

## 전남지역에서 출토된 고대 도자기의 태토조성과 소성온도

강경인 · 정창주 \*

명지대학교 한국도자기연구센터, 경기도 용인시 남동  
\*전남대학교 무기재료공학과, 광주광역시, 북구 용봉동

### Body Composition and Firing Temperature of Ancient Pottery Excavated in Chonnam Province

Kyeong-In Kang, \*Chang-Ju Jung

*Korea Ceramics Research Center Myoungji University, Namdong, Yongin, Kyoungki-do*

*\*Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Yongbong-dong, Buk-ku, Kwangju*

**초 록 :** 전남지역 도요지에서 출토된 토기, 시유도편, 녹청자와 청자편의 제조기술과 산지추정은 X 선회절분석, 유도결합 플라즈마 발광분석, 열기계적 분석을 통한 물리화학적 성질의 검토로 이루어졌다. 도편의 사용원료는 점토, 석영, 장식광물로 유사하지만 그 함량비는 출토지에 따라 약간의 차이가 있으며, 철분함량에서 토기, 흑갈유, 녹갈유 도편은 4~7%, 녹청자 및 청자편은 2~3%로 기종에 따라 두드러진 차이를 나타내고 있다. 흑갈유, 녹청자의 구성광물은  $\alpha$ -Quartz, mullite와 일부 tridymite, cristobalite로 이루어졌으며, 청자는  $\alpha$ -Quartz, mullite만으로 구성되어 있다. 도편의 소성온도는 토기가 1000~1100 °C, 흑갈유, 녹갈유, 녹청자, 청자가 1130~1200 °C 정도로 추정되었다.

도편에 대한 출토지의 구분은 분석된 21개의 미량원소중 14개의 원소가 매우 근접되어 불가능하였으며, 도자기제조에 사용된 원료의 지질학적인 특성이 유사한 것으로 판단하였다. 이들 지역에서 출토된 도편의 특성원소는 Rb, Sr, V, Zr, Y, Nd, Sc, La, Ce, Nb, Sm, Eu, Dy, Yb로 14개이다. 영암의 도편은 Zn과 Fe 원소에 의해 다른 지역에서 출토된 도편들과 명확히 구분되었고, 출토지가 다른 녹청자, 청자편은 동일한 범위에 군집되는 특징을 나타내어 사용원료가 비슷한 것으로 추정된다.

**ABSTRACT :** The chemical and physical properties of the fragments of an ancient pottery such as earthenware, glazed pottery and celadon excavated in Chonnam province has been investigated by X-ray diffraction, inductively coupled plasma

spectroscopy(ICP), thermal mechanical analysis(TMA). Glazed pottery fragments of Chonnam province are containing  $Fe_2O_3$  4~7% by the analysis of ICP, firing temperature range was presumed to 1100~1150 °C by TMA. Celadon fragments of Chonnam province are containing  $Fe_2O_3$  2~3% by the analysis of ICP, firing temperature range was presumed to 1140~1200 °C by TMA.

The characteristics in the trace element composition of an ancient pottery of Chonnam province is similar, it is a reflection of similar geological characteristics. The characteristic elements of Chonnam provincial ancient pottery were Rb, Sr, V, Zr, Y, Nd, Sc, La, Ce, Nb, Sm, Eu, Dy and Yb of the analyzed 21 trace elements. By  $Fe_2O_3$ -Zn distribution diagram, potteries excavated in Yong-am, celadons excavated in Haenam, Kangjin, Buan and glazed pottery excavated in Hae-nam are grouped into the same class.

## 1. 서론

고대 도자기의 제작기술은 요업기술사적인 측면에서 과학적인 원칙에 기준을 두고 해명할 필요가 있다. 재질의 검토에 의한 제작기술과 산지추정은 기종, 기형 등 형식학적인 방법에 의해 이루어지는 제작기술 또는 산지추정의 연구자료를 보다 객관화하는데 유용성이 있을 것이다.

고대 도자기에 대한 자연과학적 연구는 자연과학에 있어서 분석기술의 발전과 발굴조사의 급증에 따른 많은 유물의 출토로 도자기의 제작기술을 밝히기 위해 행해지고 있으며, 실제 분석연구는 사용원료, 제작기술, 산지추정 등을 규명할 목적으로 이루어지고 있다. 제작기술은 물리화학적인 관점에서 도자기의 태토 및 유약의 조성 및 소성온도와 구조적인 측면에서 조직분석을 중심으로 연구되고 있으며 산지추정은 제작지에 따라 도자기 사용원료의 지질학적인 차이에 근거를 두고 이루어지고 있다.

본 연구는 고려시대의 녹청자 및 청자를 중

심으로 도자기 태토의 조성과 소성온도 등에 관한 제작기법을 추정하고, 태토의 미량원소를 검토하여 도자기에 대한 출토지 및 기종별 특징을 확인하여 산지추정의 유용한 정보로서의 가능성을 살펴보고자 하였다.

## 2. 도편의 분류 및 분석방법

### 2.1. 도편의 분류

분석에 사용된 도편은 도요지에서 출토된 통일신라시대의 토기, 시유도기편<sup>1</sup>과 고려시대의 녹청자<sup>2</sup>와 청자편이다.

토기와 시유도기편은 전남 영암 동구림리 토기요지, 녹청자편은 해남 진산리 녹청자요지, 청자편은 강진과 전북 부안의 청자요지에서 발굴출토 및 수습한 것이다. 출토지와 기종별로 분류하여 Table 1에 나타내었으며, 관찰에 의한 도편의 특징을 기재하였다.

### 2.2. 분석방법

각 분석방법에 사용된 도편은 도편의 유층을 diamond cutter로 제거한 후 태토만을 시료

Table 1. Description of an ancient pottery fragments in chonnam province

Sample Number	Name	Excavated Kiln Sites	Period	Thickness (mm)	Body			Glaze			Transparency										
					Color	Pore			Thickness (mm)	Color		Pore									
						L	M	S				L	M	S							
G	soft-earthenware	Gulimri Youngam	Unified Silla	6.5-7.2	light gray																
	"	"	"	4.6-4.8	gray	○															
	hard-earthenware	"	"	6.8-7.2	light gray																
	"	"	"	5.7-7.0	dark gray	○															
	dark-brown glaze	"	"	11.1-11.6	gray	○															
	"	"	"	6.3-6.6	dark brown	○															
	"	"	"	5.4-6.4	dark gray	○															
	greenish-brown glaze	"	"	7.5-8.3	light brown	○															
	"	"	"	9.5-11.2	grayish brown	○															
	"	"	"	8.7-10.1	light brown	○															
S	dark-brown glaze	Jinsanri Haenam	Koryo	6.0-6.8	dark brown	○															
	"	"	"	7.5-8.7	grayish brown	○															
	"	"	"	6.9-8.0	reddish brown	○															
	"	"	"	5.5-7.0	black	○															
	"	"	"	6.1-7.5	dark brown	○															
	"	"	"	5.7-7.3	grayish brown	○															
	"	"	"	6.6-7.4	dark brown	○															
	greenish-celadon	"	"	5.2-8.0	gray	○															
	"	"	"	6.3-7.5	light gray	○															
	"	"	"	6.7-7.7	gray	○															
	"	"	"	6.6-7.5	gray	○															
	"	"	"	8.6-9.4	light gray	○															
	"	"	"	9.0-9.8	gray	○															
	"	"	"	5.2	gray	○															
	etc.	"	"	3.9-4.4	dark gray	○															
	"	"	"	6.2-6.7	light brown	○															
	"	"	"	5.5-6.6	yellow	○															
D	Celadon	Youngwoonri Kangjin	Koryo	3.0-3.8	gray	○															
	"	"	"	3.2-4.2	"	○															
	"	"	"	4.5-5.3	"	○															
	"	"	"	4.8-6.4	"	○															
	"	"	"	6.7-7.2	"	○															
	"	"	"	4.0-5.0	"	○															
	"	"	"	3.2-4.0	"	○															
	"	"	"	3.8-4.2	light gray	○															
B	Celadon	Yuchonri Buan	Koryo	4.6-5.5	gray	○															
	"	"	"	6.0-8.6	"	○															
	"	"	"	5.0-6.2	light gray	○															
	"	"	"	10.9	gray	○															
	"	"	"	5.5-6.2	grayish blue	○															

\* L : large, M : medium, S : small, ○ : numerous, ◉ : few

화 하였다.

### 2.2.1. X-선회절분석(XRD)

X선회절분석장치는 Rigaku사제 Geigerflex Diffractometer를 사용하여 전압 40KV, 전류 20mA, Scanning speed 10DEG/min, full scale range 1000cps, 특성파장  $Cu\alpha(\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$ , Ni-filter의 조건으로 분석하였다.

시료는 태토만을 알루미늄 유발로 분말화하여 측정하였다.

### 2.2.2. 화학조성

화학조성은 Jobin yvon사제 SY 38 plus sequential인 유도결합 plasma 발광분석(ICP-AES)에 의해 분석하였다. 시료는 산처리에 의한 습식법으로 행하였다.

### 2.2.3. 열기계적 분석(TMA)

열기계적 분석은 Stanton사제 TMA를 사용하였고, 가온속도는  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 시편은 길이 10mm, 지름 5mm의 크기로 제작하였고, 수직의 길이 방향으로 장착하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광물조성

일반적으로 도자기의 태토에 대한 광물조성은 편광현미경, X선회절분석(XRD), 열분석(TG-DTA) 등으로 확인이 가능하다.<sup>3</sup> 본 연구에서는 도편의 태토만을 XRD로 분석하여 Fig. 1에 분석자료를 나타내었다.

도편에서 확인된 광물들은  $\alpha$ -Quartz, 장석,

mullite, tridymite와 cristobalite로 출토지와 기종에 따라 약간의 차이를 나타내고 있다.

영암의 연질토기는  $\alpha$ -Quartz, feldspar, 경질토기는  $\alpha$ -Quartz, feldspar, mullite, 흑갈유와 녹갈유는  $\alpha$ -Quartz, mullite, tridymite, cristobalite, 해남의 흑갈유와 녹청자는  $\alpha$ -Quartz, mullite, tridymite, cristobalite 그리고 강진과 부안의 청자는  $\alpha$ -Quartz, mullite의 광물조성으로 이루어져 있다. 따라서 도편의 광물조성은 주광물이  $\alpha$ -Quartz이고, 부대광물은 장석, mullite, tridymite, cristobalite로 도편에 따라 그 존재유무와 peak 강도에 차이가 있다.

이러한 도편 태토의 광물조성 차이는 사용원료의 광물조성 및 함량차이와 가열과정에 따른 광물의 변화로 소성온도의 차이에 의한 것이다.

영암 동구림리 출토 흑갈유, 녹갈유 및 해남 진산리 출토 흑갈유와 녹청자편은 강진과 부안의 청자편에 비해 사용원료, 소성조건(특히 소성시간, 숙성시간) 등이 다르며, 도편별로 광물의 존재유무와 상대적인 존재량에 차이를 나타내어 불균질한 도편임을 알 수 있다.

한편 이들 도편에 비해 강진 및 부안의 청자편은 거의 유사한 분석결과를 나타내어 상대적으로 보다 균질한 상태이며, 일정한 조건하에서 제작된 것으로 판단된다.

### 3.2. 화학조성

도자기의 태토에 대한 원소의 함유상태를 알 수 있는 화학조성은 사용원료의 품위, 배합정도 등의 정보를 얻을 수 있으며, 사용원료를 채취한 지역의 지질학적인 상황을 반영함으로써 산지에 대한 특징을 살펴 볼 수 있다.

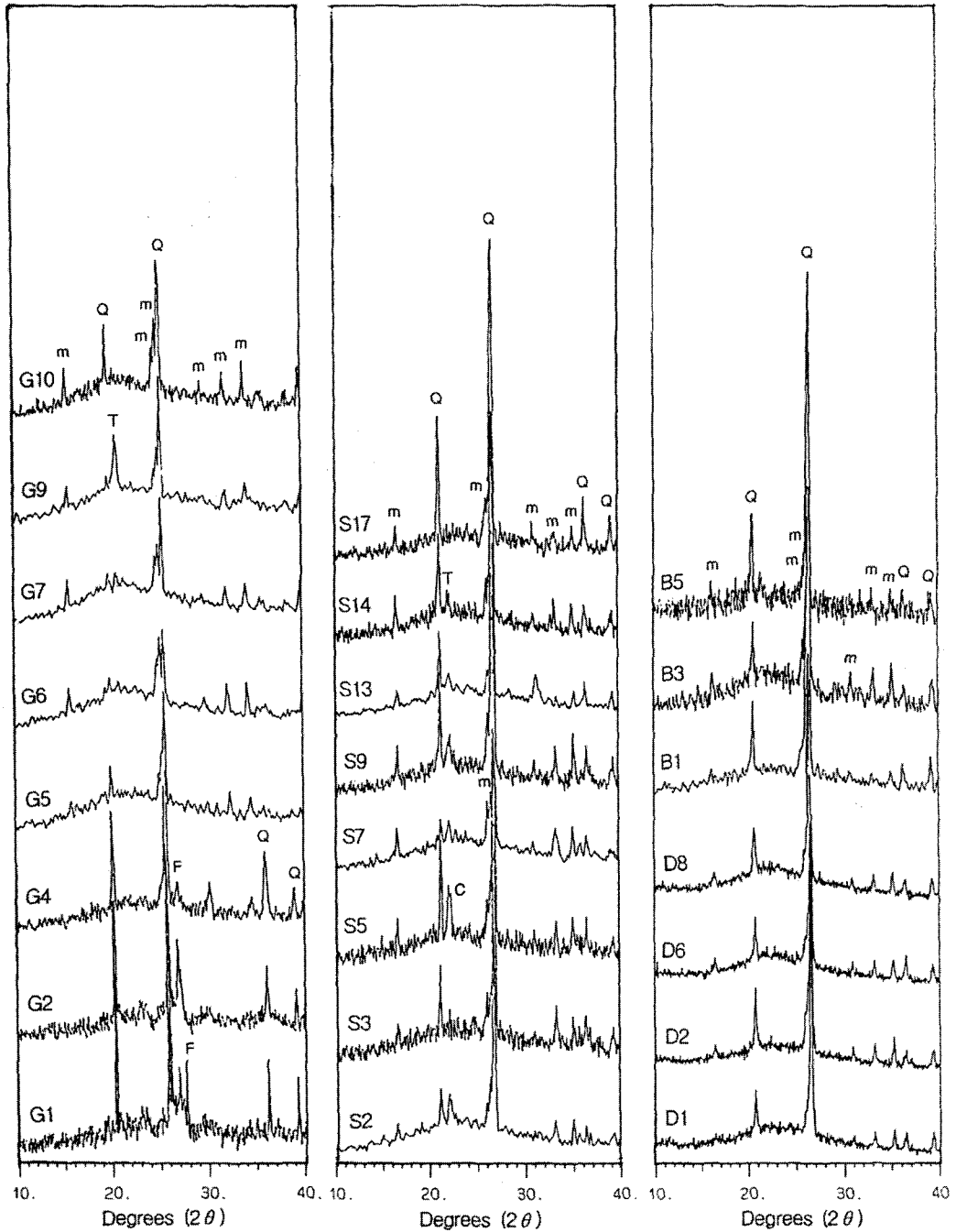


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of an ancient pottery fragments.

Q: α-Quartz, F: Feldspar, M: Mullite,

T: Tridymite, C: Cristobalite

### 3.2.1. 주 성분원소의 화학조성

ICP 분석법으로 얻은 주성분원소를 산화물(%)로 표기한 도편의 화학조성은 Table 2에 나타냈으며, 주요 원소들의 관계를 살펴보기 위해서 화학조성의 분포도를 Fig. 2의 (a), (b), (c)처럼 도식화하였다. 도편은 화학조성에 의해 출토지 또는 기종별로 완전히 분산되지 않고 군집을 이루고 있어 사용원료의 품위와 배합에 대한 차이를 확인하는 것이 가능하였다.

Fig. 2(a)의  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  분포도에서 도편들은 역상관계에 놓여있는데, 이러한 관계는 광물학적인 면에서 점토화 정도를 판단하는 것으로  $\text{SiO}_2$  함량이 낮고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 높을수록 점토화가 많이 이루어진 것을 의미한다<sup>4</sup>. 해남과 강진의 도편들은 점토화 정도의 관계를 따르고 있어 불균일한 원료가 사용되었으며, 영암과 부안의 도편은 매우 밀집된 상태를 보여 일정한 상태로 점토화가 진행된 원료를 사용하여 제작된 것으로 추정된다.

Fig. 2(b)의  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  분포도에서 해남의 녹청자와 강진 및 부안의 청자편들은  $\text{SiO}_2$  70~76%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2~3% 정도로 매우 밀집된 상태로 일정 범위에 구획되어 있다.

영암의 연질토기, 경질토기, 흑갈유, 녹갈유와 해남의 흑갈유 도편들은 같은 기종의 도편들로 군집을 이루고 있어서 원료에 함유된 철분함량으로 기종의 구분이 가능하였다.

일반적으로 이 분포도는 점토화 정도와 관련이 있는  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  분포도와 유사한 역상관관계를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이러한 내용은 사용원료의 처리과정이 희박하다고 생각되는 선사시대 토기편의 분석에서 확인한 바 있다<sup>5</sup>. 위와 같은 사실에 의해 청자편의 원료는

다른 도편들의 철분이 고함량에 비해 비교적 낮은 일정 영역의 범위에 밀집된 상태로 보아 사용원료의 채취에 대한 차이가 있거나 철분 등 불순물을 어느정도 제거할 수 있는 정제처리가 이루어진 것으로 추정된다.

Fig. 2(c)는 화학조성에서 도자기 태토의 착색에 영향을 주는 금속산화물( $\text{R}_x\text{R}_y$  :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ 의 분자비 합)의 함량관계를 나타낸 것이다. 금속산화물의 일정한 비율에 의해 기종에 따라 도편들이 나뉘어짐으로써 기종별로 원료의 품위정도가 다른 것으로 판단되며, 기종별로 육안으로 살펴 본 도편의 색상 차를 객관적으로 입증해 주고 있다.

도편의 원료배합비를 살펴보기 위해서 일반적인 도자기 원료의 광물조성이 석영, 점토, 장석임에 건주어 화학조성으로부터 구한 광물 조성비<sup>6)</sup>를 Table 2에 첨부 기재하였다. 각 출토지별 도편의 광물조성비율은 영암 도편이 점토 35~45%, 석영 30~38%, 장석 20~25%, 해남 도편이 점토 32~45%, 석영 40~50%, 장석 13~22%, 강진 청자편이 점토 30~45%, 석영 32~48%, 장석 20~25%, 부안 청자편이 점토 30~35%, 석영 43~48%, 장석 20~23% 정도의 범위로 산출되었다. 영암과 부안의 도편들은 비교적 군집을 이루면서 석영비율에 10% 정도 차이를 나타내어 구분이 가능할 뿐, 전반적으로 도편들은 출토지나 기종에 따라 일정하지 않아 원료 배합비에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 없는 것으로 판단되었다.

### 3.2.2. 미량성분의 원소조성

도편의 미량원소에 의한 산지추정은 도편의 출토지역에서 원료를 채취하여 도자기가 제작



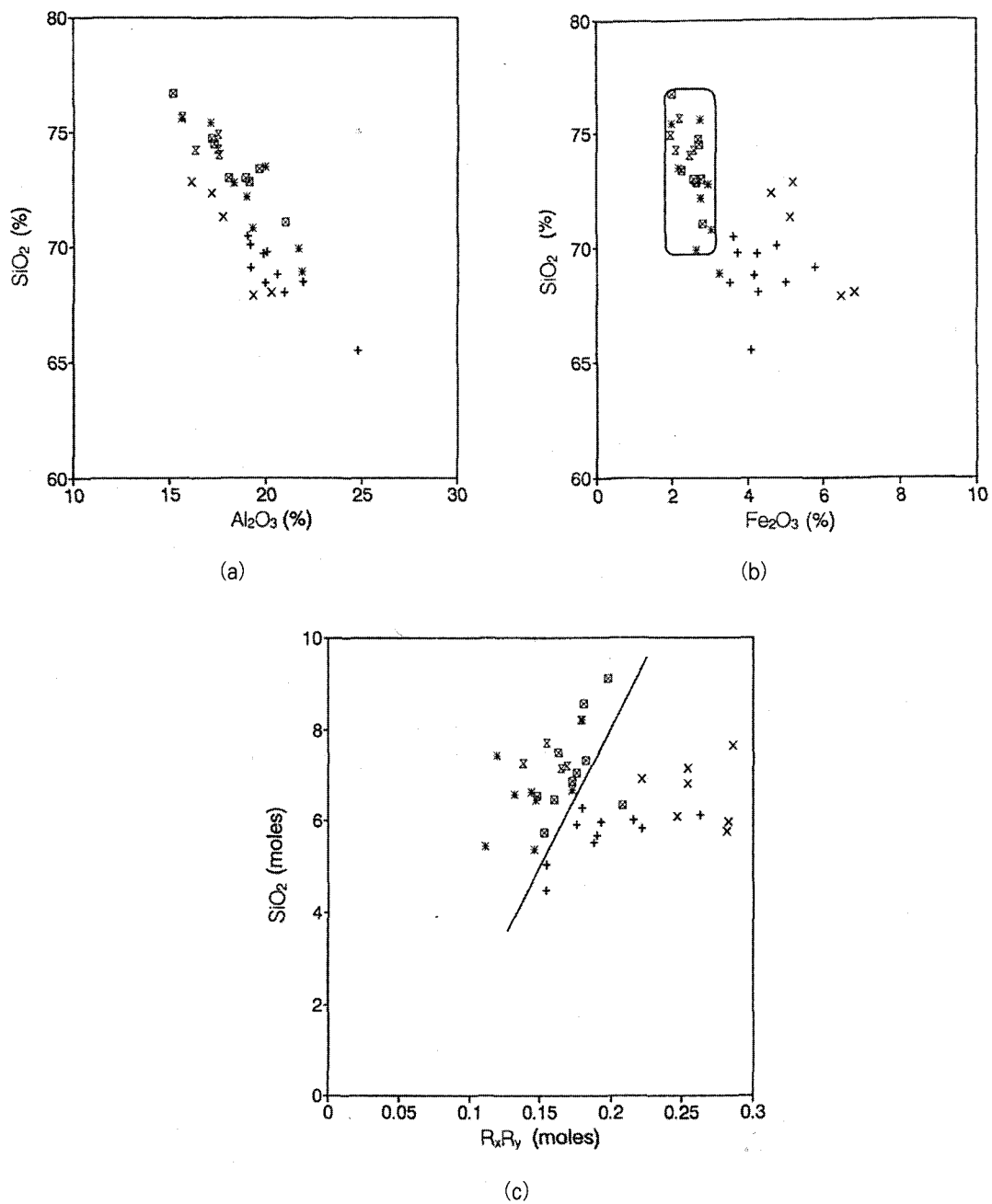


Fig. 2. The distribution diagram of chemical composition of an ancient pottery fragments(I).  
 +:G, x:S(dark brown glaze), □:S(greenish-celadon), \*: D, ⊗: B



되었다는 가정과 지역에 따라 지질학적으로 뚜렷한 차이가 있을 경우에 가능해지며, 분석된 미량원소 중에서 몇 개의 특성원소가 지역간 특성인자로 작용한다.

ICP 분석에 의한 도편의 결과를 Table 3에 나타냈으며, 출토지별로 각 원소의 농도범위가 유사한 것이 많아 구분이 어렵기 때문에 자료처리를 통해 단순화시킬 필요가 있었다. 따라서 각 원소의 평균치, 표준편차, 변동계수를 구하여 Table 4에 나타내었다.

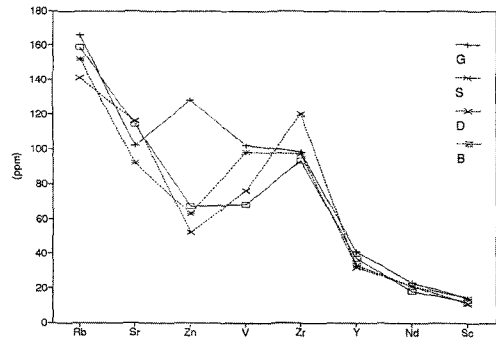
이 Table에 의해 평균치에 차이가 있고 변동계수 값이 적은 원소가 출토지별 구분이 가능한 특성원소가 된다.<sup>7</sup>

그러나 각 출토지에 따라 평균치는 뚜렷한 차이가 없이 유사함을 나타내어 구분이 가능한 원소는 없다고 판단하여, 표준편차와 변동계수 값이 적은 원소를 출토지별로 Fig. 3과 같이 도식화하였다.

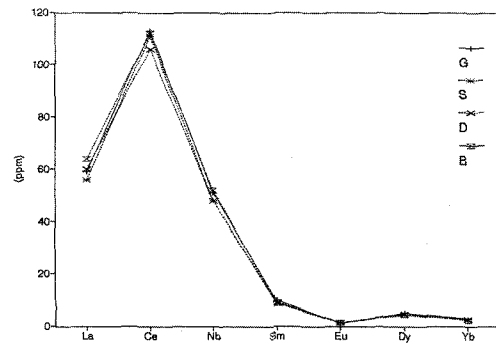
분석된 21개의 미량원소중 14개의 원소가 각 출토지별로 아주 근접된 상태를 보여 도자기제조에 사용된 원료들의 지질학적인 특성이 같음을 반영하고 있으며, Rb, Sr, V, Zr, Y, Nd, Sc, La, Ce, Nb, Sm, Eu, Dy, Yb의 14개 미량원소가 이들 지역에서 출토된 도자기의 특성원소로 채택할 수 있을 것이다.

그리고 광물학적으로 Sr은 사장석에 Rb은 칼리장석에 농집되는 것이 확인<sup>8</sup>된 관계로 CaO-Sr, K<sub>2</sub>O-Rb 관련성과 지질학적인 특성의 결과와 비교하기 위해서 이 4개 원소에 대하여 화학조성 분포도를 Fig. 4(a), (b)와 같이 도식화하였다.

이 분포도는 각 원소에 대하여 정상관계를 보여 광물학적으로 확인된 사실과 잘 일치하여 Sr-Rb 원소에 대한 분포도를 Fig. 4(c)에



(a)



(b)

Fig. 3. Concentration patterns of the trace elements of excavated sites(Mean values).

나타냈다. 이 두 원소에 대하여 분석된 모든 도편들이 Sr은 75~135ppm, Rb은 130~180ppm의 범위에 군집되어 광물학적인 특성도 유사하다고 판단됨으로써 도편들의 지질학적인 특징의 유사성을 보다 명확히 할 수 있으며, 이들 특성원소가 도편이 출토된 지역들의 공통된 특성인자로 작용할 가능성이 높은 것이다.

한편 영암의 도편들은 기종에 관계없이 미량원소중 Zn의 함량으로 다른 출토지의 도편들과 구분이 가능한 원소이고, Fe는 출토지에 관계없이 각각의 기종별로 함량차를 나타내고 있다. 이 Fe와 Zn의 원소에 의해 어떠한 군

Table 3. Trace elemental concentration of the Body in an ancient pottery fragments.

Sample Number	Trace elements contents (ppm)																				
	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Rb
G1	608	6	82	21	43	23	36	15	90	92	44	129	174	47	95	40	77	1.1	37	2.3	164
G2	625	5	83	19	40	22	30	13	108	93	29	117	79	51	96	46	89	1.2	4.1	2.2	156
G3	534	10	101	27	59	22	45	18	85	125	38	139	69	64	123	55	10.4	1.6	6.1	3.3	157
G4	568	7	76	19	49	22	32	13	93	93	44	139	69	65	120	50	10.4	1.3	5.1	2.7	182
G5	588	96	82	27	56	23	36	14	106	100	40	121	103	59	118	49	9.6	1.4	5.4	3.1	169
G6	614	6	82	12	27	24	36	15	108	106	43	126	106	61	121	51	9.9	1.3	5.6	3.3	173
G7	582	11	95	16	30	22	37	14	95	117	38	78	128	57	109	47	9.1	1.3	5.0	3.0	152
G8	565	6	92	24	48	69	33	16	116	109	44	110	111	62	119	53	10.6	1.4	6.0	3.5	151
G9	600	6	69	21	31	713	27	13	108	92	48	146	94	69	125	58	11.1	1.4	6.4	3.4	179
G10	585	6	72	17	35	25	30	14	105	92	37	131	96	57	107	50	9.6	1.2	5.1	2.9	176
S1	567	7	79	21	50	20	28	13	100	103	27	58	82	50	98	45	8.0	1.1	3.7	2.1	135
S2	609	8	90	49	49	58	32	15	103	114	40	70	263	60	123	52	10.0	1.5	5.4	3.0	199
S3	618	9	96	33	57	20	48	17	110	122	37	80	98	57	119	50	9.7	1.5	4.9	2.7	150
S6	609	6	66	16	43	20	28	13	95	92	34	50	100	56	104	46	8.7	1.4	4.5	2.5	146
S7	529	9	86	20	47	21	37	16	102	117	31	68	116	49	101	41	7.8	1.2	3.8	2.5	141
S8	705	8	72	18	55	21	32	15	88	101	40	81	108	63	113	53	10.1	1.6	5.3	2.8	188
S9	516	5	48	18	37	22	28	14	84	95	38	63	86	66	126	55	10.3	1.7	4.9	2.6	141
S12	450	3	49	13	48	24	25	15	74	102	39	51	119	61	124	54	10.3	1.7	5.4	2.8	131
S13	598	3	49	12	42	23	18	11	151	73	30	47	116	55	99	44	8.2	1.2	4.0	2.3	121
S14	797	6	60	15	42	21	30	14	97	86	36	76	106	69	130	56	10.6	1.6	5.2	2.5	161
S15	575	5	72	11	23	22	25	13	99	92	25	59	82	53	100	43	8.4	1.3	3.5	1.9	136
S16	615	2	69	15	46	20	24	12	79	93	23	65	72	48	102	42	7.9	1.2	3.1	1.7	161
S17	457	2	52	15	37	18	23	11	70	78	27	54	73	49	152	42	9.5	1.3	3.4	1.8	138
D1	787	6	49	108	31	19	23	23	125	65	33	78	127	57	104	45	8.5	1.2	4.6	2.7	130
D2	614	5	43	11	44	16	23	23	84	56	35	58	93	52	92	40	6.9	1.1	4.3	2.4	188
D3	1008	4	35	36	32	15	21	21	130	61	46	66	117	68	101	54	8.9	1.6	5.6	3.0	157
D4	696	5	72	45	58	22	29	29	102	82	44	83	90	72	129	60	11.2	1.7	5.9	3.2	184
D5	895	4	35	36	32	15	15	15	78	51	35	83	63	59	95	48	8.1	1.2	4.2	2.6	179
D6	529	5	59	15	42	18	28	28	121	75	25	52	86	49	89	39	7.1	1.2	3.2	2.0	177
D7	792	5	56	19	62	21	26	26	123	67	41	48	65	69	135	57	10.6	1.6	5.9	3.0	153
D8	671	5	69	16	52	20	26	26	112	85	37	68	101	56	103	43	7.3	1.3	4.5	2.5	154
B1	654	4	52	15	42	21	24	24	112	81	32	60	118	65	118	52	8.9	1.4	4.3	2.5	148
B2	625	3	52	16	48	22	25	25	110	80	38	48	116	69	122	58	10	1.5	5.2	2.8	136
B3	605	2	38	12	49	19	19	19	99	65	28	46	94	53	94	44	7.4	1.2	3.5	2.0	142
B4	728	3	40	15	46	19	24	24	136	67	33	60	128	68	111	53	9.0	1.4	4.4	2.5	138
B5	711	4	51	21	57	21	27	27	122	86	31	48	116	63	114	53	9.4	1.4	4.4	2.4	141

Table 4. Mean value and variation coefficient of elemental contents

Excavated Sites Elements	G			S			D			B		
	M	S	V	M	S	V	M	S	V	M	S	V
	V	D	C	V	D	C	V	D	C	V	D	C
	$\bar{X}$	S	$S/\bar{X} \times 100$	$\bar{X}$	S	$S/\bar{X} \times 100$	$\bar{X}$	S	$S/\bar{X} \times 100$	$\bar{X}$	S	$S/\bar{X} \times 100$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.14	0.46	11	5.58	0.84	15 <sup>1)</sup>	2.79	0.31	11	2.26	0.23	10
				2.53	0.25	10 <sup>2)</sup>						
CaO(%)	0.41	0.04	9	0.36	0.07	19	0.54	0.13	13	0.45	0.06	13
Ba	587	25	4	570	69	12	712	113	15	665	47	7
Co	7	2	28	5.6	2	35	4.8	0.6	12	3.2	0.74	23
Cr	83	9	10	68	15	22	52	13	25	47	6	12
Cu	20	4	22	17	5.5	32	25	12	48	16	3	18
Li	42	1	23	46	6	13	44	11	25	48	5	10
Nb	23	1	4	21	1.5	7	18	2.5	13	21	0.9	4
Ni	34	4.7	13	30	6.9	23	25	2.6	10	24	2.6	10
Sc	14	1.5	10	14	1.7	12	12	1.5	12	11	1	9
Sr	102	9	9	92	12	13	114	15	13	116	12	10
V	102	11	10	98	14	14	68	11	16	76	8	10
Y	41	5	12	33	5.7	17	37	6	16	32	3	9
Zn	128	10	8	63	11	17	67	12	18	52	6	11
Zr	98	16	16	97	16	16	93	21	22	120	5	4
La	59	6	10	56	6	10	60	8	13	64	5.7	9
Ce	113	10	19	111	11	10	106	15	14	112	9.6	8
Nd	51	5.6	10	48	5	10	48	7	14	52	4.5	8
Sm	10	1.1	11	9.2	1	11	8.6	1.5	17	8.9	0.8	9
Eu	1.3	0.13	10	1.4	0.9	13	1.4	0.2	14	1.4	0.1	6
Dy	5.2	0.8	15	4.4	0.7	18	4.8	0.9	18	4.4	0.54	12
Yb	2.9	0.4	14	2.4	0.39	16	2.7	0.36	13	2.4	0.2	10
Rb	166	11	6	152	20	13	159	21	13	141	4	3

1) S1~S7, 2) S8~S17

\* MV : mean value, SD : standard deviation, VC : variation coefficient

집을 이루어 구분이 될 것으로 판단하여 Fig. 4(d)와 같이 도식화하였다. I group은 출토지가 다르나 같은 계통의 고려시대 녹청자 및 청자가 하나의 군으로, II group은 동일 출토지로 기종에 관계없이 군집을 이루고 있으며, III group은 녹청자와 같은 출토지로 기종이 다른 흑갈유 도편이 군집을 이루고 있다. 해남의 15~17번 도편은 불완전한 소결과 유약의 불용용으로 분류가 불가능 하였으나 Fe와 Zn 원소로 II group의 녹청자에 속하는 것으로 판명되었다.

### 3.3. 소성온도

고대 도자기의 소성조건에 대한 추정은 다양한 자연과학적 방법에 의해 이루어지고 있다. 본 연구에서는 XRD로 확인된 광물의 열적변화에 의한 것과 열팽창수축을 측정하여 소성온도를 추정하였다.

#### 3.3.1. XRD 분석에 의한 추정

XRD 분석에 의한 도편의 소성온도 추정은 도자기를 구성하는 광물종류에 의해 추정하는

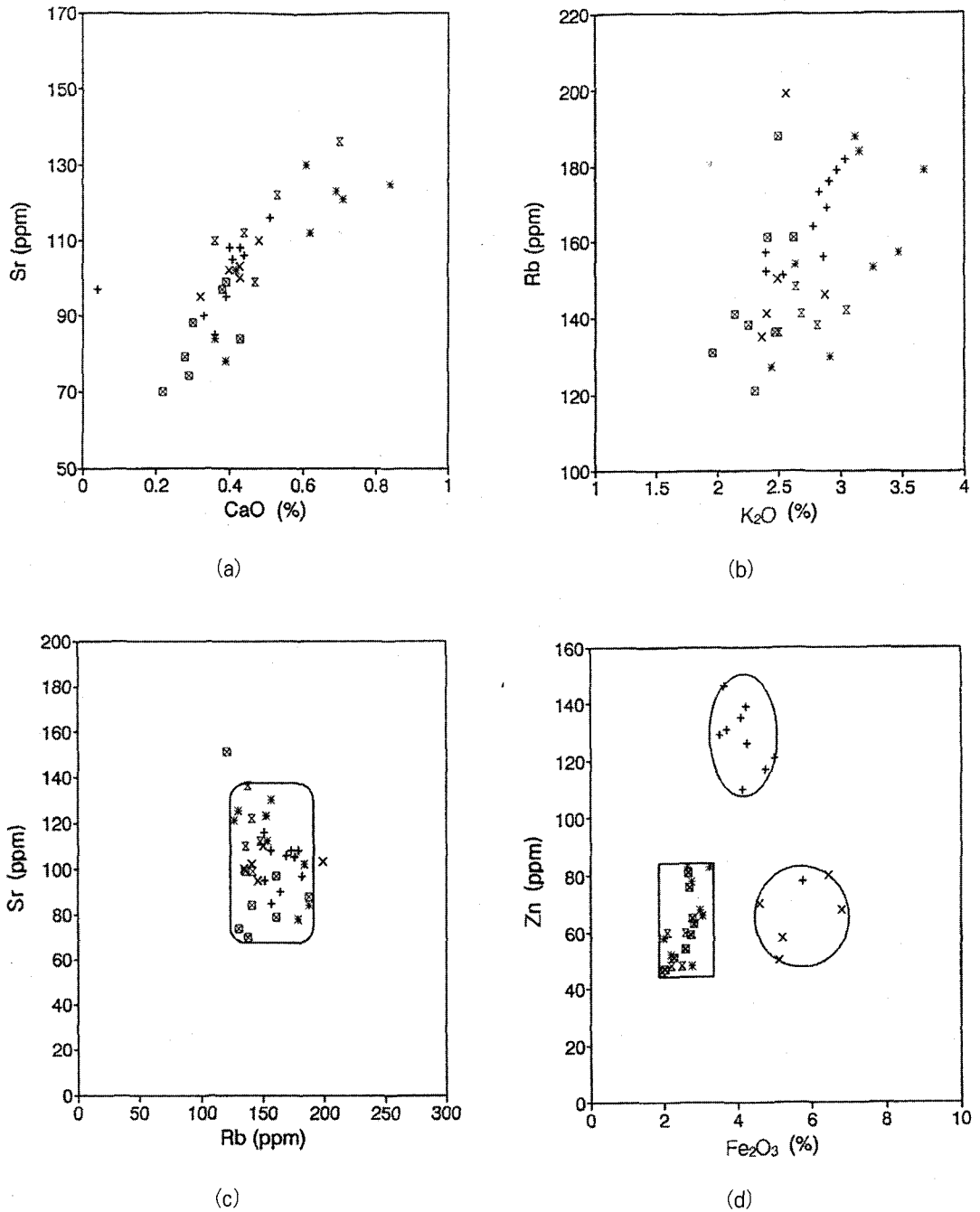


Fig. 4. The distribution diagram of chemical composition of an ancient pottery fragments(Ⅱ).  
 +:G, x:S(dark brown glaze), □:S(greenish-celadon), ※:D, ⊗:B

것이며, 도자기를 구성하는 광물종류는 도자기의 사용원료에 함유되어 있는 광물이 소성과정을 거치면서 열적변화에 의해 소실 또는 새로운 광물이 생성된 결과를 반영하는 것이다. 도자기를 구성하는 광물종류의 차이는 광물의 소실 및 생성되는 온도에 기인한 소성온도와 소성시간과 광물의 전이 또는 생성을 촉진시키는 성분의 함량에 따라 다르게 나타난다.

영암의 도편(G6-G10)은 다른 도편에 비해 mullite peak 강도가 상대적으로 높고, tridymite가 존재하여 고함량의 Fe와 Zn이 광화제로 작용하여 이들 광물의 생성에 영향을 주었을 것으로 판단되어 소성시간이 비교적 길었다고 추정된다. 해남의 도편에서 tridymite, cristobalite 광물생성은 흑갈유에 철분함량이 높아 석영의 전이에 광화제로 작용하였을 것이고, 녹청자는 소성시간이 충분히 길어 tridymite, cristobalite로의 전이가 이루어진 것으로 추정되는데, 이것은 도편의 유층이 두께가 일정하지 않을 정도로 유물립현상이 관찰된 사실과도 무관하지 않다.

그리고 이들 도편은 제조조건이 균일하지 않은 것을 그대로 반영한 듯 도편의 질이 균질하지 못하며, 청자편들은 비교적 균질한 상태로 나타나 어느정도 일정한 조건에서 제작되었을 암시해 준다.

도편의 XRD 분석으로 검출된 광물종류에 따라 1차적으로 소성온도범위를 추정된 내용은 다음과 같다.

i) 석영과 부대광물로 장석만이 존재하는 것

: 900-1000 °C (G1-G3)

ii) 석영과 부대광물로 장석이 분해되어 미량존재하고, mullite가 생성되어 미량존재하는 것

: 1000-1100 °C (G4, G5)

iii) 석영과 부대광물로 mullite, tridymite, cristobalite가 생성된 것

: 1100-1200 °C (G6-G10, S1-S7)

iv) 석영과 부대광물로 mullite만이 존재하는 것

: 1100-1200 °C (D1-D8, B1-B5)

위와 같이 녹갈유, 흑갈유, 녹청자, 청자편은 생성된 광물종류에 차이가 있어도 철분함량, 소성조건<sup>9)</sup> 등을 고려하여 소성온도 범위를 유사하게 추정하였다.

### 3.3.2. 열팽창수축 측정에 의한 소성온도 추정

일반적으로 토기나 도자기와 같은 요업제품은 일정한 압력하에서 열을 가하면 팽창하는 현상을 보인다. 그리고 이 팽창현상이 원 소성온도 범위를 지나면 수축현상으로 전환하여 팽창율의 현저한 변동으로 하나의 변곡점이 형성된다. 이러한 현상을 이용하여 열팽창수축 측정으로 도자기의 소성온도를 추정<sup>10, 11)</sup>하는 것이다.

도편의 열팽창수축을 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. 모든 도편은 온도의 상승에 따라 팽창현상을 보이고 있는데, 이는 내부구조의 변화없이 thermal vibration에 기인한 것이다. 570~600 °C 범위의 팽창율의 상승은 태토내에 존재하는 유리된 석영의  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  전이현상에 의한 것으로 이 팽창율의 차이는  $\alpha$ -Quartz의 양과 입자크기에 따라 다르게 나타난다. 그리고 1000-1200 °C 범위에서 모든 도편은 온도에 따라 팽창에서 급격한 수축으로 팽창율의 현저한 변동현상이 나타나는데, 이 팽창율의 변동은 도편의 재가열로 원래 소성온도 영역보다 고온에 도달하면 소결과정의 진행으로 보다 치밀한

상태로 변화함으로써 나타나는 현상이다. 팽창율의 현저한 변동은 팽창수축곡선상에 하나의 변곡점이 형성되며, 이에 상응하는 온도가 도편의 추정소성온도로 오차범위<sup>12</sup>는  $\pm 20^\circ\text{C}$  정도이다. 이로써 도편들의 소성온도는 1000-1200  $^\circ\text{C}$  범위내에서 각각 다르게 추정된다.

S3의 흑갈유와 S13, 14의 녹청자편은 온도의 상승으로 1170-1200  $^\circ\text{C}$ 사이에서 급격한 팽창을 보이는데 이는 도편의 흡수율이 0%되는 온도와 용융 또는 연화하는 온도가 근접되어

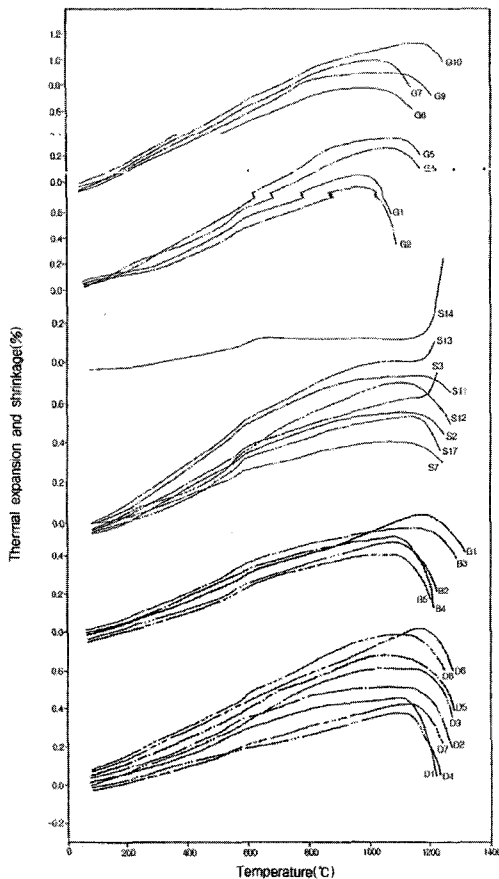


Fig. 5. Thermal expansion and shrinkage curves of an ancient pottery fragments.

소결온도에서 조금만 온도를 상승시키면 나타나는 발포현상<sup>13</sup>에 기인한 것이다. 고온에서 완만한 팽창현상 이후 수축으로 전환하지 않고 바로 발포현상을 나타내는 도편은 발포현상이 일어나기 직전의 온도를 원래의 소성온도로 추정할 수 있다.

도편의 소성온도는 XRD 분석과 열팽창수축 측정결과를 비교검토하여 추정함으로써 보다 명확하게 추정할 수 있다. 이들 분석방법으로 도편의 추정된 소성온도는 Table 5에 나타내었다. 흑갈유, 녹청자, 청자편의 소성온도는 1140~1200  $^\circ\text{C}$ 로 생성된 광물종류에 차이가 있어도 열팽창수축측정에 의해 유사하게 추정되었다. 추정된 소성온도 범위에서 도편을 구성하는 광물종류의 차이는 원료, 화학조성, 소성조건 등에 기인한 것으로 판단되며, 흑갈유, 녹갈유, 녹청자편은 mullite, tridymite, cristobalite 광물의 존재유무와 함량차이를 보이는 것에 비해 청자편은  $\alpha$ -Quartz와 mullite만의 광물과 철분의 적은 량 등으로 보아 비교적 균일한 조건하에서 제작하였을 것으로 추정된다.

#### 4. 결론

전남 영암, 해남, 강진 및 전북 부안 도요지에서 출토된 시유도편과 녹청자, 청자편을 중심으로 도자기 제조기술을 추정하고, 산지분석의 정보자료를 얻고자 자연과학적 분석을 하였다.

도편에 사용된 원료는 점토, 석영, 장식광물로 유사하지만 그 함량비는 출토지에 따라 약간의 차이가 있으며, 철분함량에서 토기, 흑갈유, 녹갈유 도편은 4~7%, 녹청자 및 청자편

Table 5. Presumed firing temperature of ancient pottery fragments.

Sample Number	presumed firing temperature(℃)	Sample Number	presumed firing temperature(℃)	Sample Number	presumed firing temperature(℃)
G1, G2	1020±20	G10	1180±20	D1, D4	1140±20
G4	1080±20	S7	1130±20	D3, D6	1180±20
G5	1120±20	S3, S13-14, S17	1160±20	D2, D5, D7, D8	1160±20
G6, G7	1100±20	S11	1200±20	B1,B3	1200±20
G9	1150±20	S12	1150±20	B2, B4, B5	1140±20

은 2~3%로 기종에 따라 두드러진 차이를 나타내고 있다. 흑갈유, 녹청자의 구성광물은 α-Quartz, mullite와 일부 tridymite, cristobalite로 이루어졌으며, 청자는 α-Quartz, mullite만으로 구성되어 있다.

이러한 도편의 질적인 차이는 사용원료의 품위, 원료의 채취 또는 정제처리의 기술, 소성공정의 정도를 그대로 반영하고 있는 것이다. 도편의 소성온도는 토기가 1000~1100℃, 흑갈유, 녹갈유, 녹청자, 청자가 1130~1200℃ 정도로 추정되었고, 소성시간은 대체적으로 길었으나 도편에 따라 차이가 있음을 알 수 있다.

전반적인 원료의 품위, 채취, 처리기술과 소성공정 등으로 도자기 제조기술은 토기, 흑갈유, 녹갈유, 녹청자, 청자 순으로 발전된 상태임을 추정할 수 있다.

도편에 대한 출토지의 구분은 분석된 21개의 미량원소중 14개의 원소가 매우 근접되어 불가능하였다. 이들 지역에서 출토된 도편의 특성 원소는 Rb, Sr, V, Zr, Y, Nd, Sc, La, Ce, Nb, Sm, Eu, Dy, Yb로 14개의 미량원소이며, 도자기제조에 사용된 원료의 지질학적인 특성이 유사한 것으로 판단하였다. 도편

들은 지질학적으로 특성이 유사함으로 원거리의 지질학적인 차이가 뚜렷한 도편들과의 산지 분석에 유용한 자료가 될 것으로 보여진다.

한편, 영암 동구림리에서 출토된 도편은 Zn과 Fe 원소에 의해 다른 지역에서 출토된 도편들과 명확히 구분이 되어 산지추정이 가능하다. 출토지가 다른 녹청자, 청자편은 동일한 범위에 군집으로 구분되는 특징을 나타내어 원료채취 또는 처리기술의 유사성을 반영하고 있다.

### 참고문헌

1. 이화여자대학교박물관·전라남도 영암군, “영암 구림리 토기요지 발굴조사” 1차 발굴조사 중간보고, 1988.
2. 목포대학교박물관·전라남도 해남군, “해남 진산리 녹청자 요지”, 1992.
3. 二宮修治, 태토의 조성과 소성온도, “繩文文化研究”繩文土器Ⅲ, pp.20-24, 1983.
4. 安田博幸, “고문화재자연과학적연구”, 고문화재 편집위원회, 동명사, pp.233-241, 1984.
5. 강경인·정창주, 토기 및 와편의 자연과학적 분석, “운남동 유적”, 국립광주박물관, 1996.

6. 일본점토학회, “점토핸드북, 技報堂, pp.531-534, 1966.
7. 河島達郎·上西時司·伊藤誠, 고고학과 자연과학, No.18, pp.39-49, 1989.
8. 三利一, 태토분석에 의한 고대토기의 산지추정, 고문화담총, pp.229, 1979.
9. 的場宏純·平賀章三, 고문화재 교육 연구보고, No 14, pp.17-24, 1984.
10. 정창주·장복기·강경인, 전남대학교 논문집 제 32집, pp.77-83, 1987.
11. M.S. Tite. *Archaeometry*, No.7, pp.131-144, 1969.
12. 周仁·李家治, 考古學報, 第一期, pp.89-104, 1960.
13. 日本セラミックス協會, “세라믹 공학 핸드북”, 技報堂, pp.1485, 1989.