

라만분광분석법을 이용한 한국 고대 유리의 조성 분류

Composition Classification of Korea Ancient Glasses by Using Raman Spectroscopy

심우석¹, 김은아², 임수영¹, 김형민^{1,*}, 김규호^{2,**}

¹국립대학교 화학과, ²국립공주대학교 문화재보존과학과

Woo Seok Sim¹, Eun A Kim², Soo Yeong Lim¹, Hyung Min Kim^{1,*}, Gyu Ho Kim^{2,**}

¹Department of Chemistry, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

²Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju 32588, Korea

Received March 8, 2022
Revised March 25, 2022
Accepted March 30, 2022

*Corresponding author
E-mail: hyungkim@kookmin.ac.kr
Phone: +82-2-910-5770
**Corresponding author
E-mail: kimgh@kongju.ac.kr
Phone: +82-41-850-8544

Journal of Conservation Science
2022;38(2):117-123

<https://doi.org/10.12654/JCS.2022.38.2.05>

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science for Cultural
Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초 록 본 연구는 한국의 고대 유리에서 납바륨유리 3점, 납유리 3점, 포타쉬유리 10점 그리고 소다유리 10점을 중심으로 라만분광분석법을 이용하여 고대 유리의 용제 분류와 납유리에서 납의 정량 분석에 대한 가능성을 분석하였다. 분석 결과, 신축 진동 영역에서 납바륨유리가 1040 cm^{-1} , 납유리가 1000 cm^{-1} 으로 라만 피크 에너지의 차이를 보이며 포타쉬유리와 소다유리는 굽힘 진동 영역에서 Na과 K 양이온의 차이에 따라 포타쉬유리는 490 cm^{-1} 에서, 소다유리는 560 cm^{-1} 에서 라만 피크의 차이를 보인다. 이외에 납유리는 PbO 함량에 따라 라만 스펙트럼의 적색 편이가 비례하므로 이를 통하여 납유리의 주성분인 PbO의 함량을 정량적으로 분석할 수 있다. 즉, 라만분광분석법으로 납바륨, 납, 포타쉬 그리고 소다유리에 대한 분류와 납유리에서 PbO 함량을 측정할 수 있는 가능성이 확인된다.

중심어 유리구슬, 용제 특성, 납유리, 라만분광분석, 적색 편이, 납 함량

ABSTRACT In this study, investigated the possibility of quantitatively and qualitatively analyzing Korean ancient glasses via Raman Spectroscopy. We subjected four categories of Korean traditional glasses, namely, lead-BaO, lead, potash, and soda glasses (3, 3, 10, and 10 pieces, respectively), to this analytical technique. The results showed significant differences between the stretching and bending Raman vibration regions corresponding to these different Korean ancient glass types. Specifically, the stretching vibration regions corresponding to lead-BaO and lead glasses showed peaks at 1040 and 1000 cm^{-1} , respectively; the stretching vibration region of normal glass appears at 1100 cm^{-1} . The bending vibration regions corresponding to potash and soda glass showed Raman peaks at 490 and 560 cm^{-1} , respectively. Furthermore, the Raman spectra of the lead and lead-BaO glasses showed red shifts, which depended on the amount of PbO present. Thus, our findings highlighted the possibility of quantitatively determining the amount of PbO, a major component of lead glasses, via Raman Spectroscopy.

Key Words Glass beads, Flux, Lead glass, Raman Spectroscopy, Red shift, PbO content

1. 서 론

한국의 고대 유리는 일반적으로 주제(Former), 용제(Flux), 안정제(Stabilizer) 그리고 착색제(Colorant)로 조성을 구분하고 있다. 주제는 석영광물 또는 모래가 원료이고 용제는 주제에 첨가되는 용융물질로 Na_2O , K_2O , PbO 성분을 포함한다. 용제는 주제인 석영의 1850 $^{\circ}\text{C}$ 인 높은 용융점을 낮추는 역할을 한다. 안정제는 유리 조성과 구

조를 안정화하고 내수성을 갖도록 첨가하는 물질로 CaO , Al_2O_3 성분을, 착색제는 유리 색상을 결정하는 물질로 티타늄(Ti), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu) 등 전이금속을 포함한다. 이와 같은 첨가 물질을 기준으로 한국의 고대 유리는 용제 특성에 따라 군(Group)을 분류하고 안정제 특성에 따라 계(System)를 구분하고 있다. 즉, 용제 특성은 납유리군(Lead glass group), 포타쉬유리군(Potash glass group), 소다유리군(Soda glass group), 알칼리혼합유리군(Mixed

Alkali glass group)으로, 안정제 특성은 CaO , Al_2O_3 의 함량에 따라 HCLA계(고칼슘)와 LCHA계(고알루미나)로 구분하고 있다. 이와 같은 특성 구분은 한국의 고대 유리를 분류하는 기준으로 사용하고 있다(Kim, 2001; Kim, 2013).

한국의 고대 유리는 납유리군과 알칼리유리군으로 대분되며 납유리군은 바륨의 함유 여부에 따라 납바륨유리군($\text{SiO}_2\text{-PbO-BaO}$)과 납유리군($\text{SiO}_2\text{-PbO}$)으로, 알칼리유리군은 포타쉬유리군과 소다유리군으로 세분된다. 납바륨유리군은 한국을 비롯하여 중국, 일본 등 동아시아에서 주로 확인되는 조성으로 한국은 기원전 2세기부터 기원후 3세기까지 나타나는 것으로 알려져 있다. 납유리군은 납바륨유리군에 비하여 후행 시기로 통일신라시대 이후에 확인되는 사리병의 조성으로 대표적인 출토지는 익산 미륵사지이다. 반면에 알칼리유리군 중에서 포타쉬유리군은 납바륨유리군과 함께 한국의 초기 유리의 조성이라고 알려져 있으며 삼국이 형성되기 이전인 기원후 3세기까지 유적에서 주로 확인된다. 삼국시대에는 포타쉬유리군의 빈도수가 적어지고 소다유리군이 주된 유형으로 나타난다. 따라서 한국의 고대 유리는 함유 조성에 따라 시기적, 공간적 특성을 구분할 수 있는 것으로 알려져 있다(Lee, 1990; Kwon, 2017; Park, 2021).

지금까지 한국의 고대 유리의 조성은 복원할 수 없는 유리 편을 중심으로 에너지분광분석기(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometer)가 부착된 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 활용하여 분석하였다(Kim, 2001; Kim, 2013; Kim *et al.*, 2020). 그러나 깨진 유리 편에 대한 분석은 유리 조성을 정확하게 측정할 수 있다는 장점은 있지만, 유적에서 출토되는 원형 유리구슬을 모두 측정할 수 없으므로 측정 대상에 대한 대표성의 한계를 가질 수 있다. 이를 보완하는 분석법으로 에너지분산형 X-선형광분석기(ED-XRF, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer)를 활용한 비파괴분석법으로 원형 구슬이 표면 조성을 측정할 수 있다(Kim, 2019; Kim *et al.*, 2021). 그러나 X-선형광분석기를 활용한 유리구슬의 조성 분석은 매장 환경에서 풍화된 유리구슬의 표면을 측정하므로 정확한 유리 조성을 측정하기에 한계가 있으므로 이에 대한 다양한 비파괴분석법이 보완될 필요가 있다. 최근에는 라만분광법(Raman Spectroscopy)을 활용한 비파괴분석법이 시도되고 있으며(Colomban *et al.*, 2018), 고대 유리의 조성 분석에도 적용되는 사례가 있지만, 국외에 한정되어 연구가 진행되었다(Saminpanya *et al.*, 2019; Colomban *et al.*, 2006).

본 연구에서는 라만분광법을 활용하여 한국 고대 유리의 용제 성분에 대한 분류 가능성을 처음으로 검토하고자 한다. 이를 기초로 한국 고대 유리의 용제 특성에 따른 라만스

펙트럼의 구별 특성과 납유리군에서 PbO 의 함량에 따른 라만 피크의 변화에 따른 정량 가능성을 제시해보고자 한다.

2. 이론적 배경

라만 분광학은 물질에 의한 빛의 산란을 관찰하는 방법으로 충돌 과정에서 발생한 빛과 물질 사이의 에너지 교환을 측정하여 물질의 특성을 확인한다. 일반적으로 입사한 빛의 에너지에서 일부가 물질의 진동 운동으로 전달이 되고 이로 인하여 줄어든 빛에너지는 산란되어 관찰되는데 이를 (진동) 라만 산란이라고 한다. 양자역학에 따르면 모든 물질의 진동 에너지는 그 화학 조성과 구조에 의해 결정되므로 연구 대상으로 선정한 시료에 대하여 비파괴 방법으로 구성하고 있는 성분을 측정할 수 있다. 일반적으로 라만 분광계는 광원으로 사용되는 레이저, 산란광과 입사광을 구분하는 광학 필터, 빛을 분산하는 다색화장기(Polychromator)와 검출기(CCD, charge coupled device)로 구성된다. 입사광과 산란광의 에너지 차이에 해당하는 라만 변이(Raman shift)는 라만 산란 스펙트럼으로 주로 사용하는 단위는 파수(wavenumber, cm^{-1})이고 파장의 역수에 해당한다.

유리와 같은 고체는 고유한 주파수(에너지)의 진동을 가지고 있으며 라만분광법으로 측정할 결정성이 없는 비정형 규산염유리(silicate glass)의 고유 진동이 나타난다. 규산염유리는 SiO_2 가 반복, 연결된 구조이기 때문에 산소와 규소의 진동을 라만 스펙트럼에서 측정할 수 있다. 비정형 유리는 산소 원자(O)와 실리콘 원자(Si)의 결합이 끊어진 상태가 존재한다. 특히, 결합이 불완전한 산소 원자는 비가교 산소(NBOs, NonBridging Oxygens)라고 한다(Stebbins and Xu, 1997). 그리고 라만 스펙트럼은 비가교 산소의 구성비에 따라 변화가 일어난다. 일반적으로 유리는 2개의 주요 라만 피크가 나타난다(Figure 1). 545 cm^{-1} 의 피크는 $-\text{Si-O-Si}-$ 단위의 굽힘 진동에 의한, 1088 cm^{-1}

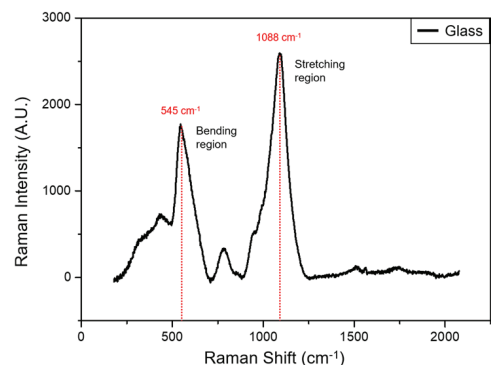


Figure 1. Raman spectrum of general glass.

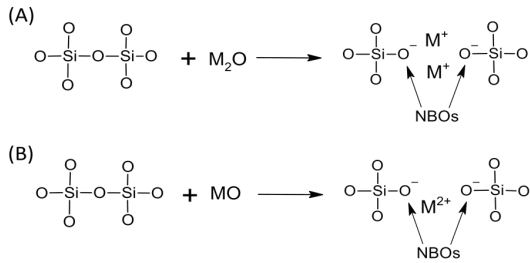


Figure 2. The bonding process between metal oxide and silicate. (A) Monovalent cation. (B) Divalent cation.

의 피크는 비가교 산소의 신축 진동에 따른 결과이다 (Colomban, 2003).

고대 유리는 제작 과정에서 금속산화물의 양이온이 규산염의 결합 구조를 끊어내고 비가교 산소를 형성하게 된다(Figure 2). 이온 결합을 형성한 금속산화물 양이온과 비가교 산소는 금속산화물의 산화수와 크기에 따라 비가교 산소의 진동 운동에 영향을 주게 된다. 즉, 유리는 조성과 함량에 따라 비가교 산소의 진동 운동이 달라지며 이 차이점은 라만 스펙트럼의 변화로 나타난다. 이를 측정하여 고대 유리의 조성을 확인할 수 있다.

3. 연구 방법

본 연구에서는 사용한 라만 분광 시스템(Raman optical system)은 532 nm 다이오드 레이저(532S-50-COL-PP, Oxxius, France), 광학계, 다색장치(SR-303I-A, Andor, United Kingdom)와 광검출기(DU420A-BEX2-DD, Andor, United Kingdom)로 구성된 장비를 이용하였다(Figure 3). 측정 조건은 레이저 파워를 23 mW 아래로 유지했으며, 광검출기의 노출시간은 3초로 고정하였다.

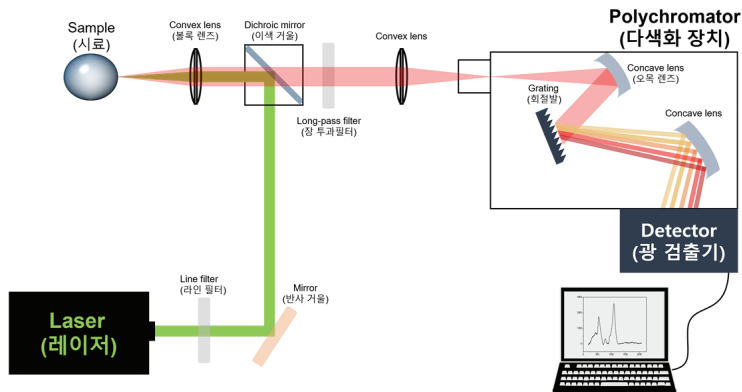


Figure 3. Layout of Raman optical system.

4. 연구 대상

연구 대상은 기존에 분석이 진행된 유리 편에서 용제 별로 포항 옥성리 유적에서 납바름유리군 3점, 익산 미륵 사지 유적에서 납유리군 3점, 김해 양동리 유적에서 포타쉬유리군 10점과 소다유리군 10점을 포함하여 총 26점을 선정하였다(Kim, 2001). 선정된 유리 편에 대한 조성은 별도 정리하였다(Table 1).

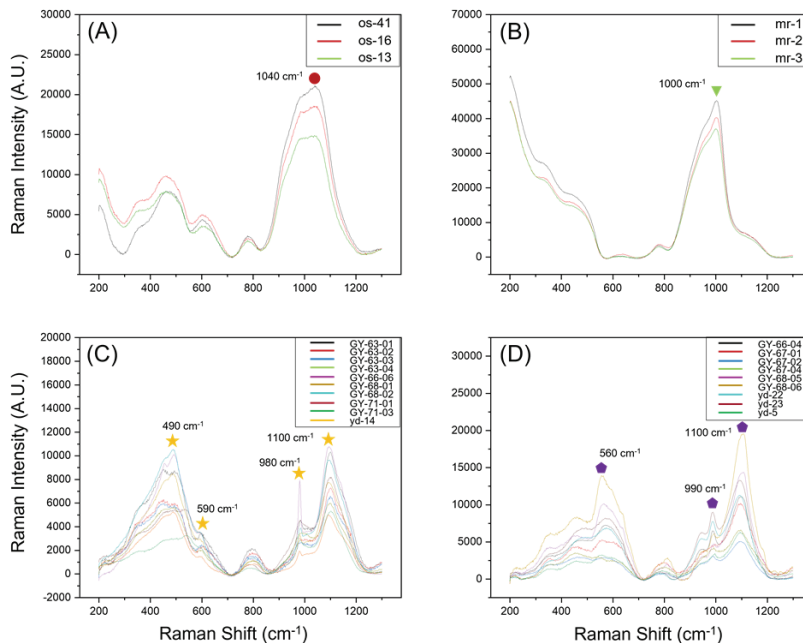
5. 연구 결과

라만 스펙트럼은 비대칭 최소 자승법 방식을 통해 배경 신호를 제거하고 각 유리 용제에 따라 주요 라만 피크들에 색 도형과 파수를 표기하였다. 각 유리는 금속 양이온이 포함되어 있으며, 시편에 존재하는 비가교 산소의 인접한 위치에 Na^+ , K^+ , Pb^{2+} 및 Ba^{2+} 등의 양이온이 위치하여 규산염의 진동에 영향을 주게 된다. 이와 같이 결합된 비가교 산소들의 신축/굽힘 진동 운동은 양이온과 산소 음이온의 쿨롱 힘에 의해서 에너지가 변화하므로 이를 측정하여 유리의 조성 분류가 가능하다.

본 연구에서 선정한 규산염유리에서 용제에 따라 구분된 납바름, 납, 포타쉬, 소다 유리군의 라만 스펙트럼에서 차이를 보인다. 납유리 계열은 2가 양이온인 Pb의 화학적 조성 비율이 높으며 이러한 영향에 의해 규산염유리의 신축 진동영역에서 에너지가 조성에 비례해서 작아지는 적색 편이(Red shift)가 일어나게 된다. 즉, 규산염유리의 신축 진동 영역에서 납바름유리는 1040 cm^{-1} (적색 동그라미), 납유리는 1000 cm^{-1} (녹색 역삼각형)으로 라만 피크 에너지의 변화가 나타난다(Figure 4A, 4B). 반면에 포타쉬유리와 소다유리는 K^+ , Na^+ 의 조성 비율이 높고 1족 알칼리 금속으로 화학적, 물리적 성질이 비슷하므로 비가교 산소

Table 1. The chemical composition of glass beads selected for Raman analysis

Site	Flux	Sample Number	Chemical Composition (wt. %)													Remark		
			SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	BaO	SO ₃		P ₂ O ₅	Cl
Pohang Oksongri	lead	os-41	37.70	4.70	<0.1	2.90	0.14	1.30	0.23	<0.1	0.14	0.81	37.80	12.50	0.12	-	3.40	PbO-BaO-SiO ₂
		os-13	36.00	5.10	<0.1	2.90	<0.1	1.40	<0.1	<0.1	0.15	0.45	37.70	12.60	<0.1	-	3.70	PbO-BaO-SiO ₂
		os-16	34.90	4.80	0.1	2.80	<0.1	1.20	0.13	<0.1	0.13	0.78	39.50	12.60	<0.1	-	3.70	PbO-BaO-SiO ₂
Iksan Mireuksaji Temple	lead	mr-1	27.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72.10	-	-	-	-	-
		mr-2	28.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71.70	-	-	-	-	-
		mr-3	28.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71.90	-	-	-	-	-
Gimhae Yangdong-ri	Potash	GY-63-01	76.05	1.00	16.17	1.01	2.08	0.53	0.06	1.75	0.79	0.05	0.09	0.20	0.17	0.00	0.04	-
		GY-63-02	75.33	1.26	16.41	1.10	1.92	0.50	0.12	1.92	0.81	0.08	0.14	0.22	0.13	0.00	0.04	-
		GY-63-03	75.63	1.15	16.25	1.00	2.10	0.58	0.04	1.79	0.80	0.02	0.21	0.27	0.10	0.00	0.04	-
		GY-63-04	63.95	1.13	22.33	2.43	3.34	0.70	0.13	3.20	2.16	0.01	0.14	0.19	0.16	0.04	0.08	-
		GY-66-06	69.68	0.78	20.75	0.39	4.66	0.36	0.14	0.08	0.65	2.08	0.17	0.04	0.17	0.00	0.06	-
		GY-68-01	70.05	0.88	19.70	0.42	5.18	0.35	0.17	0.00	0.50	2.34	0.13	0.05	0.18	0.00	0.05	-
		GY-68-02	69.98	0.80	19.82	0.44	5.13	0.32	0.14	0.02	0.39	2.41	0.33	0.07	0.09	0.01	0.06	-
		GY-71-01	66.58	1.16	20.58	2.02	3.37	0.69	0.12	2.90	2.12	0.03	0.11	0.17	0.07	0.02	0.07	-
		GY-71-03	72.96	0.97	16.06	0.87	3.59	0.65	0.11	2.41	1.86	0.02	0.06	0.28	0.03	0.05	0.08	-
		yd-14	74.90	1.50	17.30	0.33	2.70	<0.1	<0.1	<0.1	0.46	1.50	0.14	-	0.19	0.26	<0.1	-
Gimhae Yangdong-ri	Soda	GY-66-04	66.04	19.18	0.81	4.69	2.92	0.54	0.21	2.25	1.26	0.04	0.10	0.35	0.22	0.04	1.35	-
		GY-67-01	66.20	19.14	0.65	5.09	3.43	0.58	0.30	1.69	1.12	0.04	0.23	0.33	0.04	0.03	1.13	-
		GY-67-02	63.15	19.51	3.64	3.18	5.30	1.76	0.27	0.09	1.19	0.84	0.00	0.05	0.34	0.38	0.31	-
		GY-67-04	66.04	19.18	0.81	4.69	2.92	0.54	0.21	2.25	1.26	0.04	0.10	0.35	0.22	0.04	1.35	-
		GY-68-04	63.74	20.06	0.50	9.75	2.81	0.92	0.09	0.02	0.62	0.06	0.00	0.00	0.46	0.01	0.95	-
		GY-68-05	65.44	20.35	0.29	8.46	2.41	0.78	0.09	0.03	0.39	0.00	0.05	0.04	0.41	0.00	1.27	-
		GY-68-06	65.50	20.51	0.36	8.26	2.57	0.82	0.07	0.02	0.41	0.04	0.01	0.03	0.33	0.01	1.06	-
		yd-22	63.20	20.20	3.10	2.70	5.00	1.30	0.31	0.11	1.50	1.30	<0.1	-	0.65	1.30	0.30	-
		yd-23	62.60	20.30	3.10	2.60	4.90	1.30	0.28	<0.1	1.50	1.30	<0.1	-	0.60	1.20	<0.1	-
		yd-5	70.90	16.40	1.20	2.60	2.70	0.62	0.33	2.30	1.50	<0.1	<0.1	<0.1	0.35	0.36	0.60	-

**Figure 4.** Raman spectra of glass beads depending on the chemical composition. (A) Lead-Barium glasses. (B) Lead glasses. (C) Potash glasses. (D) Soda glasses.

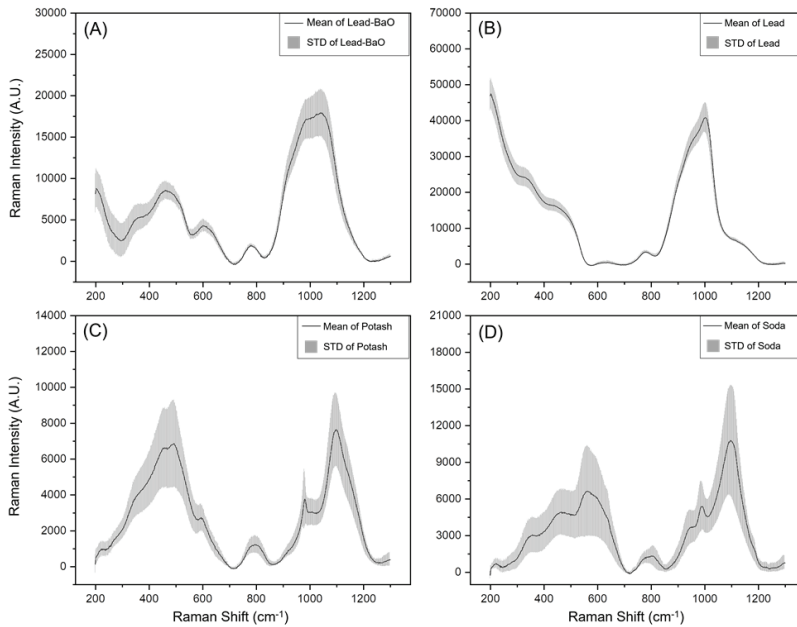


Figure 5. Arithmetic mean and standard deviation of glass beads Raman spectra depending on chemical composition. (A) Lead-Barium glasses. (B) Lead glasses. (C) Potash glasses. (D) Soda glasses.

의 신축 진동 운동에 미치는 영향이 유사하나, Na, K 양이 온의 차이로 인하여 곱힘 진동영역의 구조가 달라진다. 즉, 포타쉬유리와 소다유리는 모두 신축 진동영역 1100 cm^{-1} 에서 라만 피크가 유사하게 확인되나, -Si-O-Si- 단위의 곱힘 진동영역에서 포타쉬유리는 490 cm^{-1} (황색 별표)에서, 소다유리는 560 cm^{-1} (자색 오각형)에서 확인된다 (Figure 4C, 4D). 또한 포타쉬유리와 소다유리는 규산염의 곱힘/신축 진동영역의 라만 피크 이외에 다른 피크를 보이는데, 포타쉬유리는 590, 980 cm^{-1} 에서, 소다유리는 990 cm^{-1} 에서 라만 피크가 나타난다. 따라서 납바륨, 납, 포타

쉬, 소다유리는 라만 피크의 위치와 모양에 따라 라만 스펙트럼의 차이가 나타나며 이를 통하여 한국 고대 유리의 용제 특성을 구분할 수 있다.

라만 스펙트럼의 형태와 모양의 차이점으로 고대 유리의 용제 특성을 분류할 수 있는 재현성을 검토하기 위하여 납바륨유리, 납유리, 포타쉬유리 그리고 소다유리별 평균 (흑색 실선)값과 표준편차(회색 박스)와 함께 대표 스펙트럼을 도식하였다(Figure 5). 도식 결과, 규산염의 곱힘/신축 진동영역에서 연구 대상이 3점인 납바륨유리군과 납유리군은 표준편차가 작은 편이나 연구 대상이 10점인 포

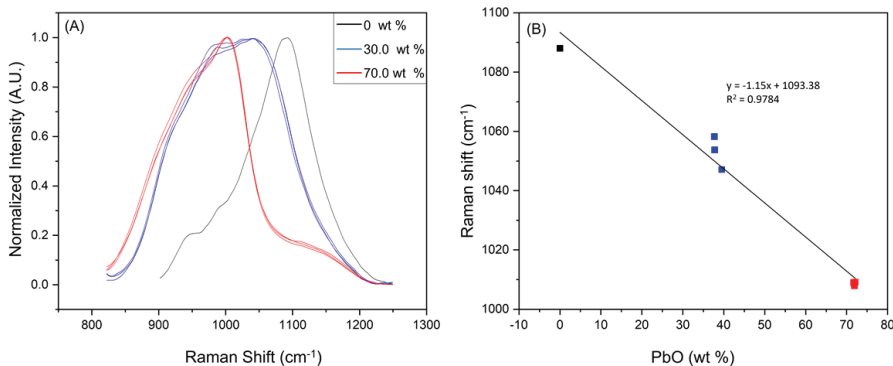


Figure 6. Raman shift location and calibration curve depending on PbO composition (wt %). (A) Raman shift location of maximum intensity in NBOs' stretching vibration region. (B) Scatter plot on relationship between PbO compositions and Raman shift location of maximum intensity.

타쉬유리군과 소다유리군은 표준편차가 큰 편으로 이는 연구 시료에 따른 라만 피크의 세기 차이로 볼 수 있다. 그러나 라만 피크가 나오는 파수의 위치는 일정하다는 점에서 고대 유리의 용제별 라만 스펙트럼의 재현성은 검증할 수 있다.

납유리는 규산염 비가교 산소의 신축 진동 영역에서 라만 스펙트럼의 적색 편이가 나타나며 적색 편이는 PbO의 함량에 따라 규칙적인 변화 양상을 보인다(Figure 6A). 또한, 신축 진동 영역에서 가장 강한 라만 세기의 Raman shift 값을 기준으로 검량선을 도식한 결과에서 라만 스펙트럼의 적색 편이는 PbO 함량에 비례하는 것으로 나타난다 (Figure 6B). 따라서 라만 분석으로 납유리에서 PbO 함량을 정량적으로 분석할 수 있는 가능성을 제시할 수 있다. 다만, 이번 연구에서 연구 대상이 6점으로 한정되었기 때문에 라만 분석을 통하여 납유리의 PbO 함량에 따른 정량 함수를 제시하기에는 한계가 있다. 그러나 납유리에 대한 다양한 분석 자료가 축적되면 라만 분석을 통하여 납의 함량을 정량적으로 제시할 수 있다고 생각된다.

6. 결론

한국의 고대 유리는 용제 성분에 따라 납바륨, 납, 포타쉬, 소다유리로 분류하고 있다. 고대 유리의 용제 특성은 어떤 금속 양이온을 주요 성분으로 하는가에 따라 비가교 산소의 진동이 달라지며 이 차이는 라만 스펙트럼의 변화로 나타난다. 이를 통하여 고대 유리의 용제 특성에 따른 납바륨, 납, 포타쉬, 소다유리의 분류 가능성을 제시할 수 있다.

납유리 계열은 규산염유리의 신축 진동 영역에서 라만 스펙트럼의 적색 편이(Red shift)가 일어난다. 납바륨유리는 1040 cm^{-1} , 납유리는 1000 cm^{-1} 에서 라만 피크 에너지의 변화가 나타난다. 반면에 포타쉬유리와 소다유리는 Na과 K 양이온의 차이로 인하여 굽힘 진동 영역의 구조가 달라진다. 포타쉬유리는 490 cm^{-1} 에서, 소다유리는 560 cm^{-1} 에서 나타나며 이외에도 포타쉬유리는 $590, 980\text{ cm}^{-1}$ 에서, 소다유리는 990 cm^{-1} 에서 라만 피크가 확인된다. 따라서 납바륨, 납, 포타쉬, 소다유리군은 라만 피크의 위치와 모양에 따라 라만 스펙트럼이 다르게 나타나므로 라만분광법을 활용하여 한국 고대 유리의 용제 특성을 구분할 수 있는 가능성을 알 수 있다. 이외에 납유리는 PbO 함량에 따라 규산염유리의 비가교 산소의 신축 진동 영역에서 라만 스펙트럼의 적색 편이가 비례하는 것으로 나타난다. 이는 라만 분석을 통하여 납유리의 주성분인 PbO의 함량을 정량적으로 측정할 수 있는 가능성을 확인한 결과이다.

따라서 본 연구에서는 라만 분광분석법을 활용하여 한국 고대 유리의 용제 특성인 납바륨, 납, 포타쉬 그리고 소다유리에 대한 분류 기준과 납유리에서 PbO의 함량을 측정할 수 있는 가능성을 제시해 보고자 한다.

사 사

이 논문은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. NRF-2021R111A2040339)와 2016년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 집단연구지원사업임(NRF-2016R1A5A1012966).

REFERENCES

- Colomban, P., Tournie, A. and Bellot-Gurlet, L., 2006, Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(8), 841-852. (in English)
- Colomban, P., 2003, Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323(1), 180-187. (in English)
- Colomban, P., Maggetti, M. and d'Albis, A., 2018, Non-invasive Raman identification of crystalline and glassy phases in a 1781 Sevres Royal Factory soft paste porcelain plate. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(15), 5228-5233. (in English)
- Kim, E.A., 2019, A characteristics on the glass beads excavated from the tombs of Seokchon-dong in Seoul, Korea. Master's Dissertation, Kongju National University, Gongju, 61-63. (in Korean with English abstract)
- Kim, E.A., Kim, G.H., Kang, J.W. and Yun C.S., 2020, A characteristics on the ancient glass beads excavated from the site of Hapgang-ri in Sejong, Korea. *Journal of Conservation Science*, 36(5), 405-420. (in Korean with English abstract)
- Kim, E.A., Lee, J.H. and Kim, G.H., 2021, A characteristic analysis of glass beads in Geumgwan Gaya, Korea (I). *Journal of Conservation Science*, 37(3), 405-420. (in Korean with English abstract)
- Kim, G.H., 2001, A study of archaeological chemistry on ancient glass found in Korea. Ph.D. Dissertation, Chung-ang University, Seoul, 31-42. (in Korean with English abstract)
- Kim, N.Y., 2013, An investigation of chemical characteristic on alkali glass beads at the Three Kingdoms period in

- Korea. Ph.D. Dissertation, Kongju National University, Gongju, 209-212. (in Korean with English abstract)
- Kwon, O.Y., 2017, The study on import and distribution structure by analyzing the chemical composition of glass beads found in burial sites of Baekje. *The Jungbu Archaeological Society*, 16(3), 39-70. (in Korean with English abstract)
- Lee, I.S., 1990, Archaeological study of ancient glass in Korea. Doctor's Thesis, Han-yang University, Seoul, 1-5. (in Korean with English abstract)
- Park, J.H., 2021, Historical implications of glass beads in the Yeongsan River basin area examined through materials unearthed in Sindok Tomb 1, Hampyeong. *The Baekje Hakbo*, 37, 97-129. (in Korean with English abstract)
- Saminpanya, S., Saiyasombat, C., Thammajak, N., Samrong, C., Footrakul, S., Potisuppaiboon, N., Sirisurawong, E., Witchanantakul T. and Rojviriyaya C., 2019, Shedding new light on ancient glass beads by Synchrotron, SEM-EDS, and Raman Spectroscopy Techniques. *Scientific Reports*, 16069. (in English)
- Stebbins, J.F. and Xu, Z., 1997, NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390, 60-62. (in English)