

# 경남 사천 늑도 유적 출토 유리구슬의 고고화학적 특성 고찰

권윤미 | 김규호\* | 신용민\*\*

국립중앙박물관 보존과학실

\* 공주대학교 문화재보존과학과

\*\* 동아세아문화재연구원

## Archeological Chemical analysis and Characteristic Investigation on Glass Beads Excavated in Sacheon Neukdo Island, Gyeongsangnam-do

Kwon Yoon-mi | Kim Gyu-ho\* | Shin Yong-min\*\*

Conservation Sciences Lab, National Museum of Korea, Seoul, 140-026, Korea

\* Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Kongju, 314-701, Korea

\*\* Foundation of East Asia Cultural Institute, Changwon, 641-811, Korea

Corresponding Author : kimgh@kongju.ac.kr

**초록** 사적 제450호 사천 늑도 유적에서 출토된 구슬의 분석을 통하여 이 유적의 고대유리 문화의 특성을 확인하고 이를 경상도 지역 출토 고대유리의 특성과 비교하였다.

시료는 광학현미경과 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하고 비중측정을 통해 물성을 확인하였다. SEM-EDS를 이용하여 유리의 구성 요소인 용제, 안정제, 착색제의 조성을 분석하였으며, XRD를 이용하여 기타 구슬시료의 재질을 조사하였다. 조개구슬로 분류한 백색 불투명 구슬은 비정질의 규산염계 물질로 확인되었으며, 청색 계열의 유리구슬은 포타쉬유리군( $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$  group), LCA(Low-CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 계통으로 색상별로 백색과 청록색은 LCA-A(LCA-CaO( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )) 계통, 감색은 LCA-B(LCA-CaO( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )) 계통으로 확인된다. 이를 경상도지역에서 출토된 고대유리와 비교하면 AD 2~3세기 이전의 포타쉬유리와 유사한 특징을 보인다.

중심어 : 늑도, 고대유리, 유리구슬 포타쉬유리, 주사전자현미경

**ABSTRACT** This study is examined the beads excavated in the Sacheon Neukdo ruins to investigate the features of archaeological chemistry and to compare those of the same type of beads excavated within the Gyeongsang-do area by means of scientific analysis. The samples have been observed the micro-structures by an optical microscope and SEM and confirmed the physical property by density measurement. Chemical property have been analyzed main components such as flux, stabilizers, and colorants by SEM-EDS. Besides, XRD was used to identified the characteristic materials of beads. The white opaque beads, which was initially estimated as sea-shell beads, confirm as amorphous silica material. The glass beads, which are blue type as a result of compositional analysis, it is revealed potash glass group and LCA(Low-CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) system. gB ones are revealed only in LCA-A(LCA-CaO( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )), while purple blue ones in LCA-B(LCA-CaO( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )).

*Key word : Neukdo, Ancient glass, Glass beads, Potash glass, SEM-EDS*

## I. 서론

유리는 특유의 투명성과 가소성, 다채로운 색상 등 금속이나 도자기와는 구별되는 독특한 물성으로 고대로부터 장신구로 애용되어져 왔다. 유리의 제작 기술은 수 천 년 동안 거의 변화가 거의 없으며, 지역에 따라 각각의 유리 문화권이 형성된 것으로 확인되고 있다. 이러한 이유로 인하여 고대유리는 재질 뿐 아니라 지역이나 역사적 흐름에 따라 특성이 있으며 이에 대한 연구를 통하여 고대문화의 교역과 유통에 관한 역사 자료의 제시가 가능하다.

구조적인 관점에서 유리는 과학적 분류에서 구조적으로 뼈대를 이루는 망목형성산화물과 이와 화학적으로 결합하여 착색, 투명도, 화학적 내구성 등의 고유한 특성을 나타내는 보조물질인 망목수식산화물로 이루어진다. 또한 조성적인 관점에서는 각 성분을 역할에 따라 주제, 용제, 안정제 그리고 착색제 등으로 나누어 고대유리를 분류하고 있다.<sup>1</sup> 고대유리의 주제(Former)는 주로 규산염 광물로 모래나 석영이 주요 원료이다. 용제(Flux)는 실리카의 용점을 낮추어 제작을 용이하게 하기위한 첨가물로 고대유리에서 검출되는 주요 성분은  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $PbO$  등이며 이들의 조성에 따라 유리를 포타쉬유리, 소다유리, 납유리, 알칼리혼합유리 등의 군(Group)으로 구분하고 있다. 안정제(Stablizer)는 용제에 의해 증가한 유리의 용해도를 감소시키고 화학적으로 안정시켜 내구성을 높이기 위해 사용되며 광물이나 다른 첨가 원료의 부산물에 의해 포함된다.  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  등이 있으며 이들의 조성에 따라 각 군은 세분되어 계(System)로 분류하고 있다. 이외에 고대유리에서 소량으로 검출되는  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$  등의 전이금속들은 유리 색상을 결정하는 착색제(Colorant)로 작용한다.<sup>2</sup>

이러한 고대유리의 조성은 시대와 지역에 따라 차이를 보이고 있으므로 각 유적에서 출토된 유리제품을 과학적으로 분석하여 이에 대한 자료 비교를 통하여 고대유리의 유입 경로 및 변천 과정에 대한 자료를 제시할 수 있다.

본 연구에서는 (재)동아문화연구원에서 발굴, 조사한 경상남도 사천 늑도 유적에서 출토된 구슬시료 24점에 대해 미세구조 관찰 및 화학적 조성 분석을 실시하여 출토 구슬의 조성을 확인하고 경상남도 지역에서 출토된

유사한 고대유리와 비교하여 늑도 유적의 고대유리의 특징을 기초 자료로 제시하고자 한다.

## II. 연구 대상

### 1. 늑도 유적

늑도는 행정구역상 경상남도 사천시에 속하며, 총길이 970m, 너비 720m, 면적 46ha(0.56km<sup>2</sup>)의 섬 전체가 사적 제450호 사천 늑도 유적으로 지정되어있다. 섬의 남북에 각각 해발 90m와 60m의 봉우리가 있고 두 봉우리를 연결하는 안부를 위시한 섬 전역에 선사시대에서부터 원삼국시대(초기철기시대)에 이르는 패총, 주거지, 분묘들이 형성되어 있다. 1979년 이후 수차례의 발굴조사에서 온돌시설, 각종 철제품, 토광묘에 부장된 인골과 개뼈, 패각층에서 출토되는 복골, 반량전, 오수전 등의 중국화폐, 동경편, 단면삼각형점대토기와 낙랑계, 아요이계 토기 등 다양한 고고자료들이 출토되어 삼한시대 문화상 연구뿐만 아니라 고대 해상교역 연구에도 중요한 자료로 평가되고 있다.<sup>3,5</sup>

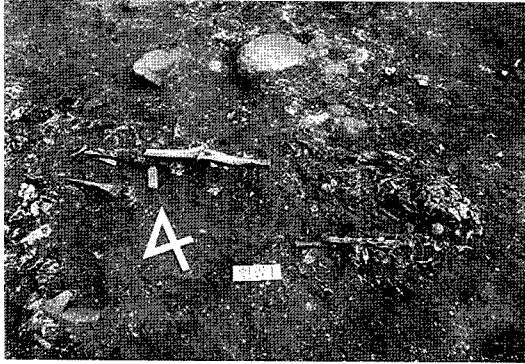
(재)동아문화연구원원의 조사지역은 경남고고학연구소에 의해 발굴 조사된 A지구의 구릉 말단부로, 4개 지역의 pit로 구분하여 조사되었다. 구슬이 출토된 위치는 1 pit의 V-2층과 IV층(Figure. 1 (a), (c)) 두 곳으로 무문토기시대의 패각층에 해당되며 모두 매장 인골의 두개골 주위에서 발견되어 경식 등의 장신구로 사용되었던 것으로 추정하고 있다.<sup>3</sup> 발굴조사에서 수습된 구슬은 98점으로 마노, 관옥, 유리, 조개 등 다양한 재질로 확인된다.

이전까지 늑도 유적에서 보고된 구슬은 경남고고학연구소에 의해 확인된 재질 미상의 관옥 2점이 유일한 예이다.

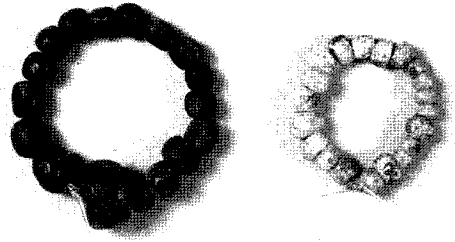
### 2. 시료 선정

연구 시료는 층위에 따른 출토 위치, 재질, 형태, 색상 등의 특성에 따라 분류한 후, 완형구슬과 함께 수습된 파편(破片) 중에서 선정하였다.

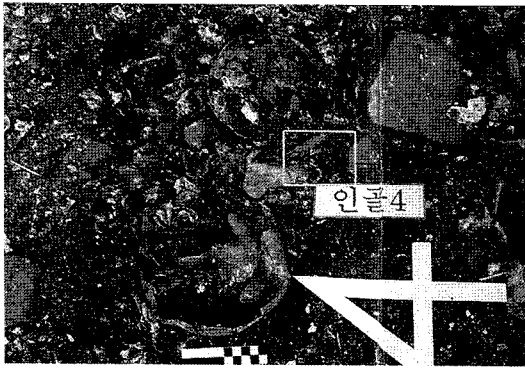
V-2층에서는 마노제 환옥 1점과 감색과 벽색의 유리



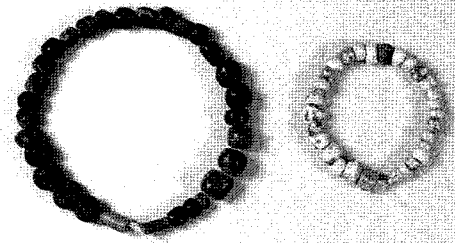
(a) Excavation site(V-2 layer)



(b) Excavated beads(V-2)



(c) Excavation site(IV layer)



(d) Excavated beads(IV layer)

Figure 1. The remain status and excavated beads by layers of Neukdo.

제 환옥 17점, 출토 당시 조개구슬로 구분한 미확인 재질의 환옥 20점 등 총 38점이 출토되었으며(Figure 1(b)), IV층에서는 광물로 추정되는 판옥 2점과 감색과 벽색의 유리제 환옥 28점, 미확인 재질의 환옥 30점 등 총 60점이 완형으로 출토되었다(Figure 1(d)). 이 중에서 분석 시료는 V-2층에서 유리구슬 편 5점과 기타 편 3점을 포함한 8점을, IV층에서 유리구슬 편 13점과 기타 편 3점을 포함한 16점을 선정하였다.

털저울(GX-200)과 비중측정기(GX-13)를 이용하여 측정하였다. 측정 방법은 시료를 초음파 세척기를 이용하여 15분 동안 강제 침적시킨 후 물속에서의 포수시료의 무게(W2)와 건조기에서 105 °C로 2시간동안 건조시킨 후 공기 중에서 시료의 무게(W1)를 측정하여 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$\text{겉보기 비중} = W1/(W1-W2)$$

### III. 연구방법

#### 1. 겉보기 비중

비중은 구슬의 물성에 대한 1차 분류의 방법으로 지

#### 2. 조성 및 결정 분석

조성분석에는 에너지분산형분광분석기(EDS : Energy Dispersive Spectrometer, model: Oxford 6025EDS)가 장착된 주사전자현미경(이하 SEM-EDS)을 이용하여 유리제품의 용제, 안정제, 착색제별로

조성을 분석하여 고대유리의 계통적 특성을 고찰하였다. 분석조건은 가속전압 20keV, 측정시간(Live time) 100 초로 하였다. 시편 제작은 시료의 분석 면을 결정하고 이온수로 세척·건조하여 에폭시수지로 정착시킨 다음, 샌드페이퍼(#220~#1,200)와 다이아몬드 연마제(6 $\mu$ m~1 $\mu$ m)로 연마하여 제작하였다. 측정 결과의 정확성과 재현성을 위하여 표준시료 58 Mineral Materials (SPD Ltd., USA)를 이용하였으며 분석 시료의 조성은 동일 조건에서 5회 측정한 평균값과 표준편차를 통하여 확인하였다. 이외에 기타 구슬류는 대조군으로 조개 등 패각류와 비교하였으며 시편일부를 마노 유봉을 사용하여 분말 상태로 만든 후 X-선 회절분석기(XRD : X-Ray

Diffractionmeter, model; AMC science M18X CE)로 30kV, 100mA의 조건하에서 결정성을 확인하였다.

### 3. 미세구조

선정 시료는 실체현미경 (Stereoscopic Microscope, model : Leica MZ75)을 이용하여 색상, 기포 상태, 균열, 표면의 풍화정도 등의 가시적 특징을 관찰하고, 주사전자현미경 (SEM : Scanning Electron Microscope, model; JEOL 5100)을 이용하여 미세구조와 불순물 등의 단면 내부의 결합과 풍화층 상태를 관찰하였다.

Table 1. The characteristics and density of samples analyzed in this study.

Sample Number	Site	Position	Kind of sample	Type <sup>a</sup>	Color <sup>a</sup> (Transparence)	Air bubble <sup>a</sup>	Surface state <sup>a</sup>	Crack state <sup>a</sup>	Density	Material	
nkd-1			Sea-shell(?) bead	A	white(X)	L-B	GD	X	1.06	Unknown	
nkd-2		A		white(X)	L-B	GD	X	1.27			
nkd-3		A		white(X)	L-B	S-W	X	1.33			
nkd-4	V-2층 : 패층(소토층)	1호 인골 두개골 측면	Glass bead	A	lt-PB(○)	L-S	M-W	▲	2.08	Alkali glass	
nkd-5				A	lt-PB(○)	L-S,L-B	M-W	●	2.31		
nkd-6				A	PB(△)	M-S,L-B	S-W	●	2.29		
nkd-7				A	gB(△)	M-S	S-W	X	2.33		
nkd-8				A	BG(△)	L-S,L-B	M-W	●	2.38		
nkd-9				A	White(X)	L-B	GD	▲	1.40		Unknown
nkd-10				A	White(X)	L-B	GD	▲	1.09		
nkd-11				A	White(X)	L-B	GD	▲	1.17		
nkd-12			Glass bead	A	lt-PB(○)	L-S	M-W	▲	2.27	Alkali glass	
nkd-13		A		lt-PB(○)	L-S	M-W	▲	2.27			
nkd-14		A		Black(X)	M-S	S-W	▲	1.00			
nkd-15		A		PB(△)	M-S,L-B	GD	▲	2.30			
nkd-16	IV층 : 패층(패각층)	4-B 인골 두개골 측면		A	PB(△)	M-S,M-B	GD	▲	2.33		Alkali glass
nkd-17				A	PB(△)	M-S,L-B	M-W	▲	2.22		
nkd-18				A	PB(△)	M-S	S-W	▲	2.28		
nkd-19				A	lt-PB(△)	M-S,L-B	M-W	●	2.20		
nkd-20			Glass bead	A	lt-PB(△)	M-S,L-B	M-W	●	2.25	Alkali glass	
nkd-21		A		PB(△)	L-S,L-B	S-W	▲	2.25			
nkd-22		A		BG(△)	L-S,L-B	S-W	●	2.31			
nkd-23		A		gB(△)	L-S	S-W	▲	2.28			
nkd-24		A		BG(△)	L-S	M-W	●	2.38			

a : Abbreviations

Type : A: Annular bead

Color : lt-PB: light Purple Blue, PB: Purple Blue (Co-Blue), gB: pale Green Blue (Cu-blue), BG: Blue Green

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

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

Surface state : GD: Good Surface, S-W: Small Weathering layer, M-W: Much Weathering layer

Crack state : X: No crack, ▲: Some crack, ●: Serious crack

Table 2. The colors and compositions of the samples analyzed in this study.

Sample Number	Site	Color* (Transparence)	Oxide concentration(wt.%)											
			SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cl	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Total
nkd-1	V-2	Whitie(X)	72.8	0.07	0.44	5.7	12.2	0.34	0.07	1.2	1.2	5.9	0.08	100.0
			15.1	0.18	0.19	1.2	1.6	0.15	0.09	1.4	3.0	11.2	0.23	34.3
nkd-2	V-2	Whitie(X)	73.8	-	0.53	8.7	12.5	0.32	-	1.0	-	2.8	-	99.7
			4.1		0.16	3.6	2.2	0.01		0.7		1.8		12.6
nkd-4	V-2	lt-PB(○)	78.7	0.13	15.7	1.7	0.44	0.12	0.18	0.10	1.4	0.38	1.0	99.8
			0.6	0.09	0.1	0.1	0.06	0.06	0.04	0.06	0.1	0.05	0.3	1.5
nkd-5	V-2	lt-PB(○)	78.0	0.12	16.7	1.6	0.42	0.14	0.22	0.12	1.4	0.27	0.82	99.8
			0.9	0.09	0.3	0.2	0.10	0.09	0.07	0.06	0.2	0.10	0.18	2.3
nkd-6	V-2	PB(△)	76.0	0.12	16.4	1.5	1.1	0.38	0.24	0.21	1.1	1.1	0.53	98.7
			0.3	0.14	0.1	0.1	0.1	0.04	0.02	0.08	0.1	0.2	0.11	1.2
nkd-7	V-2	gB(△)	80.1	0.31	14.6	0.70	1.6	0.15	0.15	0.04	0.29	0.39	2.0	100.3
			0.7	0.11	0.1	0.09	0.4	0.06	0.04	0.09	0.06	0.10	0.3	2.0
nkd-8	V-2	BG(△)	72.6	0.23	19.4	1.2	2.9	0.23	0.00	0.12	0.80	0.45	1.9	99.9
			0.2	0.11	0.2	0.0	0.0	0.08	0.00	0.06	0.05	0.06	0.2	1.1
nkd-9	IV	White(X)	71.5	-0.19	0.20	6.8	10.3	0.45	0.13	1.4	0.13	8.4	1.0	100.0
			22.3	0.45	0.37	3.0	3.7	1.01	0.20	2.1	0.30	1.5	2.9	37.8
nkd-10	IV	White(X)	77.4	-	0.59	6.2	13.0	0.30	-	0.64	-	1.8	-	100.0
			1.2		0.19	0.5	0.6	0.06		0.10		0.4		2.9
nkd-12	IV	lt-PB(○)	78.4	0.11	17.1	1.5	0.38	0.17	0.21	0.13	1.4	0.23	0.84	100.5
			0.8	0.13	0.2	0.2	0.06	0.06	0.05	0.11	0.1	0.04	0.19	1.9
nkd-13	IV	lt-PB(○)	78.4	0.07	16.8	1.5	0.35	0.08	0.17	0.19	1.4	0.28	0.88	100.1
			1.0	0.06	0.5	0.1	0.08	0.07	0.05	0.10	0.1	0.08	0.17	2.3
nkd-14	IV	Black(X)	-0.29	1.6	-0.38	92.6	0.75	2.0	-0.30	-0.27	0.61	-0.20	3.5	99.6
			2.00	1.1	0.64	8.4	0.94	2.0	0.42	2.43	1.38	0.94	3.3	23.4
nkd-15	IV	PB(△)	77.8	0.22	14.7	1.6	1.6	0.28	0.16	0.23	1.4	1.1	0.22	99.2
			0.9	0.08	0.2	0.2	0.1	0.11	0.05	0.09	0.2	0.2	0.23	2.3
nkd-16	IV	PB(△)	77.0	0.19	14.8	2.8	1.6	0.43	0.13	0.25	1.4	1.1	0.13	99.8
			0.9	0.09	0.2	1.3	0.3	0.23	0.01	0.21	0.3	0.1	0.07	3.7
nkd-17	IV	PB(△)	76.4	0.27	16.7	1.5	1.0	0.33	0.23	0.23	1.2	1.1	0.49	99.5
			0.9	0.11	0.4	0.2	0.1	0.16	0.06	0.05	0.1	0.1	0.12	2.3
nkd-18	IV	PB(△)	77.6	0.26	16.9	1.4	0.94	0.40	0.27	0.22	1.2	1.0	0.44	100.6
			0.4	0.08	0.2	0.1	0.12	0.04	0.05	0.05	0.2	0.2	0.15	1.6
nkd-19	IV	lt-PB(△)	75.3	0.78	16.9	1.2	1.3	0.18	0.34	0.25	1.6	1.1	1.2	100.2
			0.7	0.06	0.4	0.1	0.1	0.08	0.06	0.07	0.1	0.1	0.2	2.0
nkd-20	IV	lt-PB(△)	74.7	0.83	17.3	1.2	1.3	0.19	0.33	0.24	1.7	1.0	1.3	100.1
			0.8	0.15	0.2	0.1	0.1	0.04	0.07	0.12	0.1	0.1	0.2	2.0
nkd-21	IV	PB(△)	77.9	0.22	17.0	1.6	1.0	0.33	0.22	0.24	1.2	1.1	0.45	101.2
			0.6	0.05	0.4	0.1	0.1	0.09	0.05	0.09	0.1	0.1	0.24	2.0
nkd-22	IV	BG(△)	73.7	0.01	18.1	1.2	2.9	0.29	0.22	0.08	0.66	0.60	1.5	99.4
			1.1	0.12	0.8	0.2	0.4	0.15	0.05	0.13	0.19	0.14	0.3	3.6
nkd-23	IV	gB(△)	80.7	0.24	14.9	0.86	1.4	0.12	0.12	0.03	0.21	0.28	1.9	100.8
			0.3	0.14	0.4	0.17	0.1	0.13	0.07	0.05	0.08	0.08	0.2	1.7
nkd-24	IV	BG(△)	73.7	0.15	18.1	1.2	2.8	0.20	0.10	0.09	0.76	0.55	1.7	99.3
			0.4	0.12	0.2	0.1	0.1	0.06	0.03	0.17	0.18	0.16	0.3	1.8

a : Abbreviations

Type : A: Annular bead

Color : lt-PB; light Purple Blue, PB; Purple Blue, gB; pale Green Blue, BG; Blue Green

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

\* nkd-3, nkd-11 : XRD Analyzed

## IV. 연구 결과 및 고찰

### 1. 겉보기 비중

늑도 유적에서 출토된 구슬제품에서 선정한 시료 24 점은 육안 관찰에 의한 가시적 특징과 함께 정리한 겉보기 비중이 크게 두 그룹으로 분류된다(Table 1). 한 그룹은 발굴 현장에서 조개구슬로 추정하였던 재질 미상의 기타 편(nkd-1~3, 9~11)과 흑색 편(nkd-14)으로 구슬 형태는 유사하지만, 겉보기 비중이 1.00~1.40으로 유리구슬 2.08~2.38과 비교하여<sup>1)</sup> 표면 색상과 겉보기 비중이 차이를 보인다. 따라서 사천 늑도 출토 구슬류는 전형적인 알칼리계 유리구슬과 함께 재질이 확인되지 않는 구슬로 구분할 수 있다.

### 2. 조성 및 결정 분석

선정 시료 24점 중에서 알칼리계 유리로 추정되는 17

점 및 조개구슬로 추정되었던 재질 미상의 기타편 4점(nkd-1, 2, 9, 10)과 흑색 편 1점(nkd-11)을 별도로 선정하여 내부 조성(Table 2)과 결정 등 특성을 측정한 결과를 유리와 기타 재질로 구분하여 정리하였다.

#### 1) 유리구슬

사천 늑도 유적 유리구슬은 출토 층위에 상관없이 17 점 모두가 주재와 용재의 함량이 각각 SiO<sub>2</sub> 72.6~80.7%, K<sub>2</sub>O 14.6~19.4%, Na<sub>2</sub>O 0.8% 이하로 SiO<sub>2</sub>와 K<sub>2</sub>O 함량의 합이 90%가 넘는 이성분계 포타쉬유리군(SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O group)이다(Figure 2). 포타쉬유리는 경사도를 중심으로 하는 한국 남부에서 소다유리가 나타나는 AD 3세기경 이전까지 납유리와 함께 한국 고대유리의 주된 조성으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

포타쉬유리의 안정제는 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분 조성을 5%로 기준하여 분류하고 있다. 이와 같은 분류 기준에 따른 늑도 출토 포타쉬유리는 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 모두 5% 이하인 LCA계(Low CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system)이며

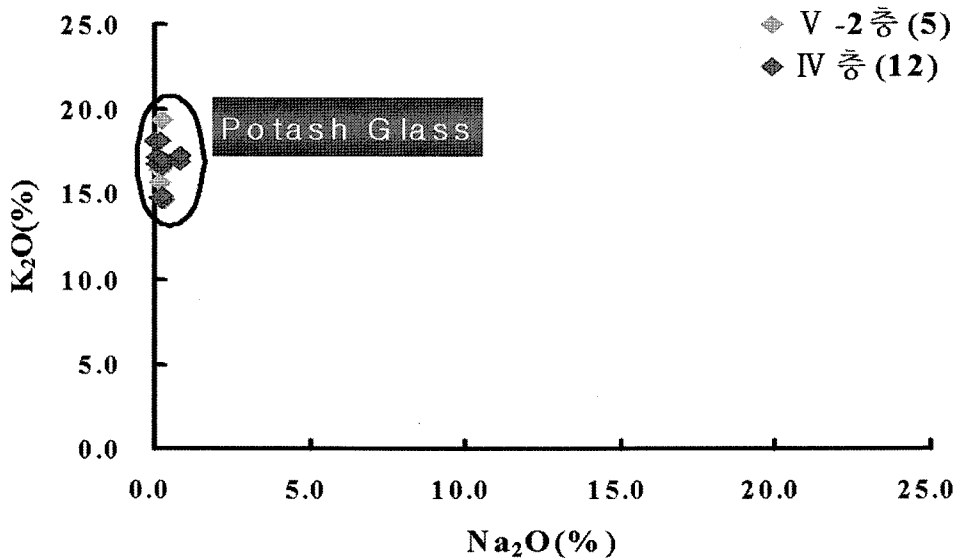


Figure 2. The relationship between Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O composition for glass samples excavated at Neuk-do.

1) 비중은 각 물질이 가지는 고유의 값으로, 고대유리 역시 조성에 따라 비중이 다른 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

- 납바륨유리 5.0±0.5, 납유리 4.0±0.3, 소다유리 2.4±0.2, 포타쉬유리 2.3±0.2. 소다유리와 포타쉬유리의 경우는 비중범위가 유사하여 비중측정만으로는 구별하기 어려우므로 통칭하여 알칼리유리로 구분한다.

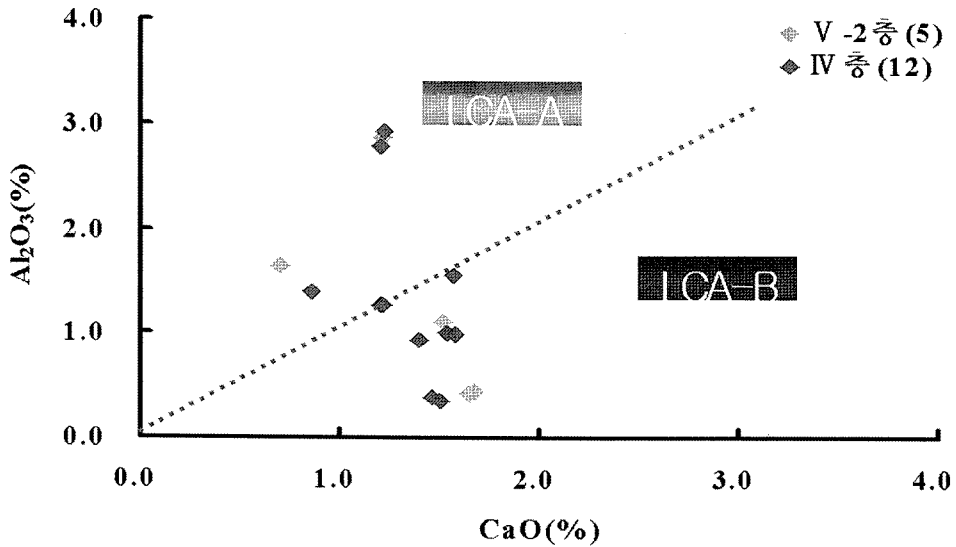


Figure 3. The relationship between CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition for glass samples excavated at Neuk-do.

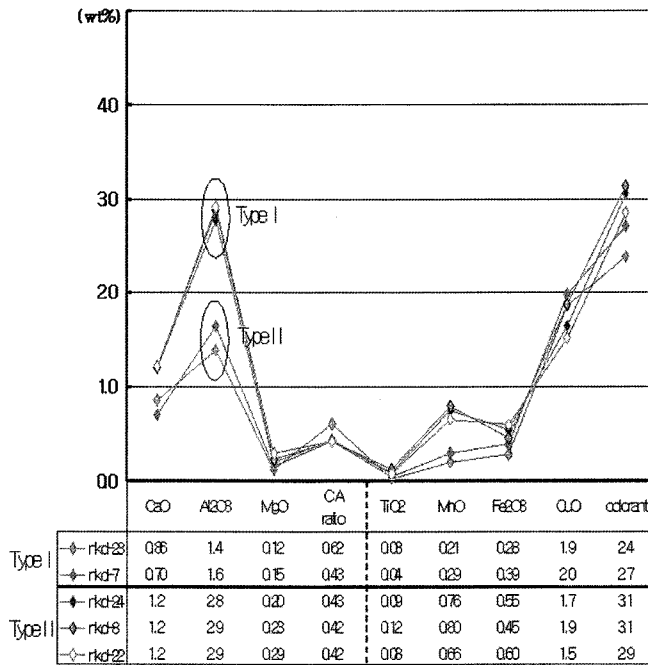
안정제의 상대비에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 더 높은 LCA-A 계와 CaO 함량이 더 높은 LCA-B 계의 두 계통으로 세분된다(Figure 3). 그러나 출토 층위에 따른 안정제 조성은 차이가 없이 혼재되는 양상을 보이므로 두 유구 간의 상호 상관성은 매우 높다고 추정할 수 있다.

CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 안정제 특성에 따라 구분되는 LCA-A 계와 LCA-B 계를 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성비(이하 C:A)에 따라 다시 재분류를 하면 유리구슬의 색상과 밀접한 관계가 있는 것으로 나타난다(Figure 4). LCA-A 계는 C:A가 1보다 작은 0.42~0.62이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성 함량에 따라 두 유형으로 구분되는데, LCA-A-I 형은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 1.4~1.6%로 벽색(gB) 유리구슬이 포함되며 CuO 함량이 2% 내외로 높은 편이다. 반면에 LCA-A-II 형은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 2.8~2.9%로 청록색(BG)이 포함되며 벽색 유리구슬과 같이 CuO 함량은 1.5~1.9%로 높은 편이다. 그리고 LCA-B 계는 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성비 및 착색제의 함량에 따라 세 유형으로 구분된다. LCA-B-I 형은 C:A의 조성비가 3.8~4.3으로 높고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.35~0.44%로 낮고, 착색제 성분 중에서 Fe 함량이 적은 편으로 투명한 밝은 감색 유리구슬이 이에 속한다. LCA-B-II 형은

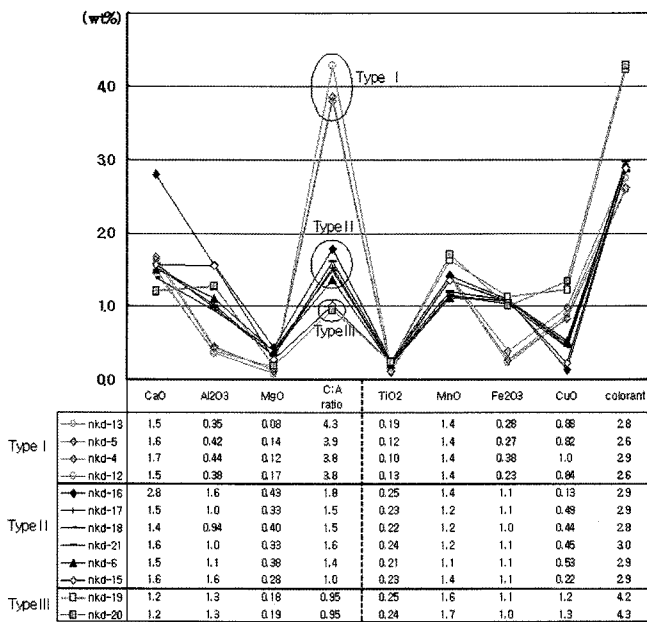
C:A의 조성비가 1~2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 0.94~1.6%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 1%정도로 LCA-B-I 형에 비하여 높으며 반투명한 감색 유리구슬들이 이에 속한다. LCA-B-III 형은 C:A의 조성비가 0.95, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 1.1~1.4%로 착색제 총합이 4% 이상으로 다른 유형보다 Fe와 Cu의 함량이 높은 편으로 반투명한 밝은 감색 유리구슬이 포함된다.

늑도 유적 유리구슬의 색상은 벽색(gB), 청록색(BG) 그리고 감색(PB) 계통으로 착색제는 Mn, Cu, Fe에 의해 좌우되는 것을 볼 수 있다. 전반적으로 벽색(gB)과 청록색(BG)은 Cu 함량(CuO 1.5~2.0%)이 높은 반면에 감색은 밝기와 투명도에 관계없이 Mn 함량(MnO 1.1~1.7%)이 높으며 불투명한 유리 색상은 Fe, 밝은 감색은 Cu 성분이 다른 색상에 비하여 높게 나타난다(Figure 5). 일반적으로 감색 유리구슬은 Co가 착색제로 작용하지만 동아시아 감색 유리구슬에서는 Mn 성분이 높으며 이는 망간 함량이 높은 코발트 광석을 원료로 사용되었다고 발표된 연구 결과와 일치한다.<sup>11</sup>

이와 같은 늑도 포타쉬 유리구슬은 경상도 다른 지역에 비하여 착색제 중에서 비교적 구리 함량이 높은 편으로 시기적으로 AD 2~3세기 이전의 유리구슬로 추정



(a)



(b)

Figure 4. The compositional classifications with fluxes and colorants for glass samples from Neuk-do: (a) LCA-A system, (b) LCA-B system.



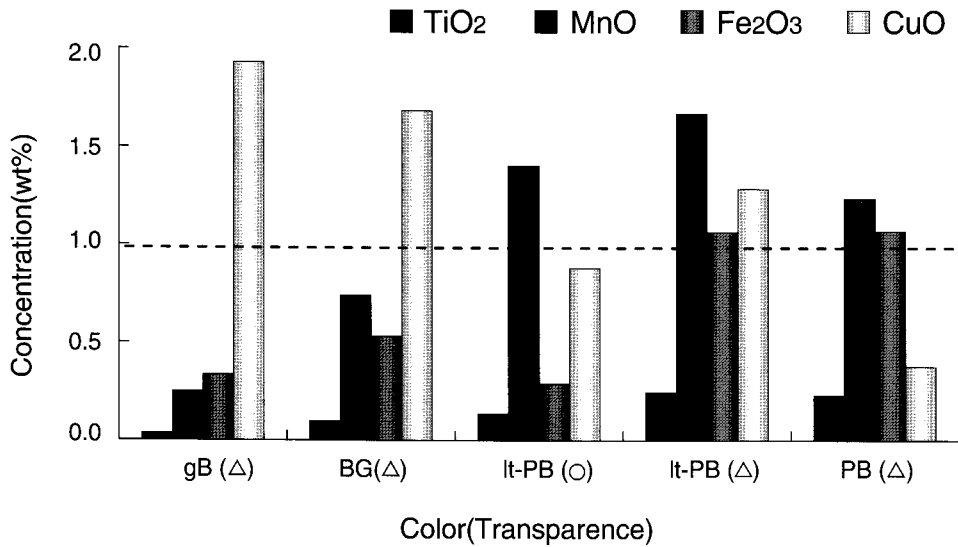


Figure 5. The compositional classifications with colorants for glass samples from Neuk-do.

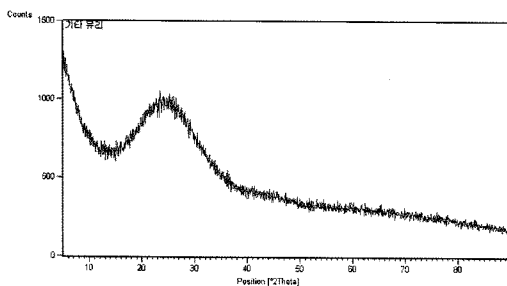
할 수 있다. 그 이유는 이 지역에서는 소다유리가 나타나 는 시기와 동반하여 포타쉬유리는 구리 함량이 0.1 % 이하로 낮아지는 경향이 있기 때문이다. 이외에 착색제 성분에서 철은 유리의 투명도와 관계를 보이는데, 철의 함량이 낮을수록 유리 내부의 기포가 적고 투명도가 높다. 이는 유리제작시 사용된 규산질 원료에 포함된 철분의 함량과 관계된 것으로 재료의 선별·정선 기술과 제작기술의 발달 정도와도 관련이 있을 것으로 생각된다.<sup>6</sup>

## 2) 기타 구슬

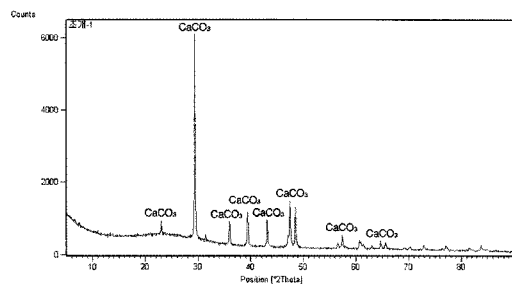
조개 구슬로 추정되는 불투명 흰색의 구슬 편 6점 중

에서 4점(nkd-1, 2, 9, 10)과 흑색 구슬 편(nkd-13) 1 점에 대한 내부 조성과 결정성을 측정하고 검토한 결과 고대유리와 다른 조성으로 확인된다(Table 2).

불투명한 흰색 구슬 편 4점은 조성 범위가 SiO<sub>2</sub> 71.5~72.8%, CaO 5.7~6.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.3~12.2%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.9~8.4% 인 규산염계 물질로 불균질한 조성 상태로 확인된다. 이와 함께 별도 선정된 시료 1점에 대한 X선회절분석 결과는 결정 상태가 비정질로 측정된다 (Figure 6). 이와 같은 결과는 발굴 현장에서 추정하였던 조개 구슬과는 차이가 있다. 일반적으로 패각류는 주 성분이 CaCO<sub>3</sub>이고 결정을 갖고 있기 때문이다. 따라서



(a)



(b)

Figure 6. X-ray diffraction pattern on samples of Sacheon, Neuk-do: (a): ndk-1, (b): sea-shell.

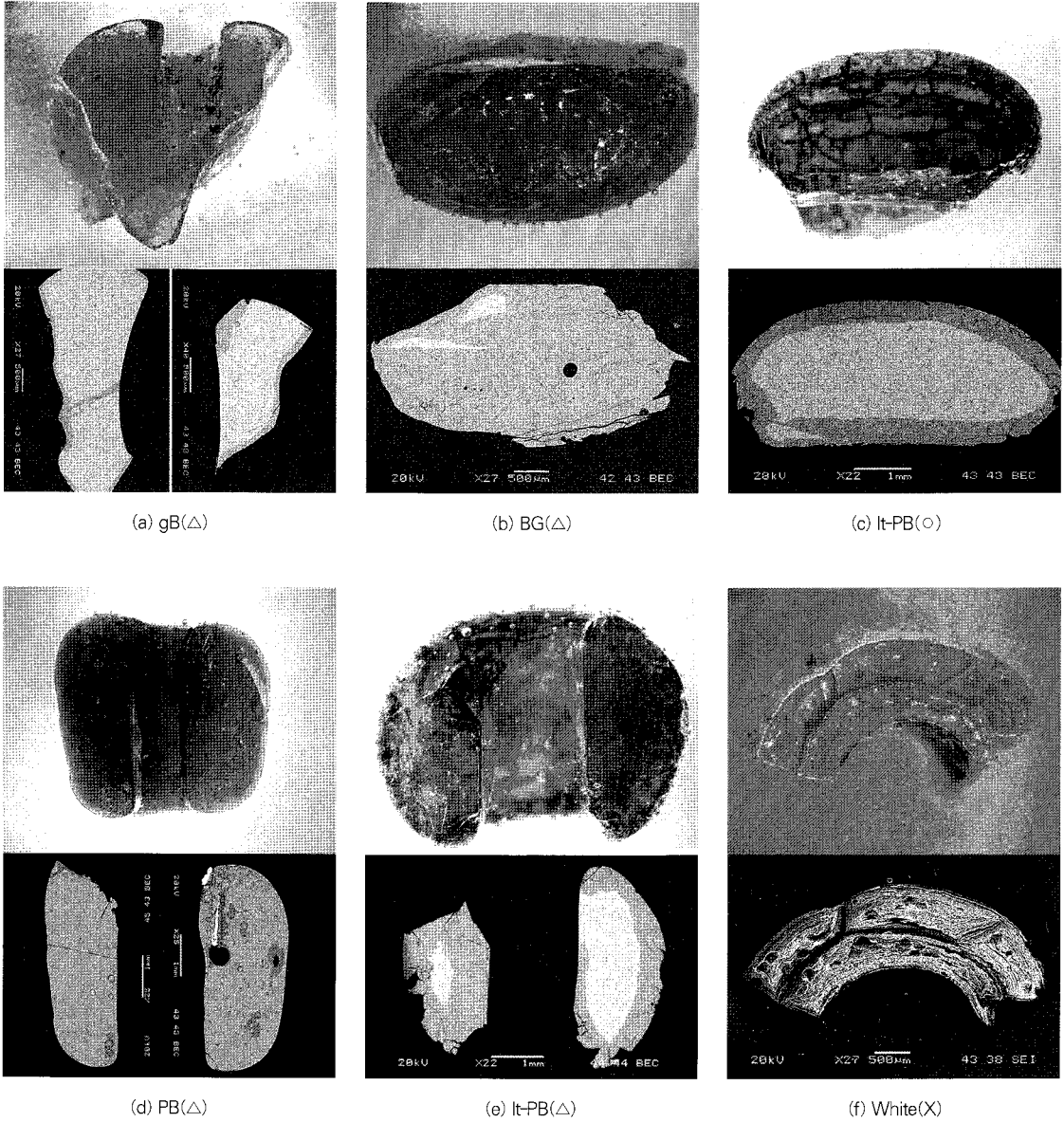


Figure 7. Photos of major color on beads of Sacheon, Neuk-do: upper is stereoscopic microscope image and lower is BEI image.

이 구슬은 조성과 결정성으로 보면 비정질 광물로 진주 암에서 나타나는 특성과 유사하나,<sup>8,9</sup> 지금까지 분석된 예가 없으므로 정확한 재질은 추후 별도의 연구가 요구된다.

이외에 기타 구슬로 분류하였던 흑색 구슬 편 의 주성분은 Ca으로 확인된다. 이 조성은 앞서 패각류의 주성분과 동일하므로 조개 구슬이 탄화된 것으로 볼 수도 있으

나 불투명한 흰색 구슬이 패각류가 아닐 가능성이 높으므로 구슬로 보기는 한계가 있다.

### 3. 미세구조

유리구슬의 색상은 모두 청색으로 세분하면 녹색 계통과 감색 계통으로 분류된다. 색조와 투명도의 차이에

따라 반투명한 벽색(gB,  $\Delta$ ), 반투명한 청록색(BG,  $\Delta$ ), 투명한 밝은 감색(It-PB,  $\circ$ )점, 반투명한 밝은 감색(It-PB,  $\Delta$ ), 반투명한 감색(PB,  $\Delta$ ) 5개의 그룹으로 구분할 수 있다(Figure 7). 육안 관찰에서 어두운 감색으로 분류되었던 시료들이 내부 미세구조의 관찰에서 PB와 It-PB로 분류되는데, 이는 매장 상태에서 나타나는 풍화로 인한 현상으로 유리 표면에 균열이 생성되고 이를 통하여 토양이 침투하여 표면층을 어두운 적갈색으로 보이게 한다. 따라서 유리의 원래의 색상 조사는 풍화의 영향을 적게 받은 내부에서 관찰되어야 한다. 이를 기초로 조사한 색상별 내부의 미세구조는 다음과 같다.

벽색(gB,  $\Delta$ )과 청록색(BG,  $\Delta$ ) 유리구슬은 내부에 잔 기포가 많고 투명도가 낮은 편으로 작은 불순물들이 일부 관찰된다. 벽색 유리구슬은 균열과 유리 표면에 풍화층이 거의 없는 양호한 상태이나(Figure 6(a)), 청록색 유리구슬은 육안 상으로도 표면손상이 심한 상태로 균열과 박락이 진행되고 있다(Figure 6(b)). 깨진 작은 편에서 선정된 시료의 미세구조에서 정확한 제작 기법은 알 수 없으나, 내부에서 관찰되는 기포들의 일직선 배열을 통해 유리막대에서 Drawn 기법으로 유리구슬을 제작한 것으로 추정된다.

nkd-4를 비롯한 투명한 밝은 감색(It-PB,  $\circ$ )구슬은 기포 및 불순물이 매우 적어 유리 내부가 맑고 투명한 질이 좋은 유리이다. 기포가 바깥 표면에 집중되어 분포된 것이 특징이다(Figure 6(c)). 그러나 반투명한 감색(PB,  $\Delta$ )편은 내부에 기포 및 불순물이 많고 크고 작은 기포가 내부 전체에 불규칙하게 산포되어 있어 투명도가 낮다. 이와 같은 상태는 유리의 제조 공정에서 용융 온도가 낮고 냉각시간이 매우 짧았음을 시사한다. 특히, nkd-15의 내부에서 확인되는 돌(Stone)형태의 유리 결합은 평균 98.53% Fe로 원료나 외부에서 유입된 철 성분이 완전히 용융되지 못하고 부유하여 혼입될 가능성이 높다(Figure 6(d)). 반투명한 밝은 감색(It-PB,  $\Delta$ )편들은 색상은 투명한 밝은 감색 구슬과 유사하나 투명도가 낮다. 내부의 기포는 뚜렷한 방향성이 가지고 있는데, 전체적으로 기포가 종방향으로 길게 배열되고 상하 양쪽으로 갈수록 기포가 안쪽으로 모여며 곡선으로 관찰된다(Figure 6(e)). 이와 같은 특성은 앞서 기술한 바와 같이 유리를 길게 늘려 유리봉을 만든 뒤 일정한 간격으로 잘라서 만드는 Drawn 기법으로 제작되었을 가

능성이 높다.

유리구슬의 색상별 풍화 정도는 표면의 균열 그리고 반사전자상의 명암차를 통해 확인한 풍화층의 두께 등에서 확인된다. 밝은 감색(It-PB)과 청록색(BG) 유리구슬은 풍화도가 높은 편이나 감색(PB)과 벽색(gB)은 상대적으로 풍화도가 낮다. 또한, 동일 색상에서 V-2층이 IV층에 비해 풍화 상태가 심한 것은 매장된 시기와 관계가 높게 나타난다.

기타 조개구슬로 추정되었던 불투명 흰색 구슬은 진주광택의 백색 또는 상아색으로 양파와 같이 동심원상의 균열을 따라 분리되는 파이킵질 모양의 다층구조로 다수의 작은 기공이 확인된다(Figure 6(f)). 이와 같은 미세구조는 동일 유구에서 수습된 패각류 및 유리구슬의 단면과 다르게 관찰된다. 특히, nkd-14는 내부에 작은 기공이 무수히 존재하는 불투명하고 균질한 흑색 물질로 이 물질의 조성은 CaO 함량이 92% 이상으로 검출되는 점으로 보아 탄화된 골재(骨材)편과 밀접한 관계가 있을 것으로 추정된다.

## V. 결론

본 연구 결과는 사천 녹도 출토 구슬에 대한 과학적 분석으로 다음과 같은 고고자료의 특성을 제시할 수 있다.

1. 발굴 현장에서 조개구슬로 추정된 불투명 백색의 구슬은 내부 조성 및 결정 분석에서 비정질의 규산염계 물질로 추정된다. 그러나 선정 시료의 한계성으로 인하여 정확한 재질 확인은 불가능하였다. 이와 같은 형태의 구슬은 기존에 대부분 육안형태상으로 조개구슬로 분류되고 있으므로 이에 대한 연구 조사가 필요하다.
2. 사천 녹도유적 유리구슬은 모두 포타쉬유리군( $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$  group)이다. 안정제인 CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 따른 분류는 함량이 모두 5%이하인 LCA 계(LCA system)로 두 안정제의 상대적 조성비에 따라 2가지 계(LCA-A system, LCA-B system)로 세분할 수 있다.
3. 안정제의 조성비에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 상대적으로 높은 것(LCA-A-I, II형)은 벽색(gB)와 청록색(BG) 계통이며 CaO가 상대적으로 높은 것(LCA-B-I, II, III

형)은 감색(PB) 계통으로 안정제의 조성비와 유리구슬의 색상은 상관성이 높다. 유리구슬의 착색제는 벽색과 청록색은 Cu, 감색은 Mn 함량이 다른 착색제 성분보다 높다. 이와 같은 계통별 색상과 투명도의 차이는 안정제 및 착색제의 조합에 따라 달라지며 이는 제작당시 원료와 배합비의 차이를 시사한다.

4. 전반적으로 사천 녹도 유리구슬은 경상도 포타쉬 유리구슬의 조성 범위 내에 존재한다. 특히, 감색 계통은 다호리, 양동리 등과 유사한 그룹으로 나타나며 시기적으로 AD 2~3세기 이전의 경상도 포타쉬유리와 상관성이 높다. 두 층위별 유구의 출토 구슬은 분석결과 색상별로 동일 제품들일 가능성이 높아, 녹도 지역 유리구슬의 유입은 한시적이었다고 볼 수 있다.
5. 일본에서는 포타쉬 유리구슬이 야요이(彌生)시대 유적에서 출토되고 있으며 일반적인 조성은 SiO<sub>2</sub> 75.3%, Na<sub>2</sub>O 0.6%, K<sub>2</sub>O 17.9%, CaO 0.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.7%, MgO 0.4%, TiO<sub>2</sub> 0.06%이다. 또한, 중국은 한대(漢代)의 분묘에서 주로 출토되며 일반적인 조성은 SiO<sub>2</sub> 71~81%, K<sub>2</sub>O 14~17%, Na<sub>2</sub>O와 CaO는 1% 이하, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2~5%로 일본의 포타쉬유리와 조성이 유사하다고 알려져 있다. 이와 같은 조성은 한국 경상도에서는 김해 양동리와 포항 옥성리에서 출토된 녹색 계통들이 해당된다.

포타쉬유리는 납바름 유리와 함께 한국 고대유리의 초기 조성으로 한국 유리문화의 유입과 변천에 대한 중요한 단서를 제공할 수 있는 자료이다. 앞으로 보다 다양한 자료 축적과 이를 통한 지역별 비교 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 참고 문헌

1. 김병호, *유리공학*, 청문각, pp.22-31, (1997).
2. Goffer Z., "Glass, Glaze and Enamel", *Archaeological Chemistry*, (1980).
3. (재)동아문화연구원, *사천 녹도 진입로 개설구간내 문화유적 발굴조사 보고서*, (재)동아문화연구원 발굴조사 보고서 제2집, (재)동아문화연구원, (2006).
4. 사천시사편찬위원회, *泗川市史(上),(下)*, 사천시사편찬위원회, pp. 291-334, 3348-3350, (2003).
5. 심봉근, "韓國(泗川靑島)에서 본 原ノ辻遺蹟", *한·일 고대유적의 발굴과 보존*, 제4회 국제심포지움 발표요지, 동아대학교박물관, (2003).
6. 권윤미, *사천 녹도와 경상도 출토 유리구슬의 고고학적 분석 및 특성 비교*, 공주대학교 석사학위논문, (2006).
7. Takayasu KOEZUKA, *日本で出土した古代ガラスの歴史的變遷に關する科學的研究*, Doctorate thesis, (1997).
8. 한국광물학회, "자료:진주암(Perlite)", *광물과 산업*, 3권 2호, 한국광물학회, (2004).
9. 노진환, 홍진성, "장기지역 범곡리층군에 부존되는 진주암의 산출상태와 생성관계", *한국광물학회지*, 제18권 제4호, (2005).
10. 김규호, *한국에서 출토된 고대유리의 고고화학적 연구*, 중앙대학교대학원 박사학위논문, p. 43, (2001).
11. Takayasu KOEZUKA, Kazuo YAMASAKI, "Scientific Study on the Glass Beads Found in the Yayoi Period of Japan", *考古科學の總合的研究 活動報告書 III*, 奈良文化財研究所, pp.128-143, (2002).
12. 경주문화재연구소, *황남대총 남분 발굴조사보고서*, 문화재관리국 문화재연구소, (1993).
13. 경주문화재연구소, *황남대총 북분 발굴조사보고서*, 문화재관리국 문화재연구소, (1993).
14. 문화공보부 문화재관리국, *천마총*, 문화공보부 문화재관리국, (1974).
15. 조선총독부, *慶州 金冠塚と 其遺宝*, 古蹟 調査 特別 報告, 조선총독부, (1924).
16. 국립경주박물관, *경북대학교박물관*, *경주시 월성로 고분군*, 국립경주박물관, (1990).
17. 국립경주박물관, *국립경주박물관*, 국립경주박물관, (1997).
18. 호암미술관, *창녕 계성 고분군(上,下)*, 호암미술관, (2000).
19. 이인숙, *한국 고대유리의 고고학적 연구*, 한양대학교 박사학위논문, (1990).
20. 김규호, 허우영, "성동리유적 출토 옛 유리구슬의 조

- 성 분석”, 상주 성동리 고분군, 한국토지공사·한국문화재보호재단, (1999).
21. 김규호, 허우영, “오창유적 유리구슬의 성분 분석”, 청원 오창유적(I~III), 한국토지공사·한국문화재보호재단, (1999).
22. 국립중앙박물관, 창원다호리유적, 국립중앙박물관·경상북도, (2001).
23. 김규호, 허우영, 김동원, “SEM-EDS를 통한 경남 김해 양동리 출토 유리구슬의 분석 고찰”, 보존과학회지, vol. 7, pp.23-30, (1998).
24. 김규호, 허우영, “SEM-EDS를 이용한 입당유적 출토 유리질 구슬의 재질분석”, 경산 입당유적(I~VII), 한국토지공사·한국문화재보호재단, pp. 183-192, (1998).
25. Brill, R.H, Martin, J.H., *Scientific Research in Early Chinese Glass*, Proceeding of the Archaeometry of Glass Session of the 1984 International Symposium on Glass Beijing, Corning Museum of Glass, (1991).
26. James W. Lankton, *Early Glass in Southeast Asia*, Kongju lecture, (2005).