

SEM-EDS를 이용한 고대문화의 해석 - 고대의 유리구슬 -

김규호*, 허우영

삼성문화재단 호암미술관 문화재보존연구소

우리에게 남아있는 문화 유산 중에는 언제, 어디서, 누가, 무엇으로, 그리고 어떻게 사용하였는지에 대하여 정확히 알 수 없는 문화재들이 있다. 그리고 현대의 발달된 기술로도 재현하기 어려운 고도의 제작기술을 가진 문화재도 있다. 이러한 문화재를 통하여 과거의 역사를 연구하기에 현재의 고고학이나 고미술의 외형적인 연구만으로는 한계성이 나타나기도 한다. 이를 해결하기 위해서 다양한 연구법이 시도되었고 이 중에서 분석기술을 이용하여 과거 역사를 연구하는 고고화학(Archeological chemistry)이라는 분야도 나타나게 되었다.

다양한 재질의 문화 유산중에서 우리는 오랜 역사에 비하여 제조기술의 변화가 거의 없기 때문에 분석기술을 이용한 과학적인 특성 연구는 제조기술 외에도 시대에 따른 문화적 기술 변천과 흐름을 밝히는데도 중요한 자료를 제공할 수 있다. 유리의 분류는 형태, 용도, 색 및 조성 등 여러 방법이 있을 수 있으나 그 기원과 제조기술의 변천에 대한 연구는 임의로 첨가된 원료의 성분에 따라 특성화될 수 있다.

본 연구는 경상남도 김해시 주촌면 양동리 고분에서 출토된 유리질 구슬 중에서 원형이 아닌 파편을 중심으로 분석 가능한 62점의 시료편을 선정하여 Scanning Electron Spectroscopy-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)의 분석조건을 설정하고 이를 기초로 얻어진 결과를 중심으로 고고화학의 활용의 예를 제시하고자 한다.

분석조사에서 토양속에 있었던 고대 유리구슬에는 대부분 풍화층이 존재하며 알칼리계 유리에서 풍화층과 풍화되지 않은 내부의 조성은 주성분 SiO_2 와 Na_2O 나 K_2O 에서 가장 큰 차이가 있음을 확인하였다. 그러나 풍화층을 제거하기 위하여 문화재의 표면을 훼손시키거나 파괴하여야 하므로 분석적 한계성과 유리의 보존처리에 필요한 풍화층에 대한 정보들을 고려하여 전처리와 정량분석법을 결정하였다.

일반적으로 유리구슬 표면에 고착된 흙과 오염 물질을 제거하기 위하여 Ethyl-Alcohol의 수용액(1:1)과 탈염수에서 각각 3회씩 세척하였다. 풍화층과 내부의 건전부가 함께 분석될 수 있도록 유리 구슬편의 위치를 선정하고 SEM-EDS 분석시에 보정용 원소로 사용하기 위하여 순수한 구리(99.99%)를 시

료와 함께 Epoxy resin으로 정착시켰다. 분석의 정량성을 높이기 위하여 시료의 단면을 sand paper와 diamond paste로 연마하여 시료면을 평활하게 하였다. SEM-EDS를 이용한 유리구슬에 대한 정량분석은 각 원소의 1차 표준물질을 이용하여 이것의 net count값과 미지시료의 net count값과의 상대비교치를 기준으로 분석하였으며, 2차 표준물질로 그 정량성을 검증하였다. 유리구슬의 조성은 풍화층과 내부의 건전부를 구분하여 각각 6회씩 분석하여 건전부의 정량 평균값으로 판정하였다. 시료의 분석면적은 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 으로 측정하였다.

가야시대의 양동리고분군에서 출토된 유리구슬은 색상과 주성분에 따라 몇 개의 그룹으로 나뉘어진다. 양동리 고분에서 출토된 유리구슬은 전부 알칼리계 유리이나 색상에서는 양동리 출토 유리구슬의 75%가 청색과 벽색으로 전이금속인 CuO , Fe_2O_3 와 MnO 의 함량과 밀접한 관계를 보인다. 전이 금속의 상대적인 함량에서 청색과 자색은 CuO 의 함량이, 벽색과 녹색과 검은줄이 있는 적색은 MnO 의 함량이 낮으며 Figure 1(a), (b)에서와 같이 그룹화되어 나타난다. 따라서 이들 색상에서는 원료의 사용과 유리 제작의 분위기를 판정할 수 있는 기준이 될 수 있으므로 생각된다. 연대에 따른 유리 구슬의 조성을 칼리(K_2O)계와 소다(Na_2O)계로 구분하면 Figure 2(a), (b), (c)과 같이 나타난다.

이러한 결과로 볼 때, 알칼리계 유리로 나타나는 양동리 출토 유리구슬은 칼리(K_2O)계 유리가 선행되고 AD 2C말에서 3C초부터 소다(Na_2O)계 유리가 나타나는 것이 특색이며 이 소다(Na_2O)계 유리가 나타나는 시점이 일본보다 약 200년 정도 빠르다는 것이 흥미로운 점으로 문화적 흐름을 파악하는 단서로 제공될 수 있다. 그리고 K_2O 와 Na_2O 의 조성량이 모두 높게 함유된 3점의 특이한 청색 유리구슬이 나타나는데 이 유리구슬들이 모두 AD 3C의 유리로 추정하고 되고 있다는 점이 흥미롭다.

결론적으로 문화재의 과학적 연구에 있어서 분석기술의 활용은 새로운 관점에서 정보들을 제공할 수 있음을 확인하였으며 우리나라에서 이러한 시도가 점차 높아지리라 생각된다.

참고문헌

1. Z. Goffer, *Archaeological Chemistry*, John Wiley & Sons, 136-166 (1980).
2. W. Vogel, (역)이정훈, *유리화학*, 반도출판사, 39-480 (1995).
3. 김병호, *유리공학*, 청문각, 356-424 (1997).
4. H. Mabuchi and T. Emoto, *東洋古代ガラスの化學分析*, 東洋のガラス, 三彩社, 163-167 (1977).
5. R. H. Brill and J. H. Martin, Lead Isotope studies of early chinese glasses, *Scientific Research in early Chinese Glass*, Proceeding of The Archaeometry of Glass Sessions of The 1984 International Symposium on

- Glass, Beijing, september 7, 1984, The corning museum of glass, 65-89 (1984).
6. 허우영, 김규호, SEM-EDS를 이용한 고대 유리의 분석(Ⅰ), 제6회춘계학술대회, 한국문화재보존과학회, 28-35 (1997).
 7. 김규호, 허우영, SEM-EDS를 이용한 고대 유리제품의 분석 고찰-화성 마하리 고분군출토 유리구슬의 과학적 조사-, 호암미술관 연구논문집 3호(보존과학편 1), 삼성문화재단, 65-75 (1998).
 8. R. Newton and S. Davison, Technical examination of glass, Conservation of Glass, Butterworths, 186-197(1989).
 9. J. Henderson, Electron Probe Microanalysis of Mixed-Alkali Glasses, Archaeometry, 30-1, 77-91 (1988).
 10. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2nd Edition, Plenum Press, (1992).
 11. C. E. Lyman, D. E. Newbury, J. I. Goldstein, D. B. Williams, A. D. Romig, Jr., J. T. Armstrong, P. Echlin, C. E. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, and K. Peters, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy -A Laboratory Workbook-, Plenum Press, (1990).

[요 약]

기록이 없는 과거 역사에 대한 연구는 문화재라는 간접적인 자료를 통하여 이루어지고 있다. 지금까지의 문화재 연구는 외형적인 특성을 연구하는 고고학이나 미술사의 분야만으로 국한하였으나 점차 내형적인 특성을 연구하는 과학적인 분석기술도 다양하게 응용되고 있다. 문화재의 특성적 성분을 분석하여 원료, 제작 방법, 시대, 그리고 지역으로 그룹화한다면 문화재의 특성과 함께 지역, 시대에 따른 문화적 형태와 수준, 그리고 문화의 유입 경로 등에 대한 자료를 제시할 수 있다.

본 연구에서는 유리나 도자기 유약 등의 문화재를 분석할 경우에 대한 SEM-EDS의 정량분석 조건들을 설정하고 경남 김해 양동리고분에서 출토된 고대 유리구슬에 대하여 직접 적용하여 보았다. 분석 결과, 매장되었던 고대 유리에서는 풍화층이 존재하며 이에 대한 분석조건과 정량분석의 문제점들을 고찰하였다. 이를 기초로 하여 적용한 양동리고분의 유리구슬은 알칼리계 유리로 칼리계 유리는 AD 1C, 소다계 유리는 AD 2C말 ~ 3C초부터 나타난 것으로 추정된다. 그리고 유리의 색상은 전이금속 동(Cu), 철(Fe), 그리고 망간(Mn)의 함유량과 밀접한 관계가 있음을 보인다. 이 분석 결과에 따라 고대 유리구슬의 성분 함유량이 원료, 색상, 유구편년, 그리고 지역에 따라 그룹이 형성될 수 있음을 확인하였다.

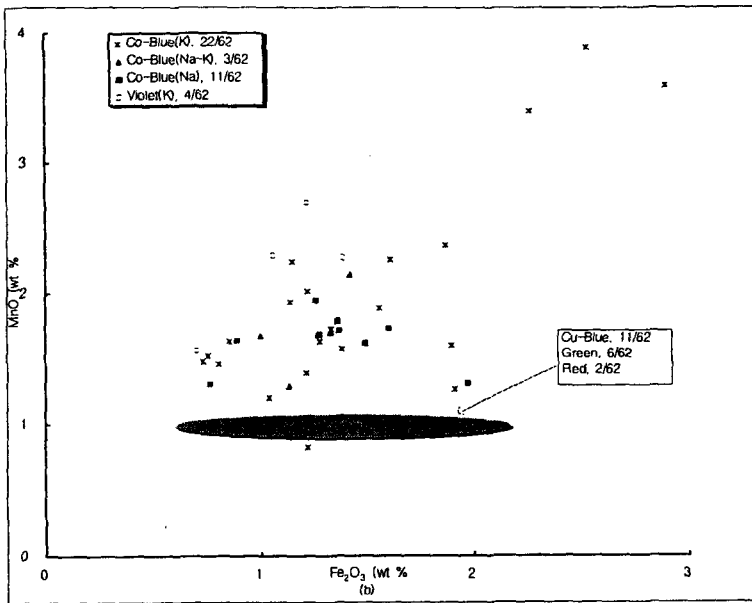
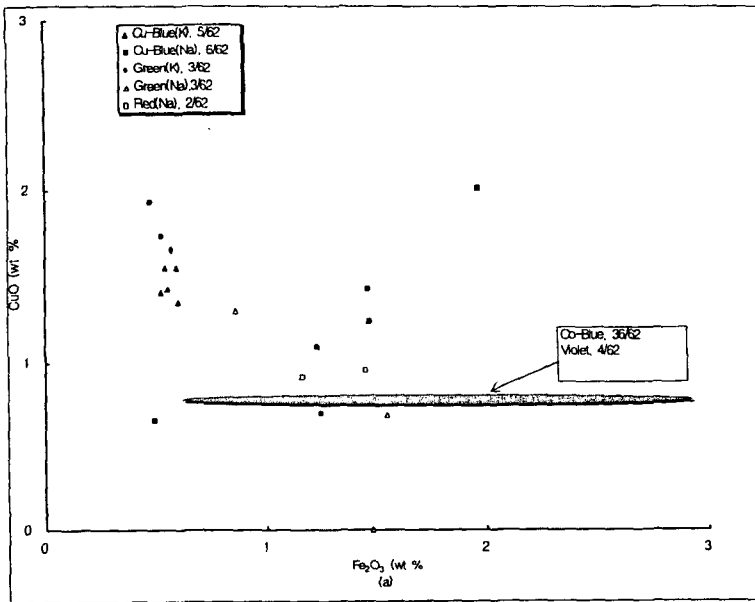


Figure 1. The distribution of (a) Fe_2O_3 and CuO , (b) Fe_2O_3 and MnO in ancient glass beads excavated in Yangdong-ri remains.

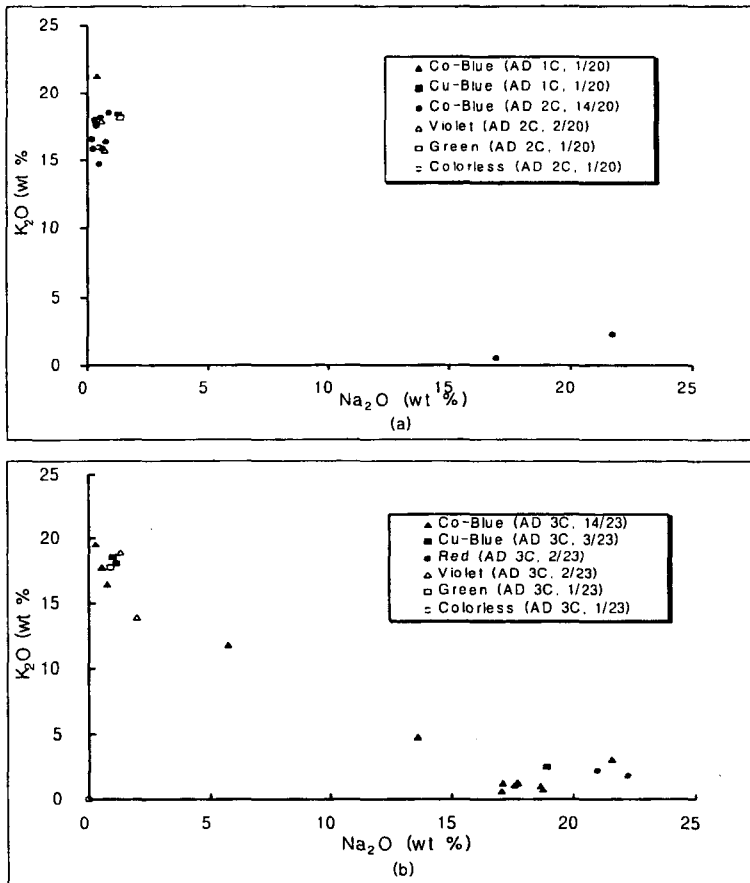


Figure 2. Correlation of Na_2O and K_2O composition in ancient glass beads excavated in Yangdong-ri remains (a) AD 1-2C, (b) AD 3C and (c) AD 4C.