뫼스바우어분광학을 활용한 고고학적 유산의 분석

DOI: 10.3938/PhiT.28.041

엄영랑·최현경·한민수·선광민·김명섭·김철성

Analyses of Archeological Heritages by Using Mössbauer Spectroscopy

Young Rang UHM, Hyunkyung CHOI, Min Su HAN, Gwang-Min SUN, Myong-Seop KIM and Chul Sung KIM

Mössbauer spectroscopy using ^{57}Co as a source can be applied to analyses of the chromaticity of Celadon and Dancheong, which is the traditional multicolored paintwork

on wooden buildings. The greenish-colored celadon is determined by the condition of the kiln and the valence state of the iron in the glaze. The traditional multicolor of Dancheong can also be restored using mineral pigments. Its reddish base color results from the ochre soil in Ulleong-do, Korea. The valence states of iron $3+$ and $2+$ and those ratio can be accurately analyzed using Mössbauer spectrometer. Recently, the development of a portable Mössbauer spectrometer has been the focus of our research on in-situ detection of heritages.

저자약력

엄영랑 박사는 2000년 국민대학교 물리학과에서 박사학위를 받은 후 2006년부터 한국원자력연구원 선임연구원, 책임연구원으로 재직 중이며, 동위원소를 활용한 뫼스바우어분광기 및 양전자소멸분광기 등의 개발과 이를 활용한 소재 연구를 수행 중이다. (uyrang@kaeri.re.kr)

최현경 박사는 2019년 국민대학교에서 이학박사학위를 취득하였다. 국민대학교 박사후연구원으로 재직하고 있으며, 뫼스바우어분광 연구를 기반으로 한 자성 나노입자와 연료전지 물질 개발을 수행하고 있다. (newton@kookmin.ac.kr)

한민수 교수는 2006년 중앙대학교 과학학과에서 유물과학으로 박사학위를 받았다. 2002년부터 국립문화재연구소 보존과학연구실에서 무기질 재료분석을 담당했으며, 2017년 한국전통문화대학교 문화재수리기술학과 조교수로 임용되어 재직 중이다. 현재 고대 도자기와 안료, 석조물 등 다양한 문화재 무기 재료의 융복합 연구를 수행 중이다. (dormer@nuch.ac.kr)

선광민 박사는 2004년 서울대학교 원자핵공학과에서 박사학위를 받은 후 2006년부터 한국원자력연구원 선임연구원, 책임연구원으로 재직 중이며, 중성자방사화분석 및 정밀핵계측분야 연구를 수행 중이다. (gmsun@kaeri.re.kr)

김명섭 박사는 1996년 서울대학교 원자핵공학과에서 박사학위를 받은 후, 2000년부터 한국원자력연구원 선임연구원을 거쳐 책임연구원으로 재직 중이며, 하나로 중성자 및 동위원소를 활용한 다양한 연구를 수행 중이다. (mskim@kaeri.re.kr)

김철성 교수는 1982년 연세대학교에서 자성물질의 뫼스바우어 분광학으로 박사학위를 받았다. 1976년 공군사관학교 교수를 거쳐, 1980년 국민대학교 노노전자물리학과 교수로 2015년까지 근무하였다. 미국 Johns Hopkins 대학교, 이태리 ICTP 방문연구교수로 국제 뫼스바우어 분광학 연구를 추진하였고 현재 국민대학교 전임연구교수로 재직 중이며, 한국과학기술한림원 정회원으로 활동 중이다. 뫼스바우어분광학 분야에서 한국인 최초로 Mössbauer Century Club에 등재 후 아시아인 최초 논문 서열 6위에 올랐으며, 최근에는 다기능성 자성 물질의 뫼스바우어분광 연구를 수행하고 있다. (cskim@kookmin.ac.kr)

들어가는 글

증가하는 국내 유네스코 세계유산과 국가 기록물의 효과적인 관리를 위하여 통합적, 집중적인 보존 처리 및 사후 관리에 방사선을 이용한 문화재 관리 시스템과 같은 선진관리체계가 국가적으로 시급히 요구되고 있다. 우리나라의 경우, 문화재 보존분야에 방사선의 적극적인 활용 요구가 증가함에도 불구하고 방사선의 활용도는 매우 낮은 상황이다. 그러나 과학·문화강국으로서, 위상에 걸맞은 방사선을 이용한 분석·진단 및 처리기술의 개발과 적용은 반드시 필요하며, 환경 오염의 심화와 기후 변화로 인한 유무기 문화재에 대한 재난적 손상이 빈발하고 있으므로 국가적 관리 체계가 시급히 요구되고 있다.

국제적으로 방사선을 활용한 문화재 보존연구 사례는 다음과 같다. 유럽 연합이 참여한 ANCIENT-CHARM 프로젝트에서 중성자토모그래피,^[1] 중성자방사화분석^[2] 및 즉발감마선영상^[3] 융합을 통하여 다양한 문화재의 병리 진단 및 분석을 위한 방사선 영상기술을 개발하고 활용하고 있으며, 프랑스는 원자력 연구기관인 CEA 내에 ARC-Nucleart 연구소를 부설하여 1970년

REFERENCES

- [1] P. Vontobel *et al.*, Physica B **475**, 385 (2006).
- [2] Z. Binet *et al.*, Appl. Clay Sci. **25**, 161 (2004).
- [3] C. Bogdan *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **47**, 105 (2018).

대부터 감마선기술을 이용한 문화재의 보존·복원 관리기술의 보급을 선도하고 있다.^[4] 미국, 일본, 중국, 유럽 등 세계 주요 국가 15개국 이상이 이온빔 분석기술을 문화재 분석에 활용하고 있으며, 프랑스 루브르 박물관은 2013년까지 회화 약 174,000여 점, 조각 및 공예품 3,400여 점 등의 복원에 이온빔 분석기술 적용하고 있다.^[5-7]

뫼스바우어분광기는 감마선 공명을 활용한 방사선 기기로서, 뫼스바우어분광을 활용한 가장 대표적인 문화재 연구는 고대 로마 유물 리쿠르구스 컵(Lycurgus Cup)의 성분 및 제작 기법을 밝힌 사례이다.^[8] 로마시대 유물인 리쿠르구스 컵은 유리로 제작되었으며, 평소에는 푸른색을 띠다가 촛불을 컵 안에 두게 되면 붉은 빛을 내며 발광(發光)하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인은 수 나노크기의 은(Ag)과 금(Au) 입자의 표면 플라즈몬(surface plasmon) 효과에 의한 것으로 알려져 있다. 은과 금의 나노입자가 생성된 원인은 재현품을 통하여 유리를 제작하는 과정에서 유리를 급냉(Quenching)한 것과 서냉한 경우를 비교함으로써 밝혀졌으며, 더 정확히는 유리 내 금 나노입자의 조성과 존재비를 ¹⁹⁷Pt/Pt 선원과 감마선 공명(뫼스바우어) 효과를 이용하여 증명하였다.^[9]

이외에도 ⁵⁷Co/Rh(반감기 $t_{1/2} = 270$ 일)을 이용하는 뫼스바우어분광기를 활용하여 중국 송나라 시대의 청자와 고려청자 등의 색도를 체계적으로 분석한 사례 등이 있다.^[10] ⁵⁷Fe 뫼스바우어분광법은 ⁵⁷Co/Rh 선원의 전자 포획(electron capture)에서 방출되는 14.4 keV의 감마선에 의한 공명흡수 스펙트럼을 관측하여 실험하는 방법이다.

본 글에서는 ⁵⁷Fe 뫼스바우어분광법을 활용한 고고학적 유물의 분석 사례를 소개하며, 방사선 분석기기를 활용한 고고학적 유물분석의 향후 전망에 대해 고찰해 보고자 한다.

청자의 발색 메커니즘

녹색 도자기(Green pottery)라고 불리는 셀라돈(celadon)은 회녹색의 유약을 사용한 세라믹들을 지칭한다. 이와 같은 녹색 빛은 철(Fe) 성분이 풍부한 액화 점토 성분의 유약을 가마에서 소성하기 전에 세라믹 본체 표면에 도포하여 만들어진다. 소성 과정에서 철은 산소와 만나 섬세하고 광택 있는 녹색 코팅층을 남기는데, 소성을 하는 가마(Kiln) 내 상태에 따라 황록색(pea-green)에서 하늘색(sky green)까지 다양한 색이 나타난다. 청자의 유약기술은 중국의 은(1600 - 1046 BC) 왕조까지 거슬러 올라가 볼 수 있지만, 실제 청자를 탄생시킨 환원 가마의 개념을 사용한 도자기는 한 왕조(25 - 220 AD)를 기원으로 볼 수 있다. 청자 제조기술은 한국, 일본, 태국 등의 아시아 전역으로 전파되었으며, 특히 우리나라의 청자는 중국과 차별되는

고려청자 및 도자기 재료 제조조건 연구

Fig. 1. Manufacturing conditions of Goryeo Celadon.^[10]

독특한 색과 문양으로 세계적인 문화유산의 가치를 인정받고 있다. 고려청자는 조형미와 상감 문양이라는 독특한 기술로 예술성을 인정받고 있다.

도자기의 철산화물에 대해 뫼스바우어 분석결과 $\text{FeO}(\text{Fe}^{2+})$ 가 많으면 흑자의 색깔을 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}^{3+})$ 가 많으면 백자의 색깔을 이루고 적절한 비율의 Fe^{2+} , Fe^{3+} 의 조합에 의해 청자가 이루어짐을 알 수 있다.(특허등록 10-0979426, 김철성, 뫼스바우어 분광법을 이용한 도자기색채의 분석방법, 2010)

청자의 비색은 그림 1과 같이 소지(Body)와 유약(Glaze) 층이 고온의 환원 소성 과정 동안 물리화학적인 반응에 의해 유리질과 결정상을 형성하면서 나타난다. 이 과정에서 미량의 Fe 이온이 발색제 역할을 하여 청자의 색도와 광택도에 영향을 준다.^[11,12] 그러나 정작 유약 내에 함유된 Fe의 양은 3% 이하로 이러한 극미량의 조성을 가진 샘플에서 Fe의 전자가 상태 변화를 관찰하는 것은 매우 어려운 일이다. ⁵⁷Fe 뫼스바우어분광 실험은 이러한 극미량의 Fe 원소의 전자를 구분할 수 있는 고분해능 특징을 가지고 있다. 실제로 청자를 재현하는 실험에서 환원분위기의 가마를 메탄(CH_4) 가스의 양으로 조절하면서 유약에 포함되는 Fe의 전자를 측정하는 사례가 있다.^[10] 메탄(CH_4) 가스의 양이 증가하면 유약 내 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이

REFERENCES

- [4] F. Laval, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **185**, 34 (2001).
- [5] J.-D. Dran *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **219-220**, 7 (2004).
- [6] M. Menu *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **45**, 610 (1990).
- [7] B. H. Kusko *et al.*, Nucl. Ins. Metho. Phys. Res. Sec. B **49**, 288 (1990).
- [8] I. Freestone *et al.*, Nature **407**, 691 (2000).
- [9] B. Karmaker, *Glass Nanocomposites* (Elsevier, 2016), pp. 3-53.
- [10] B. Zhang *et al.*, Hyper. Inter. **163**, 1 (2005).
- [11] J. Y. Kim *et al.*, Ceramic. Inter. **37**, 3389 (2011).
- [12] A. Y. Jeon *et al.*, J. Korean Ceram. Soc. **49**, 66 (2012).

Fig. 2. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio with residual oxygen (top) and specimens with several reducing LPG (0 ~ 3.5 L/min) (bottom).^[14]

Fig. 3. Goryeo celadon relics excavated area (Gangjin and Buan region).^[13]

온으로 증가한다는 결과를 확인할 수 있다.

그림 2는 재현 도자기 시료를 소성할 때, LPG의 양을 증가시키면서 측정된 시료의 색채 모습이다. 청자 재현 시료의 색은 LPG의 양이 증가함에 따라 산소 양이 희박해질수록 황록색(pea green)에서 하늘색(sky green)으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 잔류 산소량에 따른 정량적인 Fe 환원도($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 이온)는 그림 2의 그래프에서 볼 수 있으며, 이와 같

Fig. 4. Mössbauer spectra of samples (Glaze and body of Gangjin and Buan).

Table I. Mössbauer parameters of samples (Glaze and body of Gangjin and Buan).^[13]

Sample	1 Line (Blue, Fe^{3+})		Doublet (Red, Fe^{2+})		
	δ (mm/s)	Area (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)
Gangjin Glaze	0.08	27.87	1.858	0.88	72.13
Gangjin Body	-0.21	12.55	1.868	1.02	87.45
Buan Glaze	0.13	33.97	1.894	0.89	66.03
Buan Body	-0.12	14.03	1.890	0.97	85.97

은 LPG 양과 Fe 이온의 환원 데이터를 바탕으로 LPG의 임계 범위와 제조 범위를 결정할 수 있으므로 원하는 색도의 청자를 제조할 수 있다.(특허 등록 10-1370864, 김철성, 김진모, 김종영, 피재환, 피스바우어 분광법을 이용한 도자기색도의 조성분위기 조건 결정에 따른 청자제조방법, 2014)

그림 3은 우리나라의 대표적 고려청자 관요지인 강진과 부안지역에서 출토된 청자 조각의 모습이다.^[13] 그림 4는 이러한 강진과 부안 지역에서 출토된 청자유물의 유약과 소지에 대한 피스바우어분광 연구를 수행한 결과이며, 정량적인 데이터는 표 1에 정리하였다.^[13]

그림 5는 강진과 부안 지역의 청자 유물에 대한 색도 연구와 특히, 소지와 유약 간의 결과를 보여주고 있다. 피스바우어

REFERENCES

- [13] A. Y. Jeon *et al.*, *Archaeometry* **56**, 392 (2014).
- [14] C. M. Kim *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.* **58**, 223 (2011).

Table 2. Evolution parameters of L^* , a^* , b^* according to the Gangjin and Buan region.^[13]

No	Sample name	Area	Age	Body (Even num.)			Glaze (odd num.)			Relative Reduction
				L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	
#1, 2	YuCheon-Ri(GyeoRe)	Buan		62.48	0.38	4.97	52.22	-8.04	7.41	0.317
#5, 6	YuCheon-Ri(5)	Buan	AD 12C - 13C	66.3	0.49	1.82	59.46	-2.89	6.82	0.644
#3, 4	YongWoon-Ri(GyeoRe)	Gangjin		63.13	0.22	3.35	70.89	-4.27	7.58	0.371
#7, 8	YongWoon-Ri	Gangjin	AD 10C	62.62	0.71	4.71	79.95	-2.36	4.53	0.057
#9, 10	Ssamheung-Ri(E)	Gangjin	AD 10C - 11C	58.99	0.29	4.31	79.63	-2.93	3.02	0.610
#11, 12	Sadang-Ri(9)	Gangjin	AD 12C	68.21	0.21	2.11	65.34	-3.7	8.28	0.042
#13, 14	Samheung-Ri(A)	Gangjin	AD 10C - 11C	59.75	0.2	1.63	45.34	-0.2	8.41	0.339
#15, 16	Sadang-Ri	Gangjin		66.67	0.22	0.88	63.89	-7.38	4.49	1.179
#17, 18	GyeEul-Ri	Gangjin		67.74	0.46	1.65	71.98	-8.64	6.96	1.103

Fig. 5. Mössbauer analysis of chromaticity of Goryeo celadon.^[13]

분석 결과, 당진 사당리에 청자 유물이 상대적인 환원에서 가장 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 표 2는 강진과 부안의 출토 지역별로 정리한 결과이다.^[13] 이 연구로부터 청자색의 다양한 변화는 주로 유약의 변화에 의해 결정되는 것으로 확인되었으

Fig. 6. Evolution of L^* , a^* , b^* according to the ionic state of Fe (L^* : brightness, black ~ white, a^* : red ~ green, b^* : yellow ~ blue).^[11]

며, 합성 유약의 청자 발색과 산화물과의 관계를 확인한 결과, 철산화물의 전자가는 흑백을 구분하는 기준 L^* (0 ~ 100)과 그 녹색과 붉은색의 정도를 구분하는 b^* 값에 영향을 미침을 확인 하였다.(그림 6) 규격화된 유약과 소지의 상대적인 환원 데이터

Fig. 7. Law materials of celadonite, and red clay for pigment of Dancheong. Inspection diary of Uleong written by Kyu Won Lee.

는 각 출토지역 간의 정확한 소성조건을 확인할 수 있으므로 역사적인 배경과 함께 객관적인 자료로서 제공될 수도 있다. (특허등록 10-1303176, 김철성, 김진모, 김종영, 김용수, 조우석, 피스바우어 분광법을 이용한 출토된 고려청자 유물의 제조 조건 분별방법, 2013)

고려청자뿐만 아니라 중국 송나라 청자에서도 이러한 특징은 그대로 드러난다. 다만, 중국의 경우 토양 성분에서 Ru의 양이 많기 때문에 이 원소가 미치는 영향을 무시할 수는 없지만, 그럼에도 철의 전자가 색도에 영향을 미치는 가장 큰 요소이다. 중국 도자기의 경우 소성온도 또한 색에 영향을 미치는 것을 확인하였다.^[15]

소성온도가 높은 환경에서 Fe^{2+} 이온이 증가하면 완두콩 색 (powder green)에서 하늘색(sky green)으로 청자의 색이 변하고, 소성온도가 다소 낮으면서 환원분위기도 낮은 경우 우리나라의 청자에서 볼 수 있는 황록색이 발현됨을 확인하였다. 또한 청자뿐만 아니라 철화분청사기나 흑유자기에서 유약 층의 발색 물질이 철산화물이라는 것이 밝혀졌으며^[16,17] 중국이나 한국 흑유자기의 유약 층 내 철산화물의 발색 특성이 다르다는 연구^[18] 결과도 있어 앞으로 피스바우어분광기를 활용한 다양한 문화재 보존 연구가 이루어진다면 산지 해석에 대한 실마리도 풀릴 수 있을 것으로 보인다.

단청안료연구

2008년 국보 1호인 승례문의 화재 이후 복원 과정에서 단청 안료의 재현 문제가 화두되었으며, 국립문화재연구소에서 이러한 단청 안료의 원료를 찾고 이를 이용하여 고대 안료를

Fig. 8. Mössbauer spectra of samples (Hwangto gumi of Ulleungdo).

복원하는 연구가 현재까지도 진행 중에 있다.

고대 안료는 주로 토양 및 암석 등에서 얻어진다. 푸른 계통의 색은 celadonite라는 암석에서 얻어진 것으로 포항 뇌성산에서 채취한 것으로 보고되고 있다.(그림 7)

붉은색 안료는 이규원의 일기인 “울릉도 검찰일기”에서 언급된 황토구미로 추정된다. 울릉군 태하리에 위치한 황토구미는 대표적인 광물성 안료이다.

그림 8은 황토구미 중 일부 피스바우어 분광 데이터로, 채취한 그대로의 상온에서 측정된 스펙트럼이며 비정질상을 나타내고 있다. 아래 그림은 800 °C로 열처리한 상온에서의 피스바우어 스펙트럼으로, 단청 안료의 철산화물 Fe_2O_3 의 상을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- [15] X. M. Feng, *Chinese Ceramics* (Shanghai Ancient Books Press, Shanghai, 1994), p. 340.
- [16] M. E. Jung, Master's theses, Kongju University (2006).
- [17] M. S. Park *et al.*, *Journal of Conservation Science* 32, 549 (2016).
- [18] H. Park *et al.*, *Journal of Conservation Science* 35, 117 (2019).

Fig. 9. Potable Mössbauer Spectrometer of Version 1 and Version 2 designed by KAERI.

황토의 붉은 성분은 철산화물에 의한 것으로 실제 철산화물의 상태는 산출 지역이나 채취 위치(때로는 층위)에 따라 매우 다양하여 뫼스바우어분광기를 활용한 연구로 분석이 가능하다. 이와 같이 뫼스바우어분광 연구를 활용하여 전통 안료의 재현이 실현 가능할 것으로 보인다.

포터블 뫼스바우어분광기

NASA는 2003년에 스피리트(Spirit) 로버와 오퍼튜니티(Opportunity) 로버를 화성으로 발사하였으며, 두 로버에 뫼스바우어분광기를 탑재하여 화성의 지질 샘플에서 철분을 함유한 광물의 구성과 양을 결정하였다.^[19] 뫼스바우어분광기를 화성 및 심우주에 보내기 위하여 개발한 장치가 독일의 구텐베르크(Gutenberg) 대학에서 개발한 MIMOS-II(Miniaturized Mössbauer Spectrometer-II)이다. 최근 이와 같은 포터블 분광기를 고고학적 유물 분석에 활용하는 사례가 증가하고 있다. 포터블 분광기를 이용할 경우 유물의 손상 없이 원하는 분석을 현장에서 수행할 수 있으며, 실제 상당수의 유물이 크기가 크거나 유물

이라는 특성상 쉽게 이동할 수 없다는 단점을 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다. 한국원자력연구원(KAERI)에서도 포터블 뫼스바우어분광기를 개발하여 석조문화재의 훼손 정도를 파악하는 용도로 활용하는 연구가 2018년 과기정통부의 방사선기술개발 사업을 통하여 시작되었다. 그림 9는 KAERI가 개발한 동축(velocity driver)을 제외한 Si-PIN 검출기를 사용한 포터블 장치 Version 1의 사진이며, 동축을 포함하며, Si-PM 혹은 Si-PIN 검출기를 활용하는 산란형(conversion) 분광기 Version 2를 2020년까지 그림 9와 같은 개념으로 개발 중에 있다. 분석 장치를 우주에 보내는 경우를 제외하면 사실 포터블장치는 무게 제약을 심각하게 받을 필요가 없다. 다만 밀봉 방사성 동위원소를 사용하게 되므로 반드시 작업자에 대한 장비의 표면선량을 측정과 방사선 차폐에 유념해야 한다. 또한, 검출기의 제약사항도 없어서 액체질소를 사용해야 하는 고순도 게르마늄 방사선 검출기(High Purity Germanium - DHPGE), 실리콘 드리프트 검출기(Si drift detector, SDD)의 사용까지도 가능하다. 때문에 ^{57}Co 과 같이 매우 낮은 에너지(14.4 keV)를 방출하는 선원의 검출 효율도 고성능 검출기 활용으로 신뢰성을 보증할 수 있게 된다. 이와 같은 포터블 뫼스바우어 분광기가 개발될 경우, 고고학적 유물뿐만 아니라 지질 탐사 등의 다양한 연구에서도 활용이 가능해질 것이다.

나오는 글

본 글에서는 뫼스바우어분광기를 활용한 유리, 도자기, 안료 등의 고고학적 유물 혹은 재현 시료의 분석 사례들을 소개하였고, 포터블 뫼스바우어분광기 현황에 대하여 서술하였다. 미국, 일본, 중국, 유럽 등 세계 주요국가 15개국 이상이 PIXIE 등의 방사선 기술을 문화재에 활용하고 있으며, 뫼스바우어분광기는 중성자방사화분석(MAA), 저에너지 이온빔분석(PIXIE)과 함께 활용하게 될 경우 고고학적 유물의 성분이나 조성비 분석에 큰 시너지를 낼 수 있게 될 것이다. 특히, 시료의 훼손 없이 현장 분석이 가능한 포터블 분광기의 경우 그 개발의 중요성은 더욱 부각되고 있다.

REFERENCES

- [19] G. Klingelhofer *et al.*, Science **306**, 1740 (2004).