ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪해설논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 31(4), 157-171 (2021) https://doi.org/10.4283/JKMS.2021.31.4.157

# Application of Mössbauer Spectroscopy on the Korean Cultural Properties: Research Trends and Proposals

**Dong Hyeok Moon*, Eun Woo Lee, and Ji Hyeon Yoon**
*National Research Institute of Korean Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea*

**Young Rang Uhm**
*Hanaro Utilization Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea*

**Chul Sung Kim**
*Department of Nano-electro Physics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea*

(Received 16 August 2021, Received in final form 24 August 2021, Accepted 24 August 2021)

A study on the application of Mössbauer spectroscopy to Korean cultural properties, has been conducted for interpretation of iron-containing mineral compositions, coloring factors, manufacturing technique, and provenance; such as Ulleungdo seokganju (natural red pigment), obsidian (Neolithic tool), Goryeo celadon, and black pottery. As reported, Mössbauer spectroscopic data provides newer and various information on the iron-containing cultural properties, further studies need to be applied to more various type of archaeological objects; such as earthen artifacts (additional ceramic wares by type and color, roof tiles, coffins, bricks and clay dolls), stone artifacts (royal seals, accessories in ornamental wares, glass beads), iron artifacts and objects (sword, tools, ore fragments, slags), and painted pigment (on the murals, painting, dancheong). In addition, it is expected that innovative research will be possible for more diverse cultural properties, via the application of the improved analyzing system, such as portable Mössbauer spectrometer.

**Keywords :** Mössbauer spectroscopy, archaeological object, Korean cultural properties, application proposal

# 국내 문화재의 뫼스바우어분광 적용: 연구동향과 제언

**문동혁* · 이은우 · 윤지현**
국립문화재연구소, 대전시 유성구 문지로 132, 34122

**엄영랑**
한국원자력연구원 하나로이용부, 대전시 유성구 가정로 989-111, 34057

**김철성**
국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2021년 8월 16일 받음, 2021년 8월 24일 최종수정본 받음, 2021년 8월 24일 게재확정)

국내 문화재를 대상으로 뫼스바우어분광을 적용한 사례는 울릉도 석간주, 흑요석, 고려청자, 흑색 토기의 함철광물조성, 발색인자, 제작기법, 기원지 해석 연구 등이 있다. 이들 사례와 같이 뫼스바우어분광을 통하여 철을 함유한 문화재 및 원료물질에 대한 새롭고 다양한 정보를 획득할 수 있으므로, 본 연구는 추후 보다 더 다양한 유형의 고고시료 연구에 적용이 필요함을 제안한다 {토제유물(더 다양한 유형의 도토기, 기와, 옹관, 벽돌, 토우 등), 석조유물(어보, 장신구의 보석, 유리구슬 등), 철제유물 및 제철유적 출토물(무기류, 농기구, 공구, 슬래그, 철광석 및 제철로 파편 등) 및 채색된 고대안료(벽화, 회화, 단청 등)}. 또한 휴대용 뫼

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-42-860-9072,
Fax: +82-42-860-9062, e-mail: moondh@korea.kr

스바우어분광기와 같은 개선된 분석 시스템의 도입은 지정된 보물 및 박물관에 전시 중인 문화재와 같이 비파괴 조사가 요구되는 대상에 대한 혁신적인 연구수행을 가능하게 할 것으로 기대된다.

**주제어** : 뫼스바우어분광학, 고고시료, 한국 문화재, 적용연구 제안

## I. 서 론

뫼스바우어분광법(Mössbauer spectroscopy)은 뫼스바우어 효과로 알려진 감마선의 되튐 없는 핵 공명 흡수 또는 방출되는 현상에 기초하여 가장 미세한 원자 분해능의 에너지를 측정할 수 있는 분석기술이다[1-4]. 뫼스바우어 효과가 관측되는 핵종은 $^{57}$Fe, $^{119}$Sn가 대표적이며, K, Ge, Kr 등 150여 핵종에서 관측된다. 그 중 가장 많이 사용되는 동위핵 $^{57}$Fe의 경우, 선폭이 $10^{-9}$ eV 정도로 좁아 원자핵과 주변 전자들 간 전자기적 상호작용 에너지 보다 작으므로 더 정확한 에너지 분해능을 얻을 수 있다. 이를 통하여 광물 및 암석 내 철 원자에 대해서 원자가 상태($Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 비율), 철화합물 조성 및 자성특성 등 다양한 정보를 획득할 수 있다[5-10].

해외의 경우 이와 같은 뫼스바우어분광법을 활용하여 반세기 전 그리스 토기의 환원소성에 의한 흑색 발색 연구부터[11-13], 비교적 최근의 고대 로마의 리쿠르구스 컵(Lycurgus Cup)의 성분 및 제작기법 연구[14], 송나라와 고려의 청자의 색도와 제작기법 차이 연구[15] 등 문화재 보존과 복원 및 특성 분석 연구를 수행해왔다. 또한 회화 약 174,000여 점과 조각 및 공예품 3,400여 점 등의 복원 및 보존을 위해 이온빔 분석기술을 적용한 바 있는 프랑스 르부르 박물관의 예와 같이 미국, 일본, 중국, 유럽 등 주요 문화강국 15개국 이상이 감마선 및 이온빔 기술을 문화재 분석에 활용하는 등 방사선을 활용한 문화재 보존과학연구가 활발히 수행되고 있다[16-22].

반면 국내 문화재의 경우 유네스코 지정 세계유산과 국가기록물의 증가에 따른 방사선을 이용한 문화재 관리 시스템의 적극적인 도입과 활용이 요구됨에도 불구하고 그 활용도는 매우 낮은 상황이며, 뫼스바우어분광법을 적용한 국내 문화재 연구는 2010년대 이후부터 수행되기 시작하였다[23-27]. 비록 해외에 비하여 도입단계이지만, 이들 연구는 고려청자[23,24], 채색안료의 원료[25], 흑요석[26], 토기[27] 등에 포함된 철 원자의 산화도, 함철광물조성 및 자기적 특성 등을 통하여 발색요인, 제작기법, 생성환경 및 산지추정과 관련 기존의 국내 고고학과 과학 분야에서 밝히지 못한 새로운 결과를 제공하였다. 또한 이들 사례와 유사한 원료물질, 제작기법 및 특성을 가지는 문화재뿐만 아니라 철을 함유한 보다 다양한 유형의 문화재에 대하여 뫼스바우어분광 적용연구의 범위를 확장할 필요성이 제기된다.

본 원고는 과학과 문화 분야 강국의 위상에 걸맞은 뫼스바우어분광법의 고고학적 유물에 대한 적용을 장려한 엄영랑 등의 2019년 논고[28]에 대한 존경을 담아 국내 문화재에 뫼스바우어분광법을 적용한 선행 연구사례 및 추후 적용이 필요한 연구대상의 소개에 목적이 있다. 선행 연구사례의 경우 엄영랑 등[28]에서 소개된 내용을 보완하고 새로운 사례를 추가하였으며, 추후 뫼스바우어분광 적용이 필요한 연구대상의 경우 다양한 유형별 문화재 시료의 소개 및 새로운 정보획득과 해석을 위한 분야 간 교류를 제언하는 형식으로 작성하였다.

## II. 뫼스바우어 분광을 적용한 국내 문화재 연구사례

### 1. 고려청자

고려청자의 독특한 비취색은 국내외 많은 학자들에 의하여 연구되어 왔다[29-34]. 발색요인과 관련하여 유약의 화학성분 중 절반 이상을 차지하는 이산화규소가 철과 고온에서 결합하여 형성되는 규산제일철[$FeSiO_2$]이 제시되기도 하였지만, 최근 과학적 연구를 통하여 고온에서 환원소성 됨으로 인한 유약 내 철 이온이 $Fe^{3+}$에서 $Fe^{2+}$로 환원되는 현상이 청자의 발색에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 또한, 그 외 미량으로 함유된 Co와 Cu 등에 의한 채색합성 및 간섭작용의 상관관계가 연구된 바 있다[35].

고려청자의 발색과 철 이온의 상관관계와 관련하여 광흡수 특성 및 전자분광 스펙트럼을 측정한 연구가 수행된 바 있지만[36], 뫼스바우어분광의 적용을 통하여 최초로 황록색에서부터 하늘색까지 다양한 색상범위 내 철 이온의 정량적 산화상태 변화를 측정할 수 있었다[23]. Fig. 1과 같이 연료량의 증가에 비례한 환원강도 상승에 따라 $Fe^{3+}$ 이온이 감소하고 $Fe^{2+}$ 이온의 비율이 증가하며, 그와 동시에 재현 시편의 색상이 황록색에서부터 점차 하늘색으로 변해가는 경향을 뫼스바우어 스펙트럼과 그래프를 통하여 확인할 수 있다. 이러한 결과는 '뫼스바우어 분광법을 이용한 도자기색도의 소성분위기 조건 결정에 따른 청자제조방법(2014, 김철성, 김진모, 김종영, 피재환, 특허등록번호: 10-1370864)'와 같이 사용원료와 소성조건의 조절을 통하여 원하는 색도의 청자를 제조할 수 있는 기초자료로 활용 가능하며, '뫼스바우어 분광법을 이용한 출토된 고려청자 유물의 제조조건 분별방법(2013, 김철성, 김진모, 김종영, 김용수, 조우석, 특허등록번호: 10-1303176' 및 강진지역과 부안지역에서 출토된 청자의 색상 및 두 지역 간 가마기술 차이를 확인한 사례[24] 등과 같이 역사적 사료와 함께 여러 출토지별 청자의 제작기술을 비교할 수 있는

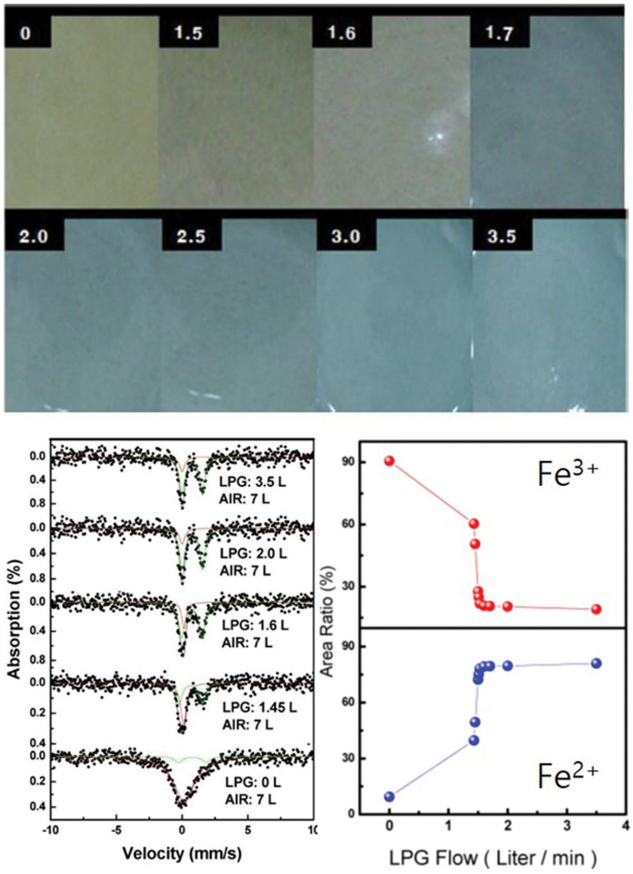



**Fig. 1.** (Color online) Evolutions of celadon color, Mössbauer spectra, and $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ratio by reduction rate [23].

객관적인 자료로 뫼스바우어분광이 유용하게 활용 가능함을 지시한다.

### 2. 울릉도 석간주

과거 우리 조상들이 회화나 단청 등에 사용한 안료는 천연의 광물질이 주를 이루었지만, 개화기 이후 유럽 및 일본산 합성안료로 급격하게 대체 되었다. 2008년 숭례문 화재사건과 그 복원과정에서 불거진 합성안료의 빈번한 사용문제를 계기로 최근 문화재 분야에서는 전통의 색과 기능을 재현하기 위하여 단절된 전통 안료의 제법과 원료수급 등이 중요한 연구주제 중 하나이다.

이와 관련하여 적색안료 중 울릉도 황토구미의 석간주에 대한 뫼스바우어분광 연구가 수행된 바 있다[25]. 울릉도 태하리에 위치한 황토굴은 1882년 울릉도검찰사로 파견되었던 이규원의 「울릉도검찰일기」에 '대황토구미'로 기록되어 있으며, 「숙종실록」에 언급된 진상품목 중 '석간주'의 공급지로 추정되고 있다. 해당지역은 Fig. 2와 같이 지질시대 별로 색상이 다른 퇴적층위가 발달해 있으며 그 중 가장 적갈색이 선명한 층위의 토양시료(UT-16)는 1,100 ℃까지 소성하여도

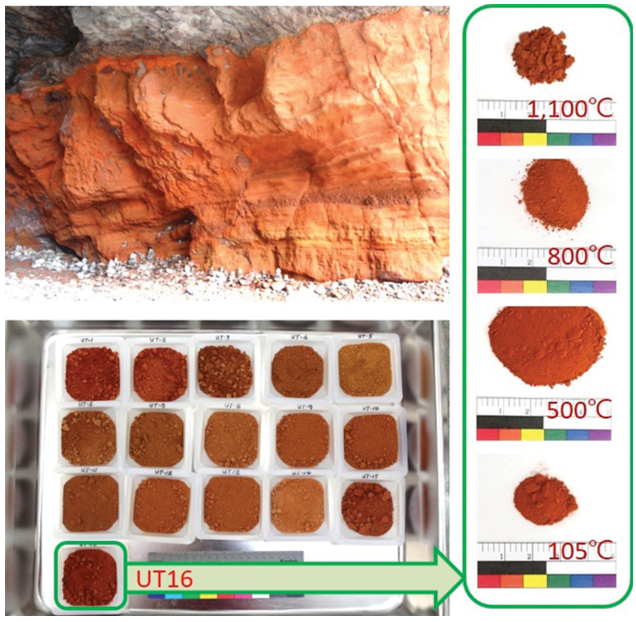



**Fig. 2.** (Color online) Ullengdo Hwangtogumi and sampled red clays by stratigraphy.

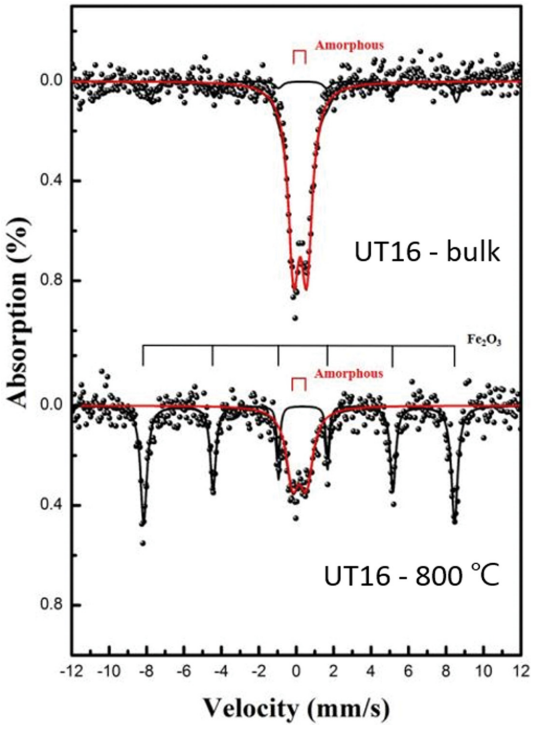



**Fig. 3.** (Color online) Mössbauer spectra of the sample UT-16 at 295 K [25].

색상의 변화가 없을 정도로 산화철의 비율이 높아 적색 안료 석간주로 활용되었을 가능성이 높을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 UT-16의 뫼스바우어분광 데이터로, 원 시료를 상온에서 측정한 경우 비정질상에 가까운 1라인의 산화철 스펙

트럼이 획득되며, 큐리온도를 상회하는 온도(800 °C)로 가열한 시료의 상온에서의 뫼스바우어 스펙트럼은 6라인의 적철석[$\alpha$-$Fe_2O_3$] 스펙트럼이 획득되었다. 이러한 결과는 문화재에 채색된 석간주의 소성여부를 파악하는 기준자료로 활용할 수 있을 것으로 판단되며, 또한 소성으로 인한 산화 및 입자 크기에 따른 산화철의 자기적 변화를 확인할 수 있는 자료인 것으로 판단된다.

### 3. 흑요석

신석기 지배층의 무기나 장신구로 사용된 것으로 알려진 흑요석은 지질학적 정의로는 흑색을 띠는 화산유리(volcanic glass)로 실리카 함량이 높은 유문암질 또는 석영 안산암질 마그마의 급냉으로 형성된다[37]. 이러한 흑요석은 한반도 각지에서 많은 발굴사례가 있으며(Fig. 4), 지리적인 특징으로 인하여 그를 생성할 수 있는 화산활동이 있었던 백두산 지역과 일본 규슈 지역을 산지로 추정한 고고학 및 과학적 연구들이 수행되어 왔다[38-46].

흑요석의 유리질 기질에는 미세결정(microlite)이라 부르는 1~10 mm 크기의 광물입자가 불순물로 포함되어 있으며[47,48], 최근 수행된 연구들은 이들의 형태[38-41] 및 흑요석 전암의 화학조성[42-45]을 인자로 산지해석을 시도하였다. 또한 2019년 수행된 Jwa의 연구[46]는 백두산 지역과 규슈 지역 흑요석의 미세결정 형태와 화학조성을 동시에 검토하여 그를 구성하고 있는 광물조성이 백두산 흑요석은 '철산화물-단사휘석-알칼리 장석' 조합을 가지며, 규슈 흑요석은 '철산화물-단사휘석-사장석-흑운모'의 조합을 가짐을 통하여 산지해석을 위한 기준을 제시하였다.

하지만 미세결정의 특성상 X-선 회절분석이나 분광학적 방법을 통한 광물결합구조의 확인이 불가한 한계가 있는데, 이들 중 함철광물의 조성은 뫼스바우어분광의 적용을 통하여 검증된 바 있다[26]. Fig. 5와 같이 백두산 지역은 '$Fe_3O_4$-휘석'의 함철광물 조합을 가지며, 규슈 지역의 함철광물은 '$Fe_3O_4$-휘석-흑운모'의 조합을 가짐을 통하여 두 지역의 흑요석은 완전히 다른 조성의 마그마와 지질환경에서 생성되었음을 알 수 있다. 또한 뫼스바우어 스펙트럼 면적의 연산을 통하여 이들

**Fig. 4.** (Color online) Major prehistoric obsidian localities in South Korea [46].

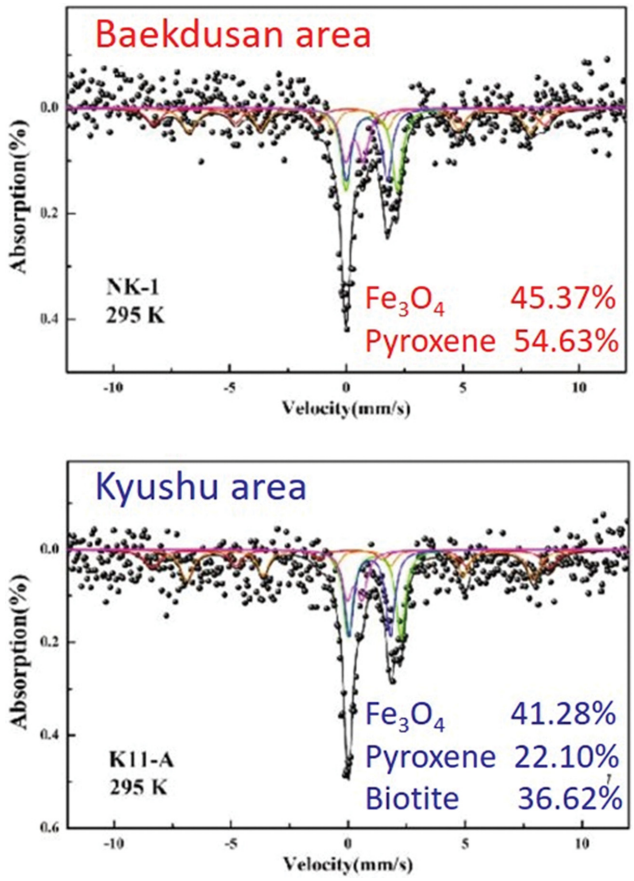



**Fig. 5.** (Color online) Mössbauer spectra and phase proportion of the Baekdusan obsidian and the Kyushu obsidian [26].

의 상대적인 존재 비를 파악할 수 있었으며, 특히 Jwa의 연구[46]에서 화학조성을 기준으로 철산화물로 기재한 광물의 정확한 조성이 $Fe_3O_4$ 임을 확인한 점을 주목할 필요가 있다. 이와 같이 뫼스바우어분광의 적용은 흑요석의 정확한 광물조성 정보를 바탕으로 산지해석을 위한 기준자료로 활용 가능함을 알 수 있다.

### 4. 흑색토기

600~900 ºC 범위의 온도에서 소성되는 토기(earthenware)는 1,200 ºC 이상의 소성온도를 갖는 도자기(porcelain)에 비하여 광물조성 등 여러 특성에서 원료토양의 것이 남아 있으므로 명확히 구분된다. 토기 중에는 고대로부터 지배세력과 관련된 유물로 알려진 표면에 흑색이 발달한 유형이 있으며[49-51], 이전까지 국내 문화재분야에서는 표면에서 일정량 검출되는 탄소를 근거로 그을음을 피복하여 흑색을 발현시킨 것으로 보고되어 왔다[52-54]. 하지만 최근 뫼스바우어분광을 적용한 연구[27]를 통하여 해외에 보고된 여러 유형 중 원료토양 내 철산화물의 환원에 의하여 흑색화 된 유형[11-13,55-59]과 철산화물 조성 및 자기적 특성이 유사함이 밝혀졌다.

Fig. 6는 백제 한성기의 도성으로 추정되는 서울 풍납동 토성에서 출토된 유형 별 흑색토기(PN1, PN2, PN3) 및 복원 제작한 시편(RES1)의 외관과 단면의 모습이다. 미량원소검출기를 통한 유기원소 분석결과(Table I), 그을음이 피복된 흑색토기(PN29)에 비하여 더욱 선명한 흑색을 띰에도 불구하고

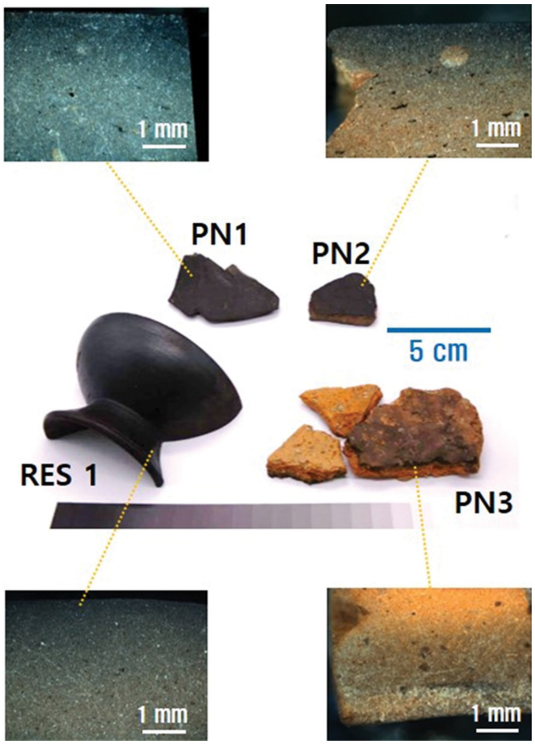



**Fig. 6.** (Color online) Black pottery shards and cross section images [27,60].

**Table I.** Organic compound contents of black pottery samples (wt %).

| Sample | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| PN1-surface[a] | 1.8844 | 0.7138 | - | - |
| PN1-matrix[a] | - | 0.7276 | - | - |
| PN2-surface[a] | 2.6101 | 0.5340 | - | - |
| PN2-matrix[a] | - | 0.5274 | - | - |
| PN3-blackish surface[b] | 19.1850 | 1.4549 | - | - |
| PN3-black marginal part[a] | 10.9470 | 0.7237 | - | - |
| PN3-reddish part[b] | - | 0.1986 | - | - |
| RES1-surface[a] | - | - | - | - |
| RES1-matrix[a] | - | - | - | - |

[a]Ref. [27], [b]Ref. [60]

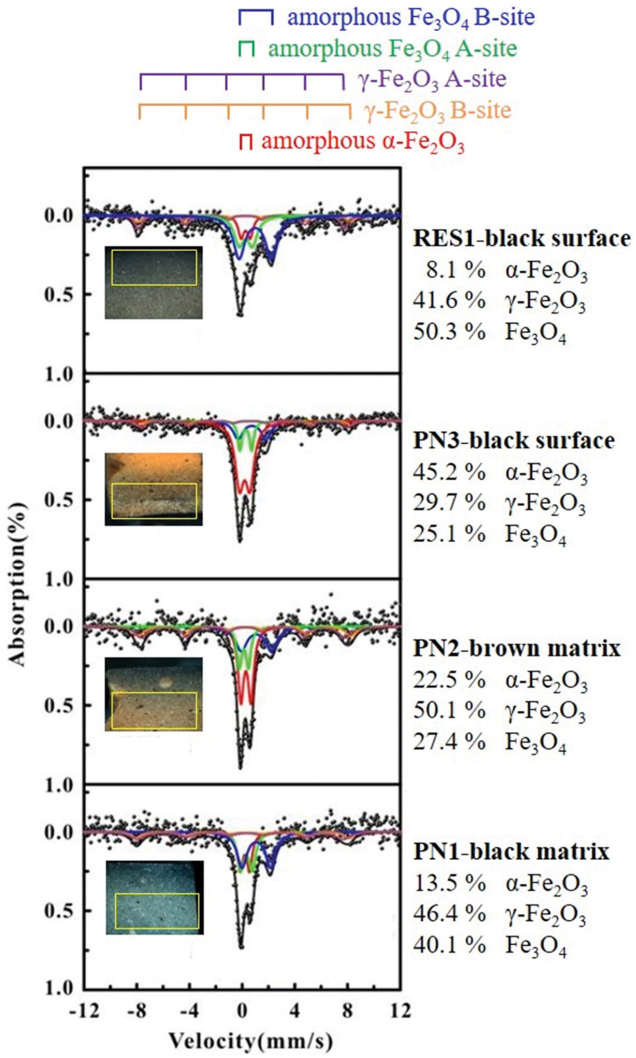



**Fig. 7.** (Color online) Mössbauer spectra of pottery samples at 295 K [27].

탄소함량이 명확히 낮거나 검출되지 않는 유형이 관찰되므로 탄소입자가 아닌 다른 흑색인자의 검토를 위하여 뫼스바우어 분광법을 적용하였다[27]. 그 결과, Fig. 7과 같이 그을음 피복으로 흑색이 발달한 부위의 경우 $\alpha$-$Fe_2O_3$의 조성이 우세한 반면, 탄소가 검출되지 않음에도 흑색이 발달한 부위는 $Fe_3O_4$의 조성이 우세함을 알 수 있었다. 이러한 철산화물조성 및 자기적 특성을 통하여 해당 유형의 토기들은 환원환경에서의 소성을 통한 원료토양 내 철산화물의 환원으로 흑색화 된 유형으로 해석되었으며, 이는 탄소함량과 함께 뫼스바우어분광법이 토기의 발색인자와 제작기법 해석에 유용하게 활용 가능함을 보여주는 사례이다.

## III. 문화재 유형 별 뫼스바우어 연구 확장 제언

### 1. 토제유물

#### 1.1 토기

토기의 경우 철산화물조성과 발현되는 색상에 대하여 보다 체계적인 연구가 필요하다. 특히 국내에서 수행된 한성 백제 유적지 흑색토기의 뫼스바우어 연구사례[27]는 대표적인 유형 몇 점을 대상으로 수행되어 통계적으로 의미를 가질 수 있는 수량의 데이터 추가로 객관성을 확보할 필요가 있다.

최근 동일 유적지에서 출토된 보다 다양한 흑색토기에 대하여 점토입자만을 분리 및 농집한 후 X-선 회절을 통하여 철산화물의 조성을 확인한 연구에 의하면[60], Fig. 8과 같이 흑색 및 암회색이 발달한 부위는 $Fe_3O_4$ 및 $\gamma$-$Fe_2O_3$를 포함한 스피넬 구조의 철산화물 회절패턴이 강하게 기록되고, 토양의 색이 남아 있는 부위는 $\alpha$-$Fe_2O_3$의 회절패턴이 기록되었다.

이들에 대하여 뫼스바우어분광법을 적용할 경우 환원반응이 진행되는 표면부로부터 속심부에 이르기까지 자기적 특성과 산화철조성의 변화양상 연구는 물론, 고려청자의 사례[23]와 같이 속심부까지 흑색화가 진행된 유형부터 토양색이 남아 있는 유형에 이르기까지 흑색-회색-갈색-황갈색-황토색 범위의 정량적인 뫼스바우어 데이터를 확보할 수 있는 연구가 가능할 것으로 기대된다. 또한 흑색에 비하여 적철석[$\alpha$-$Fe_2O_3$]이라는 분명한 발색인자를 갖는 적색 토기의 경우도 마찬가지로 적갈색-적색-황갈색-황토색에 이르는 색상범위 내 철 이온 환원도 및 산화철 조성의 체계적인 정량화 연구가 가능하다.

#### 1.2 도기

영문용어 'stoneware'로 표기되는 도기는 토기보다 높은 1,000~1,200 ºC의 온도에서 소성됨으로 인하여 인하여 일부 규산염광물이 용융된 후 재결정화 되어 암석과 같이 단단해지며, 고온에서 생성되는 광물인 뮬라이트[$3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 또는

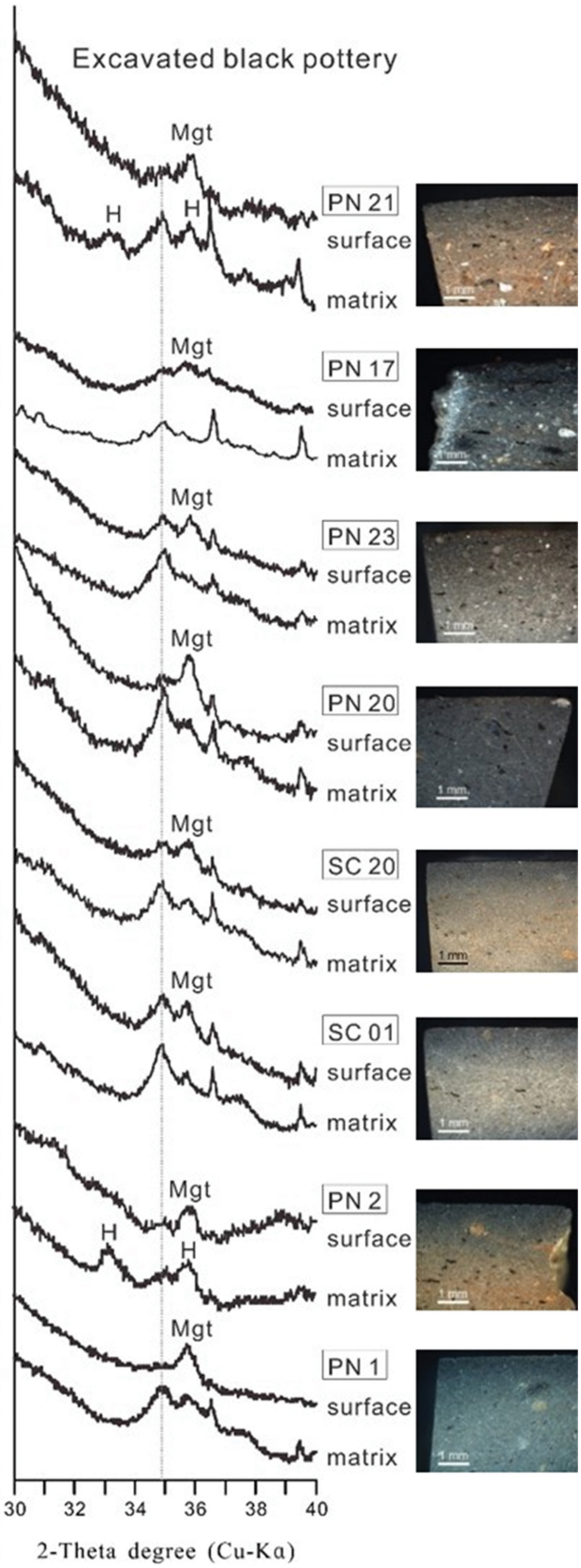



**Fig. 8.** (Color online) X-ray diffraction patterns of the black pottery by each colored type. H: hematite, Mgt: spinel structure iron oxides (such as magnetite and maghemite).

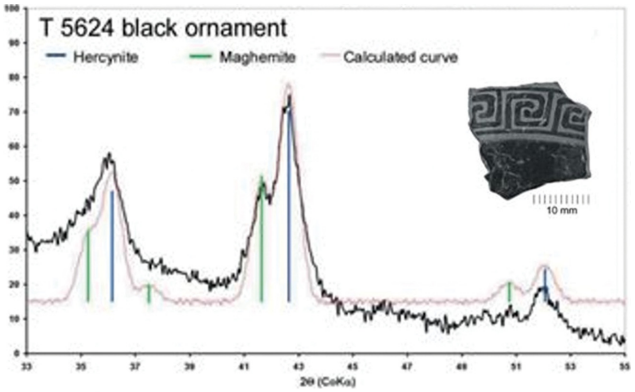



**Fig. 9.** (Color online) X-ray diffraction pattern of the black ornament on the Attic ceramic fragment [61].

$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$]와 허시나이트[$FeAl_2O_4$] 등이 검출된다. 이러한 특징을 기준으로 도기를 '경질토기'로, 일반적인 토기를 '연질토기'로 각각 분류하여 표기하기도 한다.

도기에서 검출되는 고온광물 중 함철광물인 허시나이트는 흑색 내지 암회색을 띠는 도기에서 발색인자로 작용할 것으로 판단되며, 자철석과 함께 존재할 경우 X-선 회절패턴이 중첩될 수 있으므로 구분이 쉽지 않다(Fig. 9). 그러므로 그리스 도기편의 연구사례[61,62]와 같이 뫼스바우어분광 연구를 통하여 현미경관찰이나 화학조성으로 구분하기 힘든 허시나이트와 자철석의 존재 및 비율 확인을 통하여 발색과 제작기법에 대한 해석인자를 획득할 수 있을 것으로 판단된다.

### 1.3 도자기

토양을 원료로 소성하는 용기류 중 가장 높은 1,200 ºC 이상에서 소성하는 도자기는 표면에 유약을 시공하여 광택과 색상을 발현시킨다. 대표적인 국내 도자문화재로는 고려청자와 조선백자 뿐만아니라, 다량의 철분이 함유된 흑유를 사용한 흑유자기 및 코발트 안료로 그림을 그린 후 환원염에서 소성한 청화백자와 석간주로 그림을 그린 철화백자 등이 있다.

그 중 흑유자기의 경우 색도와 화학조성 차이에 대한 연구가 수행된 후[63], 최근에 들어 Fig. 10와 같이 라만분광 데

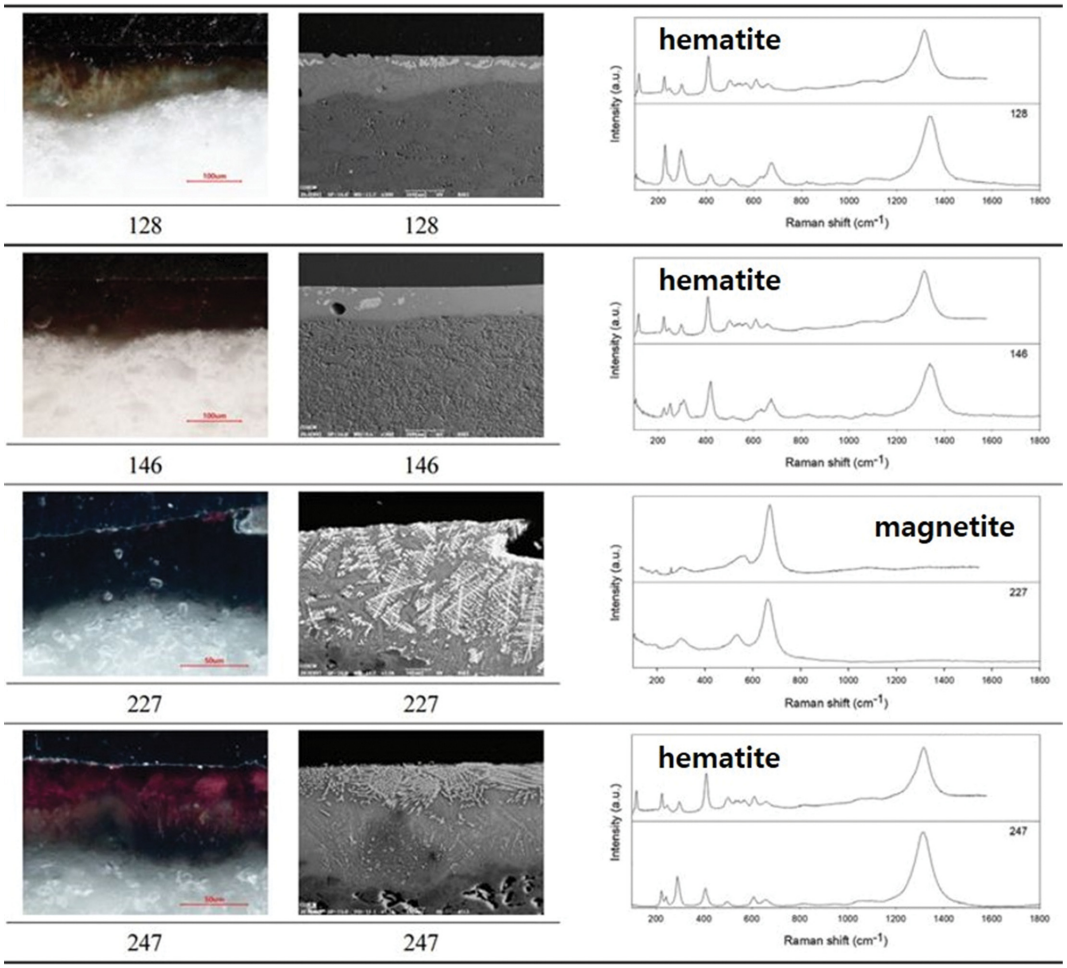


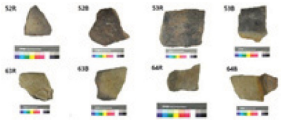

**Fig. 10.** (Color online) Cross section images and Raman spectra of reproduction black wares [65].

이터를 활용하여 표면 유약 발색부의 철산화물조성을 연구한 사례들이 보고되고 있으며[64,65], 적색 내지 갈색이 발현된 부위에서는 적철석, 흑색이 발현된 부위에서는 자철석의 분광 패턴이 획득됨을 보고하였다. 하지만 이러한 결과는 유약이 적색-적갈색-갈색-흑갈색-흑색으로 변화되는 과정의 철산화물 조성 비 변화를 반영하지 못하므로 특정온도 구간에서 전체 철산화물조성이 전이되는 것으로 오인될 가능성이 있다. 그러므로 이들에 대한 뫼스바우어분광 적용을 통하여, 고려청자[23,24]와 흑요석[26]의 사례와 같이 기존에 확인하지 못했던 발색유형 별 함철광물조성과 철 이온의 산화상태에 대한 정량적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

### 1.4 기타(기와, 옹관, 벽돌, 토우 등)

Table II와 같이 토양을 원료로 제작된 문화재 중에는 도토기 외에 기와, 옹관, 벽돌, 토우 등 다양한 유형들이 있으며[66-70], 이들은 모두 빚어진 모양의 차이가 있으나 제작목적별로 도토기와 유사한 소성기법을 적용하여 제작되었다. 또한 이들 토제유물에서도 흑색부터 황갈색까지 다양한 색상이 발

**Table II.** Examples on the various earthen artifacts, excluding ceramic ware.

| Artifact type | Shape | Description | Image reference |
|---|---|---|---|
| Roof tiles | | - Tiles in Unified Silla Era<br>- National museum of Korea<br>- Dark gray to black colored | Public domain |
| | | - Tiles in Joseon Dynasty<br>- Changdeokgung material strage<br>- Seooreung Jaesil<br>- Brown to black colored | [70] |
| Coffins | | - Coffins in Mahan period<br>- Naju national museum<br>- Light brown to dark gray colored | Public domain |
| |  | - Coffin fragments from Oryang-dong archaeological site, Naju, Korea<br>- Light brown to dark gray colored | [68] |
| Bricks | | - Bricks in the Royal tomb of King Muryeong, Kongju, Korea | Public domain |
| | | - Brick fragments in the Royal tomb of King Muryeong, Kongju, Korea<br>- Brown to black colored | [66,67] |
| Clay doll | | - Earthenware funerary objects in the shape of a warrior on horseback<br>- National museum of Korea<br>- Black colored | Public domain |

현된 유형들이 발견되므로, 도토기의 경우와 같이 뫼스바우어 분광을 통한 다양한 정보획득이 가능할 것으로 예상된다.

## 2. 석조유물

### 2.1 조선왕실어보

조선왕실어보는 바닥면에 왕과 왕비, 세자와 세자빈의 존호, 시호 등을 새겼으며, 조선왕조 의궤에 제작 시기와 재료가 기록되어 있는 역사성과 진귀성을 인정받아 금보 155과 및 옥보 167과 등 국립고궁박물관에 소장된 어보 총 322과가 2017년 유네스코 세계기록유산에 등재되었다. 국립고궁박물관은 2018년부터 2020년까지 3개 년에 걸쳐 국립문화재연구소와 공동으로 어보의 과학적 분석을 수행하였으며[71], 이 중 옥색을 띠는 유형의 경우 비파괴 X-선 회절분석, SWIR 초분광 영상 촬영 및 현미경 관찰 등을 통하여, 기존에 Si, Al, Mg, Fe, Ca 등이 검출되는 화학조성으로 추정한 각섬석 계열의 연옥(nephrite, $[Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2]$)이 아닌, 주로 사문석-녹니석-방해석의 광물조성을 갖는 사문암류 암석이 원료로 활용되었음이 밝혀졌다.

Fig. 11은 국립고궁박물관에서 소장 중인 조선왕실어보 중 1604년에 제작된 것으로 전해지는 '선조 가상존호 옥보'의 비파괴 X-선 회절패턴이며, 상대적으로 밝은 빛을 띠는 분석대상면의 회절패턴에서는 방해석의 피크가 강조되며, 보다 어두운 녹색을 띠는 분석대상면의 경우 사문석의 피크가 강조됨을 통하여 사문석 광물이 어보의 옥색을 띠게 하는 광물로 추정된다[60].

사문석의 경우 $(Mg, Fe)_3Si_2O_5OH_4$의 구조식을 가지며, 고용체인 크리소타일-리자다이트-안티고라이트의 순으로 $Fe^{2+}$ 비율이 증가하여 연녹색-진녹색-암녹색으로 점점 어두운 녹색을 띠는 경향이 관찰된다[72]. 사문석 광석에 뫼스바우어분광을 적용한 사례의 경우 환원환경에 가까운 광화대 중심부의 안티고라이트에서 $Fe^{2+}$의 스펙트럼 영역이 강조되는 결과가 보고된 바 있으며[73], 부구성광물 중 녹니석 또한 그룹 내에서 가장 진한 녹색을 띠는 광물인 클리노클로어$[(Mg,Fe^{2+})_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8]$의 뫼스바우어분광 결과에서 $Fe^{2+}$의 비율이 다른 색상의 것에 비하여 높은 것이 확인되었다[74]. 이상의 사례들을 통하여 녹니석을 포함한 사문석 계열의 암석으로 제작된 조선왕실어보에 대하여 뫼스바우어분광법을 적용할 경우, 광물조성 및 철 이온상태의 상관관계에 대한 정량적 평가를 통한 어보의 옥색과 산지해석에 활용 가능할 것으로 사료된다.

### 2.2 장신구(유리 및 보석)

장신구로 제작 및 가공되었던 고대의 유리와 보석 또한 뫼스바우어분광을 통하여 흥미로운 연구가 가능할 것으로 사료

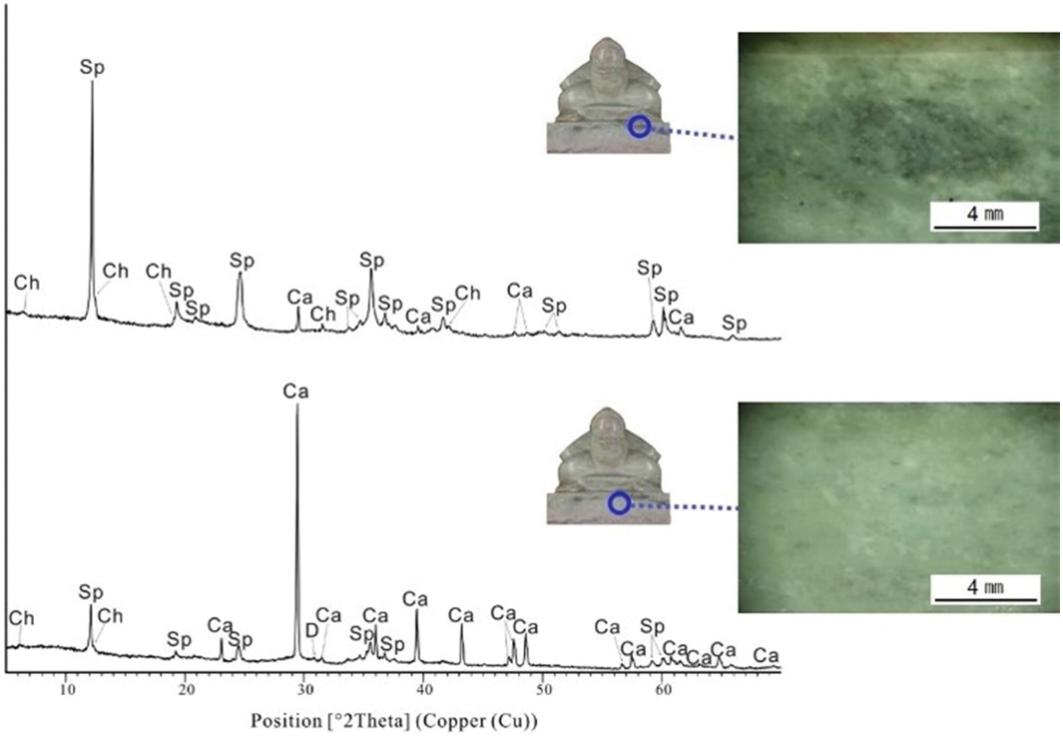
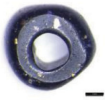



**Fig. 11.** (Color online) Non destructive X-ray diffraction patterns of Royal seal of the King Seonjo [60]. Ca: calcite, Ch: chlorite mineral, D: dolomite, Sp: serpentine mineral.

**Table III.** Ancient glass in various colors, and each type of coloring agents (Ref. [75-77]).

| Type (color) | Image | Coloring agents | Type (color) | Image | Coloring agents |
|---|---|---|---|---|---|
| P (purple) |  | - Co, $Mn^{+}$<br>- With higher MnO and $Fe_2O_3$ | G (green) | | - $Cu^{2+}$<br>- With higher PbO and CuO |
| PB (purple blue) | | - Co, $Mn^{+}$<br>- With higher MnO | Y (yellow) | | - Pb<br>- Higher PbO and $Fe_2O_3$<br>- Color from $PbSnO_3$ |
| gB (greenish blue) | | - $Cu^{2+}$<br>- Higher CuO | B (black) | | - $Mn^{+}$<br>- Higher MnO and $Fe_2O_3$ |
| BG (bluish green) | | - $Cu^{2+}$<br>- Higher CuO | R (red) | | - Fe, Cu<br>- Higher $Fe_2O_3$ and CuO |

된다.

Table III과 같이 다양한 색상으로 제작된 고대유리는 화학조성분석 위주로 연구가 수행되어 왔으며, 색상 별 다양한 발색원소가 보고되어 있다[75-77]. 또한 이러한 고대유리는 모든 색상에서 투명한 유리 표준시료에 비하여 높은 철 함량이 확인되며, 특히 적색, 자색, 흑색의 경우 다른 색상에 비하여 철 함량이 더 높은 경향이 확인되므로 뫼스바우어분광 적용을 통하여 색상별 발색원소들과 철의 결합여부 및 구조를 파악 가능할 것으로 예상된다[78-80].

**Fig. 12.** (Color online) Gyerim-ro ornamental sword, and details of the accessory [81].

Fig. 12는 국립중앙박물관에 전시 중인 신라시대 경주 계림로 보검(보물 제635호)의 황금장식부이며, 발견 후 보존처리와 여러 분석법을 적용하여 금속부와 장식부의 성분을 분석하였다[81,82]. 특히 장식부에 감장된 붉은 장식 중 비교적 크기가 큰 원형과 타원형 물질은 유리이고, 태극무늬나 나뭇잎무늬 등은 석류석을 가공한 것으로 밝혀졌다. 이들 붉은 장식에 대해서도 뫼스바우어분광을 통한 적색 유리의 발색인자 및 석류석 그룹 내 정확한 광물구조의 동정 등의 연구가 가능할 것으로 기대된다[80,83-86].

## 3. 철제 및 관련 유물

### 3.1 철기

국내의 철기문화재는 Fig. 13과 같이 역사 속에 이름을 남긴 유명한 위인과 관련된 무기류를 포함하여 갑옷, 농기구, 공구, 장신구 등 다양한 유형의 철기유물들이 발견되어 한반도에 존재했던 여러 고대국가와 선조들의 제철기술과 생활모습을 추정가능하게 한다.

철기문화가 발전함에 따라 철을 녹이는 온도를 낮추고 생산되는 철기의 강도와 재질 등의 품질향상을 위하여 탄소를 활용하였는데, 이는 당시 공인들의 기술수준을 반영하는 인자가 될 수 있다. 국내 문화재분야에서 이루어진 철기 제작기법과 관련된 연구는 대부분 금속공학적 방법들을 적용한 미세조직 관찰, 화학조성 확인, 경도 측정 및 탄소 함유량의 측정 등을 통하여 수행되었으며[87,88], 뫼스바우어분광을 적용한 탄소강의 결정구조 및 자기적 특성에 대한 연구는 아직 수행되지 않았다.

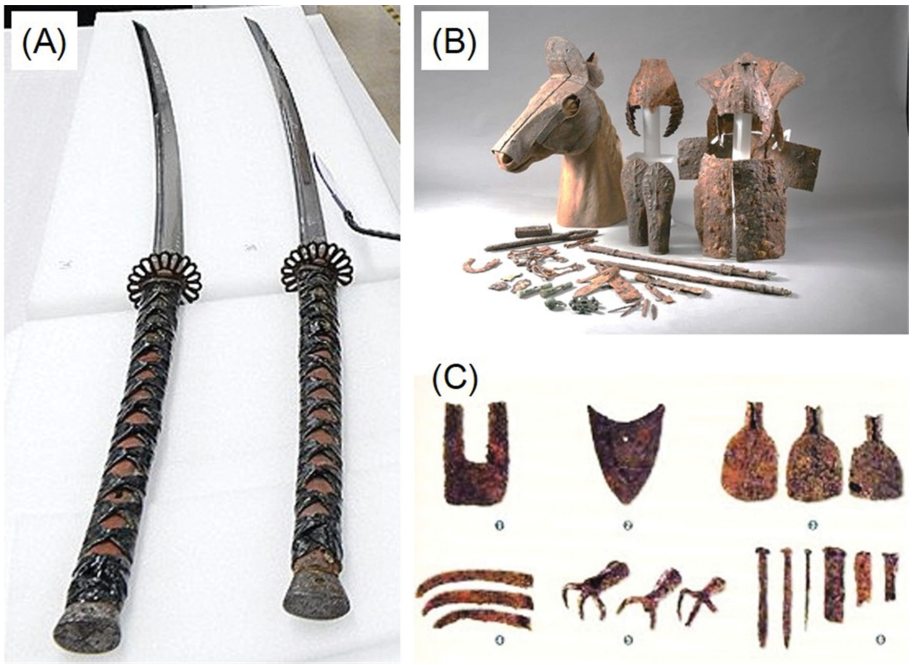



**Fig. 13.** (Color online) Examples of the iron artifact. (A) Yi Sun-shin's ceremonial longsword (Hyeonchungsa shrine office), (B) Iron artifacts of the Geumgwan Gaya (Bokcheon Museum), (C) Ancient Iron farming tools (Cultural Heritage Administration).

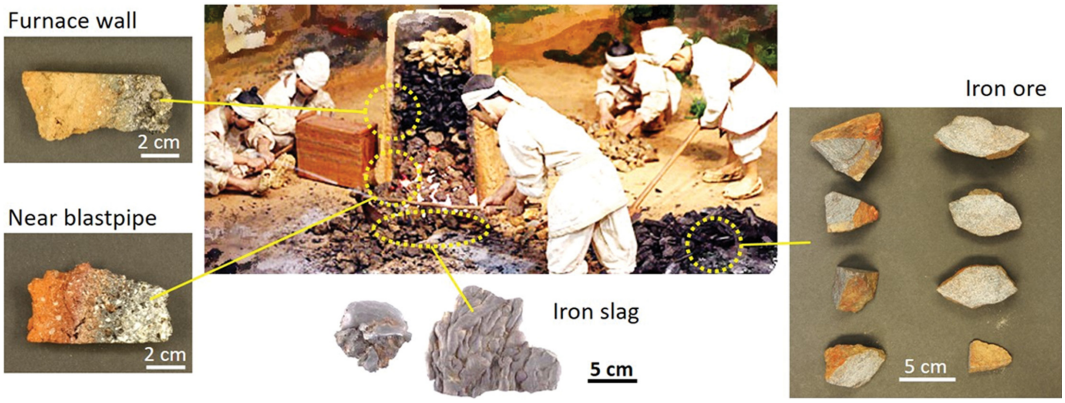



**Fig. 14.** (Color online) Schematic image of the iron production working (modified from public domain image of the Daegaya Museum), and various iron objects.

현대의 제철산업분야에서는 철강제품의 원료 선별, 소결광 품질 평가, 원료탄 성분분석, 철강의 종류, 합금성분 및 표면부 식층의 입자크기, 형성과 상전이 등의 정성·정량적 평가에 뫼스바우어분광법이 활용되고 있다[89-91]. 그러므로 고대의 철기유물 또한 뫼스바우어분광 적용에 적합한 연구대상이 될 것으로 판단되며, 추후 통계적으로 유의미한 자료들이 수집될 경우 시대별, 문화권별, 지역별, 용도별 다양한 철기에 적용된 기술과 품질에 관련된 새롭고 유의미한 정보의 획득이 기대된다.

### 3.2 제철유적 조업부산물

철기를 생산하던 제철유적지에서 출토되는 다양한 제철조업 부산물들은 당시 사용된 재료와 적용된 기술의 지역적 차이에 대한 정보를 제공한다. 대표적 제철유적 출토 조업부산물로는 슬래그, 송풍관 파편, 노벽 파편, 철광석 등이 있는데 (Fig. 14), 이들에 대한 국내 연구는 원료의 종류, 기술체계 및 자연과학적 분석[92-94] 등이 수행되었으며, 이를 기반으로 최근 고대의 제철기술을 재현하기 위한 실험이 수행되었다[95,96].

특히 슬래그의 경우 철 회수율이 높지 않았던 고대 제철조업에서 생성되는 양이 많아 대부분 생산지 주변에 폐기되어 있으며, 부식되는 철이나 풍화에 취약한 노벽에 비하여 물리적으로 안정적이기 때문에 당시의 제철기술 연구에 활용도가

높다[92-97]. 하지만 이들 국내 연구사례의 과학적 분석은 철기유물과 유사하게 미세조직관찰이나 화학조성 및 X-선 회절분석 등을 통한 광물조성 연구에 집중된 경향이 있으므로, 추후 해외사례들과 같이 뫼스바우어분광 적용을 통한 새로운 접근을 시도한 연구가 기대된다[98-100].

### 4. 채색안료

과거 우리 조상들이 단청 및 회화 등에 사용하였던 채색안료는 광물질의 천연 무기안료를 사용하였으며, 이 중에는 중국이나 서역 지방에서 도입된 것도 있었다[101-104]. 하지만 현재는 이러한 천연안료를 구하기 힘들뿐만 아니라 고가이므로 채색 원료로 사용하기 어려워 한 때 국내 문화재 분야에서는 화학안료로 대체되기도 하였다. 화학안료의 경우 내열성, 내광성, 내공해성, 내수성 등의 문제로 단청시공 후 단시간 내 퇴색 및 변색되는 등의 문제가 제기된 바 있으며[105], 그럼에도 불구하고 최근 숭례문 복원 과정에서 여전히 사용 비중이 높은 것으로 보고되어[106], 단절된 전통안료의 복원과 현재 채색문화재 종사자들이 사용하고 있는 안료 제품들의 다양성 평가가 필요하다.

최근 국내에서 진행되고 있는 채색안료와 관련된 연구는 물성 또는 환경평가[107-110], 문화재에 채색되어 있는 안료의 휴대용장비를 통한 화학조성을 기반으로 한 광물조성 추정[111-113], 채취한 시료 또는 수습된 소규모 파편의 X-선 회절분석 및 라만분광 적용을 통한 광물조성 확인[114-116] 등이 주로 수행되고 있다.

이와 같이 보물로 지정된 문화재의 단청이나 벽화 등에 대한 뫼스바우어분광 적용사례는 전무하지만, 채색문화재 중 외부환경과 접촉된 유형의 경우, 지속적인 보수와 재건축 등을 통하여 근현대의 안료가 사용되었을 가능이 있으며, 특히 숭례문의 사례[106]와 같이 합성안료가 사용된 경우는 연구대상으로 적합하지 않을 것으로 사료된다. 그러므로 채색문화재를 대상으로 한 뫼스바우어분광 연구는 Fig. 15의 고대 고분벽화나 주칠흔적, 그리고 괘불탱화의 채색안료 등과 같이 고대의 재료가 잘 보존되어 있는 유형에 우선적으로 적용되는 것이 적합할 것으로 판단된다.

한반도 고대국가 고분벽화의 적색안료 및 주칠흔 등은 순수한 적철석 및 일부 자철석이 혼합 사용된 경우가 있으며[117], 괘불탱화에서도 Fig. 16과 같이 흑색 철산화물로 추정

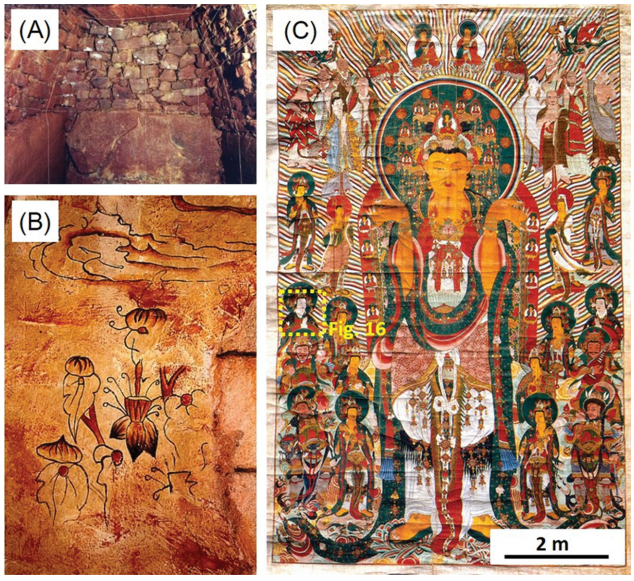



**Fig. 15.** (Color online) Images of the ancient painting (All rights reserved by Cultural Heritage Administration.). (A) Red painted wall of the Sindeok ancient tomb in Yedeok-ri, Hampyeong, (B) Yeonhwado in Eupnae-ri, Yeongju, (C) Nosanabul hanging painting of Shinwonsa temple.

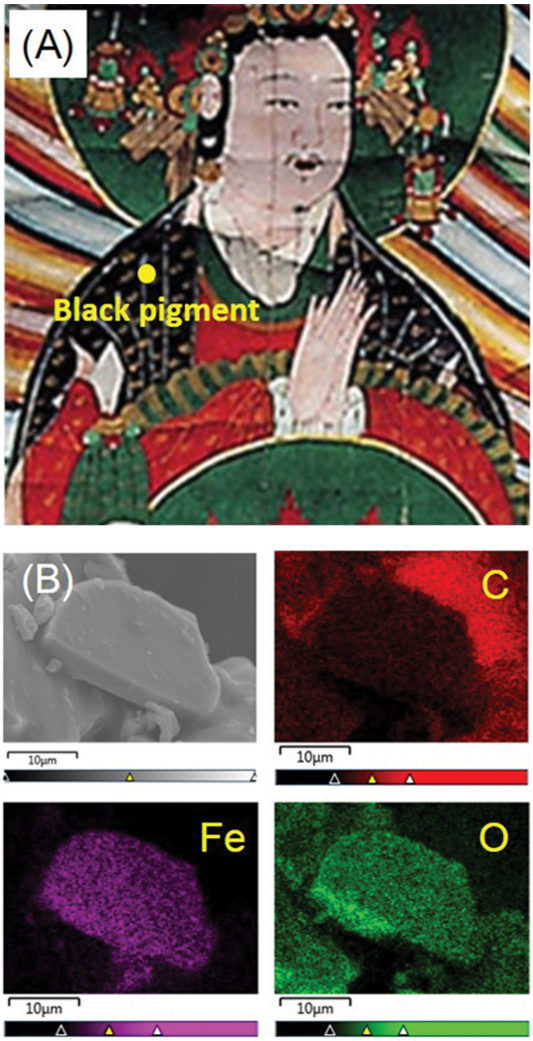



**Fig. 16.** (Color online) Black iron oxide pigment in the Nosanabul hanging painting of Shinwonsa Temple. (A) Sampling point, (B) SEM image, and elemental distribution maps of C, Fe, O, respectively.

되는 채색부위가 발견되는 경우가 있다. 이와 같은 고대 채색안료에 대한 뫼스바우어분광법 적용을 통하여 철산화물의 조성 및 철 이온의 산화상태에 대한 정량적인 정보뿐만 아니라, Fig. 3의 울릉도 석간주의 소성실험 결과와 같이 자기적 특성을 통하여 인위적인 산화소성을 통한 적색 산화철 제작 여부 등을 확인할 수 있을 것으로 예상된다.

**5. 비파괴분석**

형태의 보존과 복원, 그리고 전시가 우선시 되는 문화재 시료의 특성으로 인하여, 과학적 분석을 통한 문화재 연구는 대부분 매우 소량의 시료를 사용하거나 비파괴분석만으로 진행된다. 그렇기 때문에 문화재가 전시 및 보존되어 있는 현장에서 수행되는 조사에는 유물의 훼손 및 오염방지를 위하여 다양한 비파괴 및 비접촉 방식의 분석이 적용되고 있다[118-120]. 특히 원료광물 식별에는 주로 휴대용 X-선 형광분석기(portable X-ray fluorescence spectrometer, P-XRF) 및 분광연구를 기반으로 한 비파괴 분석방법이 개선되어 활용되고 있다[121-127].

뫼스바우어분광기 또한 화성탐사 로버에 휴대가 가능하도록 장치를 장착하여 화성의 지질샘플을 연구한 바 있으며[128], 국내에서도 한국원자력연구원(KAERI)에서 개발된 휴대용 뫼스바우어분광기의 본격적인 활용을 준비 중이다[28]. 본 원고에 소개된 유물 중 조선왕실어보, 이순신장군 보검, 경주 계림로 보검 등 보물로 지정되어 있는 유물들은 비파괴적인 방법으로 뫼스바우어분광을 적용할 필요가 있는 대표적인 유형이다. 머지않은 미래에 출토된 문화재의 파편 일부뿐만 아니라 국보급 보물들과 박물관 전시 유물들을 대상으로도 활발한 뫼스바우어분광 연구가 수행될 수 있도록 각 분야 간 활발한 교류가 이루어지기를 기대한다.

## IV. 결 론

본 원고는 국내 문화재를 대상으로 뫼스바우어분광법을 적용한 사례를 검토하고, 추후 적용을 통하여 새롭고 유익한 정보의 획득이 기대되는 다양한 유형의 문화재들을 소개하였다. 국내 문화재의 경우 해외에 비하여 반세기가 늦은 2010년대에 들어 뫼스바우어분광을 적용한 연구가 수행되었지만, 현재까지 고려청자, 울릉도 석간주, 흑요석 및 흑색 토기 등을 대상으로 기존에 획득하지 못했던 제작기법, 생성환경 및 산지에 따라 달라지는 철 원자의 산화상태, 함철광물조성 및 자성특성 차이와 같은 새로운 정보를 획득하는 등 성공적인 연구가 수행되어왔다. 이러한 사례들을 토대로 본 원고는 토제·석재·철제유물 및 고대 채색안료 등과 같이 선행연구와의 교차검증 및 새로운 특성인자 규명이 필요한 더 다양한 유형별 문화재에 대하여 뫼스바우어분광법의 적극적인 적용을 제안한다. 또한, 추후 휴대용 뫼스바우어분광기 등 개선된 분석시스템의 도입을 통하여 철저한 비파괴 조사가 요구되는 국보급 보물 및 박물관에 전시된 유물에 대한 연구수행 등 관련 분야 간 활발한 교류가 이루어지기를 기대한다.

## 감사의 글

본 원고는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산조사연구(R&D)의 지원을 받아 수행되었다.

## References

[1] R. L. Mössbauer, Z. Phy. **151**, 124 (1958).
[2] R. L. Mössbauer, Naturwissenschayten **45**, 538 (1958).
[3] R. L. Mössbauer, Z. Naturforsch. **14a**, 211 (1959).
[4] W. Kundig, Nucl. Instr. Methods **48**, 219 (1967).
[5] G. Kilngelhofer, R. V. Morris, B. Bernhardt, C. Schröder, D. S. Rodionov, P. A. de Souza Jr., A. Yen, R. Gellert1, E. N. Evlanov, B. Zubkov, J. Foh, U. Bonnes, E. Kankeleit, P. Gütlich, D. W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S. W. Squyres, and R. E. Arvidson, Science **306**, 1740 (2004).
[6] R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
[7] M. H. Won and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **113**, 17D903 (2013).
[8] C. H. Rhee, K. L. Cho, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. **66**, 96 (2015).
[9] H. Choi, M. H. Kim, and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **482**, 20 (2019).
[10] Y. R. Uhm, G. M. Sun, and C. S. Kim, J. Korean Magn. Soc. **30**, 75 (2020).
[11] N. H. J. Gangas, A. Kostikas, A. Simopoulos, and J. Vocotopoulou, Nature **229**, 485 (1971).
[12] A. Kostikas, A. Simopoulos, and N. H. J. Gangas, J. Phys. **35**, 107 (1974).
[13] G. Longworth and S. E. Warren, Nature **255**, 625 (1975).
[14] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, and K.-P. Martinek, Nature **407**, 691 (2000).
[15] B. Zhang, Y. L. Liu, Z. Y. Gao, W. J. Zhao, G. X. Li, and H. S. Cheng, Hyperfine Interac. **163**, 1 (2005).
[16] P. Vontobel, E. H. Lehmann, R. Hassanein, and G. Frei, Physica B **475**, 385 (2006).
[17] Z. Bin, G. Zhengyao, Z. Weijuan, L. Guoxia, C. Huansheng, and Z. Zhengquan, Appl. Clay Sci. **25**, 161 (2004).
[18] B. Constantinescu, D. Cristea-Stan, Z. Szőkefalvi-Nagy, I. Kovács, I. Harsányi, and Z. Kasztovszky, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **47**, 105 (2018).
[19] F. Laval, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **185**, 34 (2001).
[20] J.-C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro, and P. Walter, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **219-220**, 7 (2004).

[21] M. Menu, T. Calligaro, J. Salomon, G. Amsel, and J. Moulin, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **45**, 610 (1990).
[22] B. H. Kusko, M. Menu, T. Calligaro, and J. Salomon, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B **49**, 288 (1990).
[23] C. M. Kim, C. S. Kim, J. H. Pee, J. Y. Kim, W. S. Cho, and K. J. Kim, J. Korean Phys. Soc. **58**, 223 (2011).
[24] A. Y. Jeon, H. G. No, U. S. Kim, W. S. Cho, K. J. Kim, J. Y. Kim, C. M. Kim, C. S. Kim, and G. I. Kang, Archaeometry **56**, 392 (2014).
[25] J. J. Lee, Ph.D. Thesis, Chonnam National University, Korea (2015).
[26] Y. R. Uhm, G. M. Sun, M. E. Jin, Y. J. Jwa, J. Y. Seo, H. Choi, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc. **77**, 253 (2020).
[27] D. H. Moon, M. S. Lee, S. W. Nam, and H. G. Cho, J. Magn. **25**, 496 (2020).
[28] Y. R. Uhm, H. Choi, M. S. Han, G. M. Sun, M. S. Kim, and C. S. Kim, Phys. High-Tech. **28**, 15 (2019).
[29] N. Wood, I. Freestone, and C. Stapleton, Monogr. Mater. Soc. **2**, 175 (1995).
[30] P. B. Vandiver and W. D. Kinergy, Ceram. Bull. **63**, 612 (1984).
[31] C. Choo and K. Koh, Monogr. Mater. Soc. **2**, 141 (1995).
[32] P. B. Vandiver, L. A. Cort, and C. A. Handwerker, Ceramics and Civilzation, Vol. 4, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1989).
[33] R. Newman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **185**, 429 (1990).
[34] Y. M. Jeong, Korean Porecelain, Moonye Publishing Company (1990).
[35] H. T. Kim, S. Y. Lee, C. S. Ham, and E. S. Choi, J. Korean Ceram. Soc. **38**, 522 (2001).
[36] H. T. Kim and M. S. Jin, Sci. Tech. **37**, 36 (2004).
[37] R. L. Bates and J. A. Jackson, Glossary of Geology, 3re ed., American Geological Institute, Alexandria, Virginia (1987) pp. 455.
[38] N. C. Cho, H. T. Kang, and M. S. Han, J. Korean Anc. Hist. **49**, 5 (2005).
[39] Y. D. Jang, T. Y. Park, S. M. Lee, and J. J. Kim, J. Korean Earth Sci. Soc. **28**, 731 (2007).
[40] M. E. Jin, S. W. Moon, C. K. Ryu, and Y. J. Jwa, J. Miner. Soc. Korea **27**, 243 (2014).
[41] G. H. Hwang and Y. J. Jwa, J. Korean Earth Sci. Soc. **38**, 546 (2017).
[42] S. Yi and Y. I. Lee, J. Korean Archaeol. Soc. **35**, 172 (1996).
[43] J. C. Kim, D. K. Kim, M. Youn, C. C. Yun, G. Park, H. J. Woo, M. Y. Hong, and G. K. Lee, Indo-Pac. Prehist. Assoc. Bull. **27**, 122 (2007).
[44] N. C. Cho and S. Y. Choi, J. Korean Anc. Hist. **78**, 5 (2012).
[45] S. Yi and Y. J. Jwa, Quat. Int. **392**, 37 (2016).
[46] Y. J. Jwa, S. Yi, M. E. Jin, and G. H. Hwang, Open Archaeol. **5**, 106 (2019).
[47] D. L. Clark, Ph.D. Thesis, Stanford University, USA (1961).
[48] C. S. Ross, Am. Mineral. **47**, 723 (1962).
[49] J. W. Jeong, Hist. and Wld. **4**, 191 (1980).
[50] I. S. Ha, Yeongnam Archaeol. Rev. **10**, 19 (1992).
[51] S. W. Nam, J. Kor. Archaeol. **89**, 94 (2013).
[52] S. W. Choi, N. S. Lee, J. H. Lee, H. S. Lee, and S. J. Chae, Rev. Cult. Herit. Stud. **34**, 4 (2001).
[53] K. S. Shin and M. M. Oh, J. Korean Fld. Archaeol. **8**, 35 (2010).
[54] S. K. Kim, M. S. Han, S. W. Nam, and S. Jang, J. Conserv. Sci. **33**, 417 (2017).
[55] R. Chevalier, J. M. D. Coey, and R. Bouchez, J. Phys. **37**, 861 (1976).
[56] Y. Maniatis, A. Simopoulos, and A. Kostikas, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 773 (1983).
[57] K. J. D. Mackenzie and C. M. Cardile, J. Mater. Sci. **25**, 2937 (1990).
[58] L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, and U. Russo, Appl. Clay. Sci. **31**, 1 (2006).
[59] R. Venkatachalapathy, T. Bakas, N. Basavaiah, and K. Deenadayalan, Hyperfine Interact. **186**, 89 (2008).
[60] D. H. Moon, Ph.D. Thesis, Gyeongsang National University, Korea (2021).
[61] K. Bente, R. Sobott, and C. Berthold, Naturwissenschaftliche Analysen vor und fruhgeschichtlicher Keramik 3, Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie, Bonn, Germany (2013) pp. 273~288.
[62] Y. Maniatis, A. Simopoulos, A. Kostikas, and V. Perdikatsis, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 773 (2006).
[63] M. J. Koh and K. H. Kim, J. Conserv. Sci. **22**, 43 (2008).
[64] J. H. Park, H. Yu, and Y. J. Chung, J. Conserv. Sci. **35**, 117 (2019).
[65] J. W. Choi and M. S. Han, J. Conserv. Sci. **36**, 393 (2021).
[66] Y. H. Kwon and S. G. Hong, J. Conserv. Sci. **30**, 287 (2014).
[67] S. Jang and C. H. Lee, J. Conserv. Sci. **30**, 395 (2014).
[68] S. K. Kim, H. J. Jin, and S. Y. Jang, J. Conserv. Sci. **34**, 179 (2018).
[69] H. J. Jin, S. Y. Jang, S. K. Kim, and M. S. Lee, J. Conserv. Sci. **36**, 440 (2020).
[70] K. S. Ahn, M. H. Lee, J. H. Kim, J. H. Ha, W. J. Jang, D. H. Kim, J. Y. Jeong, and M. S. Han, J. Conserv. Sci. **37**, 63 (2021).
[71] National Palace Museum of Korea, Scientific Analysis of the Royal Seals of the Joseon Dynasty·the Korean empire (2020).
[72] I. Sakaguchi, Y. Kouketsu, K. Michibayashi, and S. R. Wallis, J. Mineral. Petrol. Sci. **115**, 303 (2020).
[73] M. Mellini, Y. Fuchs, C. Viti, C. Lemaire, and J. Linarès, Eur. J. Mineral. **14**, 97 (2002).
[74] M. Czaja, M. Kądziołka-Gaweł, R. Lisiecki, S. Bodył-Gajowska, and Z. Mazurak, Phys. Chem. Minerals **41**, 115 (2013).
[75] J. H. Yoon, W. R. Han, and M. S. Han, J. Conserv. Sci. **34**, 119 (2018).
[76] E. A. Kim, G. H. Kim, J. W. Kang, and C. S. Yun, J. Conserv. Sci. **36**, 405 (2020).
[77] E. A. Kim, J. H. Lee, and G. H. Kim, J. Conserv. Sci. **37**, 232 (2021).

[78] S. Rosano, H. Behrens, and M. Wilke, Phys. Chem. Miner. **35**, 77 (2008).
[79] E. Cottrell, A. Lanzirotti, B. Mysen, S. Birner, K. A. Kelley, R. Botcharnikov, F. A. Davis, and M. Newville, Am. Min. **103**, 489 (2018).
[80] S. M. Dorfman, S. E. Dutton, C. Potapkin, A. I. Chumakov, J. Rueff, P. Chow, Y. Xiao, R. J. Cava, T. S. Duffy, C. A. McCammon, and P. Gillet, Am. Min. **101**, 1659 (2016).
[81] Y. Shin and S. Jeong, Conserv. Sci. Museum **11**, 1 (2010).
[82] H. S. Yoo, Scientific Analysis of ornamental sword of the Gyerim-ro, Gyeongju, Gyeongju National Museum (2010) pp. 156~163.
[83] K. Černá, M. Mašláň, and P. Martinec, Mater. Struct. **7**, 6 (2000).
[84] B. K. Min, S. J. Kim, I. B. Sam, and C. S. Kim, J. Korean Magnt. Soc. **12**, 1 (2002).
[85] A. Katerinopoulou, A. Katerinopoulos, P. Voudouris, A. Bieniok, M. Musso, and G. Amthauer, Miner Petrol **95**, 113 (2009).
[86] E. S. Kiseeva, D. M. Vasiukov, B. J. Wood, C. McCammon, T. Stachel, M. Bykov, E. Bykova, A. Chumakov, V. Cerantola, J. W. Harris, and L. Dubrovinsky, Nat. Geosci. **11**, 144 (2018).
[87] S. M. Cho, N. C. Cho, and J. U. Han, J. Conserv. Sci. **34**, 433 (2018).
[88] M. J. Oh, S. M. Cho, N. C. Cho, and J. W. Han, J. Conserv. Sci. **35**, 440 (2019).
[89] S. J. Oh, J. Korean Magnt. Soc. **16**, 51 (2006).
[90] X. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A. K. Dearden, C. Huo, Y. Yang, Y. Li, and X. Wen, Sci. Rep. **6**, 26184 (2016).
[91] L. J. Schwartzendruber, L. H. Bennet, E. A. Schoefer, W. T. DeLong, and H. C. Campbell, Weld. J. **53**, 2-s (1974).
[92] J. Choi, S. C. Kim, and J, M, Doh, J. Conserv. Sci. **3**, 13 (1994).
[93] J. S. Park, Hong-ik Faculty J. **14**, 467 (2004).
[94] E. W. Lee, J. J. Lee, M. H. Chae, and E. J. Kim, J. Conserv. Sci. **31**, 411 (2015).
[95] E. Lee, B. Kwak, E. Kim, Y. Han, and C. Park, J. Conserv. Sci. **33**, 519 (2017).
[96] E. Lee, B. Kwak, E. Kim, and J. Park, J. Conserv. Sci. **34**, 581 (2018).
[97] V. Serneels and S. Perret, Archaeo-metal. Eur. **1**, 469 (2003).
[98] C. Gohy, A. Gérard, and F. Grandjean, Mater. Res. Bull. **18**, 275 (1983).
[99] D. Smołka-Danielowska, M. Kądzlołka-Gaweł, and T. Krzykawski, Int. J. Sci. Environ. Technol. **16**, 5387 (2019).
[100] N.-E. Menad, N. Kana, A. Seron, and N. Kanari, Materials **14**, 1513 (2021).
[101] National Research Institute of Cultural Heritage, Natural Inorganic Pigment (2020).
[102] National Research Institute of Cultural Heritage, Non-destructive pigment analysis guide book (2016).
[103] S. H. Lee, Color of traditional painting, Kailart, Korea (2010) pp. 42~44.
[104] J. S. Shin, Ceramist **12**, 98 (2009).
[105] J. Y. Doh, S. J. Kim, S. J. Lee, B. C. Ahn, S. C. Yoon, and K. J. Kim, J. Miner. Soc. Korea **22**, 153 (2009).
[106] S. K. Kim, M. S. Han, S. H. Jeong, and M. J. Kim, J. Conserv. Sci. **30**, 447 (2014).
[107] I. H. Go, H. Y. Jeong, J. H. Park, S. L. Jeong, and A. H. Jo, J. Conserv. Sci. **31**, 331 (2015).
[108] J. W. Kim, H. S. Lee, H. Y. Lee, M. N. Kim, and D. I. Kang, J. Conserv. Sci. **31**, 403 (2015).
[109] K. M. Lee, S. K. Kim, S. B. Bae, and M. J. Kim, J. Conserv. Sci. **31**, 443 (2015).
[110] J. H. Park, H. Y. Jeong, I. H. Go, S. L. Jeong, and A. H. Jo, J. Conserv. Sci. **31**, 429 (2015).
[111] Y. G. Chun, W. K. Kim, Y. H. Jo, D. R. Han, S. D. Kim, and C. H. Lee, J. Conserv. Sci. **25**, 383 (2009).
[112] Y. N. Song and G. H. Kim, J. Conserv. Sci. **30**, 13 (2014).
[113] Y. M. Yoo, M. S. Han, and J. J. Lee, J. Conserv. Sci. **30**, 365 (2014).
[114] C. H. Lee, J. E. Yi, and N. R. Han, J. Conserv. Sci. **28**, 101 (2012).
[115] S. K. Kim, J. S. Heo, H. H. Lee, M. S. Seo, and M. S. Han, J. Conserv. Sci. **29**, 379 (2013).
[116] J. H. Hwang and H. Y. Jeong, J. Miner. Soc. Korea **32**, 259 (2019).
[117] R. Mazzeo, E. Joseph, V. Minguzzi, G. Grillini, P. Baraldi, and D. Prandstraller, J. Raman Spectrosc. **37**, 1086 (2006).
[118] Y. H. Cho, C. H. Lee, and J. H. Yoo, J. Conserv. Sci. **29**, 55 (2013).
[119] Y. G. Chun, M. S. Lee, Y. R. Kim, M. J. Choi, and K. H. Choi, J. Conserv. Sci. **31**, 395 (2015).
[120] M. B. Sim, H. S. Yu, and S. K. Kim, J. Conserv. Sci. **27**, 41 (2011).
[121] J. L. Bodnar, K. Mouhoubi, L. Di Pallo, J. M. Valler, and T. Duvaut, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **64**, 11001 (2019).
[122] J. W. Ha and S. J. Lee, J. Ind. Eng. Chem. **28**, 328 (2015).
[123] J. Li, D. Xie, M. Li, S. Liu, and C. Wei, J. Spectrosc. 3695801 (2020).
[124] A. V. Maragaris, Encyclopedia of Global Archaeology, Springer, New York (2014).
[125] A. Rousaki, C. Vázquez, V. Aldazábal, C. Bellelli, M. C. Calatayud, A. Hajduk, E. Varagas, O. Palacios, P. Vandenabeele, and L. Moens, J. Raman Spectrosc. **48**, 1459 (2017).
[126] A. Candeias and J. M. Madariaga, J. Raman Spectrosc. **50**, 137 (2019).
[127] A. Rousaki, M. Costa, D. Saelens, S. Lycke, A. Sánchez, J. Tuňón, B. Ceprián, P. Amate, M. Montejo, J. Mirão, and P. Vandenabeele, J. Raman Spectrosc. **51**, 1913 (2020).
[128] G. Kingelhofer, R. V. Morris, B. Bernhardt, C. Schröder, D. S. Rodionov, P. A. de Souza Jr., A. Yen, R. Gellert, E. N. Evlanov, B. Zubkov, J. Foh, U. Bonnes, E. Kankeleit, P. Gütlich, D. W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S. W. Squyres, and R. E. Arvidson, Science **306**, 1740 (2004).