

## 벤젠 - 액체 섬광계수법에 의한 $^{14}\text{C}$ 연대측정

이연규 · 최정민 · 김창규<sup>1</sup>

여수대학교 해양학과, <sup>1</sup>한국원자력 안전기술원

### Radiocarbon Dating Practices by Benzene Liquid Scintillation Method

YEON GYU LEE, JEONG MIN CHOI AND CHANG GYU KIM<sup>1</sup>

Department of Oceanography, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

<sup>1</sup>Department of Environment Radioactivity Assessment, Korea Institute  
of Nuclear Safety, Taejeon 305-338, Korea

벤젠-액체 섬광계수법에 의한  $^{14}\text{C}$ 연대측정을 하동 목도리 패총에서 산출된 굴패각을 대상으로 행하였다. 본 논문에서는 이러한 측정방법을 기술하고 그 결과를 비교 검토하였다. 시료는 전처리, 탄산스트론튬, 스트론튬카바이드, 아세틸렌 및 벤젠합성의 제조과정을 거쳤고, 계측은 Wallac 1415 Liquid Scintillation Counter를 사용하였다. 연대측정 결과 본 대학에서는  $4905 \pm 112$  yr BP, 시마네 대학은  $4912 \pm 123$  yr BP로서 거의 동일한 연대치로 나타났다. 벤젠-액체섬광계수법에 의한  $^{14}\text{C}$ 연대측정은 간편히 사용할 수 있는 방법으로서 대학 및 연구소 등에서 보편적으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

Radiocarbon dating method using benzene liquid scintillation was performed on the oyster shell fragments which produced from the shell mounts at Hadong Mogdori in Kyeongsangnamdo. This paper described to the age dating method and compared to the result. The carbon in sample is synthesized to a benzene through the sample preparation,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  synthesizing process. Age dating is calculated by Wallac 1415 Liquid Scintillation Counter. The result of age dating is estimated to be  $4905 \pm 112$  yr BP in Yosun Univ. which is a good agreement with the result in Shimane Univ. ( $4912 \pm 123$  yr BP). Radiocarbon dating method using benzene liquid scintillation is a simple and economical in operation and establishment, it has a potential instrumentation in the university and research institute.

### 서 론

5,730년의 반감기를 가진  $^{14}\text{C}$ 원자핵이 붕괴되어 안정된 질소 원자로 변화하는 원리를 이용한  $^{14}\text{C}$ 연대측정은 시카고대학의 Libby *et al.*, (1946, 1949)에 의해 확립된 이래 현재로부터 약 3만년 전후의 시간을 결정하는 방법으로서 고고학, 인류학, 지형학 및 지질학 등 과거의 시간척도를 필요로 하는 제분야에서 전세계적으로 이용되고 있다. 현재 전세계적으로  $^{14}\text{C}$ 연대측정에서 사용되는 방법으로는 기체계수법, 액체계수법, AMS(Accelerator Mass Spectrometry)법, 레-저법 등이 사용되는 것으로 알려져 있으며(Polach *et al.*, 1982; 小元久仁夫, 1991), 이들 중 액체계수법과 AMS법이 많이 사용되고 있다.

액체계수법은 Hayes *et al.*, (1953), Arnold(1954), Pringle *et al.*, (1955)등에 의해 개발된 것으로서  $^{14}\text{C}$ 를 함유한 시료를 화학처리해서 벤젠 또는 메탄올을 합성하고 이들을 유기용제에 녹여 액체섬광계수기(Liquid Scintillation Counter; LSC)에서 시료의 연대를 측정하는 방법이다. 액체계수법은 일본의 경우 아즈오공업대학, 지질조사소, 카나자와대학, 교토산업대학, 히로시마대학, 일본대학 및 시마네대학 등 약 11개소에서 사용하고 있다. 호주는 오스트레일리아 국립대학, DSIR  $^{14}\text{C}$ 연대측정실, 뉴질랜드는 웰링턴과 하밀

튼대학, 미국은 워싱턴대학 및 제4기연구소를 비롯한 50개소, 유럽은 독일의 하노버대학을 비롯한 몇 십개소에서 액체계수법에 의한  $^{14}\text{C}$ 연대측정을 행하고 있으며 전세계적으로 다양한 연구기관에서 사용하고 있다. 현재 국내에서는  $^{14}\text{C}$ 연대측정을 하고 있지 않아, 전 시료를 외국에 측정의뢰하고 있다.

이에 본 연구에서는 하동 목도리 패총에서 산출된 굴패각을 대상으로 벤젠-액체 섬광계수법에 의한  $^{14}\text{C}$ 연대측정을 행하고, 그 결과를 시마네대학  $^{14}\text{C}$ 연대측정 결과치(동일시료)와 비교하여, 본 연구에서 수행된  $^{14}\text{C}$ 연대측정 방법 및 결과를 검증하고자 한다. 본 연구에서 수행된  $^{14}\text{C}$ 연대측정 과정은 벤젠합성, 계측, 보정 및 해석 과정으로 나뉘어지며 다음과 같다.

### 합성 및 계측

#### 시 료

$^{14}\text{C}$ 연대측정의 시료로는 탄산염(패각, 산호 및 골편)과 유기물(목편, 식물편, 이탄 및 토양유기물, 골편)로 크게 나누어진다. 본 연구에서는 하동 목도리 패총에서 산출된 굴패각을 대상으로 연대 측정이 행하여졌으며, 벤젠합성을 위해 사용된 시료량은 43.15 g이다. 그리고 표준시료는 현재 전세계적으로 사용되고 있는 NBS옥

살산(U.S. Department of Commerce National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material 4990C Oxalic Acid)을 사용했다.

태로 합성하는 것으로서 시료 전처리, 탄산스트론튬, 스트론튬카바이트, 아세틸렌의 제조과정을 거친 후, 벤젠으로 합성하는 것이다.

**벤젠합성법**

벤젠합성 과정은 시료에 함유되어있는 탄소를 추출하여 벤젠상

**시료 전처리 과정**

탄산염과 유기물로 대별되는  $^{14}\text{C}$ 연대측정용 시료에 대한 전처리 과정을 도시하면 Fig. 1(Omoto, 1985) 과 같다. 본 연구에서 사

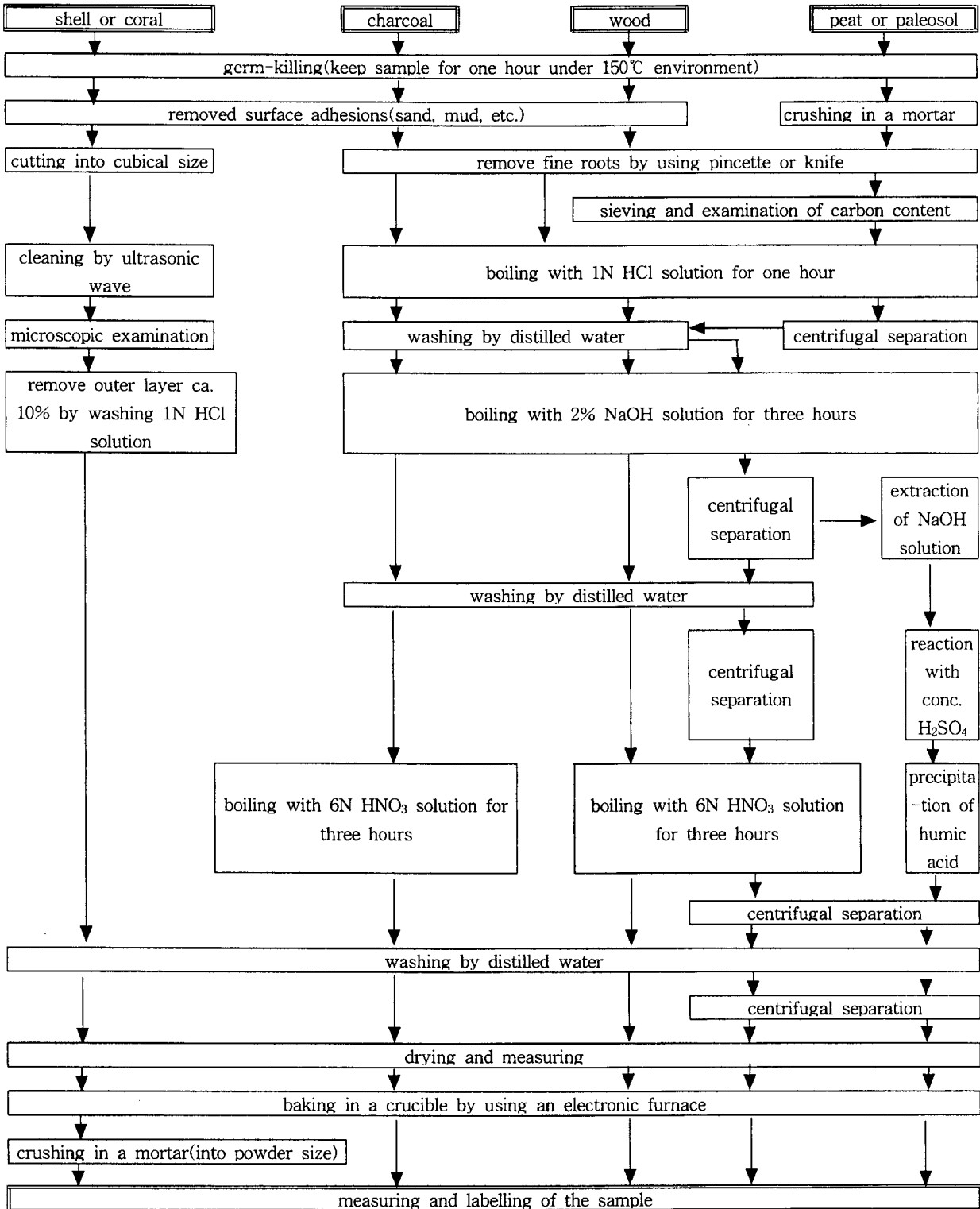


Fig. 1. A diagram indicating sample processings in radiocarbon dating assays (Omoto, 1985).

용된 측정시료는 하동 목도리 패총에서 산출된 굴(*Crassostrea* sp.) 껍각으로서 패각 전처리과정은 다음과 같다. 먼저, 수돗물로 표면의 이물질을 완전히 제거한 후 시료의 보존상태, 형태 및 중량을 기록한 후 110°C에서 1시간 건조시켜서 무게를 측정하였다. 그리고 순수한 CaCO<sub>3</sub>를 얻기 위하여 중량의 10%정도를 1N 염산용액에 녹인다. 이 과정은 시료의 양에 따라 차이가 나지만 약 30분 정도의 시간이 소요되며 기포가 발생하지 않으면 실험을 종료시킨다. 시료를 증류수로 세척한 후 110°C로 2시간 건조 후 무게를 측정하고, 유기물을 탄화시키기 위하여 알루미늄호일로 3번 감싸서 전기로에서 400°C로 2시간 가열하였다. 이 과정에서 유기물이 탄화하지 않고 남으면 CO<sub>2</sub>가스를 발생시킬 때 다량의 거품이 발생하여 탄산염의 원만한 용해가 되지않는다. 그리고 막자사발에서 시료를 분쇄하고 무게측정 한 후, 교반자(magnetic stirrer)와 함께 삼구플라스크에 넣는다.

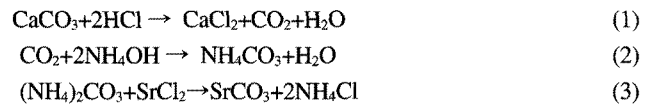
**탄산스트론튬(SrCO<sub>3</sub>) 생성**

본 과정은 전처리를 마친 시료에 2N 염산을 가하여 이산화탄소를 발생시켜 탄산암모늄을 생성시키고, 탄산암모늄과 염화스트론튬(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd, GR)이 반응하여 탄산스트론튬을 생성시키는 것이다.

**이산화탄소 발생과 탄산암모늄(NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>) 생성:** 본 과정의 실험장치를 도시하면 Fig. 2와 같다. 먼저 각 실험관 내의 탄소를 제거하기 위하여 산소탱크로부터 산소를 약 5분간 방류한 후, 교반자와 시료가 들어있는 삼구플라스크의 상부에 있는 2N 염산을 한 방울씩 떨어뜨려서 이산화탄소를 발생시킨다. 이때 삼구플라스크 내에 있는 시료가 전부 용해될 때까지 자기교반자를 회전시킨다. 그리고 발생된 이산화탄소가 삼구플라스크 내의 암모니아수를

통과하면서 탄산암모늄을 형성한다. 시료가 전부 용해되면 산소를 5분간 더 흘려보내고, 산소탱크와 먼 쪽부터 차례로 분리시킨다.

**탄산스트론튬(SrCO<sub>3</sub>)의 생성:** 증류수 200 ml, 염화스트론튬(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd, GR) 115.06 g이 혼합된 11 비이커와 탄산암모늄이 들어있는 삼구플라스크를 각각 약 80°C까지 가열한 후, 이들을 혼합하면 백색의 탄산스트론튬이 생성된다 (Fig. 3). 그리고 탄산스트론튬에 함유된 암모니아를 제거시키기 위해 여과지(Toyo Roshi Kaisha, Ltd, 5C)를 사용하여 반복(약 4-5회) 여과한다. 여과시는 끓인 증류수와 여과된 탄산스트론튬을 혼합하여 여과시킨다. 암모니아 냄새가 나지않을 때까지 반복 여과된 탄산스트론튬을 증발접시에 넣고 시료명과 증발접시 번호를 기록한 후 건조기에서 건조시킨다. 건조된 탄산스트론튬은 중량측정 후 폴리에틸렌병에 보관한다. 상기 과정의 화학식은 아래와 같다.



**표준시료(NBS Oxalic acid)를 이용한 탄산스트론튬 생성**

표준시료에는 SRM4990과 SRM4990C의 두종류가 알려져있다. SRM4990 옥살산은 과거에 사용되었던 표준시료로서 현재 공급이 중단되었다. 본 실험에서는 현재 전세계적으로 사용되는 SRM4990C 옥살산을 사용하였다.

**이산화탄소 발생과 탄산암모늄 생성:** 본 과정의 실험장치를 도시하면 Fig. 4와 같다. 증류수 300 ml에 NBS옥살산 31.0 g을 용해시키고, 6N 황산 160 ml, 1% 페놀프탈레인 용액 5~6방울 그리고 교반자를 삼구플라스크에 넣은 후, 산소를 약 5분간 흘려보낸다. 4% 과망간산칼륨 용액을 한 방울씩 떨어뜨려서 이산화탄소

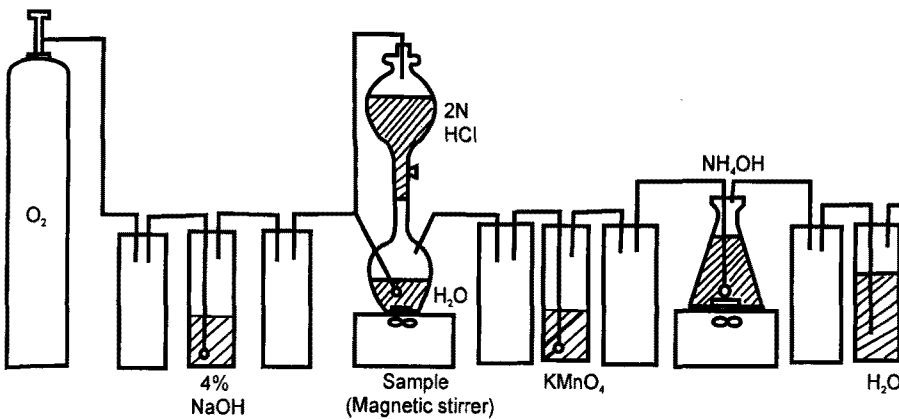


Fig. 2. The formation of NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> from shell.

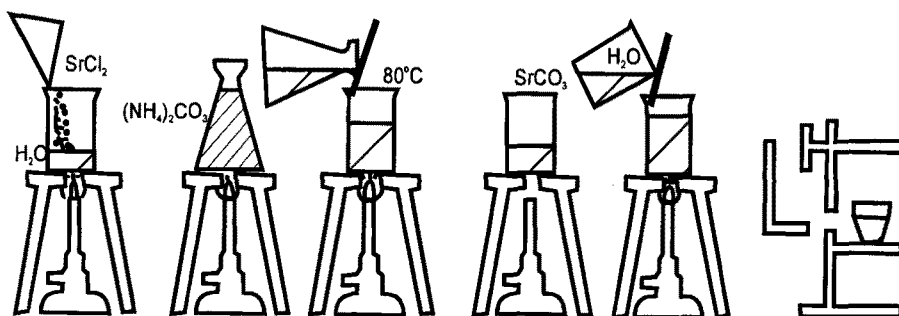


Fig. 3. Reaction of SrCl<sub>2</sub> and creation process of SrCO<sub>3</sub>.

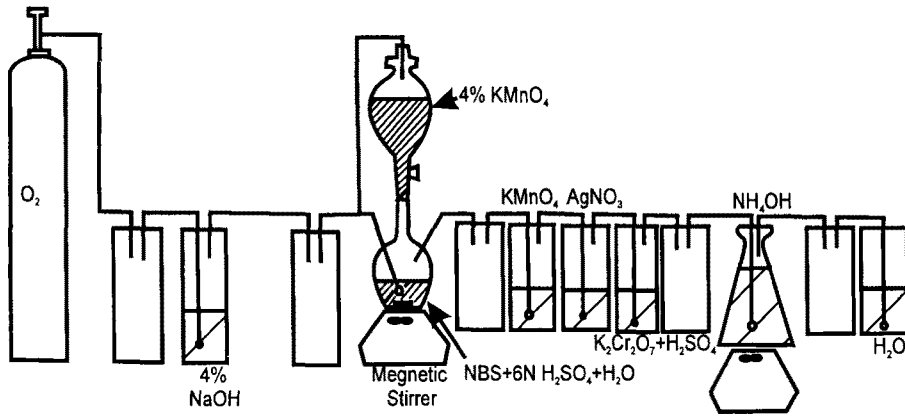


Fig. 4. The formation of NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> SRM 4990C oxalic acid.

를 발생시킨다. 이때 삼구플라스크 내부의 색은 과망간산칼륨을 가함에 따라 반응 중에는 적색-담갈색-무색으로 변화하나, 반응이 끝나면 적색으로 색깔변화가 일어나지 않는다. 교반자는 색이 변하지 않을 때까지 회전시키며, 발생된 이산화탄소가 암모니아수를 통과 하하면서 탄산암모늄을 형성한다. 반응이 끝나면 산소를 5분간 더 흘려보낸다.

**탄산스트론튬(SrCO<sub>3</sub>)의 생성 및 보관:** 본 과정은 시료의 탄 산스트론튬 생성과 동일과정으로서 표준시료 탄산스트론튬 생성에 서는 염화스트론튬 185.63 g을 사용하였다.

**스트론튬카바이트(SrC<sub>2</sub>)의 생성**

본 과정은 탄산스트론튬과 금속마그네슘(Yakuri Pure Chemical Co. Ltd, First Grade)을 혼합한 후 열을 가해서 스트론튬카바이 트를 생성시키는 것으로 화학반응식은 다음과 같다.



먼저 드라이아이스·메탄올 냉매를 TR-1(trap-1)에 설치하고, 진 공펌프로 실험장치(Fig. 5)의 내부를 진공상태(10<sup>-3</sup> torr)로 만든 후, 카바이트 생성관 윗부분의 금속마개(metal cock), C14(cock 14), C13, CT와 C2를 차례로 닫고, C1을 연다. 전기로의 온도를

350°C가 되게 설정한 후, 전원 스위치를 켜다. 카바이트 생성관 내부의 온도가 350°C가 되면 다시 내부 온도를 700°C로 상향 설 정한다. 생성관 내부의 온도가 약 670°C가 되면 반응이 일어나며, 이때 생성관 내부의 색이 선홍색이 된다. 반응이 일어나면 내부온 도는 급상승하며 본 실험에서는 870°C까지 상승하였다. 이때 온도 를 800°C가 되게 다시 상향 설정한 후, 800°C가 되면 전기로의 스위치를 차단한다. 그리고 진공펌프 차단 후, 드라이아이스·메탄 올 냉매를 TR-1에서 제거시킨다.

**아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 생성**

카바이트 생성관에 있는 스트론튬 카바이트를 분리, 추출하여 아세틸렌 발생관(reaction vessel)에 넣는다(Fig. 6). 아세틸렌 발생 관은 아세틸렌 발생 진공회로와 진공튜브로 연결하고, 상부의 증류 수(dead water: <sup>3</sup>H, 삼중수소가 함유되지않은 지하수로 만든 증류 수)가 들어있는 분별깔때기와 연결한다. 다음은 진공회로의 마개 (cock)를 열고 진공펌프를 작동시켜 아세틸렌 발생회로를 배기시킨 후, 회로의 진공도가 5×10<sup>-3</sup> torr가 되었으면 C7, C9, C10, C11 과 C13을 차례로 닫는다. 그리고 C12를 닫고 C15를 열어 증류 수를 한 방울씩 떨어뜨리면서 아세틸렌을 발생시킨다. 반응이 약하 면 아세틸렌 발생관의 교반기를 회전시켜 반응을 촉진시킨다. 아세

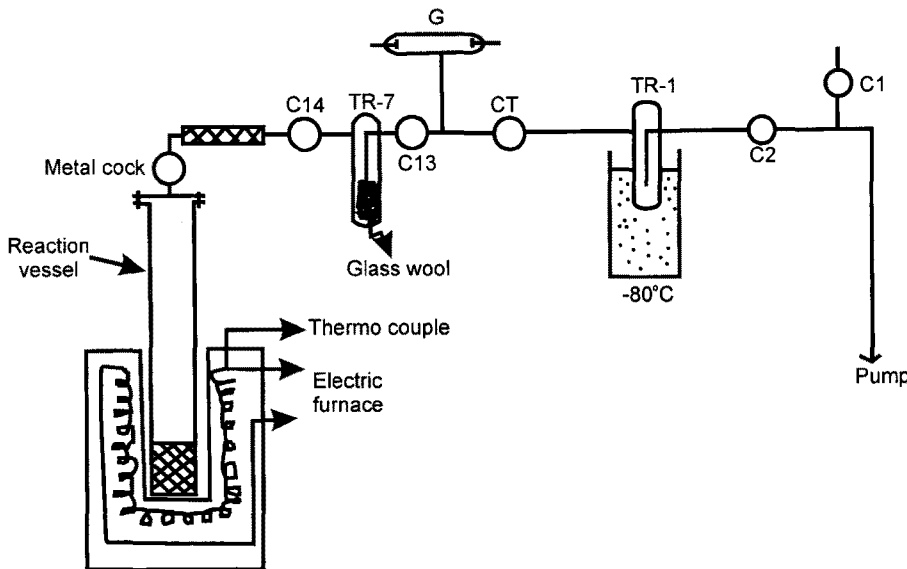
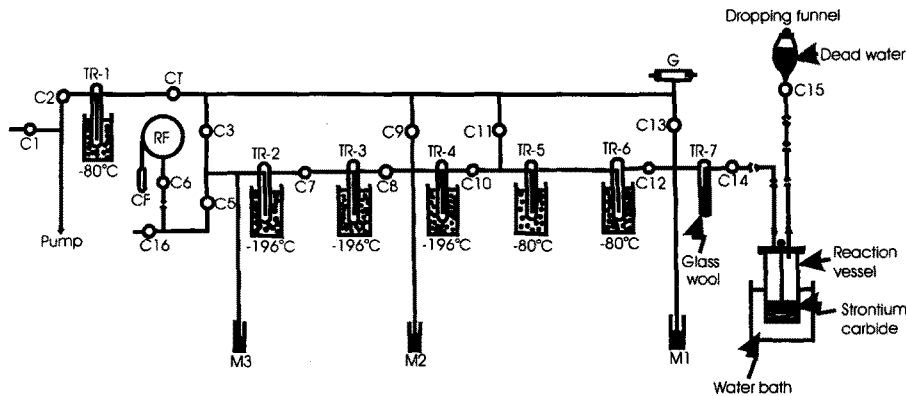
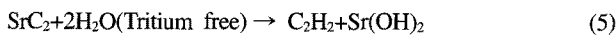


Fig. 5. Glass vacuum line and reaction vessel for SrC<sub>2</sub>. Note: C; cock, CT; control cock, G; geissler tube, TR; trap



**Fig. 6.** Glass vacuum line and reaction vessel for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Note: C; cock, CF; cylindrical flask, CT; control cock, G; geissler tube, M; manometer, RF; round flask, TR; trap

탈렌 발생은 M1(manometer 1)에서 확인한다. 발생된 아세틸렌을 C10과 C12를 열고, 닫기를 반복하면서 TR-5와 TR-6에서 수분이 제거된 아세틸렌을 TR-2, TR-3과 TR-4에서 고화시킨다. 이 과정에서 생성된 아세틸렌이 이동하는 과정은 M2에서 확인한다. 실험 중 발생하는 아세틸렌 이외에 수소와 수증기는 C14를 닫고, C7을 열어서 수시로 배기시킨다. 반응이 완전히 끝나면, CF(cylindrical flask)에 액체질소통을 놓고 C3과 C10을 차례대로 닫는다. 그리고 TR-2, TR-3과 TR-4에 고화된 액체질소를 C5와 C6을 열어서 CF로 이동시킨다. 이 과정은 M3에서 확인한다. CF에 고화된 아세틸렌을 C6을 닫아서 RF(round flask)에 보관한다. 본 과정에서 스트론튬카바이드에 가해지는 물(증류수)의 수소분자는 아세틸렌의 수소가 되므로 계속시 삼중수소의 영향을 적게하기 위해(소광현상을 일으킴) 삼중수소의 농도가 가능한 적은 물을 사용하는 것이 좋다(Togashi and Matsumoto, 1983). 일반적으로 지하수를 사용하나 오래된 시료측정시 외에는 수도물을 사용해도 무관한 것으로 알려져 있다(Sampe *et al.*, 1995). 본 실험에서는 지하수(깊이: 730 m)를 사용하였다. 본 과정의 화학반응식은 아래와 같다.



**벤젠 합성**

본 과정은 아세틸렌이 활성탄소와 촉매제를 경유하여 벤젠으로 합성 추출되는 과정이다. 화학반응식은 아래와 같다.



**활성탄소와 촉매제의 활성화:** 활성탄소(active carbon: Kanto Chemical Co., Inc)는 아세틸렌에서 벤젠을 추출하는 과정에서 아세틸렌을 정제하기 위해 사용된다. 즉 온수(약 60°C)가 들어있는 보온병을 활성탄소가 들어있는 TR-11에 설치한 후, 지속적으로 배기시키면서 수온이 60°C를 유지할수 있도록 온수를 5~6회 반복하여 첨가하여 활성탄소를 활성화시킨다.

촉매제는 정제된 아세틸렌으로부터 벤젠을 합성하기위해 사용하는 것으로서 Vanadium Catalyst V-0701 T 1/8(Noakes *et al.*, 1965), Chromium Catalyst Perikatalsator PKN(Pietig and Scharpenseel, 1966), PKN/D1(Heidmann *et al.*, 1995) 등이 알려져 있다. 본 실험에서는 구형의 규소-알루미나(silica-alumina)에 크롬이 피복된 PKN/D1(Commercia, Com-Catalyst PKN/D1, Lot No. 9495)을 사용하였다.

Chromium Catalyst의 활성화는 전기로에서 450°C로 3일간 열

을 가하여 수분을 완전히 제거시킨 후(황색구형의 입자상태), TR-13에 약 65~70 g 넣고, 소형 환상전기로로 TR-13을 가열할수 있도록 설치한 후, 소형 환상전기로의 온도를 300°C에서 약 3시간 동안 지속적으로 가열, 배기 시킨다.

**벤젠합성 및 회수:** 활성탄소와 촉매제의 활성화 및 설치가 끝난 후 RF에 포집된 아세틸렌을 활성탄소와 촉매제를 경유시켜 벤젠을 합성한다. 회로전체(Fig. 7)의 진공도가 5×10<sup>-3</sup> torr가 되면 진공펌프에서 먼쪽부터 차례대로 cock를 닫고 보온병에 액체질소를 넣어 TR-12를 냉각시키고, M4의 수은주를 기록한다. C6, C5, C20과 C21을 열어서 RF의 아세틸렌을 TR-11 경유 TR-12에 이동 고화시킨 후, M4의 수은주를 다시 기록한다. TR-12에 고화된 아세틸렌을 액체질소통 속에 잠기게 하여 완전히 고화시킨 후, C23, C30, C3과 CT를 차례로 열어서 회로를 배기, 진공시킨다. 진공도가 5×10<sup>-3</sup> torr가 되면, 냉수가 들어있는 보온병으로 촉매제가 들어있는 TR-13을 냉각시키고, C30, C24, C21, C20과 C3을 닫고 C22를 열어, TR-12의 액체질소통을 제거시키면, TR-12에 있는 고화상태의 아세틸렌이 승화되면서 TR-13의 촉매제로 흡수된다. TR-12의 아세틸렌을 승화시킬 때 M4의 압력차가 50 mmHg이하가 되도록한다. M4에서 TR-12의 아세틸렌이 TR-13에 전부 흡수된 것을 확인한 후 C23을 닫고, TR-13의 냉수통을 제거한다. 그리고 전회로를 배기, 진공시킨 후, 벤젠 회수용 용기(TR-14)를 액체질소로 냉각시킨다. 그리고 소형 환상전기로를 TR-13에 설치, 160°C로 열을 가하고, C23, C24를 열어서 TR-14로 벤젠을 이동, 고화시킨다. 본과정은 M5로 확인하며 충분히 TR-14로 이동, 고화될수 있도록 장시간 방치하며, 끝 단계에서 소형 환상전기로의 온도를 200°C이상 되게 설정, 가열한 후 온도를 차단시키고, C24를 닫는다. 그리고 TR-14의 액체질소를 제거시키고, C25, C26을 열어 공기를 주입시킨 다음, 벤젠회수용기를 벤젠합성 장치에서 분리시킨 후, 벤젠회수용기를 손으로 감싸서 따뜻하게 하여 벤젠을 녹인다. 벤젠 중량은 0.1 mg까지 측정하여 냉동실에서 열어서 보관한다(Fig. 7). 본 실험에서는 3.9003 g의 벤젠을 합성하였다. 합성된 벤젠은 일반적으로 바이얼(vial)에 넣어 보관한다. 바이얼은 재질에 따라 테프론 코퍼 바이얼(teflon copper vial), 글래스 바이얼(glass vial) 및 플라스틱 바이얼(plastic vial) 등이 있다. 보관용으로는 일반적으로 글래스 바이얼을 많이 사용하나 보관장소에 따라 증발량이 다른 것으로 알려져 있다(Table 1: Sampei *et al.*, 1995). 본 실험에서는 글래스 바이얼을 사용하여 냉동고에 보관 후, 형광용액과 합성하여 계측하였다.

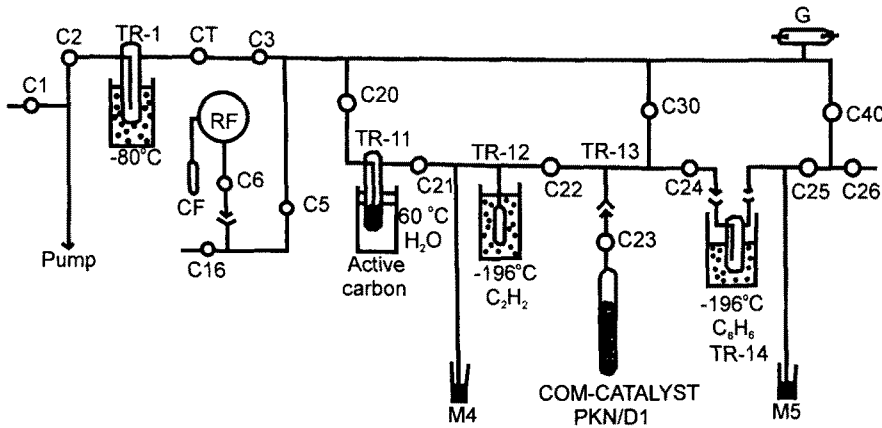


Fig. 7. Glass vacuum line and reaction vessel for C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Note: C; cock, CF; cylindrical flask, CT; control cock, G; geissler tube, M; manometer, RF; round flask, TR; trap

Table 1. Evaporation rate(%) of during the preservation in a glass vial lidded by screw cap (Sampei *et al.*, 1995)

Elapsed time (hours)	Evaporation rate(%)			
	Sample preservation place			
	Freezer (about -5°C)	Refrigerator 9(about 5°C)		Laboratory (about 25°C)
		Normal condition	Upset condition	
0	0	0	0	0
26	0	1.3	4.8	2.4
114	0	6.0	13.3	10.6
149	0.9	7.7	16.2	14.0
173	1.3	9.2	18.5	15.6
216	1.3	11.7	20.6	17.2

계 측

본 과정은 합성벤젠에 형광용액을 혼합하여 계측하는 과정이다. **합성벤젠과 신틸레이터(형광)용액의 혼합:** 본 과정은 시료로부터 합성된 벤젠과 액체신틸레이터(형광물질)를 혼합하여 <sup>14</sup>C방사선 붕괴에 따라 발생하는 β선을 가시광선으로 전환, 광전자증배관에서 계수할 수 있도록 하는 것이다. 일반적으로 형광용액은 주로 톨루엔 5% t-butyl PBD(Dojindo)가 사용되나 혼합비율은 바이얼의 크기 및 연구자에 따라 다소 차이를 보인다. 3 ml 바이얼의 경우 1.3 g의 합성벤젠과 1 ml의 형광용액을 혼합하여 계측한다(Sampe *et al.*, 1995). 본 계측에서 사용한 바이얼은 7 ml 테프론 코퍼 바이얼로서 합성벤젠 4g과 형광용액 2g을 혼합하였다. 합성된 벤젠이 4g 이하의 경우에는 시약벤젠(Merck, 99.7%)을 추가하여 4g을 만들어 계측한다. 표준시료(STD, Standard sample)는 NBS옥살산(SRM 4990C Oxalic acid)에서 벤젠을 합성하였고, BKG (Back ground sample)는 시약벤젠을 사용하였다(Mann, 1983).

**계측용 바이얼의 세척:** LSC(Liquid Scintillation Counter)를 사용하여 β선 계측시, 합성된 벤젠을 바이얼에 넣기전에 충분한 세척이 필요하다. 새 바이얼을 사용하는 경우 벤젠을 사용하여 3회 세척한 후, 다시 에탄올(Hayman Limited, 99.9%)로 3회 세척하고, 증류수로 3회 세척한 다음 건조기 온도 37±2°C에서 1시간 이상 건조시킨다. 바이얼을 재사용하는 경우도 깨끗한 벤젠으로 3회 세척하여 건조기 온도 37±2°C에서 1시간 이상 건조시켜 사용한다(Wallac, 1984).

**계측:** 본 연대측정에서 사용된 계측기는 Wallac 1415 Liquid Scintillation Counter가 사용되었다. 계측용기로는 7 ml 테프론 코

퍼 바이얼을 사용하였으며, 배열순서는 STD, BKG와 미지시료 (Unknown sample) 순서로 배열하였다. 1400DSA 컴퓨터 프로그램에서 Counting mode는 DPM, isotope는 C14, counting time은 6,000초, repeat는 1회, cycle은 5회, replicates는 1회로 설정하고, spectrum은 β선으로 window range는 1~1024의 조건에서 계측하였다.

계측시 정확한 연대측정을 하기 위해서 간섭현상이 발생하기 쉬운 저에너지 영역과 <sup>14</sup>C의 β선 범위 밖의 고에너지 영역을 해석 대상에서 제거한 연대측정값의 최적조건(FM: figure of merit)이 최대범위일 때를 설정했다.

결 과

상기 벤젠-액체 섬광계수법에 의한 하동 목도리 패총의 <sup>14</sup>C연대측정 결과는 Fig. 8과 같다. 계측시 사용된 <sup>14</sup>C의 반감기는 Libby 반감기 5,568년, δ<sup>13</sup>C는 -25‰를 사용했다(Bowman, 1990). STD의 CPM은 42.156, BKG는 3.849, 미지시료는 24.271로 나타났다. 시료연대는 4,905±112 yr BP로 나타났다. 방사성탄소연대측정 오차가 ±50보다 클 때, 연대는 반올림하고 오차는 한단계 올린다(ex; 2,433±69일 경우 -2,430±70으로함). 오차가 ±50보다 작을 경우, 연대의 마지막 수치가 1, 2는 0으로, 3~7은 5로, 8, 9는 10으로 한다. 그리고 오차에서 1~5는 5로, 6~9는 10으로 한다(Bowman, 1990). 즉 본 실험의 연대측정치는 4,910±120 yr BP로 나타났다.

본 연대측정에 대한 검증으로서 일본 시마네대학과 동일 시료에

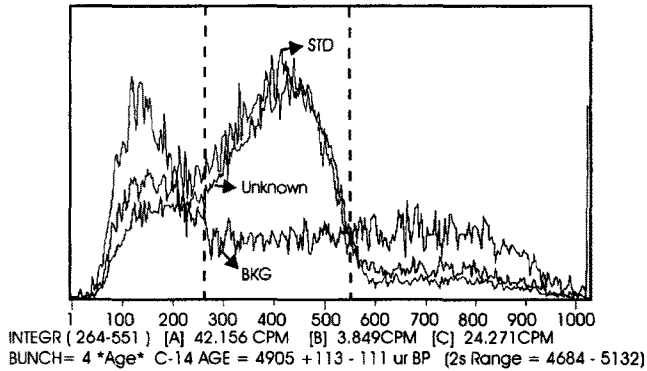


Fig. 8. Yosun University beta spectrum for  $^{14}\text{C}$  benzene standard, background and unknown sample.

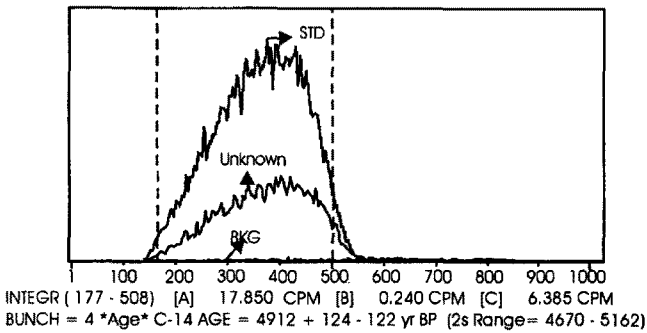


Fig. 9. Shimane University beta spectrum for  $^{14}\text{C}$  benzene standard, background and unknown sample.

대한 중복 연대측정을 행하였다. 시마네대학에서는 카바이트 제조 시 리튬카바이트, 계측시 Quantulus 1220을 사용하였다. 측정 결과는 Fig. 9와 같다. 시마네대학 연대측정치는  $4,912 \pm 123$  yr BP로 본 연대 측정치와 거의 동일하게 나타났다.

## 고찰

벤젠-액체 섬광계수법은 시료중의 탄소를 벤젠 또는 메탄올 등의 액체와 합성한 후 형광물질을 첨가하여  $^{14}\text{C}$ 방사선 발광을 광전자증배관에서 계수하여 연대를 측정하는 방법이다. 벤젠 또는 메탄올의 합성은 벤젠합성장치를 사용하며,  $^{14}\text{C}$ 방사선 발광의 계수 및 연대측정은 계측기(LSC)를 통해 이루어진다. 본 연대측정장치에서 적은 양의 시료에서도 연대측정의 정확성을 기하기 위해서는 벤젠 합성과정에서 탄소의 회수율 증대, 즉 카바이트에서 아세틸렌의 정제과정에서 장시간에 서서히 반응을 일으켜 회수율을 높여야 될 것으로 사료된다. 시마네대학의 경우는 24시간 방치하고 있다. 그리고 소량(약 1g 이하)의 벤젠합성을 위해 바이얼, 즉 수백 mg 합성벤젠을 담아 계측할수 있는 바이얼 개발이 필요한 것으로 사료된다.

$^{14}\text{C}$ 연대측정시 현재 전세계적으로 많이 사용되는 방법은 벤젠-액체 섬광계수법과 AMS 법 등이 알려져 있다. AMS 법은 Muller (1977), Bennett et al.(1977), Purser et al.(1977)에 의해 개발된 방법으로서 순탄소시료에 가속한 고에너지의 전자빔을 쬐여 튀어나오는 원자수를 계산하는 방법이다. AMS법은 벤젠-액체 섬광

계수법에 비해 ① 사용되는 시료가 극히 소량(수 mg), ② 검출기 감도 좋음, ③ 측정시간 짧음, ④ 측정비용 낮음 등의 잇점이 있지만 ① 고액의 대형가속기 설치비용, ② 고액의 유지관리비, ③ 시료 오염 및 안정된 전자빔 획득방법 등의 기술적 문제가 있는 것으로 알려져 있다(Omoto, 1990). 즉 벤젠-액체 섬광계수법과 AMS는 측정가능 시료량에서 큰 차이를 보이는 것으로서 많은 시료량이 확보될 수 있는 연구분야에서는 벤젠-액체 섬광계수법이 더욱 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 설치비용의 저렴성을 고려하면 국내 많은 대학 및 연구기관에서의 설치 운용에 따라 상호 측정결과치에 대한 검증 및 보완을 효과적으로 행할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사사

본 실험 및 측정을 하는 데 있어서 많은 도움을 주신 일본대학 小元久仁夫교수, 시마네대학 高安克己교수, 吉田洋子연구원 및 부산대학교 윤선교수께 깊은 감사를 드리며, 그리고 본 논문에 대해 심사를 해주신 심사위원님께도 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 小元久仁夫, 1990. 地理學と地球年代學. 澤田 清編 『地理學と社會』. 東京書籍, 東京, 350 pp.
- 小元久仁夫, 1991. 放射線炭素年代測定の現況と展望. 地理誌業, 33: 1-21.
- Arnold, J.R., 1954. Scintillation counting of natural radiocarbon 1. The counting method. *Science*, 119: 155-157.
- Bennett, C.L., R.P. Beukens, M.R. Clover, H.E. Gove, R.B. Liebert, A.E. Litherland, K.H. Puser and W.E. Sondheim, 1977. Radiocarbon dating using electrostatic accelerator-negative ions provide the keys. *Science*, 198: 508-510.
- Bowman, S., 1990. Radiocarbon Dating. -Interpreting the Past-. British Museum Publication LTD, London, 64 pp.
- Hayes, F.N., D.L. Williams and B. Rogers, 1953. Liquid scintillation counting of natural C-14. *Phys. Rev.*, 92: 512-513.
- Heidmann, P.B., A. Hiller and J. Hofmann, 1995. Influence of chromium endowment and surface area of silica alumina catalyst and of reaction conditions on benzene synthesis. *Radiocarbon*, 37: 717-725.
- Libby, W.F., 1946. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Phys. Rev.*, 69: 671-672.
- Libby, W.F., E.C. Anderdon and J.R. Arnold, 1949. Age determination by radiocarbon content: World-wide assay of natural radiocarbon. *Science*, 109: 227-228.
- Mann, W.B., 1983. An international reference material for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 25: 501-527.
- Muller, R. A., 1977. Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196: 489-494.
- Noakes, J.E., S.M. Kim and J.J. Stipp, 1965. Chemical and counting advances in liquid scintillation age counting. In: Proceeding of the Sixth International Conference Radiocarbon and Tritium Dating, Washington, pp 68-92.
- Omoto, K., 1985. Recent progress in radiocarbon dating techniques

- of Tohoku University. *Sci. Repts. Tohoku Univ. 7th Ser.(Geogr.)*, **35**: 95–105.
- Omoto, K., 1988. Radiocarbon dating reports of the Nihon University-No. 1. *Sci. Repts. Tohoku Univ.* **23**: 9–22.
- Pietig, F. and H.W. Scharpenseel, 1966. Altersbestimmung mit dem Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer. -Ein neuer Katalysator zur Benzolsynthese.- *Atompraxis*, **12**: 95–97.
- Polach, H., E. Soini, H. Kojola, S. Robertson and L. Kailhola, 1982. Radiocarbon dating of milligram-size samples using gas proportional counters: An evaluation of precision and of design parameters. In: *An Australasian Perspective*, edited by Ambrose, W. and Deurden, pp 343–350.
- Pringle, R.W., W. Turchinets and B.L. Funt, 1955. Liquid scintillation techniques for radiocarbon dating. *Rev. Sci. Inst.* **26**: 859–865.
- Purser, K.H., R.B. Liebert, A.E. Litherland, R.P. Beukens, H.E. Gove, C.L. Bennett, M.R. Clover and W.S. Sondheim, 1977. An attempt to detect stable  $\text{N}^-$  ions from a sputter ion source and some implications of the results for design of Tandems for ultra-sensitive carbon analysis. *Revue de Physique Appliquee.* **12**: 1487 pp.
- Sampei, Y., F. Takehiro, Y. Ando, Y. Yoshida and K. Takayasu, 1995. Radiocarbon dating practices by benzene liquid scintillation method. -Benzene synthesis.- *LAGUNA*, **2**: 71–78.
- Togashi, S. and E. Matsumoto, 1983. Radiocarbon dating methods using benzene liquid scintillation. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **34**: 513–527.
- Wallac, 1984. Teflon/copper vial cleaning procedures. In: *Quantulus Liquid Scintillation Counter 1220 Instrument Manual*, Wallac, Turku, Finland, 18 pp.

---

1998년 12월 29일 원고 접수

1999년 5월 18일 수정본 채택