

한국 고대유리의 화학 분석 (VII) - 상주 성동리고분 출토 유리에 대하여 -

김규호 · 정기정*

호암미술관 문화재보존연구소, 경기 용인시 포곡면 가실리 204
* 한국문화재보호재단 보존과학실, 충북 청원군 현도면 노산리 538

Chemical Analysis of Ancient Glasses from Songdong-ri Tombs, Sangju

Gyu-Ho Kim and Ki-Jung Jung*

HOAM Conservation Institute of Cultural Properties, Kyunggi 449-810, Korea
*Foundation for the Preservation of Cultural Properties, Dept. of Conservation Science,
Chungbuk 363-820, Korea

1. 서론

고대 유리는 인류 역사에서 세계 여러 지역에 널리 분포하고 있는 물질 중에 하나로 이에 대한 연구는 제작 당시의 사회상과 문화 수준은 물론 변천 경로를 알 수 있으며 제작 방법에 따른 과학기술도 엿볼 수 있다. 문화재는 형태적 특징을 중심으로 하는 고고학과 미술사적 연구가 지금까지의 일반적인 연구 방법이나, 사용 원료에 따른 재질을 분석하여 확인하는 자연과학적인 방법을 함께 활용한다면 보다 깊은 이해와 정보를 얻을 수 있다. 유리 구조는 1903년 Tammann, G.에 의하여 '과냉각된 액체'라는 정의에서 시작되어 1932년 Zachariasen, W.J.가 가설하고 Warren, B.E.이 X-선 측정으로 확인한 망목 구조설(Network Theory)로 알려져 있다.¹⁾ 이 가설은 유리 형성에 있어서 양이온을 망목 형성제(network former(NWF)), 망목 수식제(network modifier (NWM)), 중간제(intermediate) 등으로 분류한다. 망목 형성제는 Si, B, P 등 배위수가 대부분 3 또는 4로 단독으로도 유리를 형성할 수 있으며 망목 수식제는 Na, K, Ca, Ba 등 배위수가 주로 6인 알칼리족, 알칼리토류족의 원소가 망목구조의 빈자리(空洞)에 위치한다. 망목 형성제와 수식제 중간 위치를 차지하는 중간제는 Al, Mg, Zn, Pb 등 배위수가 4 또는 6으로 경우에 따라 망목 형성제와 수식제의 역할을 한다. 망목구조의 주체를 이루고 있는 성분에 따라 규산염유리, 붕규산염 유리, 인산염 유리 등으로 구분되나, 한국의 고대 유리는 모두 규산염 유리이다.

일반적으로 산화물로 표시하는 유리의 화학 조성은 사용된 원료에 따라서 주제(formers),

용제(fluxes), 안정제(stabilizers) 등으로 분류하기도 한다.²⁾ 이와 같은 분류 방법은 사용 원료에 따라 성분별 특성 확인이 용이하다는 특성을 가지고 있다. 주제로 작용하는 성분은 SiO₂(silica)로 모래나 석영광물이 원료이다. 유리의 뼈대 역할로 작용하는 이 성분은 용융할 수 있는 온도가 약 1,850 °C로 고대 기술에서는 높이기 어려운 온도이다. 용제는 높은 용융 온도를 낮추기 위하여 첨가된다. 용제로 작용하는 성분은 Na₂O(soda)와 K₂O(potash) 등으로 soda는 광물 탄산소다(natron, Na₂CO₃)나 해양식물의 재에서, potash는 내륙식물의 재에서 얻을 수 있다. 용제가 첨가되면 용융온도를 700 °C까지 낮출 수 있으나, 물에 잘 녹고 결정이 형성되는 등 화학적으로 불안정한 상태가 된다. 안정제는 유리의 조성과 구조를 균일하게 하여 안정된 상태로 유지시키는 작용과 내수성을 갖게 한다. 안정제 성분은 CaO(lime), Al₂O₃(alumina), MgO(magnesia) 등으로 암석 원료와 다른 원료의 부산물에서 첨가된다. 그 밖에 유리색상을 결정하는 착색 물질로 작용하는 전이금속인 Ti, Mn, Fe, Cu 등이 있다.

한국의 고대 유리에서는 용제로 작용하는 성분의 특성에 따라 납유리(lead glass), 포타쉬 유리(potash glass), 소다 유리(soda glass) 등으로 나누고 있다. 납유리에서는 바륨 성분의 유무에 따라 PbO-BaO-SiO₂계와 PbO-SiO₂계로 구분되고 전자가 후자보다 시대적 흐름이 선행되는 것으로 알려져 있다. 소다 유리에서는 안정제인 CaO와 Al₂O₃의 성분 양에 따라 Na₂O-CaO-SiO₂계와 Na₂O-Al₂O₃-CaO-SiO₂계로 구분하기도 한다. 이와 같이 구분되는 고대유리의 조성은 사용된 원료와 제작 기술과 밀접한 관계를 가지고 있으며 화학 조성의 특성은 시대와 지역에 따라 차이가 있다는 연구 결과가 발표된 바 있다.³⁾

본 연구는 상주 성동리 고분군에서 출토된 유리의 화학 조성을 분석하고 그 특성을 조사하였다. 성동리 고분은 동일 지역에서 시대적 구분이 삼국시대(4세기)와 조선시대(17세기)로 구분되는 유적으로 시대의 흐름에 따른 유리 조성과 특성을 확인하고자 하였다. 또한 특이한 형태를 가지고 있는 코일 유리에 대하여 처음으로 화학 조성을 분석하고 지금까지 한국에서 확인된 알칼리 혼합 유리에 대한 분석 자료를 종합적으로 검토하여 보았다. 알칼리 혼합 유리는 용제로 작용하는 성분이 소다와 포타쉬가 모두 5%이상 존재하며 소다유리 및 포타쉬유리와는 다른 조성 분류로 한국의 고대 유리에서 새롭게 확인되는 조성이다.

2. 유적 및 분석 시료

상주 성동리 고분군은 행정구역상 경상북도 상주시 낙동면 성동리로 상주 시가지 중심부에서 동쪽에 위치하며 1998년 7월부터 12월까지 한국문화재보호재단에서 발굴조사하였다.⁴⁾ 이 지역에서는 삼국시대 토광묘 25기를 비롯하여 석곽묘 81기, 옹관묘 3기, 고려시대 이후의 석곽묘 4기, 토광묘 64기 등 모두 177기에서 총 1,058점의 유물이 발굴되었다. 기원후

Table 1. The characteristics of the ancient glasses in this study

Sample Number	Site	Period	Size (Cm)	Color ^a (Transparence)	Air bubble ^a	Surface state ^a	Crack state ^a	Remarks
SD-1	39호	4	0.48×0.26	PB (○)	L-S	GD	×	
SD-2	39호	4	0.28×0.13	P (△)	L-S	GD	×	
SD-4	73호	4	0.38×0.29	R (×)	L-S	S-W	×	
SD-8	107호	4	0.41×0.21	gB (△)	L-S	GD	×	
SD-9	107호	4	0.31×0.20	P (×)	M-S	S-W	×	
SD-3	59호	17	0.74×0.49	Y (○)	L-S	S-W	×	
SD-5	84호	17	0.52×0.51	yBr (○)	M-B	GD	×	coil glass
SD-6	84호	17	0.68×0.69	gB (○)	L-B	GD	×	coil glass
SD-7	84호	17	0.59×0.67	Colorless (○)	L-S	GD	×	coil glass

a Abbreviations

Color : R; Red, yBr; Yellowish Brown, Y; Yellow, gB; Green Blue, PB; Purple Blue, P; Purple (Violet)

Transparence : ○; Transparent, △; Translucent, ×; Opaque

Air bubble : L-S; Little Seed, M-S; Much Seed, M-B; Much Blister

Surface state : GD; Good Surface, S-W; Small Weathering

Crack state : X; No crack

4세기 중엽부터 17세기를 전후한 시기까지 무덤이 조영된 지역으로 판단하고 있다.

유리 구슬은 삼국시대 석곽묘 113호(환옥 1점)를 제외하고 모두 토광묘에서 출토되었는데, 삼국시대 토광묘 25기 중에서는 31호(환옥 230점), 39호(환옥 298점), 73호(환옥 117점), 77호(환옥 304점), 97호(환옥 94점), 107호(349점) 등 7기에서, 고려시대 이후의 토광묘 64기 중에서는 10호(환옥 1점), 46호(곡옥 1점, 환옥 1점, 코일유리 22점), 51호(환옥 2점), 59호(환옥 11점), 84호(코일유리 2점), 139호(환옥 2점) 등 6기에서 확인되었다. 이 지역에서 출토된 유리구슬은 다른 지역에 비하여 형태와 색상에서 특이성을 가지고 있다. 삼국시대로 추정되는 유구에서는 감색 계통을 분류되는 39호 18점과 107호 37점을 제외하고 적색 유리구슬이 대부분을 차지하고 있다. 또한 고려시대 이후로 추정되는 유구 59호와 139호에서 확인된 투명한 황색 유리구슬 13점과 46호와 84호에서 출토된 코일유리 24점은 이전 시대는 확인되지 않았던 유리구슬이다.

Table 1은 본 연구에서 선정한 유리 시료 9점에 대하여 시대, 색상, 형태 등의 특성을 정리하였다.

3. 분석 방법

고대 유리의 조성과 특성 분석은 에너지 분산형 분광분석장치(EDS : Energy Dispersive

Spectrometer, Model; Oxford ISIS)가 부착된 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope, Model; JEOL 5800-LV, 이하 SEM-EDS)를 활용하였다.

고대 유리의 과학적 연구에는 다양한 분석 방법이 활용될 수 있으나, SEM-EDS법은 조성분석은 물론 불순물로 인하여 생성되는 내부 결함과 표면 상태도 조사할 수 있으므로 매장 환경에서 대부분이 풍화된 상태로 출토되는 고대 유리에 활용도는 다른 분석법에 비해 훨씬 높다.⁵⁾ 그리고 동일한 분석 조건으로 재현성 있는 결과를 얻을 수 있으므로 지금까지 분석된 자료와 비교가 가능하다.

고대 유리의 조성 분석에 앞서 선정된 유리 시편의 형태적 특성을 광학 현미경으로 조사한 다음, 시료 전처리를 행하였다. 유리시편의 표면 오염물질을 ethyl-alcohol의 혼합 용액(1:1)로 제거하고 분석할 부분을 고려하면서 유리편을 epoxy resin으로 정착시키고 sand paper와 diamond paste로 연마하였다. 연마과정에서 오염된 연마제 등의 오염물질은 초음파 세척기로 탈염수에서 10분간 3회 세척하여 제거하였다.

고대유리의 조성은 SEM-EDS법으로 5회 측정한 평균값으로 결정하고 표준편차를 통하여 조성의 균일도를 확인하였다. 결과의 정확성과 재현성을 위하여 유리의 주성분은 표준시료로 1차 표준물질의 profile를 작성한 다음, 고대 유리와 유사한 조성을 가지고 있는 2차 표준물질(EPMA용 유리 시료(JEOL, JAPAN))로 검증하였다.

4. 결과 및 고찰

Table 2는 성동리고분 유리 시료 9점에 대하여 SEM-EDS로 분석한 화학 조성의 결과를 정리하였다. 정리된 결과에서 성동리고분 고대유리 9점은 화학 조성이 용제 구분에 따라 포타쉬유리, 소다유리, 알칼리 혼합 유리가 각각 3점씩으로 확인되었다.

39호, 59호, 107호에서 확인된 포타쉬유리는 9호 감색(PB)과 107호 자색(P)은 삼국시대이고 59호 황색(Y)은 조선시대로 시대 구분에 따라 색상 차이와 함께 안정제 조성이 다르게 나타난다. 삼국시대 9호 감색과 197호 자색은 다른 지역에서도 확인되는 일반적인 특성을 가지고 있으나, 조선시대 59호 황색 유리구슬은 형태적 구분에서도 투명성이 높은 황색으로 안정제의 성분 중에서 CaO가 높은 조성으로 분류된다. 삼국시대에서도 황색 유리구슬이 출토되나, 불투명한 색상으로 CaO가 3% 이하로 낮은 안정제의 함량을 가지고 있다.

39호, 73호, 107호에서 확인된 소다유리는 삼국시대의 유리 구슬로 안정제가 CaO가 낮고 Al_2O_3 가 높은 LCHA로 분류된다. 특히, 73호의 적색 유리 구슬은 산지가 인도 등 동남아시아에서 나타나는 유리 구슬로 이와 같은 적색 유리 구슬의 출현은 고대유리의 유입 경로를 제공하는 중요한 단서이다.

Table 2. The compositions of the ancient glasses in this study

Sample Number	Site	Oxide Concentration (wt.%) ^b														
		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Cl	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	Total	other oxides
K ₂ O-SiO ₂ group; CaO, Al ₂ O ₃ low																
sd-1	39	73.5	0.85	14.7	nd	1.6	2.5	0.18	0.14	0.19	0.36	1.9	1.9	<0.1	100.2	
		0.5	0.04	0.1		0.1	0.2	0.04	0.07	0.02	0.03	0.1	0.2		1.4	
sd-9	107	72.5	0.93	18.1	nd	1.6	1.5	0.33	0.22	0.14	0.31	2.4	0.99	<0.1	99.1	
		0.8	0.04	0.4		0.1	0.1	0.03	0.09	0.04	0.1	0.08		1.7		
K ₂ O-SiO ₂ group; CaO high, Al ₂ O ₃ low																
sd-3	59	59.0	20.2	2.3	nd	11.7	2.2	1.2	0.19	0.66	0.10	<0.1	0.26	<0.1	100.1	
		0.3	0.1	0.1		0.2	0.1	0.1	0.05	0.03	0.05		0.09		1.1	
Na ₂ O-SiO ₂ group; CaO low, Al ₂ O ₃ high																
sd-4	73	63.4	20.2	2.3	nd	3.0	5.0	1.3	0.51	1.1	0.60	0.26	1.3	1.3	100.4	P ₂ O ₅ 0.18
		0.3	0.2	0.1		0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.07	0.05	0.1	0.1	1.1	
sd-8	107	59.7	19.2	3.0	nd	1.6	12.2	<0.1	0.16	1.6	0.75	<0.1	1.2	0.61	100.0	
		0.4	0.3	0.1		0.1	0.1		0.05	0.1	0.12		0.2	0.08	1.6	
sd-2	39	62.9	17.1	3.1	nd	2.5	7.5	0.98	0.43	0.28	0.42	1.1	2.4	0.31	99.7	P ₂ O ₅ 0.65
		0.2	0.1	0.1		0.1	0.1	0.04	0.06	0.04	0.02	0.1	0.1	0.11	10	
Average		62.0	18.8	2.8	nd	2.4	8.2	<1.3	0.37	0.97	0.59	<1.1	1.6	0.73	100.0	P ₂ O ₅ <0.65
Standard deviation		1.5	1.2	0.4		0.5	2.6	0.2	0.14	0.46	0.11		0.5	0.36	8.0	
Mixed Alkali (K ₂ O, Na ₂ O) group; CaO, Al ₂ O ₃ high																
sd-7	84	59.2	6.1	8.1	nd	13.4	7.4	2.6	0.12	1.4	0.39	<0.1	0.43	<0.1	99.2	
		0.4	0.1	0.1		0.3	0.1	0.1	0.09	0.1	0.06		0.10		1.3	
sd-5	84	57.1	5.6	8.9	nd	16.5	6.6	3.1	<0.1	1.3	0.36	<0.1	0.76	<0.1	100.3	
		0.5	0.1	0.1		0.2	0.1	0.1		0.1	0.04		0.11		1.3	
sd-6	84	56.1	5.8	7.9	nd	16.4	7.2	3.2	0.18	1.3	0.31	<0.1	0.43	0.65	99.6	
		0.3	0.1	0.1		0.2	0.1	0.1	0.06	0.1	0.03		0.05	0.04	1.1	
Average		57.5	5.8	8.3	nd	15.4	7.1	3.0	<0.18	1.4	0.35	<0.1	0.54	<0.65	99.7	
Standard deviation		1.1	0.2	0.4		1.4	0.3	0.2		0.0	0.03		0.15		3.9	

^b A cross-section of the glasses, mounted in epoxy resin, was polished for SEM-EDS measurement.

The average of 5 different measurements was reported for each sample. The size of each measured area was 50 × 50 (μm)².

nd : no detection

84호에서 확인된 알칼리 혼합 유리는 Na₂O와 K₂O가 모두 5% 이상을 함유하며 Na₂O보다 K₂O의 함량이 높다. 또한 포타쉬 유리나 소다 유리와 비교하여 안정제 CaO와 Al₂O₃의 함량이 높게 나타난다. 지금까지 한국에서 확인된 알칼리 혼합 유리는 납유리, 포타쉬 유리, 소다 유리와 비교하여 출토된 점수는 현저하게 적으나 특이한 유리 조성으로 동남아시아에서 주로 확인되므로 고대 유리 문화에 대한 중요한 단서를 제공할 수 있는 조성으로 앞으로 체계적인 연구가 요구되는 고대 유리이다. 지금까지 분석된 자료에서 알칼리 혼합 유

리는 경상남도 김해 양동리, 경상북도 상주 성동리·청리·신흥리, 충청북도 청주 용암 그리고 경기도 용인 마북리 등에서 확인되었으며 한국에서 알칼리 혼합 유리의 출현은 기원후 3세기로 추정된다.

성동리 고분에서 확인된 알칼리 혼합 유리는 특이한 형태의 코일 유리(coil glass)가 무색, 녹색, 황갈색 등 색상별로 나타나는데, 형태적 특성과 함께 다른 지역에서 출토된 알칼리 혼합 유리와 조성 차이를 보이는 것으로 분석된다. 코일유리는 경상남도 함안 송안사터 석탑 서리장엄구, 경상북도 경산 임당동 고분, 상주 성동리 고분과 청리 유리 그리고 충청북도 청주 용암 유적 등에서 출토되었는데 이 계통의 유리는 한국에서 고려시대 말 이후에 나타나는 것으로 확인되고 있다. 코일 유리의 제작 방법은 일반적인 유리 구슬의 형태로 구분되는 둥근 구슬과는 제작 방법에서 차이가 있으며 기술적 변천에서 유리 용액에 붓을 사용하여 유리구슬을 제작하는 방법(wound method)와 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다.

이와 같은 분석 결과에서 성동리 고분 출토 고대 유리는 시대 흐름에 따라 삼국시대에서 일반적으로 나타나는 포타쉬 유리와 소다 유리에서 CaO의 함량이 높은 포타쉬유리와 알칼리 혼합 유리로 유리 조성의 변천이 뚜렷하게 나타나며 형태 및 조성 특성에서 이 지역의 고대 유리는 자체 제작보다는 외부에서 유입되었을 가능성이 높은 것으로 판단된다. 형태적 특징을 가지고 코일 유리의 화학 조성은 처음 제시되는 분석 결과로 고대 유리의 조성 분류에서 알칼리 혼합 유리로 확인된다.

참고문헌

- 1) Zachariasen, W.J. J. Amer. Ceram. Soc.: 1932; 54, 3841.
- 2) a. Brill, R.H.; Fenn. P.M.; Lange, D.E. "Chemical analyses of some Asian Glasses", *Glass Archeometry, Proceedings of XVII International Congress on Glass*; Chinese Ceramic Society: Beijing, 1995; 491-496.
b. Koezuka, T.; Yamasaki, K. "Chemical compositions of ancient glasses found in Japan- a historical survey-", *Glass Archaeometry, Proceedings of XVII International Congress on Glass*; Chinese Ceramic Society: Beijing, 1995; 469-474.
c. Koesuka, T. Doctorate thesis; 1997.
- 3) a. 이인숙, 「한국의 고대유리」; 창문: 서울, 1993.
b. 김규호, 「한국에서 출토된 고대유리의 고고화학적 연구」; 중앙대학교 박사학위논문: 2001.
- 4) 「상주 성동리고분군」; 한국문화재보호재단 · 한국도로공사: 1999.
- 5) a. Henderson, J. "THE SCIENTIFIC ANALYSIS OF GLASS BEADS", *GLASS BEADS - Cultural History, Technology, Experiment and Analogy-*, Proceedings of the Nordic glass

bead seminar 16-18. October 1992 at the Historical-Archaeological Experimental Centre in Lejre, Denmark.; Historical-Archaeological Experimental Centre: Lejre, Denmark, 1995; 67-73.

b. Verita, M. R. B.; Wypyski, M. T.; Koestler, R. J. "X-Ray Microanalysis of Ancient Glassy Materials: A Comparative Study of Wavelength Dispersive and Energy Dispersive Techniques", *Archaeometry*, 1994, 36(2), 241-251.