정광용, 강형태
고민정, 김화정

오창 학소리유적 토광묘내 유리구슬의 화학적 특성

– 37호 및 40호

09

CONSERVATION STUDIES Vol.32, pp113~121(2011)

오창 학소리유적 토광묘내 유리구슬의 화학적 특성
– 37호 및 40호 –

정광용*,[1], 강형태**, 고민정***, 김화정****
*한국전통문화대학교, **국립중앙박물관, ***국립부여박물관, ****중원문화재연구원

Chemical Compositions of Glass Beads from Tombs of Hakso-ri Site, O'chang

Kwang Yong Chung*,[1], Hyung Tae Kang**, Min Jeong Koh***
Hwa Jung Kim****
*The Korean National University of Cultural Heritage, **The National Museum of Korea,
***Buyeo National Museum, ****Jungwon Cultural Properties Institute

[1] Corresponding Author : akdntm@korea.kr

| 초록 |

오창 학소리I유적의 토광묘에서 유리구슬 시료 4점을 입수하고 각각 13종의 산화물을 분석하였다. 토광묘에서 출토된 유리구슬의 화학조성에 따른 유리 계통을 정리하였고 어떤 발색제가 기여하였는지를 확인하였으며 구슬을 제조하기 위한 원료의 대해서도 검토하였다. 토광묘에서 녹청색 유리 4점은 모두 K_2O–CaO–SiO_2 계통이며 동일한 농도범위이어서 같은 원료를 사용했을 것으로 판단되며, 이중 3점은 PbO 함량이 4% 이상으로서 포타쉬납유리 계통(K_2O–PbO–CaO–SiO_2)으로 볼 수 있다. 유리의 녹청색은 Cu에 의한 것으로 생각되며 일부 철의 역할도 있었을 것이다. 납동위원소비 분포는 모두 흩어져있어 동일 지역에서 가져온 납을 사용했다고 볼 수 없다.

주제어 : 유리구슬, 포타쉬납유리, 발색제, 납동위원소비

| ABSTRACT |

Four glass beads from Hakso-ri site, O'chang were analyzed for thirteen oxides with SEM/EDS and lead isotope ratios with TIMS respectively. These samples were classified to potash glass system(K_2O-CaO-SiO_2) with HCLA(High CaO, Low Al_2O_3). However three samples with above 4% for lead could be classified to potash-lead (K_2O-PbO-CaO-SiO_2)glass system and it seemed that coloring agent for greenish blue was Cu. Lead isotope ratio data for four samples did not make a group but scattered to the space respectively. It needs more study for compositions and lead iosotope data of potash-lead glasses with regions and ages.

Key Words : Glass bead, Potash-lead glass, Colorant, Lead isotope ratio

*접수 : 2011. 9. 30 *수정 : 2011. 10. 27 *게재확정 : 2011. 11. 10

1. 머리말

오창 학소리유적의 지표조사 및 시굴조사를 통하여 청동기시대 주거지를 포함한 고려시대 이후의 토광묘, 수혈유구 등이 조사지역에서 확인되었다. 중원문화재연구원은 발굴 조사(2006. 2. 24.~12. 31.) 결과 학수리 I 유적에서 청동기시대 주거지 4기, 석곽묘 7기, 토광묘 59기, 수혈유구 3기 등을 확인하였고 유물은 토기류 19점, 석기류 10점, 청동류 14점, 자기류 6점, 옥석류 15점 등을 발굴하였다(중원문화재연구원, 2006). 토광묘 59기는 모두 등고선 방향과 직교하며 풍화 암반층을 굴착하여 조성한 것이었다. 이중 유리구슬이 출토된 토광묘는 2기(37호, 40호)로서 총 15점이 발견되었는데 특히 37호에서는 청자대접과 청동숫가락, 동곳, 숭령통보, 숭령중보 등이 함께 출토되어 고려시대 전반기 이후의 토광묘로 추정하고 있다(중원문화재연구원, 2006).

토광묘 2기에서 출토된 유물 중 구슬은 몇 점 나오지 않았으며 모두 녹청색을 띠고 있다. 대부분 발굴된 유리구슬은 형태와 크기가 단순하여 양식적 분류가 어려워 고고학적 연구가 힘이 든다. 그러나 유리구슬은 당시 제작지의 주변 환경, 원료의 입수, 색깔 등 유리 제작 기술을 반영하는 자료가 되므로 이에 대한 과학적 조사 및 분석을 통하여 유리구슬의 특성을 밝히는 연구(김규호, 2001; 강형태 외 2006)는 중요하다고 할 수 있다.

고대 유리는 주성분이 실리카로서 모래 또는 자갈을 분쇄하여 주제(former)로 사용하는데 여기에 용융제(modifier)를 섞어 녹여서 제조하는 것이 보통이다. 그래서 실리카에 용융제로서 천연소다, 나무 재 또는 초재류를 사용하는데 어떤 경우에는 납(강형태 외 2003)을 첨가하기도 한다. 그러면 유리의 용해온도를 낮출 수 있어 작업하기가 용이하다(김규호, 2001; Koezuka 1995). 그러나 물에 녹기 쉽고 내구성이 약해서 불안정하므로 안정제(stabilizer)를 첨가하는데 이 안정제는 대부분 나무 재의 부산물에 함유되어 있다(Goffer, 1980; Bowman 1991). 또한 유리에 색깔을 넣기 위해서 철, 구리, 코발트, 망간 등 착색제를 첨가하지만 불순물로 섞여 있는 성분들에 의해서도 여러 가지 색깔을 나타내기도 한다(Brill et al, 1991; Brill et al, 1995).

따라서 고대 유리의 과학적 연구는 유리를 제조하기 위해 사용한 용융제와 안정제의 성분조성을 분석하여 유리의 특성을 분류하고 색깔을 내는 착색제 분류 연구에 집중이 된다. 즉, 성분조성에 따라 소다유리, 칼리유리, 납유리(강형태 외 2003) 및 납-바륨유리(김규호, 2001) 중 어느 계열에 속하면서 어떠한 배합 비를 갖는 지 또 유리의 색깔을 나타내는데 어떠한 성분이 착색제로서 주요한 역할(강형태 외 2005; 강형태 외 2006)을 하는지를 밝혀내는 것이다. 이러한 일련의 과학 분석 결과는 당시 지역 문화권의 유리제조 기술, 사용 원료의 특성 뿐 아니라 유리제품의 유통 관계를 밝힐 수 있는 과학적 근거가 된다(Mirti et al 2001).

본 연구는 중원문화재연구원에서 발굴 조사한 청주 오창 학소리 I지구 유적의 토광묘 2기에서 출토된 유리 편 4점에 대한 과학 분석을 수행하고 그 결과를 정리한 것이다. 각 유리 편 시료의 분석을 위해 전자현미경에 부착된 에너지분산형 X-선분석기(EDS)를 사용하여 주성분 및 미량성분의 함량을 결정하였고 열이온화질량분석기(TIMS)로 납동위원소비 데이터를 확보하였다.

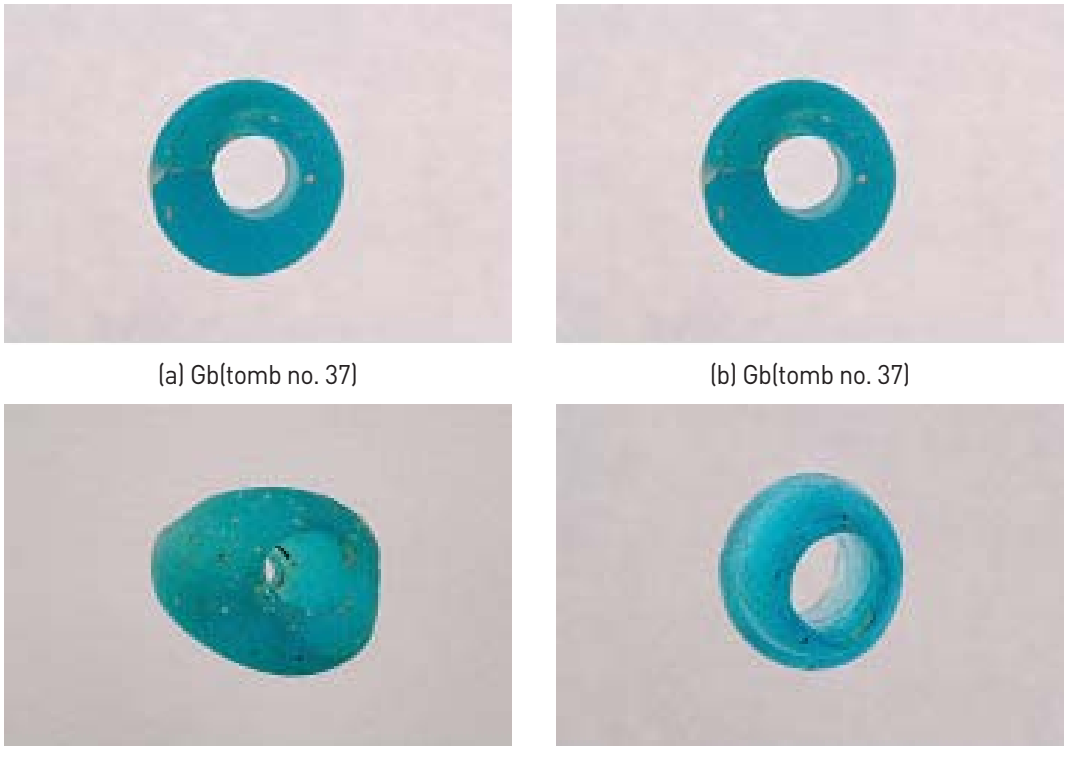
2. 분석방법

2.1. 시료 준비

오창 학소리유적에서 입수한 유리구슬은 모두 4점이다. 이 중 완전한 형태를 유지하고 있는 것은 1점으로 크기는 지름 1.0~1.1cm, 구멍지름 0.3~0.4cm이며, 나머지 3점은 깨진 작은 유리편이다. 이들 유리 시료를 광학현미경으로 관찰하여 시료의 상태, 색상 등을 관찰하였고 그 모습은 Fig. 1에서 볼 수 있다. 이들 시료에 대하여 에틸알콜을 사용하여 분석 면의 오염물질을 제거한 다음 전처리 없이 표면의 성분을 SEM에 부착된 EDS로 정성분석 하였다. 다음 정량분석을 위해 선택한 시료의 표면을 탈염수와 에틸알콜의 혼합용액(1:1)으로 표면의 오염물질을 제거하였다. 건조기로 건조시킨 유리 편을 SEM-EDS 분석시 보정원소로 사용할 Cu 표준물질(99.99%)과 함께 에폭시 수지로 정착시킨 후 1200, 2400, 4000번의 사포와 1㎛의 알루미나 페이스트(paste)로 연마하였다. 연마 과정에서 오염된 이물질을 제거하기 위하여 초음파세척기에서 탈 이온수로 10분간 3회 세척한 후 24시간 건조시켰다.

2.2. 전자현미분석(SEM/EDS)

유리 시료의 성분분석을 위하여 표준시료를



(a) Gb(tomb no. 37) (b) Gb(tomb no. 37)

(c) Gb(tomb no. 40) (d) Gb(tomb no. 40)

Fig. 1. Color and shape of glass beads from Hakso-ri site, O'chang(Gb ; Greenish blue)

사용하였으며 표준시료는 순수물질 또는 조성을 알고 있는 고 순도의 물질을 사용하였다. 1차 표준물질로 사용하여 얻은 스펙트럼으로 검량파일(calibration file)을 작성하였다. 2차 표준물질(EPMA용 유리시료)의 각기 다른 부위를 분석한 다음 측정값의 평균과 표준편차를 구하여 이를 실제 조성과 비교함으로써 EDS의 정량값에 대한 재현성을 확인하였다. 본 분석을 위하여 에너지분산형 X-선분석기(EDS, Kevex Super, USA)가 부착된 주사전자현미경(JEOL JSM-5910LV, Japan)를 활용하였다. 각 시료에 대하여 5개소를 분석하였고 각 산화물의 평균과 표준편차를 계산하였다.

2.3. 열이온화질량분석(TIMS)

약 0.05mg 정도의 미세 시료를 테프론 바이알에 넣었다. 정제된 왕수를 2~3ml 첨가하고 150℃의 가열판에서 밤새도록 가열하였다. 다음 바이알 뚜껑을 열고 가열하여 건조시켰고 6N 염산 2ml 정도를 사용하여 다시 건조시킨 후 1N HBr 1ml 정도에 녹였다. 시료를 원심분리한 다음 음이온교환수지(AG1-X8, chloride form, 100-200#)와 1N HBr을 사용하여 납을 분리하였다. 분리한 납은 Re single filament에 얹어 대전 소재 한국기초과학지원연구원의 열이온화질량분석기(Thermal ionization mass spectrometer: TIMS, Model : VG Sector 54-30)를 사용하여 동위원소비를 측정하였다. 분석결과는 표준물질(NBS SRM 981)의 측정치를 사용하여 보정한 것이다. 분석과정의 총 바닥 값(total blank)은 1ng 내외이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분조성

충북 오창 학소리유적 토광묘 37호 및 40호에서 입수한 4점의 유리구슬 파편(Fig. 1)을 분석대상으로 하였다. 이들 시료에 대하여 SEM/EDS 분석을 실시하였고 각각 13종의 산화물을 분석하였다. 각 시료마다 5회씩 분석하였고 평균 및 편차 값을 Table 1에 나타내었다.

37호 및 40호의 유리 시료 4점은 모두 녹청색으로서 이들의 주요 산화물 성분조성을 Table 1에 나타내었다. 유리 4점은 K_2O 8~12%, CaO 12~14% 범위에 있어 포타쉬계통(K_2O-CaO-SiO_2)의 유리임을 알 수 있는데 3점의 시료(no. 1~3)는 PbO의 함량이 4~5% 및 11% 함유하고 있어 포타쉬납유리 계통(K_2O-PbO-CaO-

Table 1. Chemical compositions of glass beads from Hakso-ri, O'chang

번호	출토지	함량(wt.%)													Total
		SiO_2	Na_2O	K_2O	PbO	CaO	Al_2O_3	MgO	Cl	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	CuO	BaO	
1	37호	59.4	5.4	10.4	4.6	13.6	2.0	2.4	0.87	0.08	0.01	0.36	0.89	0.06	100.0
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.05	0.03	0.00	0.12	0.08	0.06	
2	37호	59.3	5.4	10.2	4.7	13.7	2.1	2.5	0.87	0.02	0.08	0.29	0.87	0.01	100.0
		0.3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.0	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	
3	40호	58.2	4.6	8.3	11.4	11.8	1.6	2.4	0.63	0.05	0.08	0.27	0.54	0.29	100.0
		0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.05	0.04	0.02	0.09	0.01	0.04	
4	40호	62.7	6.7	12.0	0.6	12.8	1.8	2.3	0.68	0.02	0.00	0.13	0.34	0.02	100.0
		0.2	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.05	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	

SiO_2)으로 볼 수 있다. 그리고 Na_2O 및 MgO의 농도는 각각 5~7% 및 2~3%범위에 있어 식물재 원료를 사용한 것으로 생각된다. 물론 K_2O의 농도가 높아 광물성 원료를 사용했을 가능성도 있으나 식물의 종류에 따라 K_2O의 함량이 높을 수도 있다는 것을 배제할 수는 없다.

시료 2점(no. 3, 4)은 모두 40호 토광묘에서 출토된 것으로 동일한 형태와 색깔을 나타내는데도 불구하고 성분 조성에 있어서 Pb의 함량에는 큰 차이를 나타내고 있다. 각 포타쉬유리에서 성분간의 관계를 Fig.2(a) 및 (b)에 각각 나타내었다. CaO 및 Al_2O_3 농도는 5% 기준으로 보면 모두 HCLA(High CaO, Low Al_2O_3)이며 Na_2O와 K_2O 성분 농도 관계를 관찰 할 수 있는데 이들 성분은 모두 같은 계열로 볼 수 있다.

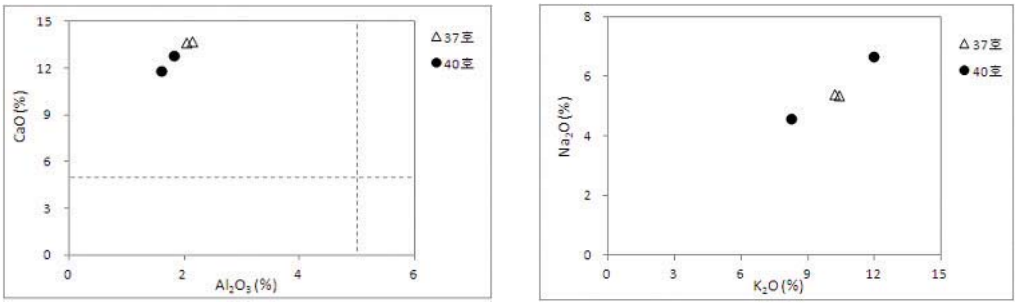
이러한 유형의 유리구슬은 국내에서 찾기 어려운 성분조성을 나타내고 있다. 국내에서는 통일신라 석가탑내의 유리구슬에서 포타쉬납유리(K_2O-PbO-SiO_2)를 분석(미발표)한 바 있으며, 조선시대의 은평구 진관외동 유적에서는 포타쉬납유리(K_2O-PbO-SiO_2)와 포타쉬유리(K2O-CaO-SiO_2)를 분석(강형태 외 2009)한 바 있으나 학소리유적의 유리와는 뚜렷이 차이가 나는 색깔과 성분조성비를 나타내고 있다.

3.2. 발색제

유리구슬의 색깔과 관련된 성분 중에는 대부분 전이원소가 색깔을 내는데, 이에 관여하는 성분으로서 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Fe)를 들 수 있다(Brill, 1991; Lal, 1987; Brill 1995). 그밖에도 여러 종류의 원소가 관여하지만 원소의 산화환원 형태에 따라 즉, 제작 당시의 분위기에 따라 복합적인 요인에 의해서 색깔을 나타낸다. 37호 및 40호 토광묘 유리구슬의 색깔은 모두 녹청색으로 분류된다. 3점의 녹청색 유리 시료(no. 1~3)는 Table 1의 분석 결과에서 보듯이 대부분 구리(Cu)의 함량이 0.7~1.0% 범위로서 색을 내는데 기여한 것으로 판단된다. 1점 시료(no. 4)는 전이원소들의 농도가 모두 낮지만 녹청색을 나타내고 있다.

3.3. 납동위원소비

유리구슬 편의 분석결과 3점은 모두 납 함량이 4% 이상으로서 의도적으로 첨가한 것이며 1점은 1% 이하이지만 동일한 지역에서 출토된 것이다. 학소리 구슬은 Fig.1에서 보듯 모두 같은 색깔을 나타내며 동일한 유구에서 발굴된 것임

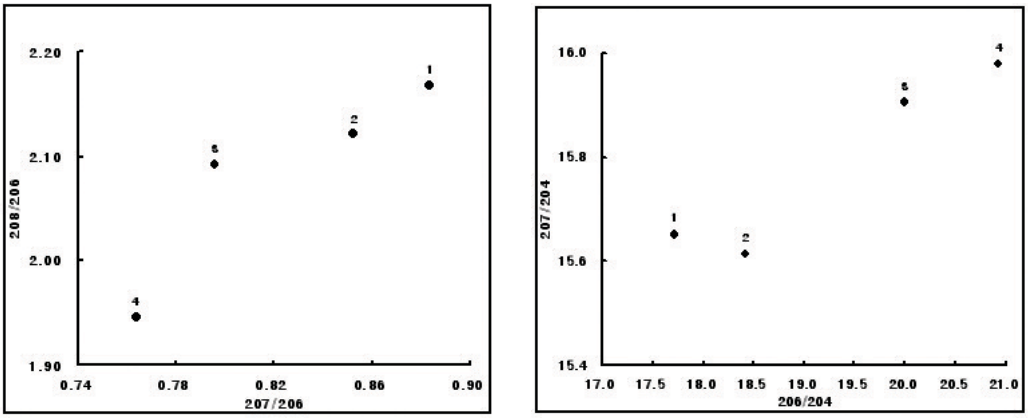


(a) CaO vs Al_2O_3 (b) Na_2O vs K_2O

Fig. 2. The concentration relationship between major oxides in glass beads

에도 앞서 기술한 바와 같이 Table 1에서 납의 함량에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 보통 납을 첨가하는 이유로서는 용해온도를 낮추기 위한 것 이외에는 특별한 의미를 두지 못하는데 이렇게 제한된 지역에서 동일한 구슬을 만들기 위해 납의 함량에 차이를 두고 첨가한 것은 그 이유를 생각하기 어렵다. 그러나 구슬을 제작하는 데 있어서 어느 지역에서 입수한 납광석을 사용하였는지의 여부는 추정할 수 있다. 납(Pb)은 4가지 동위원소(204, 206, 207, 208)를 가지고 있는데 각 지역에서 산출된 방연석은 고유한 납동위원소비(206/204, 207/204, 208/204, 207/206, 208/206)를 갖게 된다(Brill 1991; Brill 1995; Koezuka 1995). 따라서 고대에 납유리 제조를 위해 어느 지역의 방연석을 사용하였다면 방연석의 납동위원소비는 유리에 그대로 유지되므로 납유리의 납동위원소비를 분석하면 그 산지를 추정할 수 있게 된다(Brill 1995; Koezuka 1995). 이러한 원리를 이용하여 유리구슬의 납동위원소비를 측정하여 Table 2에 나타내었고 Fig.3에 서 그 분포도를 볼 수 있다.

그림에서 보듯 4점의 시료는 제 각각으로 흩어져 있으며 그 범위도 상당히 벗어나 있다. 이러한 결과는 서로 다른 방연석을 사용하였다는 것을 의미하며 국내의 방연석 산지에서도 크게 벗어나는 것이 있다. 최근까지 이러한 예를 찾을 수 없어 이에 대한 해석은 차후의 연구과제로 남겨두고자 한다.



(a) 208/206 vs 207/206 (b) 207/204 vs 206/204

Fig. 3. Two types of lead isotope ratios of glass beads

Table 2. Lead isotope ratios of glass beads from Hakso-ri, O'chang

Sample no.	Lead isotope ratio				
	206/204	207/204	208/204	207/206	208/206
1	17.713	15.651	38.426	0.8836	2.1680
2	18.416	15.614	38.911	0.8523	2.1209
3	19.990	15.905	40.412	0.7956	2.0197
4	20.924	15.980	40.753	0.7638	1.9462

4. 결론

오창 학소리I유적의 토광묘에서 유리구슬 시료 4 점을 입수하고 각 시료로부터 각 13 종의 산화물을 분석하였다. 37호 및 40호 토광묘에서 출토된 유리구슬의 화학조성에 따른 유리 계통을 정리하였고 색깔에 따라 어떤 발색제가 기여하였는지를 확인하였다. 또한 구슬을 제조하기 위한 원료의 사용에 대해서도 검토하였다.

토광묘에서 녹청색 유리는 모두 K_2O–CaO–SiO_2 계통이지만 3점의 유리구슬은 대략 동일한 농도범위이어서 같은 원료를 사용했을 것으로 판단된다. 그리고 이들 시료는 PbO 함량이 4% 이상으로서 포타쉬납유리 계통(K_2O–PbO–CaO–SiO_2)으로 볼 수 있다. 유리의 색깔은 유리의 성분조성뿐 아니라 혼합된 전이금속의 종류, 조성비 및 산화 환원 조건 등에 의해서 복합적으로 작용한 결과이다. 대부분 Cu에 의한 녹청색으로 생각되며 일부 철의 역할도 있었을 것이다. 납동위원소비 분포는 모두 흩어져있어 서로 일치하는 시료는 찾을 수 없었다.

이러한 유리구슬의 분석결과는 오창지역 토광묘의 주요한 부장품 가운데 하나인 유리구슬의 성분 및 제작에 관한 자료를 확보하였다는 점에서 의미를 찾을 수 있다. 향후 이 지역에서의 유리구슬 분석결과가 축적되면 시대적, 지역적인 유리구슬의 성분 조성, 사용 원료 및 제작기술 등이 자세히 밝혀질 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- 강형태, 김규호, 이성주, 울산 중산리유적 유리구슬의 특성, 석헌정징원교수정년 기념논총, 釜山史學 제30집, pp. 79~98, 2006. 8.
- 강형태, 정광용, 김건수, 허우영, 조남철, 고창 만동유적(8호 및 9호묘) 유리구슬의 특성, 호남고고학보 21집, 73~87, 2005. 4
- 강형태, 김성배, 허우영, 김규호, 2003. 12, 고고자료의 자연과학 응용(II), –익산 미륵사지 납유리의 제조 및 유통–, 문화재 제 36호, 국립문화재연구소, 241~266.
- 강형태, 조남철, 한민수, 김우현, 홍지윤, 은평 뉴타운유적 출토 유리구슬의 성분조성과 납동위원소비, 보존과학회지 제25권 제3호, pp.335~345, 2009. 9.
- 김규호, 2001. 12, 「한국에서 출토된 고대유리의 고고화학적 연구」, 중앙대학교 대학원 화학과, 박사학위논문.
- 김규호, 2004, 경상북도 상주 성동리고분 출토 유리구슬의 고고화학적 연구,
- 오창–증평 IC간 도로 4차로 확,포장공사 구간내 문화유적 발굴조사, 2차지도위원회 설명자료, 중원문화재연구원우종윤, 2006. 12.
- 한국문화재보존과학회지 제 16호, 104~109.
- Bowman S., 1991, Science and the Past, British Museum Press, 37~56.
- Brill, R.H, Tong S.S.C and Dohrenwend, 1991, ′ Chemical Analyses of Some Early Chinese Glasses′, SCIENTIFIC RESEARCH IN EARLY CHINESE GLASS, Proceedings of The Archaeometry of Glass Sessions of the 1984 International Symposium on Glass, Beijing, September 7, 1984, A Publication of Corning Museum of Glass. 31~58.
- Brill, R.H. and Shirahata, H., 1995, PROCEEDING OF XVII INTERNATIOAL CONGRESS ON GLASS, CHINESE CE–

RAMIC SOCIETY : BEIJING, 491~496.
- Goffer Z., 1980, Archaeological Chemistry, John Wiley & Sons, 136~166.
- Koezuka T, Yamadsaki K. 1995, 「Chemical Compositions of Ancient Glasses Found in Japan –A Historical Survey–」, Glass Archaeometry, Proceedings of XVII International Congress on Glass , Chinese Ceramic Society: Beijing, 469~474.
- Lal, B.B, 1987, ′Glass Technology in Early India′ , ARCHAEOMETRY ON GLASS, XIV International Congress On Glass New Delhi, March 2~6, 1986, Indian Ceramic Society, .44~56.
- Mirti, P., David, P., Gulmini, M. and Sagui L, 2001, ′Glass fragments from the Crypta Balbi in Rome: The composition of eighth-century fragments′ , Archaeometry, 43, 4, 491~502.