

將島 淸海津遺蹟의 放射性炭素年代測定

姜炯台*, 羅景壬*, 徐仁愛*

□ 目 次

1. 머리말
2. 實 驗
3. 結果 및 考察

1. 머리말

문화의 기원 및 전달과정은 고고학적 자료 즉, 유적이거나 유물의 정확한 연대가 그 밑바탕이 된다. 문자의 기록이 없는 역사 이전시대의 자료는 주로 외형적 관찰이나 자료가 출토되는 퇴적층의 선후관계로부터 상대적인 연대를 결정하고 있다. 이와같은 연대 결정법은 주관적인 판단에 의한 것으로 학자간의 견해차가 있을 수 있으며 또한 유적의 교란이 있을 경우 연대를 결정할 수 없는 등 고고학 연구에 많은 제약을 가져왔다. 이러한 제약은 자연과학적인 방법을 이용하여 절대연대를 구하고자하는 필요성을 가중시켰다.

절대연대측정법에는 여러 가지로 분류되고 시료의 종류 및 측정가능한 연대범위에 따라 선택적으로 적용되고 있다. 가장 체계적으로 확립된 것은 방사성탄소연대측정법으로 탄소를 함유한 유기물로서 목재, 목탄, 뼈, 패각류 등을 대상으로 약 5만년까지 측정이 가능하다. 이 연대측정법은 시료에 함유되어 있는 방사성탄소의 양과 현대 표준물질로서 옥살산(NIST SRM 4990C)에 함유된 방사성탄소의 양을 그 반감기(5568년)를 사용하여 시료의 연대를 결정하는 방법이다. 또한 방사성탄소연대측정의 정확도 및 정밀도가 우수하므로 고고학에서 뿐만 아니라 지질학, 해양학, 수문학, 환경학등 여러 분야에 걸쳐 응용되고 있다.

장도 청해진 유적은 통일신라시대 동아시아 해상권을 제패한 장보고의 해상 왕국기지로써 '89년부터 지금까지 단계적으로 발굴이 진행되어 왔다. '89~'90년 동안의 장도 시굴조사와 '95~'97년의 정밀조사 과정에서 성벽 및 건물지로부터 목탄 시료를 입수하였고, 방어용 목책으로 추정되는 원목열이 해변을 따라 일렬로 박혀져 있어서 이를 채취하여 연대측정하였다.

본 시료들의 연대교정은 전세계적으로 공인된 고정밀교정곡선(High Precision Calibration Curve)을 전산화한 프로그램(CALIB. 3.03, 1993년)을 사용하였다. 실연대(cal AD/BC Yr)의 ± 2 편차를 사용하였으므로 참연대(true age) 범위에 들어올 확률은 95%이다.

2. 實驗

1) 시료 전처리

땅속에 묻혀있는 목탄, 목재, 폐각과 같은 유기물 시료들은 주위의 외부탄소 즉, 석회입자, 지하수, 식물 뿌리나 부스러기 등에 의해서 오염되며 이러한 오염은 시료의 실연대에 상당한 영향을 끼치므로 충분히 제거되어야 한다.

장도 청해진 유적에서 채취한 목탄 및 목재시료의 목록은 다음의 Table 1.과 같다.

Table 1. 장도유적의 목탄 및 목재시료 입수 위치

번호	시료명	출토위치
1(KCP* 15)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N70W130)
2(KCP 16)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N120E30)
3(KCP 69)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (성벽 관측층 아래 수혈)
4(KCP 80)	목재	전남 완도 장도 청해진 유적 (해변 원목열)
5(KCP 81)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바둑지역 N110)
6(KCP 82)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바-4지역 흑갈색 부식토층)
7(KCP169)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당숲 표토하 20cm)
8(KCP170)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (서남부 성벽 내측)
9(KCP242)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당 서편 건물지)
10(KCP243)	목탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (부성 절개부 다짐층 바닥)

*KCP : 국립문화재연구소의 약자

먼저 물리적 전처리 과정으로 목탄 및 목재 시료들의 표면 오염물을 탈이온수로 수회 세척하여 제거하였다. 다음 화학적 전처리 과정으로 시료를 8% 염산(HCl)에 담구어 80℃ 건조기에서 24시간 가열하여 오염물질로서 탄산염 물질들을 제거하였다. 시료를 탈이온수로 수회 세척하여 중성으로 맞추었다. 시료를 0.5N 수산화나트륨(NaOH) 용액에 담가 4시간 방치하여 부식산, 개미산 등을 제거하였다. 시료를 다시 탈이온수로 수회 세척하여 중성으로 맞추었다. 시료 전처리 과정시 공기로부터 녹아들어올 이산화탄소를 제거하기 위해 8% 염산용액에 4시간 담가두었다. 시료를 다시 탈이온수로 세척하여 중성으로 맞추었다. 100℃ 건조기에서 3일간 시료에 포함된 수분을 완전히 제거한 다음 시료를 분쇄 하고 약 10g을 측정하여 알미늄 호일에 넣고 비닐주머니로 밀봉한 다음 시료 보관통에 넣어 두었다.

2) 벤젠 합성

목탄 및 목재에 함유된 방사성탄소의 양을 측정하기 위해서는 시료를 계측 가능한 시료로 전환하는 것이 필수적이다. 그 방법으로서 시료를 연소시켜 여러 화학적 단계를 거쳐 벤젠으로 합성하는 방법이 적용되고 있다. 벤젠을 합성하는 과정은 4단계로 이루어진다.

1단계 : 벤젠합성의 모든 단계는 진공상태에서 이루어지며 합성 시스템의 진공도는 1×10^{-3} torr이다. 시료를 석영유리관에 넣고 산소를 흘려주면서 800°C 에서 연소시켰다. 연소로 생성된 이산화탄소는 액체질소트랩을 사용하여 포집하였다. 포집된 이산화탄소를 10ℓ 저장용기에 저장하고 그 양을 측정하였다(목탄 시료 → CO_2).

2단계 : 리튬(Li) 22g을 반응용기에 넣고 진공상태에서 750°C 로 가열하여 액체상으로 녹인 리튬과 저장 용기의 이산화탄소를 흘려주어 730°C 에서 반응시켜 리튬카바이드(Li_2C_2)를 합성하였다. 합성 수율을 높이고 라돈 제거를 위해 $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ 에서 리튬카바이드를 20분간 재가열시켰다($2\text{CO}_2 + 10\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 4\text{Li}_2\text{O}$).

3단계 : 합성된 리튬카바이드를 실온으로 냉각시킨 후 탈이온수와 반응시켜 아세틸렌(C_2H_2)을 합성하였다. 이 과정에서 생성된 수소는 진공으로 빼주었다. 생성된 아세틸렌은 역시 액체질소를 사용하여 포집한 후 저장용기에 저장하였고 아세틸렌의 양을 측정하였다. ($\text{Li}_2\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{LiOH}$).

4단계 : 아세틸렌을 벤젠으로 합성하려면 삼중합 반응을 일으킬 촉매가 필요하다. 본 실험실에서는 촉매로서 크롬 촉매(Cr activated Si-Al Catalyst)를 사용하였다. 이 촉매를 450°C 에서 2일동안 건조시키고 300°C 에서 약 3시간 이상 진공에서 활성화시킨 다음 약 60°C 에서 아세틸렌과 반응시켜 벤젠을 합성하였다. 합성된 벤젠을 120°C 에서 2시간 동안 추출한 다음 벤젠양을 측정하였다. ($3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$)

3) 액체섬광계측

액체섬광계측법은 시료가 함유하고 있는 ^{14}C 의 방사능을 측정하는 분석방법으로 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾ ^{14}C 는 베타입자(β^-)를 방출하며 ^{14}N 로 된다. 액체섬광계측법은 베타입자의 운동에너지를 빛으로 바꿔주는 역할을 하는 액체섬광용액 속에서 베타입자가 운동하게 함으로써 빛을 발생시키고 그 빛을 검출하여 베타입자를 간접적으로 검출하여 방사성탄소의 양을 측정하는 방법이다.²⁾

본 연구에서 사용한 액체섬광계측기는 BECKMAN(Model LS6000LL, U.S.A)이며 저준위 방사능을 측정할 수 있도록 설계되어 있다. 섬광용액은 1차섬광체로 PPO(2,5-Diphenyloxazole)와 2차섬광체로 POPOP[1,4-Bis-(5,2-phenyl-oxazolyl)-benzene]을 각각 6g/ℓ와 2.1g/ℓ을 녹인 용액을 사용하였다. 섬광용액의 용매는 ^{14}C 가 없는 상업용 벤젠 1ℓ을 사용하였다. 측정용기는 7ml 저칼륨 유리용기를 사용하였다.

계측범위는 현대 표준물질(NIST Oxalate SRM 4990C)로부터 합성된 벤젠과 백그라운드 벤젠 시료를 360분 계측함으로써 얻어진 ^{14}C 스펙트럼으로부터 최대 FOM값을 나타내는 에너지 범위로 설정하였다. 계수율로부터 FOM값을 계산한 결과 계측범위는 15.4-74.9 KeV였다. 동일 시료를 위의 계측범위에서 각각 2700분 계측한 결과 (100분 간격으로 27회) 계측 효율은 60.75%였다.

장도 청해진 유적에서 수거된 시료들로부터 합성된 벤젠 3ml와 섬광용액 0.5ml을 취하여

7ml 유리용기에 담은 후 위 실험에서 결정된 계측범위로 15.4-74.9 KeV에서 100분 간격으로 27회 계측하였다.

3. 結果 및 考察

방사성탄소 연대는 $t(\text{year})=8033\ln(A_0/A)$ 식을 사용하여 계산한다. 이때 반감기는 Libby의 반감기인 5568년을 사용하는 것이 국제적 관례이다. 여기서 A_0 는 옥살산(NIST Oxalate SRM4990C)의 알짜 계수율을 -25%로 표준화한 값에 0.7459배를 곱해 줌으로써 1950년의 기준값으로 환산한 계수율이다. 그리고 A 는 시료의 알짜 계수율이다.

표준시료인 옥살산의 A_0 값, 목탄 시료의 A 값 및 두 값을 사용하여 계산한 ^{14}C 연대를 Table 2.에 나타내었다. ^{14}C 연대는 BP(Before Present)연대로 표시하며 1950년을 기준으로 한다.³⁾⁴⁾

Table 2. 시료의 알짜 계수율 및 ^{14}C 연대 (BP Yr)

시료번호	시료명	출 도 위 치	알짜계수율(ncpm/g ben.)		^{14}C 연대 (BP yr $\pm 1\sigma$)
			A_0 (Oxalate)	A(Sample)	
KCP 15	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N70W130)	7.42	7.23	210 \pm 50
KCP 16	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N120E30)	7.42	7.24	200 \pm 50
KCP 69	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (성벽 관측층 아래 수혈)	8.09	6.94	1230 \pm 50
KCP 80	목 재	전남 완도 장도 청해진 유적 (해변 원목역 목책)	7.65	6.60	1180 \pm 50
KCP 81	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바둑지역 N110)	8.01	7.67	350 \pm 50
KCP 82	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바-4지역 흑갈색 부식도층)	8.01	7.46	570 \pm 50
KCP 169	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당숲 표트하 20cm)	7.91	6.90	1100 \pm 50
KCP 170	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (서남부 성벽 내측)	7.91	6.87	1130 \pm 40
KCP 242	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당 서편 건물지)	7.91	6.99	990 \pm 50
KCP 243	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (부성 절개부 다짐층 바닥)	7.91	6.87	1130 \pm 50

각 시료와 표준시료의 계수율에 의해 연대 계산된 ^{14}C 연대(BP Yr)은 실연대(AD/BC Yr)로 보정된다. 지난 수천년간 대기의 방사성탄소 함량의 변화는 연륜연대학(Dendrochronology)에 의해서 정확히 연대를 알고 있는 목재시료의 분석으로 관찰되었고 이로부터 ^{14}C 연대를 실연대로 변화시키는 교정곡선(Calibration curve)을 만들게 되었다. 1985년 제12차 국제 방사성탄소 회의에서 Stuiver와 Prarson이 제시한 고정밀교정곡선이 국제적으로 채택된 이래⁵⁾ 최근에는 AD 1950~BC 20,000까지 확장된 고정밀교정곡선이 사용되고 있다. 이 교정곡선은 Stuiver와

Pearson이 보정연대 및 확률분포 등을 전산화한 프로그램을 개발하여 전세계적으로 사용되고 있다.⁶⁾ 각 시료의¹⁴C 연대(BP Yr) 값을 고정밀교정곡선에 투영하여 얻어진 실연대를 Table 3. 에 정리 하였다. BP Yr를 AD/BC Yr로 교정시에는 보통 ± 2 편차(σ)를 사용하여 교정곡선에 투영하고 있으며 이때 교정된 연대범위가 시료의 참여대일 확률은 95%이다.

Table 3. 시료의 ¹⁴C 연대 및 교정연대

시료번호	시료명	출 도 위 치	¹⁴ C 연대 (BP yr $\pm 1\sigma$)	교정연대 (AD/BC Yr)
KCP 15	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N70W130)	210 \pm 50	modern
KCP 16	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (N120E30)	200 \pm 50	modern
KCP 69	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (성벽 관측층 아래 수혈)	1230 \pm 50	AD 670~890
KCP 80	목 재	전남 완도 장도 청해진 유적 (해변 원목역 목책)	1180 \pm 50	AD 770~990
KCP 81	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바북지역 N110)	350 \pm 50	AD 1450~1650
KCP 82	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (바-4지역 흑갈색 부식토층)	570 \pm 50	AD 1300~1440
KCP 169	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당숲 표토하 20cm)	1100 \pm 50	AD 870~1030
KCP 170	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (서남부 성벽 내측)	1130 \pm 40	AD 790~1010
KCP 242	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (사당 서편 건물지)	990 \pm 50	AD 970~1170
KCP 243	목 탄	전남 완도 장도 청해진 유적 (부성 절개부 다짐층 바닥)	1130 \pm 50	AD 790~1010

□ 參考文獻 □

1. H. A. Polach, Radiocarbon Vol.29, No.1, p 1~11, 1987
2. R. E. Taylor, Radiocarbon Dating an Archaeological Perspective, Academic Press, p71~75, 1987
3. M. Stuiver, Radiocarbon Vol. 25, No2, p 793~795 1983
4. H. A. Polach and S. K. Gupta, Radiocarbon Dating at ANU, Australia ANU Printing Service, p 100~105, 1985
5. M. Stuiver and Renee Kra, Proc. 12th Int. Radiocarbon Conf. Radiocarbon, Vol 28, No. 2B, 1986
6. M. Stuiver and G. W. Pearson, Radiocarbon Vol. 35, No 1, p 1~33, 1993