

창원 다호리 유적 6호분 출토 유리구슬의 과학적 분석

윤은영*, 강형태
국립중앙박물관 보존과학팀

A Scientific Analysis on the Glass Beads Excavated from the Daho-ri site NO. 6, Changwoen

Eunyoung Yun*, Hyungtae Kang
Conservation Science Team, National Museum of Korea

요약 창원 다호리 유적 6호분에서 출토된 유리구슬편 14점에 대하여 과학적인 분석을 실시하였다. 유리편은 대부분 감청색의 투명한 유리로 원형의 기포들이 일정한 방향으로 나열되어 있다. SEM/EDS 분석결과 유리편은 모두 포타쉬유리군(K_2O-SiO_2)이며 CaO 및 Al_2O_3 의 함량은 모두 5%이하인 LCA(Low CaO, Low Al_2O_3)계 유리로 확인되었다. 또한 포타쉬원료는 식물제를 정제하거나 광물(초석, KNO_3)을 사용한 것으로 판단되며 감청색을 내는 발색제로 작용하는 성분은 CuO의 영향이 큰 것으로 판단된다.

주제어: 포타쉬유리, 주사전자현미경-에너지분산형분광기, 다호리유적

Abstract A scientific analysis was carried out on the 14 pieces of glass beads excavated from the Daho-ri site NO. 6, Changwoen. Most of the glass pieces were made of light blue transparent glass with round bubbles aligned in a regular direction. As a result of the SEM-EDS analysis, all the glass pieces turned out to be within the potash glass group (K_2O-SiO_2) and were identified to be the LCA (Low CaO, Low Al_2O_3) series glass, of which the concentration is 5% or below for CaO and Al_2O_3 respectively. In addition, it is presumed that plant materials were refined or a mineral (saltpetre, KNO_3) was used as the raw materials for making potash and also that the ingredient acting as a colorants for light blue color was affected deeply by CuO.

Keywords: Potash glass, SEM-EDS, Daho-ri site

(Received 10 September, Revised 10 October, Accepted 23 October)

1. 서 론

창원 다호리 유적은 우리나라 원삼국시대를 대표하는 유적으로 국립중앙박물관에 의해 1988년에 발굴조사가 이루어진 이래 2011년까지 열 차례의 조사가 이루어졌다[1-5]. 다호리 유적에서는 원삼국시대 초기 목관묘를 비롯해 철기, 칠기, 오수전, 중국 거울 등 중국·낙랑과 활발히 교역하였음을 알려주는 부장품이 출토되었다[6]. 또한 관옥, 곡옥, 유리구슬 등의 옥류가 출토되었는데 그 중 유리구슬은 400여점에 이른다.

고대 유리 유물은 용기류의 유리그릇, 의식용의 사리

병 및 장신구용의 구슬 등이 출토되고 있다. 유리는 여러 자연 원료를 혼합하여 만든 인공품으로 화학조성은 주제, 용제, 안정제, 착색제로 등으로 구성된다. 우리나라 고대 유리는 용제에 따라 납유리군, 포타쉬유리군, 소다유리군, 알칼리혼합유리군 등으로 분류된다[7]. 납유리군은 바륨 성분의 유무에 따라 납바륨유리계와 납유리계로 분류되고 소다유리와 포타쉬유리는 안정제인 CaO와 Al_2O_3 의 함량에 따라 다시 세분할 수 있다. 최근 고대유적에서 발견되는 유리에 대한 연구가 진행됨에 따라 지역과 시대에 따라 그 특성 차이가 확인되고 있다[8-12]. 특히 포타쉬유리군과 납바륨유리군은 우리나라 초기에 나타나는 고대유리로 기원후 2~3세기 전 후하여 증가하였으며 3세기 이후에는 소다유리군이 유입되면서 감소하는 것으로 알려져 있다[8]. 또한 포타쉬

*Corresponding author : Eunyoung Yun
Tel : 82-2-2077-9434, E-mail : dalsan81@korea.kr

유리구는 중국, 일본, 동남아시아에서 짧은 기간 동안 나타나는 유리구슬이다[13-16].

본고는 다호리 유적 6호분에서 출토된 유리 구슬편에 대해 과학적 분석을 적용하여 화학조성 및 특성을 제시하고자 하였다. 유리구슬편의 성분분석은 주사전자현미경-에너지분산형분광분석기(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)를 사용하여 정량분석 하였다. 또한 현미경 관찰 및 비중측정을 통해 유리구슬의 특성을 조사하였다.

II. 시료 및 분석

1. 시료

창원 다호리 유적은 경남 창원시 동읍 다호리 일대에 위치하며 중심 시기는 기원전 1세기부터 기원후 5-6세기에 이른다. 다호리 유적 6호분은 2차 조사에서 확인되었으며 묘제 양식에 따라 원삼국시기의 것으로 밝혀졌다. 장축방향이 동-서에 가까운 목관묘로 도굴이 되지 않은 상태였다. 부장유물로는 한국식동검, 철검, 유리구슬, 판상철부, 토기류, 칠기류 및 마제석부 등이 출토되었다[1].

분석 시료는 다호리 유적 6호분에서 출토된 칠기바구니에서 발견된 것으로 복원이 어려운 유리편 14점을 선정하였다. 유리구슬은 투명한 감청색으로 Figure 1에서 모습을 볼 수 있다. 유리편은 일부 채취하여 예폭시 수지에 넣고 굳혀서 다이아몬드 현탁액과 실리카 현탁액으로 연마 후 증류수와 알코올을 1:1로 혼합한 용액으로 세척하였다.

2. 현미경관찰

유리구슬의 색상, 표면상태, 내부기포 등 외형적 특성은 입체 현미경(Stereoscopic Microscope, Leica WILD M10)을 사용하여 관찰하였다.

3. 비중 측정

유리구슬의 물성에 따른 분류 방법으로서 비중 측정은 비중 측정용 저울(Mettler Toledo PR503)을 사용하였다. 유리편의 공기 중 무게(W1), 에탄올 용액 속의 무게(W2)를 측정하여 겉보기 비중을 구하였다. 이때 일부 작은 시편은 측정에서 제외하였다.

$$\text{겉보기 비중} = W1 / (W1 - W2) \times S$$

(S : 액체비중)

4. 주사전자현미분석

시료의 조성은 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope, Hitachi S-3500N, Japan)에 부착된 에너지분산형분광분석기(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy, Kevex Superdry, USA)를 사용하여 분석하였다. 유리의 조성은 3회 측정한 평균값으로 결정하고 표준편차를 구하여 조성의 균일도를 확인하였다. 또한 정량 및 재연성 있는 분석 자료를 얻기 위하여 유리 표준시료(R6, RM126A, Chromite, Chalcopyrit)를 활용하여 사전에 고대유리 조성에 필요한 검량선을 작성하고 이를 기준으로 측정하였다. 분석 조건은 가속전압 20 kV, 전류 100 mA, 분석시간 200 s, 분석면적은 40 × 40 μm²로 설정하였다.

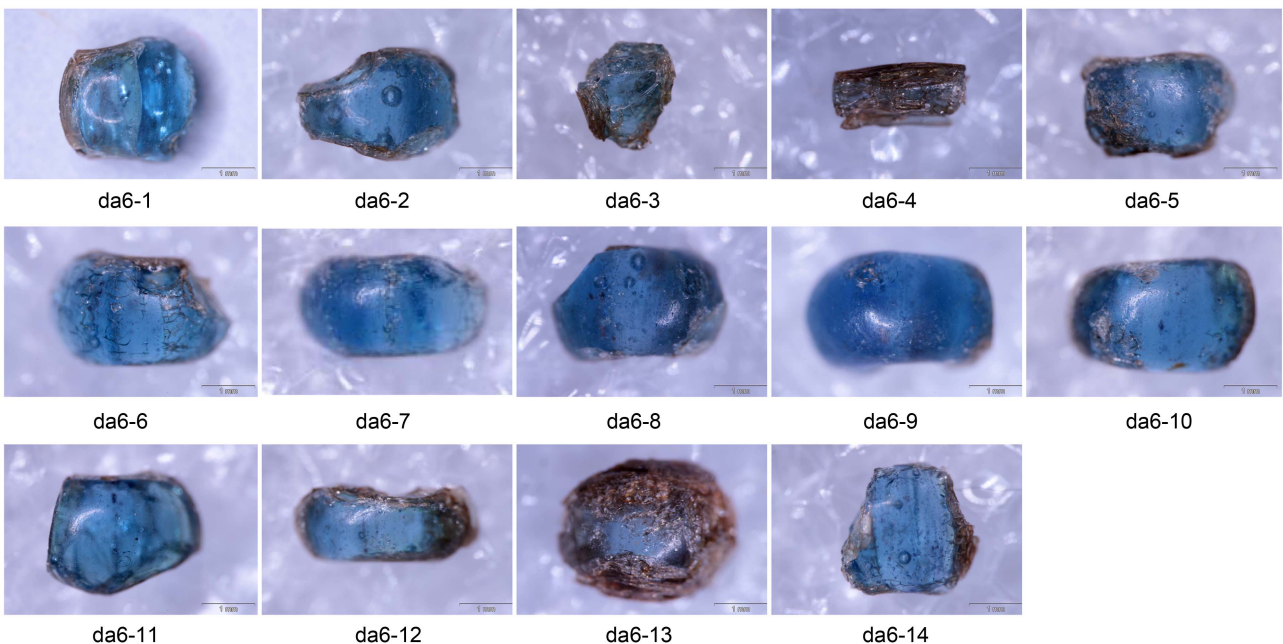


Figure 1. Glass beads from Daho-ri site No. 6.

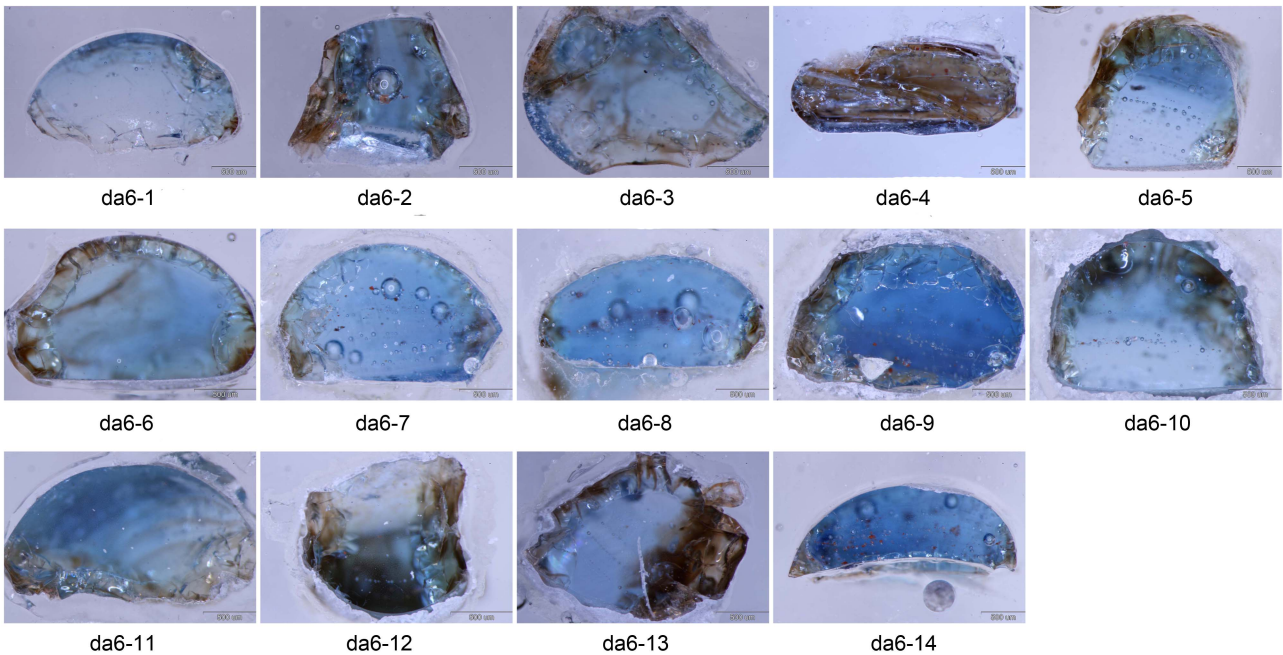


Figure 2. Images of cross sections of glass bead from Daho-ri site No. 6.

III. 결과 및 고찰

1. 가시적 특성

현미경을 이용하여 구슬의 색상, 표면상태, 내부기포 등을 관찰하였으며 Figure 2에 수록하였다. 유리구슬 편은 투명한 감청색이며 내부는 균열이 거의 없으나 표면층이 풍화된 것은 적갈색으로 나타나고 있다. 미세구조에서 관찰되는 내부 기포의 크기와 방향성은 제작 기술을 유추하는 단서를 제공한다. 유리구슬은 원형의 기포가 길이방향을 따라 배열되어 있는 것으로 보아 유리관을 길게 늘린 상태에서 절단하여 가공하였을 가능성이 높다.

2. 비중 및 성분 조성

성분 조성은 13종의 성분을 산화물 형태로 3회 분석하였으며 평균 및 표준편차로 정리하였다. 유리구슬 편에 대한 비중과 성분 분석 결과는 Table 1에서 볼 수 있다. 비중은 1.57~2.88 범위에 있으며 모두 K₂O가 평균 20.37% 정도 함유된 포타쉬유리군(K₂O-SiO₂)으로 확인되었다. 이와 같은 포타쉬유리군은 원삼국시대 유적인 경주 조양동유적, 대구 팔당동 유적, 경산 임당동유적, 사천 늑도유적, 경주 덕천리 유적 등에서도 나타난다. 포타쉬유리군은 안정제인 CaO 및 Al₂O₃ 5%를 기준으로 세분할 수 있으며, MgO의 함량에 따라 포타쉬 원료로서 광물 또는 식물재의 사용 여부를 판단한다[15-16]. 만약 식물, 나무 등의 재를 바로 사용하게 되면 불순물인 MgO의 함량은 높아지게 되는데 일반적으로 K₂O 함량의 1/4~1/2 정도이다[17]. 하지만 식물재를 정제하거나 광물을 사용하게 되면 식물재에서 유래하는 불순물이 적어진다.

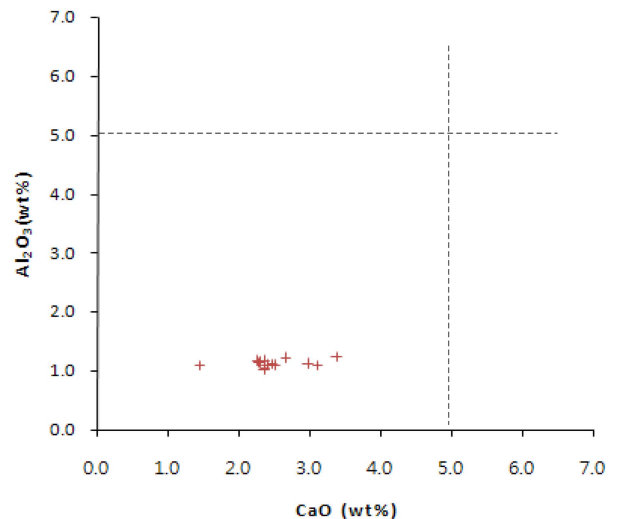


Figure 3. The relationship between CaO and Al₂O₃ composition of glass beads from Daho-ri site No. 6.

6호분 출토 포타쉬유리군은 안정제 조성에 따라 CaO 1.43~3.37%, Al₂O₃ 1.00~1.25%로 모두 5% 이하인 LCA (Low CaO, Low Al₂O₃)계로 확인되었다(Figure 3). 또한 MgO 및 Na₂O의 농도가 각각 0.29~0.41%, 0.81~1.20%로서 낮은 것으로 보아 유리의 용융점을 낮추기 위해 광물(salt peter, KNO₃)을 사용하거나 식물재를 정제하여 사용함으로써 불순물을 제거하고 포타쉬의 함량을 증가시킨 것으로 여겨진다.

유리구슬의 색상은 모두 감청색으로 발색제 조성을 도식한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 발색제로 작용하는 성분의 총합은 약 1.5%이하이며 특히 CuO의 농도가 0.54~1.17% 범위로 구리의 역할이 큰 것으로 보인다.

Table 1. Chemical compositions and specific gravity of glass beads from Daho-ri site No. 6.

Ser. No	Sample Name	Corpse remains	Color	Specific Gravity	Oxide concentration(wt%)												
					SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	BaO	Other
1	da6-1	#6	Royal Blue	2.36	71.37	0.81	20.21	0.33	1.10	3.09	0.18	-	0.24	-	1.08	0.67	PbO:
					0.55	0.19	1.11	0.03	0.08	0.71	0.02		0.03		0.14	0.27	0.92
2	da6-2	#6	Royal Blue	2.36	72.33	0.96	20.73	0.31	1.04	2.34	0.20	-	0.22	-	1.06	0.80	-
					0.14	0.04	0.08	0.01	0.01	0.07	0.02		0.02		0.05	0.06	
3	da6-3	#6	Royal Blue	1.57	72.12	0.94	20.86	0.32	1.09	2.50	0.20	-	0.21	0.01	0.97	0.79	-
					0.09	0.03	0.21	0.02	0.02	0.20	0.05		0.02		0.07	0.09	
4	da6-4	#6	Royal Blue	-	72.14	1.20	21.07	0.38	1.14	2.29	0.21	-	0.16	0.01	0.79	0.61	-
					0.17	0.05	0.16	0.03	0.02	0.12	0.02		0.00		0.07	0.08	
5	da6-5	#6	Royal Blue	2.88	72.58	1.10	20.27	0.39	1.16	2.34	0.19	-	0.21	-	0.96	0.79	-
					0.33	0.09	0.09	0.02	0.05	0.04	0.02		0.00		0.04	0.11	
6	da6-6	#6	Royal Blue	2.75	72.15	1.01	20.66	0.35	1.12	2.45	0.21	-	0.22	0.01	0.96	0.87	-
					0.19	0.05	0.11	0.00	0.02	0.05	0.02		0.02		0.08	0.10	
7	da6-7	#6	Royal Blue	2.36	71.96	1.11	19.71	0.37	1.25	3.37	0.24	-	0.28	0.01	0.86	0.85	-
					0.24	0.12	0.15	0.02	0.05	0.11	0.01		0.02		0.03	0.02	
8	da6-8	#6	Royal Blue	2.36	72.59	1.13	20.27	0.37	1.15	2.26	0.22	-	0.24	0.01	0.94	0.83	-
					0.58	0.10	0.33	0.01	0.03	0.14	0.01		0.00		0.11	0.06	
9	da6-9	#6	Royal Blue	2.46	72.60	1.10	19.81	0.39	1.21	2.64	0.20	-	0.28	0.01	0.86	0.90	-
					0.30	0.10	0.11	0.03	0.03	0.03	0.04		0.01		0.04	0.12	
10	da6-10	#6	Royal Blue	2.20	73.25	1.08	19.39	0.37	1.16	2.24	0.24	-	0.25	0.01	1.11	0.90	-
					2.47	0.09	2.59	0.04	0.06	0.31	0.02		0.01		0.08	0.20	
11	da6-11	#6	Royal Blue	2.88	71.09	0.89	21.68	0.29	1.00	2.36	0.22	-	0.25	0.01	1.17	0.95	-
					0.41	0.05	0.30	0.03	0.05	0.06	0.03		0.01		0.08	0.19	
12	da6-12	#6	Royal Blue	2.10	72.39	0.92	20.25	0.33	1.10	2.97	0.20	-	0.20	-	0.88	0.76	-
					0.25	0.11	0.08	0.04	0.03	0.07	0.05		0.01		0.07	0.12	
13	da6-13	#6	Royal Blue	2.10	74.89	1.09	19.32	0.41	1.10	1.43	0.25	-	0.22	0.01	0.54	0.77	-
					0.09	0.05	0.03	0.01	0.01	0.10	0.02		0.01		0.01	0.09	
14	da6-14	#6	Royal Blue	1.77	71.80	0.95	20.98	0.33	1.08	2.40	0.25	-	0.26	0.01	1.03	0.93	-
					1.16	0.07	1.07	0.04	0.03	0.10	0.03		0.03		0.07	0.05	
Average					72.37	1.02	20.37	0.35	1.12	2.48	0.22	-	0.23	0.01	0.94	0.82	-
Standard Deviation					1.19	0.13	0.73	0.04	0.08	0.46	0.06		0.04		0.19	0.10	

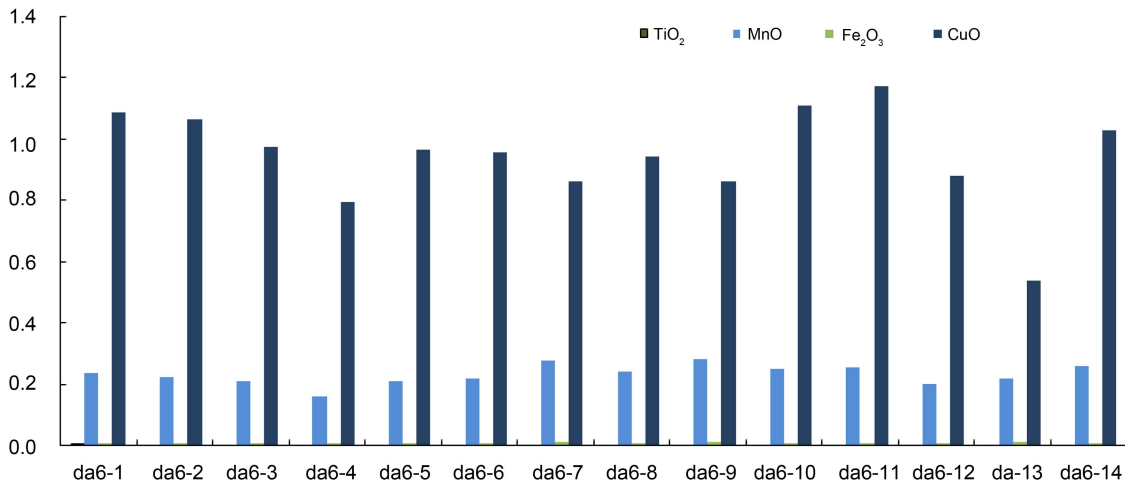


Figure 4. The relationship of colorants on glass beads from Daho-ri site No. 6.

IV. 맺음말

다호리 유적 6호분에서 출토된 유리구슬에 대한 분석 결과 다음과 같이 정리할 수 있다. 유리편은 감청색의 투명한 유리로 원형의 기포들이 일정방향으로 나열되어 있다. SEM-EDS 분석결과 유리구슬 14점은 모두 K₂O 이 19.3~21.7%인 포타쉬유리군(SiO₂-K₂O)이며 안정제의 특성에서 CaO와 Al₂O₃ 성분이 5%이하인 LCA계이다. 또한 포타쉬 성분의 원료로는 광물(초석)이나 식물재를 정제하여 사용한 것으로 추정된다. 발색제로는 CuO의 농도가 높은 것으로 보아 구리성분의 영향이 큰 것으로 여겨진다.

다호리 유적에서는 원삼국시대 초기에 해당하는 유구가 확인되어 당시의 문화상을 밝히는데 많은 기여를 하고 있다. 지금까지 다호리 유적에서 발견된 유리에 대한 조사는 1호분과 6호분에 한하여 이루어졌다. 다호리 유적 1호분에서는 납-바륨유리와 포타쉬유리가 함께 출토된 것에 비해 6호분에서는 포타쉬유리군이 확인되었다. 다호리 유적 6호분에서 확인된 포타쉬유리군은 납-바륨유리군 함께 한국 고대유리의 초기에 나타나는 조성이다. 이와 같이 6호분에서 확인된 포타쉬유리군의 특성은 다호리 유적의 고대유리 문화를 해석하는 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 李健茂 外, 義昌 茶戶里遺跡 發掘進展報告(I), *考古學誌* **1**, p5-174 (1989).
2. 李健茂 外, 昌原 茶戶里遺跡 發掘進展報告(II), *考古學誌* **3**, p5-111 (1991).
3. 李健茂 外, 昌原 茶戶里遺跡 發掘進展報告(III), *考古學誌* **5**, p5-113 (1993).
4. 李健茂 外, 昌原 茶戶里遺跡 發掘進展報告(IV), *考古學誌* **7**, p5-178 (1995).
5. 국립김해박물관, *昌原 茶戶里 遺跡-9차 발굴조사보고서*, p1 (2011).
6. 국립중앙박물관, *갈대밭 속의 나라 다호리*, p10-11 (2008).
7. 이인숙, *한국 고대 유리의 고고학적 연구*, 한양대학교 대학원 사학과 박사학위논문 (1990).
8. 김규호, *한국에서 출토된 고대유리의 고고화학적 연구*, 중앙대학교 박사학위논문 (2002).
9. 조경미, 유혜선, 강형태, 皇南大塚 98호분 출토 琉璃의 科學的 分析, *박물관 보존과학* **1**, p61-74 (1999).
10. 김규호, 김나영, 유리제 사리공양품의 특성 분석, *왕흥사지*, 문화재청, p182-243 (2009).
11. 최주, 도정운, 김선태, 임봉운, 최무장, 韓國 古代유리의 國內製造에 對하여, *先史와 古代* **1**, p167-173 (1991).
12. 강형태, 윤은영, 안주영, 울릉도 천부리 1호분 유리구슬의 화학적 특성, *울릉도*, 국립중앙박물관, p361-372 (2008).
13. 肥塚 隆保, 古代のガラス, *科か解き明す古代の歴史*, 松田國博, p144-152 (2004).
14. 肥塚隆保, 古代ガラスの材質と鉛同位比, *國立歷史民俗博物館研究報告* **86**, p233-249 (2001).
15. B. Zhang, Y. H. Li, Q. H. Li, B. Ma, F. X. Gan, Z. Q. Zhang, H. S. Cheng and F. J. Yang, Non-destructive analysis of early glass unearthed in south china by external-beam PIXE, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **261(2)**, p387-392 (2004).
16. R.H. Brill, Scientific research in early Asian glass, *Proceeding of I International congress on glass* **1**, p270-279 (1995).
17. R.H. Brill, S.S.C. Tong and Z. Fukang, The chemical composition of a faience bead from China, *The journal of Glass studied* **31**, p11-15 (1989).