

경상북도 상주 성동리고분 출토 유리구슬의 고고화학적 연구

김규호*

공주대학교 문화재보존과학과

Archaeological Chemistry of Glasses Excavated at Songdong-ri tombs, Sangju, Korea

Gyu-Ho KIM*

Department of Conservation Science for Cultural properties, Kongju National University, 314-701, Korea

초 록 경상북도 상주 성동리 고분군에서 출토된 유리구슬에 대한 화학적 특성은 SEM-EDS 분석법을 이용하여 분석한 결과, 시대의 흐름에 따라 조성, 색상, 형태적 변화가 나타난다. 기원후 4세기인 삼국시대는 포타쉬유리와 소다유리로 나타나며 포타쉬유리는 Al_2O_3 와 CaO 가 모두 5%이하인 청색 계통, 소다유리는 Al_2O_3 가 5%이상으로 청색 계통과 검은 줄이 있는 적색으로 나타난다. 기원후 17세기인 조선시대는 포타쉬유리와 알칼리혼합유리로 나타나며 포타쉬유리는 CaO (lime)가 11.7%로 높은 투명한 황색이다. 이번 연구에서 처음으로 조사된 '코일유리'라는 특이한 구슬 형태는 알칼리혼합유리로 Na_2O 와 K_2O 성분이 모두 5%이상이며 Na_2O 보다 K_2O 의 성분이 높다. 또한 포타쉬유리와 소다유리와 비하여 CaO 와 Al_2O_3 의 함량이 높게 나타난다.

ABSTRACT The characteristics and composition of the ancient glasses excavated at Songdong-ri, Sangju, Kyongsangbuk-do were analyzed using Scanning Electron Microscope attached with Energy Dispersive Spectrometer. As the results, the glass beads of Songdong-ri showed that there were changed the composition, the color and types according to the periods. There were appeared potash and soda glass group at A.D. 4 century and potash and mixed alkali glass group at A.D. 17 century. The potash glasses of A.D. 4c. were colored blue and contained low Al_2O_3 and CaO composition as below 5%. The soda glasses of This period were colored blue and red, and contained Al_2O_3 composition as upper 5%. But the potash glasses of A.D. 17c. showed the transparent yellow color and considerably higher CaO , 11.7%. 'Coil glasses' typed unique were colored yellow-brown, Cu-blue and colorless, were classified the mixed alkali glass as upper 5% of Na_2O and K_2O . The composition of coil glasses were presented first at this study.

I. 서론

고대유리는 인류 역사에서 세계 여러 지역에 널리 분포하고 있는 물질로 제작 당시의 사회상과 문화 유입 및 변천 과정 그리고 제작 방법에 따른 기술 발달을 엿볼 수 있는 문화재 중에 하나이다. 지금까지 우리나라의 고대 유리 연구는 형태적 특성이 한정되어 고고학이나 미술사

적 접근이 어렵고 토기와 같이 역사 및 고대문화의 중심 대상에서는 벗어나 있기 때문에 얻어진 성과는 아직 미비한 실정이나 시대와 지역에 따라 고대유리의 재질이 구분되는 것으로 확인되고 있다.^{1,2} 고대유리는 사용된 원료에 따라 물리적, 화학적 특성이 다르므로 이를 과학적인 방법을 활용하여 분석하고 이를 역사와 문화적 관점에서 접근한다면 다양한 정보와 해석 자료를 얻을 수

*E-mail : Kimgh@Kongju.ac.kr

있다. 이와 같이 문화재를 화학적으로 해석하는 새로운 방법론이 1960년 이후부터 유럽 및 미국을 중심으로 체계화되기 시작하여 '고고화학(Archaeological Chemistry)'이라는 분야로 정립되고 있다.^{3,4}

유리 구조는 1903년 Tammann, G.에 의하여 '과냉각된 액체'라는 정의에서 시작되어 1932년 Zachariassen, W.J.가 가설하고 Warren, B.E.이 X-선 측정으로 확인한 망목구조설(Network Theory)로 알려져 있다.⁵ 이 가설은 유리 형성에 있어서 양이온을 망목형성제(network former(NWF)), 망목수식제(network modifier (NWM)), 중간제(intermediate) 등으로 분류한다. 망목구조의 주체를 이루고 있는 성분에 따라 규산염유리, 붕규산염유리, 인산염유리 등으로 구분되나, 한국의 고대 유리는 모두 규산염유리로 알려져 있다. 이외에 산화물로 표시하는 유리의 화학적 조성을 주제(formers), 용제(fluxes), 안정제(stabilizers), 착색제(colorants)로 분류하기도 한다.^{6,8} 이 분류 방법은 사용 원료의 특성 확인이 용이하다는 장점을 가지고 있으므로 고대유리의 조성은 이를 기초로 구분하고 있다.

지금까지의 연구 결과에서 한국 고대유리의 조성은 다음과 같이 분류된다. 용제로 작용하는 성분에 따라 납유리군(lead glass group), 포타쉬유리군(potash glass group), 소다유리군(soda glass group), 혼합알칼리유리군(mixed alkali glass group)으로 분류된다. 납유리군은 바륨 성분의 유무에 따라 PbO-BaO-SiO₂계와 PbO-SiO₂계로 구분되며 전자는 후자보다 시대적 흐름이 선행하는 것으로 확인되고 있다. 포타쉬유리군과 소다유리군은 안정제인 CaO와 Al₂O₃ 성분의 높고 낮음에 따라 계로 구분된다. 혼합알칼리유리군은 분석된 결과가 적어서 아직까지는 명확한 구분은 어려우나 앞으로 자료 축적에 따라 가능하리라 생각된다. 이와 같이 분류할 수 있는 한국 고대유리의 조성은 시대와 지역에 따라 차이가 있는 것으로 확인된 바 있으므로^{1,2} 국내에서 출토되는 다양한 고대유리에 대한 고고화학적 접근이 보다 체계적으로 이루어진다면 한국 고대유리의 특성 및 흐름에 대한 과학적 정보 제공이 가능할 수 있다.

본 연구는 상주 성동리 고분군에서 출토된 유리의 화학 조성을 분석하고 그 특성을 조사하였다. 이 지역에서는 삼국시대(4세기)와 조선시대(17세기)의 유적에서 유리구슬이 함께 출토되었으므로 시대 흐름에 따른 유리

조성과 특성을 확인하고자 하였다. 또한 특이한 형태를 가지고 있는 코일유리에 대한 화학 조성을 처음으로 제시하고 검토하여 보았다.

II. 유적 및 분석 시료

2-1. 유적 소개

경상북도 상주시 성동리 고분군은 한국문화재보호재단에서 1988년 7월부터 12월까지 발굴하였고 삼국시대 토광묘 25기를 비롯하여 석곽묘 81기, 옹관묘 3기, 고려시대 이후의 석곽묘 4기, 토광묘 64기 등 모두 177기에서 총 1,058점의 고고자료가 출토되었다. 시기는 기원후 4세기 중엽부터 17세기를 전후까지 무덤이 조성된 것으로 판단하고 있다.⁹

성동리 고분군 고대유리는 삼국시대 석곽묘 113호(동근구슬 1점)를 제외하고 모두 토광묘에서 발굴되었다. 삼국시대 토광묘 25기 중에서는 24%에 해당하는 31호(230점), 39호(298점), 73호(117점), 77호(304점), 97호(94점), 107호(349점) 등 6기에서 총 1,302점의 환옥이, 고려시대 이후의 토광묘 64기 중에서는 약 11%로 해당하는 10호(환옥 1점), 46호(곡옥 1점, 환옥 1점, 코일유리 22점), 51호(환옥 2점), 59호(환옥 11점), 84호(코일유리 2점), 139호(환옥 2점) 등 총 7기에서 총 42점이 출토되었다. 이 고분군에서 출토된 고대유리는 다른 지역에 비하여 색상과 형태에서 특이성을 가지고 있다. 삼국시대의 유리는 감색 계통을 분류되는 유구 39호 18점과 107호 37점을 제외하고 대부분 적색의 둥근 구슬이며 고려시대 이후는 유구 59호와 139호에서 확인된 투명한 황색 유리구슬 13점과 46호와 84호에서 출토된 코일유리 24점 등이 이전에는 확인된 적이 없었던 특이한 형태의 고대유리이다.

2-2. 분석 시료

성동리 고분군에서는 복원이 불가능한 유리구슬 편 9점을 분석 시료로 선정하고 Table 1과 같이 각 시편에 대한 시대, 색상, 형태 등의 특성을 정리하였다.

분석 시료로 선정된 유리구슬 편은 4세기로 추정되는

Table 1. The characteristics of the glass samples excavated at Songdong-ri Tombs

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

a Abbreviations

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

Transparence : ○: Transparent, △: Translucent, X: 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

삼국시대 유적에서 5점, 17세기로 추정되는 조선시대 유적에서 4점으로 하였다. 삼국시대 유리구슬 편은 성동리 고분군에서 가장 많이 출토된 적색 1점(SD-4)과 감색 계통 4점(SD-1, 2, 8, 9)이며 조선시대 유리구슬 편은 황색 1점(SD-3)과 황갈색, 벽색, 무색 등 색상별 코일유리 3점(SD-5, 6, 7)으로 가능한 성동리 고분군에서 출토된 유리구슬에 대한 대표성을 갖도록 하였다. 선정 시료에서 내부에 존재하는 기포는 전부 확인되며 특히, SD-5, 9는 2 mm 이상 크기의 기포가 존재하였다. 표면 상태는 SD-3, 4, 9의 유리 시료를 제외하고 풍화된 층이 거의 존재하지 않았으며 표면 균열은 모든 시료에서 나타나지 않는다.

Ⅲ. 분석 방법

고대유리의 조성과 특성 분석은 에너지분산형분광분석장치 (EDS : Energy Dispersive Spectrometer, Model: Oxford ISIS)가 부착된 주사전자현미경 (SEM : Scanning Electron Microscope, Model: JEOL 5800-LV, 이하 SEM-EDS)를 활용하였다.

고대유리의 과학적 연구에는 다양한 분석 방법이 활용될 수 있으나, SEM-EDS법은 조성분석은 물론 불순물로 인하여 생성되는 내부결합과 표면상태도 조사할 수 있으므로 매장환경에서 대부분이 풍화된 상태로 출토되

는 고대유리에 활용도는 다른 분석법에 비해 훨씬 높다.^{10,11}

고대유리의 조성분석에 앞서 선정된 유리시편의 형태적 특성을 광학현미경으로 조사한 다음, 시료 전처리를 행하였다. 유리시편의 표면 오염물질을 ethyl-alcohol의 혼합용액(1:1)로 제거하고 분석할 부분을 고려하면서 유리편을 epoxy resin으로 정착시키고 sand paper와 diamond paste로 연마하였다. 연마과정에서 오염된 연마제 등의 오염물질은 초음파세척기로 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 유리시료(JEOL, JAPAN))로 검증하였다.

Ⅳ. 분석 결과 및 고찰

Table 2는 선정된 유리 시료의 화학 조성에 대한 분석 결과이다. 이 결과를 기초로 성동리 고분군 출토 고대유리는 용제(groups(군))에 따라, 안정제(systems(계))에 따라, 색상에 따라 구분하여 고찰하면 다음과 같은 특성

Table 2. The compositions of the glass samples excavated at Songdong-ri Tombs

Sample Number	Site	Type ^a	Period (Century)	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
sd-1	39	A	AD 4c	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-2	39	A	AD 4c	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	P2O5 0.65
				0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04	0.06	0.04	0.02	0.1	0.1	1.0			
sd-3	59	A	AD 17c	59.0	1.7	23.2	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				
sd-4	73	C	AD 4c	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	P2O5 0.18
				0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.07	0.05	0.1	1.1			
sd-5	84	Coil	AD 17c	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	Coil	AD 17c	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			
sd-7	84	Coil	AD 17c	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-8	107	A	AD 4c	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-9	107	A	AD 4c	72.5	0.93	18.1	nd	1.6	1.5	0.33	0.22	0.15	0.31	2.4	0.99	<0.1	99.1	
				0.8	0.04	0.4	0.1	0.1	0.03	0.09	0.03	0.04	0.1	0.08	1.7			

a Abbreviations

Type : A: Annular bead, C: Cylindrical bead, Coil: Coil bead

Color : R-BI line: Red with Black line, yBr: Yellowish Brown, Y: Yellow, gB: Green Blue (Cyan Blue), PB: Purple Blue (Blue), P: Purple (Violet)

Transparence : ○: Transparent, △: Translucent, X: 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

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 x 50 (μm)².

nd : no detection

들이 나타난다.

1. 용제에 따른 분류

용제에 따른 분류는 Fig. 1과 같이 K₂O와 Na₂O 성분량에 따른 도식 결과에서 보다 잘 확인할 수 있다. 성동리 고분군 고대유리 9점은 포타쉬유리군, 소다유리군 그리고 알칼리혼합유리군이 각각 3점씩으로 포타쉬유리군 3점(sd-1, 3, 9)은 삼국시대와 조선시대에서, 소다유리군 3점(sd-2, 4, 8)은 삼국시대, 알칼리혼합유리군 3점(sd-5, 6, 7)은 조선시대에서 나타난다. 이를 유구에 따라 분류하면 39호(sd-1, 2)와 107호(sd-8, 9)는 포타쉬유리군과 소다유리군이 혼재된 형태로, 73호(sd-4)는 소다유리군으로, 59호(sd-3)는 포타쉬유리군으로, 그리고 84호(sd-5, 6, 7)는 알칼리혼합유리군으로 나타난다.

이 결과에서 성동리 유리구슬은 시대의 흐름에 따라 용제 조성이 변화됨을 알 수 있다. 기원후 4세기인 삼국 시대는 포타쉬유리군과 소다유리군으로 일반적으로 다른 지역에서 확인된 동일시대 유리의 조성과의 유사한 경향성을 가지고 있으나, 이번 연구에서 처음 조사된 기원후 17세기 조선시대 유리는 포타쉬유리군과 알칼리혼합유리군으로 분류되며 알칼리혼합유리군은 K₂O 성분이 Na₂O 성분보다 높게 나타나는 점이 특이하다.

2. 안정제에 따른 분류

안정제에 따른 분류는 Fig. 2와 같이 CaO와 Al₂O₃ 성분에 따른 도식에서 함유된 조성 정도에 따라 나타난다. CaO 성분은 삼국시대 포타쉬유리군(sd-1, 9)과 소다유리군(sd-2, 4, 8)에서 5%이하로 적은 편이나 조선시대 포타쉬유리군(sd-3)과 알칼리혼합유리군(sd-5, 6, 7)에

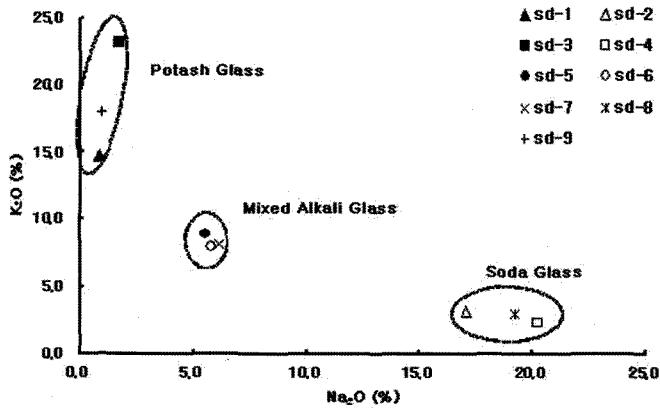


Fig 1. The relationship between Na₂O and K₂O composition in Sondong-ri tombs, Sangju, Kyongsangbuk-do.

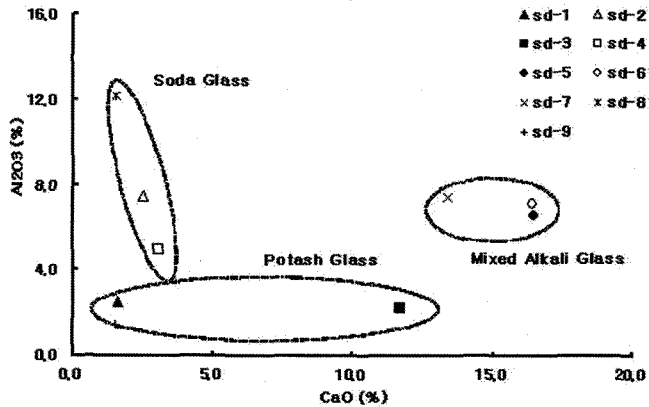


Fig 2. The relationship between CaO and Al₂O₃ composition in Sondong-ri tombs, Sangju, Kyongsangbuk-do.

서는 12% 이상으로 시대에 따라 특성이 구분된다. Al₂O₃ 성분은 소다유리군과 알칼리혼합유리군에서 5% 이상으로 많은 편이나 포타쉬유리군에서는 3% 이하로 용제에 따라 특성이 구분된다.

3. 색상에 따른 분류

성동리 고분군 유리구슬은 시대와 조성에 따라 색상 차이가 나타난다. 포타쉬유리군에서 삼국시대는 감색(PB, sd-1)과 자색(P, sd-9)의 청색 계통으로, 조선시대에는 황색(Y, sd-3)이 나타난다. 삼국시대 소다유리군은 자색(P, sd-2)과 벽색(gB, sd-8)의 청색 계통과 이

고분군에서 가장 많은 출토 점수를 가지고 있는 검은줄이 있는 적색(R-Bk line)이 나타난다. 조선시대 알칼리혼합유리군은 황갈색(yBr, sd-5), 벽색(gB, sd-6), 무색(Colorless, sd-7)으로 다양한 색상이 나타난다.

색상과 착색제의 조성에서 감색과 자색은 MnO의 성분이 높은 점으로 보아 이 색상은 코발트, 벽색은 구리가 상관성을 나타낸다. 황색유리는 착색제의 조성을 정확하게 알 수는 없으나 삼국시대의 황색 유리는 불투명으로 CaO 성분이 3% 이하이나 조선시대 황색 유리는 투명하며 CaO 성분이 16.5%로 높은 점이 특이하다.

V. 결론

성동리 고분군 고대유리는 시대 흐름에 따라 조성, 색상, 형태 등이 뚜렷한 변화가 있는 것으로 나타난다.

기원후 4세기에는 포타쉬유리와 소다유리가 혼용되었으며 포타쉬유리군은 안정제인 Al_2O_3 가 CaO 보다 다소 많으나 모두 5%이하이고 소다유리군은 Al_2O_3 가 5% 이상을 함유하는 특징이 나타난다. 특히, 73호의 검은줄이 있는 적색 유리구슬은 이 고분군에서 대량 출토된 유리구슬로 그 산지가 인도 등 동남아시아에서 나타나는 유리구슬과 유사하다는 점에서 고대유리의 유입 경로를 제공하는 단서로 활용될 수 있으리라 기대된다.

기원후 17세기는 포타쉬유리와 알칼리혼합유리가 혼용된 것으로 확인된다. 포타쉬유리군은 삼국시대 고대유리의 조성과 비교하여 안정제 성분인 CaO 가 11.7%로 높다는 특색을 가지고 있다. 이번 연구에서 처음으로 조사된 '코일유리'라는 특이한 구슬 형태는 알칼리혼합유리로 Na_2O 와 K_2O 성분이 모두 5%이상이며 Na_2O 보다 K_2O 의 성분이 높다. 또한 포타쉬유리와 소다유리와 비교하여 안정제 CaO 와 Al_2O_3 의 함량이 높게 나타나는 특징이 있다. 지금까지 한국에서 확인된 알칼리혼합유리는 남유리, 포타쉬유리, 소다유리와 비교하여 출토 점수는 현저하게 적으나 특이한 유리 조성으로 동남아시아에서 주로 사용된 유리구슬로 알려져 있다. 지금까지 분석된 자료에서 알칼리혼합유리는 경상남도 김해 양동리, 경상북도 상주 성동리·청리·신흥리, 충청북도 청주 용암 그리고 경기도 용인 마북리 등에서 확인되었으며 앞으로 체계적인 연구가 필요한 고대유리의 조성이다.

참고문헌

- 이인숙, 「한국의 고대유리」; 창문: 서울, (1993).
- 김규호, 「한국에서 출토된 고대유리의 고고화학적 연구」; 중앙대학교 박사학위논문: (2001).
- Caley, E. R., J. Chem. Ed., : 28, 64-66 (1951).
- Caley, E. R., J. Chem. Ed., : 44, 120-123 (1967).
- Zachariassen, W.J. J. Amer. Ceram. Soc.: 54, 841 (1932).
- Brill, R.H.; Fenn, P.M.; Lange, D.E. "Chemical analyses of some Asian Glasses", Glass Archaeometry, Proceedings of XVII International Congress on Glass; Chinese Ceramic Society: Beijing, 491-496 (1995).
- 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, 469-474 (1995).
- Koesuka, T. Doctorate thesis; (1997).
- 「상주 성동리고분군」; 한국문화재보호재단·한국도로공사: (1999).
- 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, 67-73 (1995).
- 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, 36(2), 241-251 (1994).