

## 향목리유적 6층에서 나온 질그릇들의 광물 및 원소조성과 제작기술: XRD와 SEM-EDS분석

우 철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《유물정리를 잘하여야 유물과 자료에 대한 종합적연구를 옹게 추진시킬수 있으며 분석과 종합을 잘하여야 년대를 확정하고 그 시기의 사회경제형편과 문화발전정도를 정확히 밝혀낼수 있습니다.》(《김정일전집》 제3권 124페이지)

최근에 발굴된 향목리유적은 단군릉이 위치한 강동지역에서 처음으로 발견된 구석기시대유적으로서 우리 선조들이 이 땅에 뿌리를 내리고 인류력사의 려명기부터 련면히 살아왔다는것을 다시금 확증해주는 력사유적이다.

향목리유적은 퇴적층의 총두께가 7.5m에 달하고 7개의 지층으로 되어있으며 구석기시대, 신석기시대, 청동기시대문화층들이 차례로 겹놓인 동굴유적이다. 이 문화층들에서는 우리 민족사의 유구성과 합법칙적발전과정을 보여주는 많은 유물들이 나왔다. 그가운데서 신석기시대문화층인 6층에서는 조선옛류형사람의 이발과 함께 새김무늬질그릇조각들이 나왔다.

질그릇은 신석기시대부터 오랜 기간 사람들의 생활과 생산활동에서 중요한 역할을 하였으며 특히 새김무늬질그릇은 우리 나라 신석기시대의 대표적인 유물의 하나이다.

질그릇유물의 광물 및 원소조성은 당시 유물의 제작기술과 문화발전단계, 이동경로, 주변지역들과의 관계 등을 밝히는데서 중요한 기초자료로 되며 X선회절분석(XRD)과 X선분광(SEM-EDS)은 고고학분야에서 질그릇유물의 연구에 널리 리용되는 분석수단들이다.[2, 3]

론문에서는 향목리유적에서 나온 새김무늬질그릇조각들의 광물 및 원소조성을 XRD와 SEM-EDS방법으로 분석하고 고찰하였다.

### 1. 시료 및 분석방법

향목리유적의 신석기시대문화층인 6층에서는 40점의 질그릇조각이 발견되였다. 질그릇조각들은 색깔과 무늬, 두께 등에 대한 육안관찰에 따라 5가지 종류로 구분되며 이로부터 5개체분이라고 볼수 있다.(표 1)

표 1. 향목리유적 신석기시대질그릇조각들의 특징

No.	개수/점	두께/mm	무늬형태	무늬간격/mm	색갈
1	1	5	가로 새긴 전나무잎무늬	5~6	붉은 갈색
2	2	5~7	가로 새긴 번개무늬	3~4, 10~11	붉은 갈색
3	9	6	가로 새긴 전나무잎무늬	2~3	붉은 갈색
4	13	6~7	가로 새긴 전나무잎무늬	4~5	붉은 갈색
5	15	11~12	전나무잎무늬	10~12, 5~6	연한 갈색

발굴된 질그릇조각들가운데서 분석시료로는 광물 및 원소조성이 충분히 차이난다고 보아지는 4번째와 5번째 시료를 선택하였다.

X선회절분석은 질그릇조각시료를 마노절구로 분말로 만든 다음 X선회절분석기 《Rigaku-Miniflex》를 리용하여 주사방식은 순차주사, 주사속도는 8°/min, 주사걸음은 0.04°, 계수시간은 180ms, X선발생은 동관(Cu-K $\alpha$  (0.154 051nm))으로 하였다.

주사전자현미경-에너지분산형X선분석은 주사전자현미경-에너지분산형X선분광기 《JSM-6610A(JEOL)》로 하였다. 시료(5mm×5mm)를 따내고 전도성을 보장하기 위해 Au 증착(2.5Pa, 1.5V, 40mA)을 60s동안 진행하였다. 시료의 립자상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경의 2차전자화상(SEI)을 얻었으며 이때 가속전압 10kV, 빔점크기 40에서 배률을 200배로 확대하였다. 시료의 원소조성을 분석하기 위하여 EDS를 리용하였으며 이때 배률을 200배로 고정시키고 가속전압 20kV, 탐침전류 1nA, 에너지범위 0~20keV로 설정하고 분석을 진행하였다.

## 2. 분석결과 및 해석

### 1) 질그릇시료의 광물상조성

4번째와 5번째 시료들의 X선회절스펙트르는 그림 1, 2와 같다.

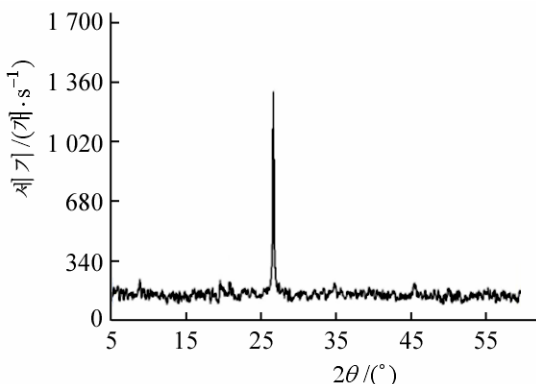


그림 1. 4번째 시료의 X선회절스펙트르

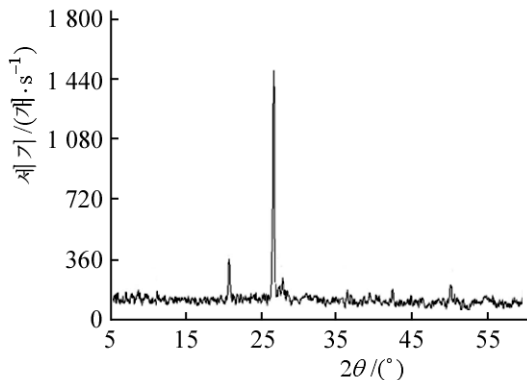


그림 2. 5번째 시료의 X선회절스펙트르

그림 1과 2에서 보는바와 같이 4번째 시료에서는 기본광물조성이 석영, 해록석, 백운모, 일리석, 홍석류석으로 이루어져있으며 5번째 시료는 석영, 해록석, 백운모, 나트륨장석, 리튬장석이 기본광물조성을 이룬다. 두 시료들에서 제일 많은 부분을 차지하는 광물은 석영이다. 여기서 특징적인것은 두 시료들에서 활석이 보이지 않는것이다.

신석기시대질그릇들의 광물조성은 시기에 따라 일정하게 계통적인 경향성을 띠고있다. 그 경향성은 신석기시대전기의 질그릇들은 활석이나 조개가루를 섞어만든것들이며 후기의 질그릇들은 바탕흙에 조개가루나 활석을 섞은것은 적고 대부분 모래를 첨가하여 만든 것들이라는것이다.

그러므로 신석기시대의 질그릇조성에서 가장 중요한 징표는 활석과 조개가루, 모래이며 그밖의 성분들인 장석, 운모, 적은 량의 석영 등은 모두 바탕흙에 포함되어있었던것들이다. 신석기시대질그릇들의 광물조성에서 나타나는 이러한 특성은 항목리유적의 질그릇들이 모두 조개가루나 활석을 첨가하지 않고 모래를 섞어만들었거나 점토만으로 만든 신석기시대후기의 질그릇특징을 가지고있다는것을 보여준다. 이것은 신석기시대

증기에 해당하는 주현동유적에서 알려진 질그릇들과의 비교를 통해서도 잘 알수 있다.[1] 이 유적에서 나온 질그릇들의 기본광물조성은 백운모, 석영, 활석, 철산화물, 금속광물이며 여기서 제일 많은 비중을 차지하는 백운모는 질그릇재료로는 적합치 않다.

결국 주현동유적의 질그릇들이 백운모를 기본으로 하는 바탕흙에 활석을 섞어만든것이라면 이와 달리 향목리유적의 질그릇들은 석영을 기본으로 하는 바탕흙에 모래를 섞어 만들었거나 점토만으로 만든 질그릇들이라는것을 알수 있다. 이것은 질그릇제작기술의 중요한 부분을 이루는 재료선택의 견지에서 향목리유적의 질그릇들이 주현동유적의 질그릇들보다 늦은 시기에 제작된것들이라는것을 보여준다.

한편 질그릇시료들의 광물조성으로부터 최대소성온도를 추정할수 있다.

일반적으로 점토로 빚은 질그릇을 소성할 때 최대소성온도와 소성시간에 따라 점토의 분해와 인공광물의 형성이 다같이 일어나며 소성온도가 높고 소성시간이 길어질수록 그 량이 늘어나고 립자가 성장한다.[4, 5]

향목리유적의 질그릇시료들에서 일리석과 장석이 존재하는것은 질그릇들의 최대소성온도가 900~950°C이하라는것을 말해준다. 그리고 시료들에서 석영이  $\alpha$  석영으로만 존재하므로  $\alpha$  석영의  $\beta$  린석영에로의 전이온도인 870°C는 넘어서지 못하였다. 그러나 주요점토광물인 고령석이 존재하지 않는것으로 보아 고령석의 녹음온도인 550°C보다는 높은 온도에서 소성되었다고 볼수 있다. 결국 향목리유적의 질그릇들은 550~870°C의 비교적 낮은 온도에서 소성되었다고 볼수 있다.

## 2) 질그릇시료들의 원소조성

주사전자현미경-에너지분산형X선분석에 의하면 4번째와 5번째 시료들의 원소조성은 표 2와 같다. 또한 향목리유적 질그릇시료들의 2차전자화상(SEI)은 그림 3, 4와 같다.

표 2. 4번째와 5번째 시료들의 원소조성

No.	성분/질량%									
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO
4	—	2.06	24.27	49.54	4.44	2.00	1.13	0.53	15.31	0.56
5	0.96	1.20	20.45	59.06	3.01	1.62	1.17	—	12.53	—

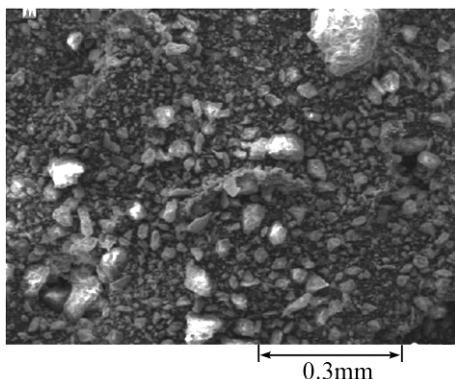


그림 3. 4번째 시료의 2차전자화상

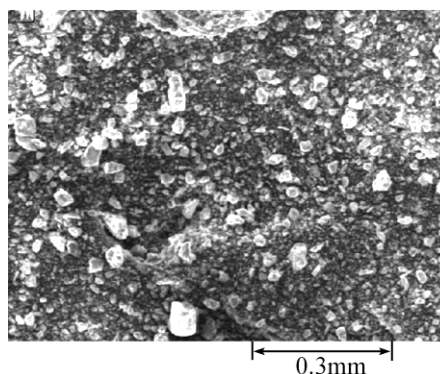


그림 4. 5번째 시료의 2차전자화상

표 2에서 보는바와 같이 향목리유적의 질그릇들에서 SiO<sub>2</sub>과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량은 각각 49~59%, 20~24%로서 높으며 K<sub>2</sub>O는 3~4.4%, Na<sub>2</sub>O는 검출되지 않았거나 0.96%이다. MgO와 CaO는 각각 1~2%로 낮으며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량은 12~15%로 비교적 높은 편이다. 그리고

질그릇의 색을 형성하는데 기여할수 있는 발색원소들인 Cr, Mn, Ti, Cu 등의 원소들은 Fe에 비하여 그 함량이 매우 낮거나 검출되지 않았다.

향목리유적 질그릇의 원소조성에서 주성분은  $\text{SiO}_2$ 과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이며  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함량은 비교적 높고  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ 는 적은 양으로 존재한다.

향목리유적의 질그릇들은 그 원소조성에서도 주현동유적에서 나온 질그릇들에 비하여 제조기술의 측면에서 일부 차이나는 점들을 가지고있다.

우선  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 함량이 20~24%로서 주현동유적 질그릇들의 5~15%에 비해 훨씬 높으며 또한  $\text{CaO}$ 함량은 1.6~2%,  $\text{CaO}+\text{MgO}$ 함량은 2.8~4%로서 주현동유적의 0.5~5, 2~20%에 비해 훨씬 낮고 균일하다. 그리고 질그릇의 중요한 발색원소인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 함량은 12~15%로서 주현동유적의 1~10%에 비해 매우 높다.[1]

그러나 향목리유적 질그릇시료들의 색깔과 철함량이 차이나는것은 이 시기 질그릇제작에서 산화소성과 환원소성으로 질그릇의 색을 조절한것이 아니라 다만 철의 함량이 변화되어 질그릇의 색에 영향을 미치였기때문이라고 본다. 결국 4번째 시료가 붉은 갈색을, 5번째 시료가 연한 갈색을 띠는것은 소성조건에서의 차이가 아니라 철함량에서의 차이에 기인된다고 볼수 있다. 또한  $\text{CaO}$ 와  $\text{CaO}+\text{MgO}$ 함량이 낮은것은 질그릇제조에서 조개가루와 같은 석회질재료가 리용되지 않았다는 XRD결과와도 일치한다.

한편 그림 3과 4에서 보는바와 같이 향목리유적 질그릇시료들의 립자크기는 0.15mm 이하이며 비교적 균일하다. 이것은 립자크기가 1.0mm까지에 이르는 주현동유적의 질그릇들과 비교해볼 때 이 시기 매우 우수한 재료정선기술이 적용되었다는것을 말해준다.

## 맺 는 말

1) 향목리유적 질그릇의 기본광물은 석영, 해록석, 백운모이며 일리석, 홍석류석, 나트리움장석, 리튬장석이 적은 양으로 포함되어있다. 원소조성에서 주성분은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이며 비교적 높은 함량의  $\text{K}_2\text{O}$ 와 낮은 함량의  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}$  등이 들어있다. 향목리유적 질그릇들의 광물 및 원소조성은 신석기시대후기의 질그릇들과 일치한다.

2) 향목리유적 질그릇들은 활석이나 석면이 아니라 모래가 첨가제로 리용되었거나 점토만으로 제작되었으며 최대소성온도는 550~870℃이다.

3) 향목리유적 질그릇들의 색은 소성조건이 아니라 철함량에 기인되며 립자의 크기는 0.15mm이하로서 우수한 정선기술이 적용되었다.

## 참 고 문 헌

- [1] 우철, 강진건; 조선고고연구, 4, 7. 사회과학출판사, 주체103(2014).
- [2] Shimon Ilani et al.; Journal of Archaeological Science, 26, 1323, 1999.
- [3] Monica Gulmini, Patrizia Framarin; Anal. Bioanal. Chem., 386, 1815, 2006.
- [4] Sugita Satosh et al.; Int. J. Inorg. Mat., 3, 7, 625, 2001.
- [5] F. Pardo et al.; Appl. Clay Sci., 51, 147, 2011.

## **Mineral and Elemental Compositions and Manufacturing Technology of Potteries from 6<sup>th</sup> Layer of the Hyangmok-ri Site : XRD and SEM-EDS Analysis**

*U Chol*

In this paper, pottery sherds excavated from the Hyangmok-ri site have been analyzed by XRD and SEM-EDS methods. The minerals comprised in the potteries from 6<sup>th</sup> layer were mainly quartz, glauconite and muscovite, and a small quantity of illite, pyrope, albite. The main elements were SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the maximum firing temperature was 550~870°C. The colors of the potteries depended on Fe contents rather than firing conditions and the size of grains was below 0.15mm. The potteries from the Hyangmok-ri site correspond to those at the Late Neolith in that the mineral and elemental compositions and manufacturing technology is similar.

Keywords: Hyangmok-ri site, XRD, SEM-EDS