째, 비금속(非金屬) 물질(物質) 분석(分析)의 경우 시료(試料)를 용해(溶解)시키는 비산이나 과염소산의 혼합물(混合物)의 취급(取扱)시에는 위험(危險)하기 때문에 각별한 주의를 필요(必要)로 한다.

고고(考古) 유물(遺物)의 분석(分析)에 대(對)한 원자흡광분광(原字吸光分光)의 적용(適用)은 비철금속(非鐵金屬) 분석(分析)에 주로 한정(限定)되며, 고대(古代)의 청동(靑銅) 유물(遺物)의 조성(造成), 동전(銅錢)의 성분(成分) 분석(分析), 석기(石器)의 성분(成分) 분석(分析) 등에 사용(使用)된다.

우리나라에서는 1978년(年) 김유신(金裕信) 씨(氏)에 의해 황룡사지(皇龍寺址) 출토(出土) 청동(靑銅) 시료편중(試料片中)의 화학(化學) 성분(成分)의 동정(同定) 보고(報告)가 있다.[7)]

4-3 형광(螢光) X선(線) 분석(分析)(X-Ray Flouresecene Analysis:XRF)[8)]

X선(線) 관(菅)에서 나온 1차(次) X선(線)을 시료(試料)에 조사(照射)하면 광전효과(光電效果)에 따라 그 원소(元素) 특유(特有)의 파장(波長)을 가진 고유(固有) X선(線)이 발생(發生)한다. 이 X선(線)을 발광(發光) X선(線)이라 불리우며 이 X선(線)을 분광(分光)하여 그 파장(波長)을 측정(測定)하여 정성(定性) 분석(分析)을 광량자(光量子) 수(數)를 계수(計數)하여 정량(定量) 분석(分析)을 한다.

1) 분석방법(分析方法) 및 원리(原理)

형광(螢光)X선(線)분광(分光) 장치(裝置)에는 많은 기종(機種)이 있지만 크게 파장(波長) 분산형(分散型)(Wave Distribution type : WD)과 에너지 분산형(分散型)(Energy Distribution type : ED)으로 나누어진다. WD는 분광(分光) 결정(結晶)과 스리트를 조합(組合)한 선 분광기(分光器)를 이용(利用)하여 파장(波長)을 선별(選別)하는데 대(對)하여, ED는 반도체(半導體) 검출기(檢出器)(S.S.D)에서 직접(直接) X선(線)을 검출(檢出)하여 멀티 체널분석기(MCA)에 의해 에너지를 선별(選別)한다.

WD의 파장(波長) 선별(選別)은 Bragg의 조건식

$2d\sin\theta = n\lambda$로부터

ED의 에너지 선별(選別)은

$V_{PH} \propto E = 12399 \cdot \lambda^{-1}$의 관계식(關係式)이 성립(成立)된다. 여기서 d는 분광(分光) 결정(結晶)의 격자간격(格子間隔), θ는 회절각(回折角), λ는 파장(波長), Vph 는 검출기(檢出器)의 출내(出內) 펄스(pulse)의 높이, E는 선의 에너지 이다. 전형적(典型的)인 WD 분광원리(分光原理)의 도해도는 다음과 같다.

---

7)

ㅇ김유선(金裕善)「황룡사유적(皇龍寺遺蹟)より발굴(發掘)ちれた고문화재표본(古文化財標本)における 주요화학성분(主要化學成分)の분석(分析)」고문화재(古文化財)の과학(科學) 24 P.44 - P.50 (1979)

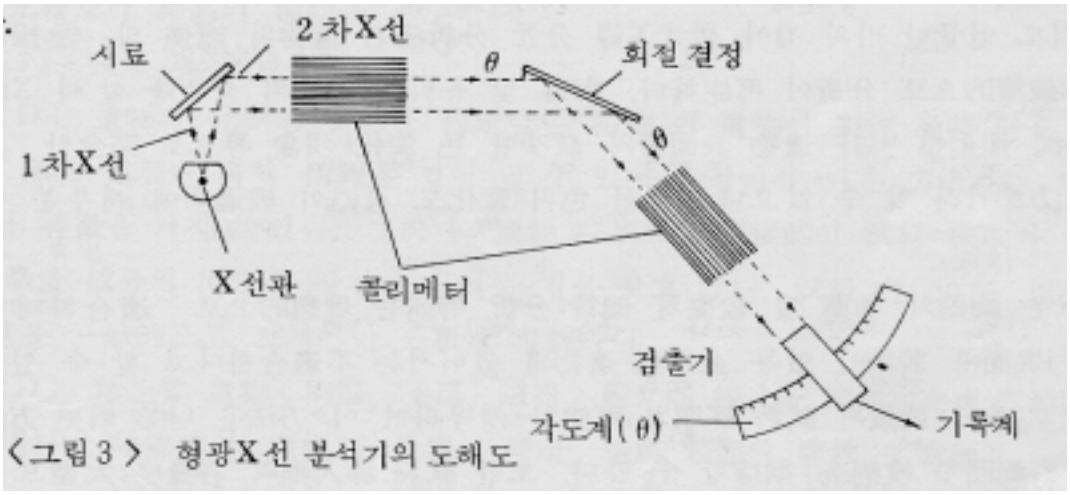
8)

ㅇ일본분광화학회(日本分光化學會) 「X선(線)분석(分析)の진보(進步)」11호(號). 과학기술사(科學技術社) (1979)

ㅇ천전영일외(淺田榮一外) 2인(人) 「X선(線)분석(分析)」공립출판(共立出版) P.120-P.178 (1968)

ㅇ「기기분석(機器分析)のてびき」 화학동인(化學同人) P49-P63 (1981)

ㅇM. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.286-P.287 (1972)



〈그림 3〉 형광X선 분석기의 도해도

그림 (3)에서와 같이 X선(線) 관(管)에서 발생(發生)한 연속(連續) X선(線)이 시료(試料)에 조사(照射)되면 형광(螢光) X선(線)이 려기(勵起)된다. 이 X선(線)은 스리트(slit)를 통과(通過)하여 분광(分光) 결정(結晶)(LiF, EDDT, Tℓ-AP, ADP 등(等))에 도달(到達)되며 분광(分光) 결정(結晶)과 검출기(檢出器)가 배각(倍角)의 관계(關係)(θ, 2θ)를 유지하고, 브라그(Bragg) 의 조건(條件)을 만족(滿足)하면 X선(線) 만이 회석(回析)되어 검출기(檢出器)에 도달(到達)한다. X선(線)은 검출기(檢出器)에서 전기신호(電氣信號)로 변환(變換)된 다음 파고(波高) 분석기(分析器)를 경유(經由)하여 스켈라 또는 레도메타에 계수(計受)되어 프린터 또는 기록계(記錄計)에 기록(記錄)되어 진다.

2) 장점(長点) 및 단점(短点)

형광(螢光) X선(線) 분석(分析)의 특징(特徵)은 무엇보다도 우선 시료(試料)의 채취(採取)없이 비파괴적(非破壞的)으로 유물(遺物)의 직접적(直接的)인 정성(定性) 및 반정량(半定量) 분석(分析)이 가능(可能)한 점을 들 수 있으며 그 외(外)에 다음과 같은 장점(長点)이 있다.

가) 화학적(化學的)으로 분리(分離) 및 검출(檢出)이 곤란(困難)한 희토류(稀土類) 및 중금속(重金屬) 원소(元素)의 검출(檢出)이 용이(容易)하다.

나) 분석(分析)의 정도(程度)가 비교적 높고 분석시간(分析時間)이 짧다.

다) ^{9}F ~ ^{92}U (특별한 장치에 있어서는 ^{6}C 및 ^{8}O 도 가능(可能))의 광범위(廣範圍)한 원소(元素)의 농도(濃度) 분석(分析)이 가능(可能)한다. (ED형은 ^{11}Na ~ ^{92}U) 단점(短点)으로서는

① 정량(定量) 분석(分析)에는 표준(標準) 시료(試料)가 필요(必要)하다.

② 시료(試料)의 표면층(表面層)(0.5~5mm)만의 분석(分析)이 가능(可能)하

다.

앞에서도 언급한 바와 같이 형광(螢光) X선(線) 분광(分光) 분석법(分析法)은 유물(遺物)의 손상(損傷) 및 훼손(毁損)이 없이 비파괴적(非破壞的)으로 분석(分析)이 가능(可能)하다. 도기(陶器) 및 유리질(質) 유물(遺物)의 분석(分析)을 할 때 X선(線)의 장시간(長時間) 조사(照射)에 따라 유물(遺物) 표면층(表面層)의 미세(微細)한 색(色) 변화(變化) 현상(現象) 등(等)으로 완전(完全)한 비파괴적(非破壞的) 방법(方法)이라 할 수 없으나 이러한 색(色)의 변화(變化)도 시간(時間)이 경과(經過)하면 대부분 없어진다.

XRF는 도기(陶器)의 유약(釉藥) 및 회화(繪畵)의 안료(顔料) 분석(分析) 등(等)에는 이상적(理想的)으로 적합(適合)하지만 부식(腐蝕) 및 표면(表面)에 장식(裝飾)이 있는 금속류(金屬類) 유물(遺物)에 있어서는 부적합(不適合)하다고 할 수 있으며 유물(遺物)로부터 미량(微量)의 시료(試料) 채취(採取)가 가능(可能)한 경우라면 이 방법(方法)은 다른 어떤 방법(方法)보다도 광범위(廣範圍)한 역할(役割)을 기대(期待)할 수 있다. 또한 시료(試料) 도입부(導入部)의 용량(容量)을 대형(大型)으로 설비(設備)할 경우 일정(一定) 이상(以上)의 크기를 가진 (예를 들면, 청동경(靑銅鏡), 도검류(刀劍類), 등(等)) 유물(遺物)까지도 원형(元形) 그대로의 비파괴(非破壞) 분석(分析)이 가능(可能)하여진다.

XRF는 현재(現在) 청동경(靑銅鏡), 철기(鐵器) 등(等)의 고대(古代) 금속류(金屬類), 석기(石器), 도(陶), 토기(土器), 와(瓦), 유리, 벽화(壁畵) 및, 회화(繪畵)의 안료(顔料) 분석(分析) 등(等)에 광범위(廣範圍)하게 사용(使用)되고 있다. 또한 흑요석 및 토기(土器)의 산지(産地) 추정(推定), 고미술품(古美術品)의 진부(眞否), 모조품(模造品)의 식별(識別)에 응용(應用)되어 괄목할만한 성과(成果)를 발휘(發揮)하고 있다.

4-4 X선(線) 회절(回折) 분석(分析) (X-Ray Diffraction Analysis : XRD)[9)]

X선(線)회절분석법(回折分析法)은 시료(試料)에 함유(含有)되어 있는 원소(元素)의 종류(種類)나 량(量)을 동정(同定)하는 원소(元素) 분석(分析)과는 달리 어떤 물질(物質)에 존재(存在)하는 화합물(化合物)의 상태(狀態)를 동정(同定)하는데 사용(使用)한다.

---

9)

- 「기기분석(機器分析)のてびき」 3권(卷) 화학동인(化學同人) P64-P76 (1981)
- 천전영일외(淺田榮一外)2인(人) 「X선(線)분석(分析)」 공립출판(共立出版) P.44 - P.119 (1968)
- M. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」 Seminar Press P.286-P.287 (1972)

즉, X선(線)회절분석(回折分析)은 조성분석(組成分析)(rational-analysis), 상태분석(狀態分析)(state analysis) 등(等)이 있으며 시료(試料) 중(中)에 존재(存在)하는 철(鐵)이 금속철(金屬鐵)로 존재(存在)하는가 산화철(酸化鐵)로 존재(存在)하는가를 조사(調査)할 수 있는 독특(獨特)한 특징(特徵)을 가진 분석법(分析法)이다.

1) 분석방법(分析方法) 및 원리(原理)

고체(固体)는 일반적(一般的)으로 결정(結晶)을 형성(形成)하여 이것을 구성(構成)하고 있는 원자(原子)는 규칙적(規則的)인 결정(結晶) 격자(格子)를 갖고 있다. 이와 같은 결정체(結晶体)에 X선(線)이 입사(入射)하면 X선(線)의 파장(波長)은 결정체(結晶体)에 X선(線)이 입사(入射)하면 X선(線)의 파장(波長)은 결정(結晶)의 격자(格子) 간격(間隔)과 같은 질서를 갖게 되어 X선(線)의 파장(波長)은 원자(原子)에 의해 간섭(干涉)되어져 입사(入射) 방향(方向)에 따라 어느 일정(一定)한 방향(方向)으로 반사(反射)된다. 이러한 반사(反射) 조건(條件)은 앞에서 말한 Bragg의 식(式)에 따르며 이 식(式)을 이용(利用)하여 화합물(化合物)을 동정(同定)하게 된다. 물질(物質)의 동정(同定)은, 미지(未知) 미지물질(未知物質)에서 얻어진 d(결정(結晶)의 격자면간격(格子面間隔))와 상대 강도(强度)를 ASTM카드에 의해 이미 알려진 물질(物質)과의 비교(比較)로서 결정(結晶)의 종류(種類)를 판정(判定)한다.

2) 장점(長点) 및 단점(短点)

XRD는 유물(遺物)의 화학적(化學的) 상태(狀態)를 동정(同定)함은 물론 이 유물(遺物)이 제작(製作) 당시(當時) 받은 기계적(機械的), 열적(烈蹟) 처리(處理)에 대한 정보(情報)를 얻어 낼 수 있다는 점에서 다른 방법(方法)과는 다른 독특(獨特)한 특징(特徵)을 가지고 있다. 그러나, 유물(遺物)로 부터의 직접적(直接的)인 시료(試料) 채취(採取)가 필요(必要)하고 미량(微量) 성분(成分)의 동정(同定)은 상당히 어려운 점을 갖고 있다. 시료(試料) 내(內) 10% 이상(以上)의 함유량(含有量)을 일반적(一般的)으로 가져야만 분석(分析)이 가능(可能)하다.

XRD는 점토질(粘土質) 유물(遺物) (도기(陶器), 토기(土器), 자기(磁器), 개와류(蓋瓦類) 등(等))을 동정(同定)하는데 광범위(廣範圍)하게 사용(使用)되며 회화류(繪畵類)의 안료(顔料) 및 색소(色素)의 동정(同定), 금속(金屬) 표면(表面)의 부식(腐蝕) 생성물(生成物)의 화합상태(化合狀態) 및 석조(石造)의 분석(分析)에 활용(活用)되어지고 있다.

4-5 중성자(中性子) 방사화(放射化) 분석(分析)(Neutron Activation

Analysis) [10]

원자핵(原子核)을 려기(勵起)시켜 분석(分析)하는 방법(方法)이다. 려기(勵起) 상태(狀態)는 구성(構成) 원소(元素)의 원자핵(原子核)과 중성자(中性子)와의 상호(相互) 작용(作俑)으로 일어나며 그 구성(構成)은 원소(元素)들은 불안정(不安定)한 방사성(放射性) 동위(同位) 원소(元素)로 변형(變形)된다. 또한 방사성(放射性) 동위(同位) 원소(元素)는 핵종(核種)에 따라 고유(固有)의 반감기(半減期)를 가지며 안정(安定)한 동위(同位) 원소(元素)로 되기 위해 0.1 ~ 2Mev의 에너지에 해당하는 γ선(線)을 방출(放出)하게 된다. 이러한 γ선(線)은 중성자(中性子)에 의해서 려기(勵起)된 특정(特定) 원소(元素)에 대하여 고유(固有) 에너지를 갖는다. 결국(結局) 어떤 원소(元素)에 의해 방출(放出)된 γ선(線)의 에너지 동정(同定)은 그 구성(構成) 원소(元素)들을 확인(確認)하는데 기초(基礎)가 되며, 특정(特定) 에너지의 γ선(線)의 강도(强度)는 관련(關聯) 성분(成分) 농도(濃度)를 추정(推定)할 수 있게 된다.

원자로(原子爐)에서 중성자(中性子) 조사(照射) 시(時)에는 분석(分析)코자 하는 시료(試料)를 직경(直徑) 3㎝ 높이 10㎝의 금속(金屬) 용기(容器)에 넣는다. 동전(銅錢)이나 도기(陶器) 및 자기편(磁器片) 같은 작은 유물(遺物)의 경우에는 시료(試料)의 직접적(直接的)인 채취(採取)없이도 완전(完全)한 비파괴(非破壞) 분석(分析)이 가능(可能)하다. 그러나 표준(標準) 용기(容器) 보다도 큰 유물(遺物)일 경우 약(約) 50 ~ 100㎎의 시료(試料) 채취(採取)가 필요(必要)하다.

시료(試料)에 조사(照射)되는 중성자(中性子)의 선량(線量)은 존재(存在)하는 원소(元素)와 그 농도(濃度)에 따른다. 보통의 원자로(原子爐)의 경우 중상자(重傷者)의 속도(速度)는 10^{12} ~ 10^{13} $n㎝^{-2}S^{-1}$이며 조사(照射) 시간(時間)은 수(數) 분(分)에서 수(數) 시간(時間)까지의 시간(時間)이 소요(所要)된다.

중성자방사화분석(中性子放射化分析)은 1957년(年) 사이레(Sayre)가 지중해(地中海) 연안(沿岸)의 토기(土器)에 대하여 동정(同定)하여 산지(産地) 추정(推定)을 한 이래(以來) 동전(銅錢), 도기(陶器), 자기(磁器), 유리, 안료(顔料), 흑요석 등 유물(遺物)의 성분(成分) 및 미량(微量) 성분(成分)의 농도(濃度) 분석(分析)에 폭넓게 활용(活用)되고 있다.

---

10)

ㅇ동촌무신(東村武信)「고고학(考古學)の물리화학(物理化學)」학생사(學生社) P.89-P.99 (1980)

ㅇM. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.273-P.278 (1972)

11)

ㅇ이철(李澈), 김락배(金洛培)「방사화 분석에 의한 고대 토기의 분류」미술자료21 (1977)

우리나라에서는 1977년(年) 한국(韓國)에너지 연구소(硏究所)의 이철(李澈), 김락배씨(金洛培氏) 등(等)에 의하여 한국산(韓國産) 고대(古代) 토기(土器)의 산지별(産地別) 분류(分類)를 보고(報告)한 일이 있다. [11)]

그러나 이 방법(方法)은 고도(高度)의 전문(專門) 기술(技術) 및 원자로(原子爐) 등의 특별(特別) 시설(施設)이 필요(必要)하여 일반적(一般的)으로 사용(使用)되는 방법(方法)이라 할 수 없겠다.

4-6 뫼스바우어 분광법(分光法)(Mossbauer Spectroscopy)[12)]

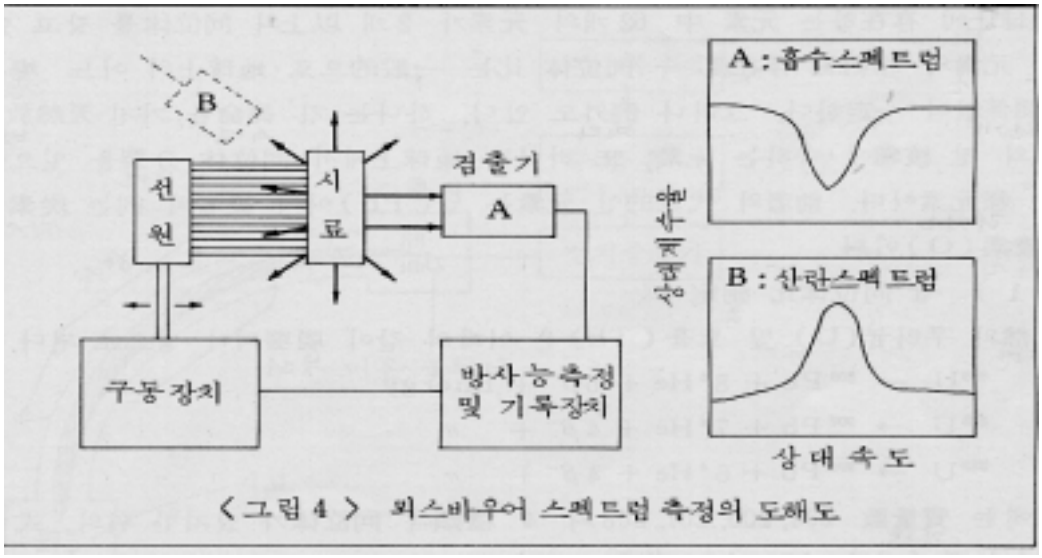
뫼스바우어 효과(效果)란 유물(遺物)에 빛이 닿으면 그 물질(物質)을 구성(構成)하고 있는 원자(原子) 및 이온들이 특정(特定) 파장(波長)의 빛을 흡수(吸收) 또는 산란(散亂)하는 현상(現象)을 말한다.

뫼스바우어 분석법(分析法)은 투과법(透過法)(흡수법(吸收法))과 산란법(散亂法)으로 나뉜다. 전자(前者)는 분말상(粉末狀)의 시료(試料)를 투과(透過)한 γ선(線)의 공명(共鳴) 흡수(吸收)를 측정(測定)하며, 후자(後者)는 평면상(平面狀)의 시료(試料)로부터 공명(共鳴) 산란(散亂)된 γ선(線) 또는 전자(電子)를 측정(測定)하는 것이다. γ선(線)의 공명(共鳴) 흡수(吸收) 또는 산란(散亂)을 측정(測定)할 때는 γ선(線)의 파장(波長)을 약간씩 변화(變化)시키기 위해서 도플러 효과(效果)(doppler effect)가 이용(利用)되어진다. 즉, γ선(線)을 내는 방사선원(放射線源)을 구동(驅動) 장치(裝置)에서 분석(分析) 시료(試料)에 대하여 여러 가지의 속도(速度)로 움직이게 하면 그 속도(速度)에 대하여 선원(線源)에서 방출(放出)된 γ선(線)의 파장(波長)은 조금씩 변(變)하게 된다. 투과법(透過法)에서는 시료(試料)의 후방(後方)(그림(4)의 A의 위치(位置))에, 산란법(散亂法)은 시료(試料)의 전방(前方)(B의 위치(位置))에 방사선(放射線) 측정기(測程器)를 배치(配置)하여 뫼스바우어 효과(效果)를 일으킨 시료(試料) 중의 γ선(線)의 흡수(吸收)나 γ선(線) 또는 전자(電子)의 산란(散亂)의 정도(程度)를 조사(調査)하게 된다.

---

12)

- M. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」 Seminar Press P.291-P.295 (1972)
- 마연구부(馬淵久夫)·부영건(富永健) 「핵기술(核技術)による고문화재(古文化財)」 화학총설(化學總說) No.28(1979)
- 마연구부(馬淵久夫)·부영건(富永健) 「고고학(考古學) のための 화학(化學) 10」 동경대학(東京大學) P.179-200 (1981)
- 동촌무신(東村武信)「고고학(考古學)の물리화학(物理化學)」 학생사(學生社) P.146-P.150 (1980)



〈그림 4〉 뫼스바우어 스펙트럼 측정의 도해도

유물(遺物)중 뫼스바우어 효과(效果)를 일으키기 쉬운 원소(元素)는 철(鐵)(Fe) 및 주석(Sn)이다. 토기(土器)의 경우 보통 수(數)% 의 Fe가 존재(存在)해 있으며 Fe의 화합상태(化合狀態)에 대하여 서로 다른 위치(位置)(상대속도(相對速度))나 다른 수(數)의 흡수(吸收)(혹은 산란(散亂))가 나타난다. 또한 Fe가 여러 가지 화합(化合) 상태(狀態)로 혼합(混合)되어 있을 경우에는 전체(全体) 피크(peak)의 위치(位置)로부터 Fe가 처(處)해 있는 화학(化學) 환경(環境)의 추정(推定)이 가능(可能)하며 또한 피크의 면적(面積)으로부터 각(各) 상태(狀態)에 분포(分布)하고 있는 Fe의 비율(比率)을 알게 된다.

이 방법(方法)으로 유물(遺物)이 제작(製作)되었을 당시(當時)의 조건(條件)(고대(古代)의 제조(製造) 기법(技法))이 산화적(酸化的) 또는 환원적(還元的)이었던

가는 추정(推定)하는 중요(重要)한 실마리가 된다.

1969년(年) 커진스(Cousins)와 다마바르데나(Dharmawadena)에 의해 고대(古代) 토기(土器)의 연구(硏究)에 최초(最初)로 응용(應用)된 이후 유물(遺物)의 제조(製造) 기법(技法), 산지(産地) 추정(推定), 보존(保存) 과학(科學) 분야(分野)에 활용(活用)되어지고 있다.

4-7 동위원소(同位元素) 분석(分析)(Isotopic Analysis) [13)]

지구상(地球上)에 존재(存在)하는 원소(元素) 중 62개의 원소(元素)가 2개 이상(以上)의 동위체(同位体)를 갖고 있다. 이들 원소(元素)의 상대적(相對的) 존재(存在)도 즉 동위체(同位体) 비(比)는 일반적(一般的)으로 지구상(地球上)의 어느 장소(場所)에나 관계(關係)없이 일정(一定)하다. 그러나 예외(例外)도 있다. 하나는 긴 수명(壽命)을 가진 천연방사성핵종(天然放射性核種)의 딸 핵종(核種)에 속하는 원소(元素), 또 하나는 지구상(地球上)에서 동위체(同位体) 분열(分列)을 일으키기 쉬운 괴원소(軽元素)이다 전자(前者)의 대표적(代表的)인 원소(元素)는 납(Pb)이며 후자(後者)의 예(例)는 탄소(炭素)(C) 및 산소(酸素)(O)이다.

1) 납 동위체(同位体) 비(比) 측정(測定)

천연(天然)의 우라늄(U) 및 토륨(Th)은 아래와 같이 붕괴(崩壞)되어 납으로 된다.

$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8{}^{4}He + 6\beta^{-} + Energy$

$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7{}^{4}He + 4\beta^{-} + Energy$

$^{232}U \rightarrow {}^{208}Pb + 6{}^{4}He + 4\beta^{-} + Energy$

납에는 질량수(質量數) 204, 206, 207, 208의 4 종류(種類)의 동위체(同位体)가 있지만 위의 식(式)에서와 같이 증가하지 않는 것은 ^{204}Pb 뿐이다. 이 점을 이용(利用)하여 변화(變化)하지 않은 Pb 와 타(他) 동위체(同位体)와의 비(比)를 구(求)하여 분석(分析)하면 Pb 원소(元素)의 함유(含有)한 유물(遺物)의 산지(産地) 및 연대(年代) 추정(推定)이 가능(可能)하여 진다.

2) 탄소 및 산소의 동위체(同位体) 비(比) 측정(測定)

증발(蒸發), 응고(凝固)와 같은 물리적(物理的) 변화(變化)에서 화학(化學) 반응(反應)이나 식물(植物)의 동화작용(同化作用)에 이르기 까지 모든 자연(自然) 현상(現象)의 진행(進行) 속도(速度)를 미시적(微視的)으로 관찰(觀察)해 보면 원자(原子)의 질량(質量)과 관계(關係)를 맺고 있음을 알 수 있다. 여기서 어떠한 반응(反應)이 일어나면 생성물(生成物)과 미반응(未反應) 물질(物

質) 간(間에 원소(元素)의 동위체(同位体) 분별(分別)이 일어난다. 분별(分別)의 정도(程度)는 상대(相對) 질량차(質量差)가 클수록 현저하게 나타나며 가벼운 원소(元素)일수록 쉽게 일어난다. 수소(水素), 탄소(炭素), 질소(窒素), 산소(酸素), 규소(硅素), 등(等)이 지구(地球) 화학적(化學的)으로 연구(硏究)되어지

---

13)

ㅇM. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.301-P.304 (1972)

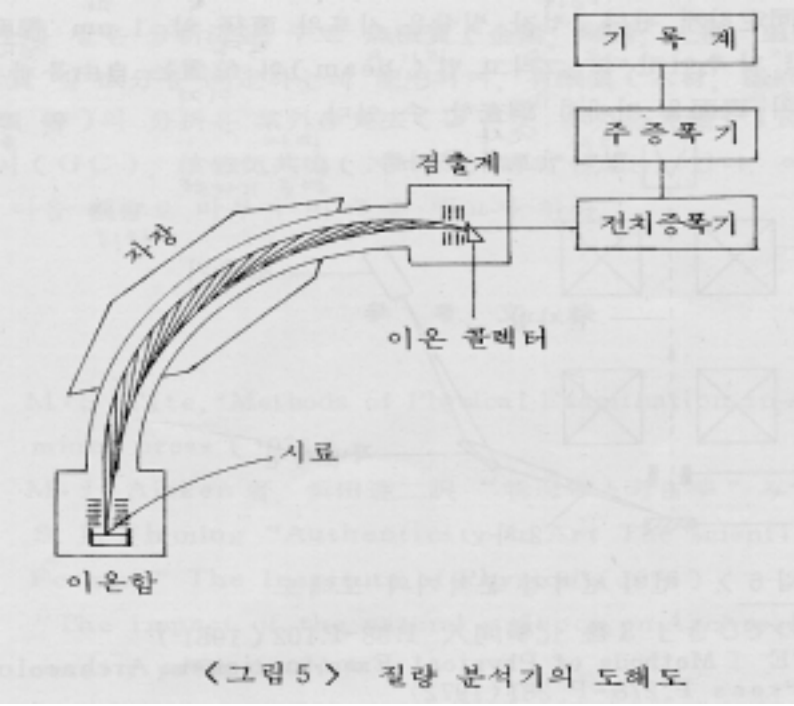
ㅇ동촌무신(東村武信)「고고학(考古學)と물리화학(物理化學)」학생사(學生社) P.126-P.131 (1980)

ㅇ황목준(荒木峻) 「질량분석법(質量分析法)」동경대학동인(東京大學同人)(1978)

ㅇ마연구부(馬淵久夫)·부영건(富永健) 「고고학(考古學)への응용(應用)」 화학총설(化學總說) P.216-P218 (1980)

고 있는 원소(元素)로 이들 원소(元素)의 동위체(同位体) 비(比)로서 유물(遺物)의 산지(産地) 추정(推定)이 가능(可能)하게 된다

이러한 동위체(同位体) 비(比) 측정(測定)에는 질량분석계(質量分析計)가 사용(使用)되며 아래 그림(5)와 같이 이온함부(部), 자양(磁場), 검출기(檢出器)로 구성(構成)된다.



〈그림 5〉 질량 분석기의 도해도

질량분석계(質量分析計)에 의한 동위체(同位体) 비(比) 측정(測定)은 1967년(年) 브릴(R.H.Brill)에 의해 유럽의 연광(鉛鑛) 및 이 지역(地域) 고대(古代) 유리 중에 함유(含有)되어 있는 납에 대해 측정(測定)하여 납 광산(鑛床)에 따

른 지역적(地域的) 분류(分類)를 한 이래(以來)로 안료(顔料)의 동정(同定), 청동제(靑銅製) 유물(遺物)의 산지(産地) 추정(推定) 등(等)에 활용(活用)되어 지고 있다.

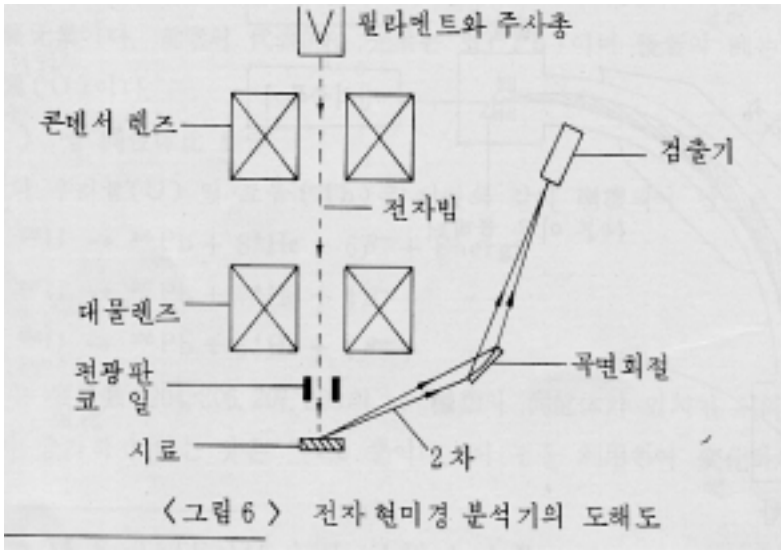
그러나 고도(高度)의 전문성(專門性) 및 기술(技術)을 요(要)하는 방법(方法)으로 아직까지는 일반적(一般的)인 문화재(文化財) 적용(適用)에는 어려운 실정(實情)이다.

4-8 전자현미경(電子顯微鏡) 분석(分析) (Electron Probe Micro Analysis : EPMA)[14)]

EPMA는 형광(螢光) X선(線) 분석장치(分析裝置)와 전자현미경주사법(電子顯微鏡走査法)을 응용(應用)한 분석법(分析法)이다.

1) 분석방법(分析方法) 및 원리(原理)

이 방법(方法)은 시료(試料)에, 형광(螢光) X선(線) 분석(分析)에서 사용(使用)되는 1차(次) X선(線) 대신에, 그림(6)과 같이 세밀(細密)한 전자 빛살을 조사(照射)하면 구성(構成) 원소(元素)의 내부(內部) 전자(電子)를 려기(勵起)시켜 그 원소(元素) 특유(特有)의 특징적(特徵的)인 2차 X선(線)이 방사(放射)된다. 이것을 분광(分光)하여 특정(特定) 파장(波長)에서의 시료(試料)의 성분(成分) 농도(濃度)를 동정(同定)하게 된다. 전자 빛살은 시료의 직경(直徑) 약 1㎛ 정도(程度)의 조그만 면적(面積)에 초점이 맞추어진다. 그리고 빔(beam)의 위치(位置)는 자유(自由)롭게 변화(變化)시킬 수 있어 시료(試料)의 표면(表面)을 자세히 조사(調査)할 수 있다.



〈그림 6〉 전자 현미경 분석기의 도해도

EPMA는 유물(遺物)에서의 소량의 시료(試料) 채취(採取)가 필요(必要)하

며 정확(正確)한 정량(定量) 분석(分析)을 위하여 시료(試料) 표면(表面)이 약 0.1㎛ 이상(以上) 초과(超過)되는 표면(表面) 기복(起伏)이 없아야 하며, 전자 빛살에 의해 침지된 전하(電荷)를 제거시키기 위하여 시료(試料)를 어스(earth)시켜야 한다.

---

14)

ㅇ「기기분석(機器分析)のてびき」3권(卷) 화학동인(化學同人) P88-P102 (1981)

ㅇM. S TITE 「Methods of Phsical Examination in Archaeology」Seminar Press P.278-P. 281 (1972)

ㅇ수도영이(水渡英二),산일선(滝山一善)「전자현미경(電子顯微鏡)」동경화학동인(東京化學同人) P.5-P16 (1971)

ㅇ내산욱외(內山郁外) 2인(人) 「X선(線)マイクロアナライザ」일간공업신문사(日刊工業新聞社) P.37-P.41 (1972)

2) 적용(適用)

EPMA는 상당한 잠재성(潛在性)을 가지고 있으나 현재(現在)까지는 광범위(廣範圍)하게 사용(使用)되지 않고 있다. 도기(陶器), 토기(土器), 유리, 금속(金屬)의 동정(同定)과 분석(分析), 회화류(繪畵類)의 안료(顔料) 및 색소(色素)의 분석(分析), 연구(硏究) 등(等) 금후(今後) 획기적(劃期的)인 역할(役割)을 기대(期待)할 수 있는 방법(方法)이다. 특히 이 방법(方法)은 XRF와 마찬가지로 수 μ 정도(程度)의 두께를 갖는 유물(遺物)의 얇은 표면층(表面層) 분석(分析)에 유리(有利)한 점(点)을 갖고 있다. 일반적(一般的)으로 이 방법(方法)으로 가능(可能)한 원소(元素)의 범위(範圍)는 ^{5}B 이상(以上)의 원소(元素)로, 검출(檢出) 한계(限界)는 100 ~ 1000ppm 정도(程度)이다.

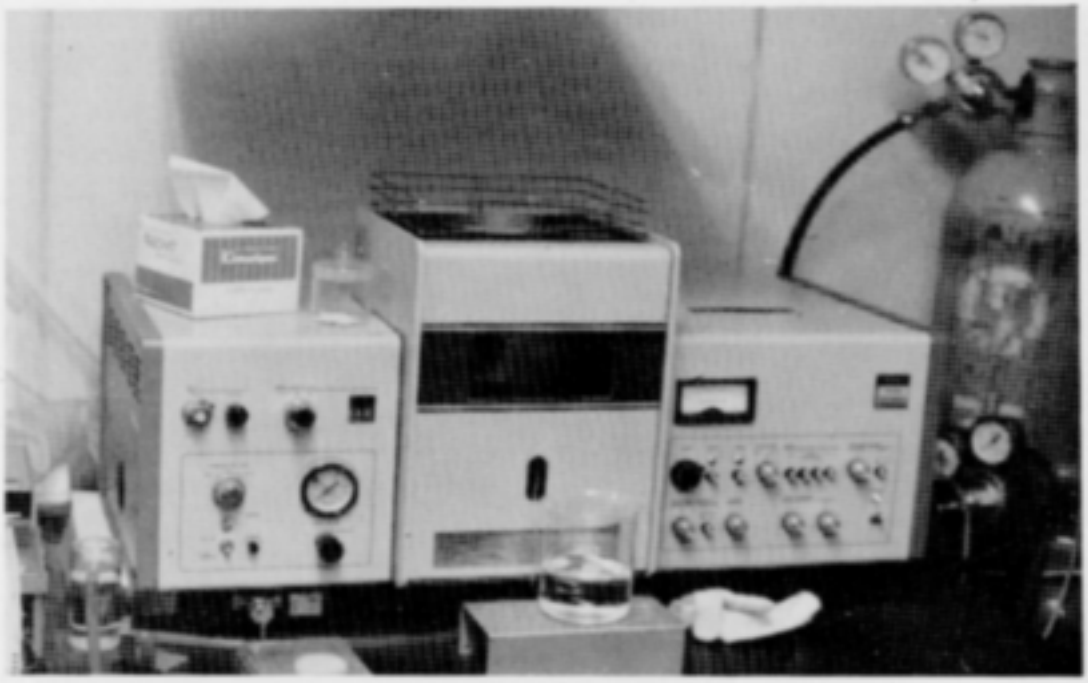
5. 결언(結言)

이상(以上)과 같은 분석법(分析法)은 주로 무기질(無機質) (금속(金屬), 도기(陶器), 토기(土器), 자기(磁器), 석기류(石器類), 유리 등(等))의 재질(材質) 및 성분(成分)을 동정(同定)하는데 사용(使用)되며, 유기질(有機質)(목재(木材), 섬유류(纖維類), 지류(紙類), 피혁류(皮革類), 칠기류(漆器類) 등(等))의 분석(分析)은 자외분광법(紫外分光法)(UV), 적외분광법(赤外分光法)(IR), 가스크로마토그라피(GC), 핵자기공명(核磁氣共鳴)(NMR) 등(等)의 방법(方法)이 있다. 이러한 분석법(分析法)의 소개(紹介)는 다음 기회(機會)로 미루며 이 글을 맺고자 한다.

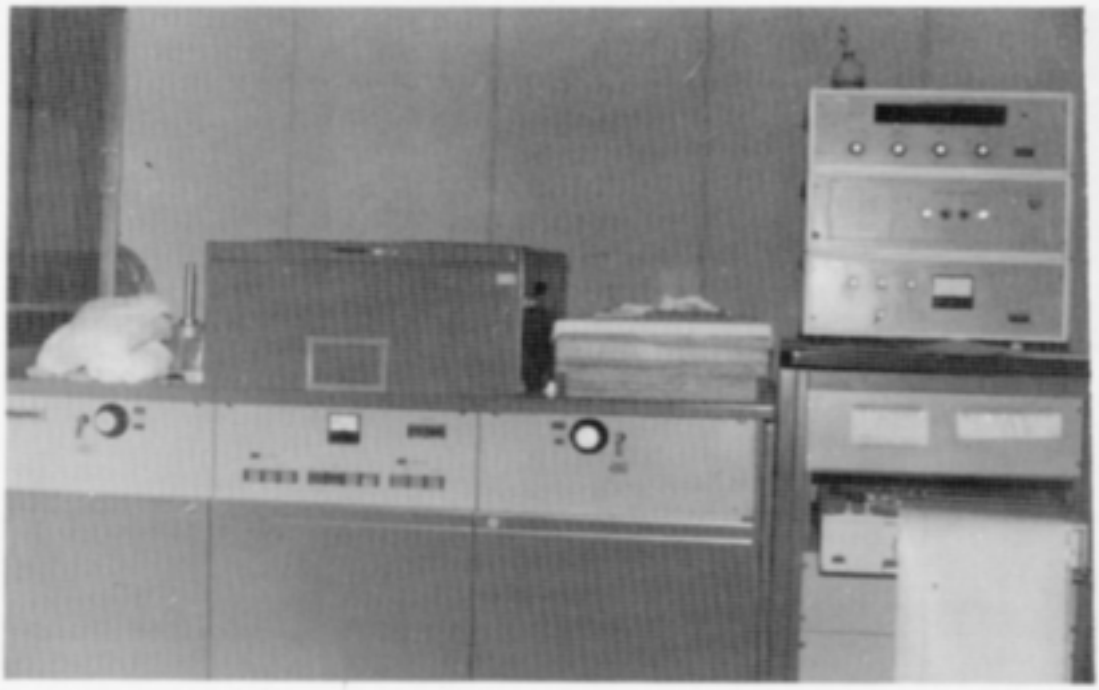
參考文獻

1) M. S TITE “Methods of Phsical Examination in Archaeology” Seminar Press (1972)
2) M. J Aitkem 저(著), 병전달이역(兵田達二譯) “물리학(物理學)と고고학(考古學)” みすず (1975)
3) S. J Fleming “Authenticity in Art The scientific Detection of Forgery ″ The Institute of Physics″ (1975)
4) ″The impact of the natural science on Archaeology″ Oxford university press (1970)
5) Curt Weck ″Archaeological chemistry″ American chemical socicty (1974)
6) Martin Levey ″Archaeological chemistry A symposium″ Philadelphia university of pensylvania press (1967)
7) Giles, F. Carter, ″Archaeological chemistry-Ⅱ American chemical society″ (1978)
8) R. H. brill ″Science and Archaeology″ M. I. T press(1971)
9) G. Thomson ″Recent Advances in Conservation″ Butterworths (1961)
10) 동촌무신(東村武信) ″고고학(考古學)と물리화학(物理化學)″ 학생사(學生社) (1980)
11) D. Brothwell, Eric Higgs ″Scince in Archaeology″ Thames and Hudson (1963)
12) 소구입랑(小口入郎) “고미술(古美術)の과학(科學)” 일본서편(日本書篇) (1980)

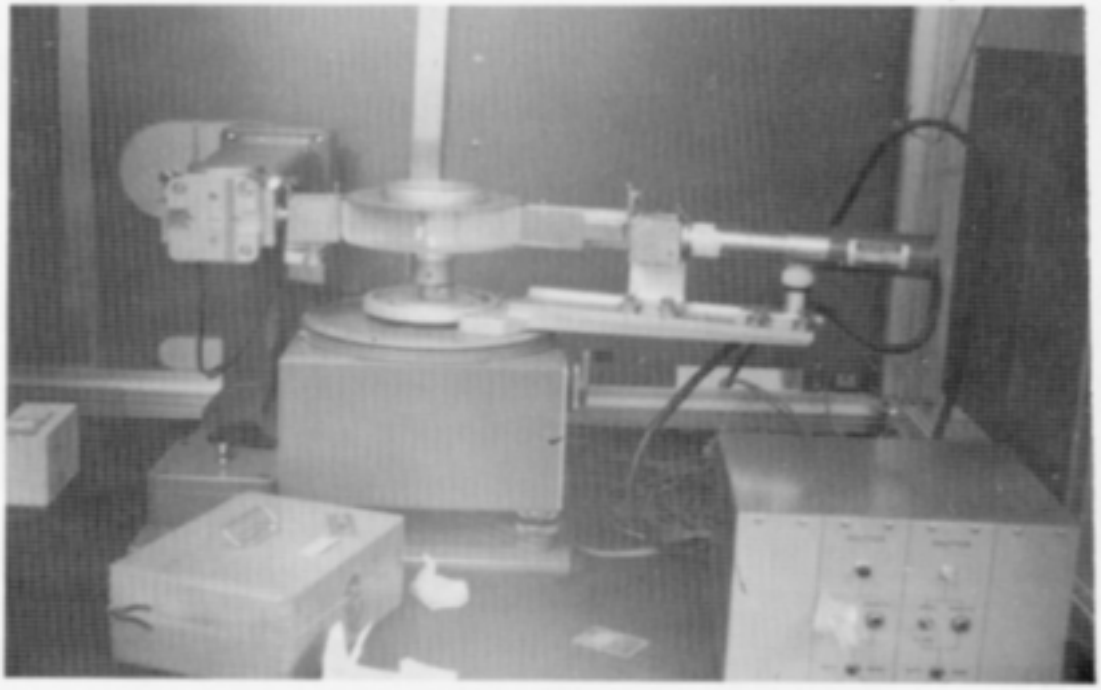
〈사진 1〉 발광분광 분석기



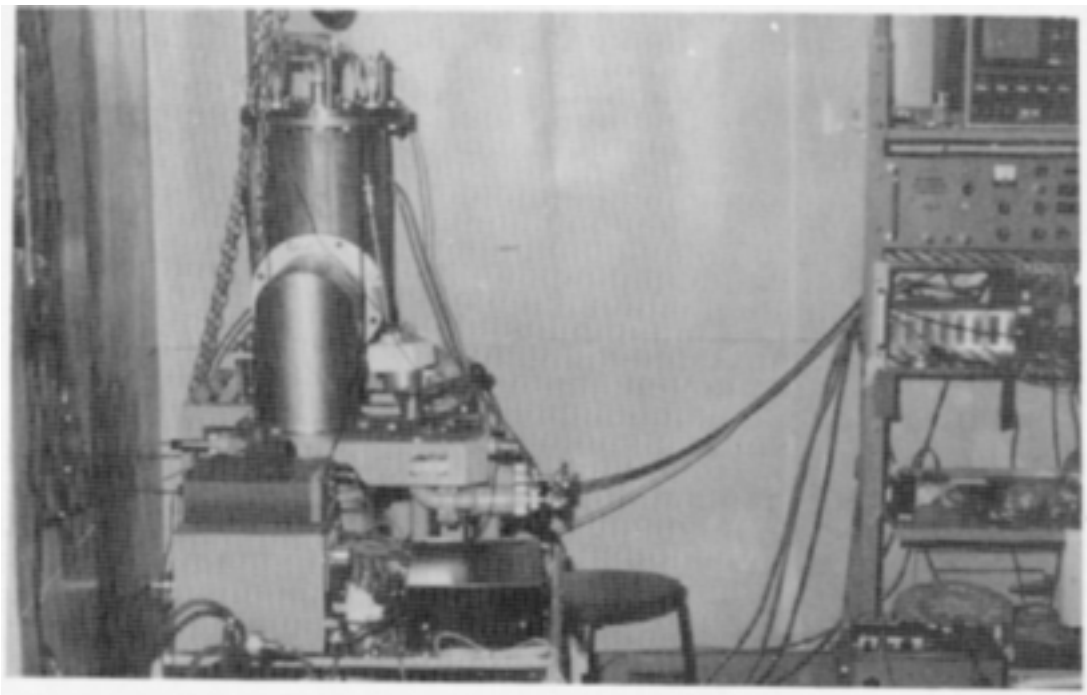
〈사진 2〉 원자흡광 분석기



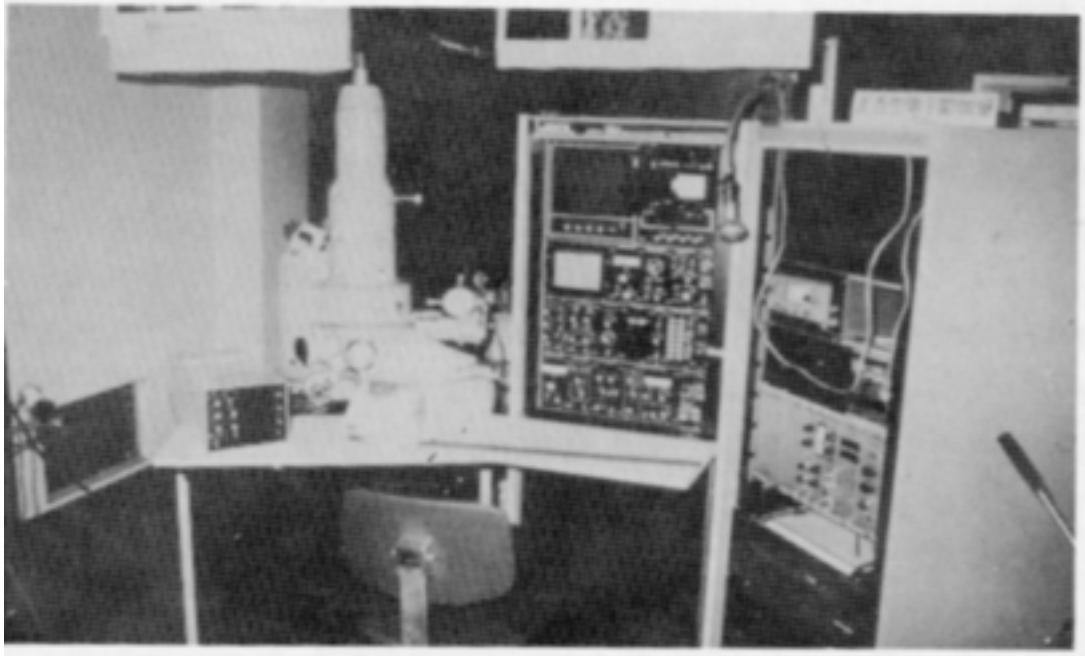
〈사진 3〉 형광X선 분석기



〈사진 4〉 X선회절 분석기



〈사진 5〉 뫼스바우어 분광분석기



〈사진 6〉 전자현미경 분석장치