울산지역 원삼국시대 흑색토기의 재질 및 발색 특성

Characterization of Materials and Color Formation for Black Potteries from the Proto-Three Kingdoms Period in Ulsan, Korea

김수경¹, 장성윤², 이찬희^{3,*}

¹국립문화재연구소 보존과학연구실, ²국립문화재연구소 문화재보존과학센터, ³공주대학교 문화재보존과학과

Su Kyoung Kim¹, Sungyoon Jang², Chan Hee Lee^{3,*}

¹Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

²Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

³Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Gongju 32588, Korea

Received December 1, 2020
Revised December 18, 2020
Accepted December 31, 2020

*Corresponding author

E-mail: chanlee@kongju.ac.kr
Phone: +82-41-850-8543

Journal of Conservation Science
2021;37(2):77-89
<https://doi.org/10.12654/JCS.2021.37.2.01>

plSSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초 록 이 연구에서는 울산의 원삼국시대 장현동과 중산동 및 교동리 유적에서 출토된 흑색토기에 대하여 태토의 재료학적 특성과 제작기술을 검토하였다. 흑색토기의 표면은 흑색이지만 속심은 흑색 또는 적황색을 보인다. 현미경 관찰 결과, 태토는 붉은색 철산화물이 풍부한 토양을 사용하였으며 주로 석영과 알칼리 장석 및 운모류가 동정되었고, 부분적으로 미르메카이트 조직의 입자가 관찰된다. 또한 SiO₂와 Fe₂O₃ 및 CaO 함량에서 다소 차이가 있는 것으로 보아, 각 유적지 주변에 분포하는 모암과 태토의 조성이 영향을 준 것으로 판단되며 근거리에서 채토하여 토기를 제작한 것으로 보인다. 라만분광분석 결과, 이 토기의 흑색층에는 비정질 탄소인 연매가 사용되었다. 표면층과 접하는 기질에서는 투명한 갈색의 칠이 관찰되었고 탄소가 농집된 것으로 보아, 흑색층은 연매와 옷을 칠하여 흑색발색을 유도한 것으로 해석된다. 태토의 광물조성과 미세조직으로 볼 때 이 토기의 소성온도는 750~850°C의 범위로 추정되며, 칠은 468°C에서 열분해되었다. 따라서 흑색을 이루는 연매와 칠의 혼합층은 소지의 소성 이후에 칠해진 것으로 판단된다.

중심어 원삼국 시대, 흑색토기, 옷칠, 연매, 소성온도

ABSTRACT In this study, materials and color formation techniques were assessed for black potteries excavated from the Janghyeon-dong, Jungsan-dong and Gyodong-ri sites during the Proto-Three Kingdoms period in Ulsan, Korea. Although the black potteries were black superficially, the inner cores were either black or reddish yellow. Microscopy analysis identified that body clay was used for reddish iron oxide rich soils with quartz, alkali feldspar and mica, along with grains of myrmecite texture. Additionally, as marginal differences exist in the contents of SiO₂, Fe₂O₃ and CaO, the composition of the host rock and clay distributed around the sites was affected. Thus, we can deduce that pottery was made by soiling at a short distance. Raman spectroscopy results revealed that the black layer of the black pottery was used as amorphous combustion carbon. In addition, as a transparent layer of brown lacquer was observed on the substrate that was in contact with the surface layer, the black layer of the pottery induced black color development by a combination of combustion carbon and lacquer. Based on the mineral composition and microtexture of the body clay, the firing temperature of the potteries seemed to range from 750 to 850°C, whereas the lacquer layer was pyrolyzed at 468°C by thermal analysis. Therefore, a combined layer of combustion carbon and lacquer, which formed the black color, was painted after the body clay was fired.

Key Words Proto-Three Kingdoms period, Black potteries, Lacquer, Combustion carbon, Firing temperature

1. 서 언

원삼국시대는 고고학계에서 조금씩 다른 시기로 정의되거나 보통 기원 전후의 시대를 의미한다. 역사적으로는 고조선이 쇠퇴하고 부여가 건국되는 시기부터 삼국이 형성된 이후 2세기에서 3세기까지에 해당한다. 또한 한반도에서 철기를 사용하기 시작한 기원전 300년부터 기원후 300년까지의 600년을 원삼국이라 부르기도 한다(Yee, 2003). 따라서 원삼국시대는 초기철기시대와 비슷한 개념으로 사용되기도 하였다.

흑색토기는 표면이 흑색으로 발현한 토기를 총칭하는 것이나, 제작기술에 따라 표면이 마연되어 흑색 광택을 띠며 윤이 나는 토기를 흑색마연토기라고 부른다. 원삼국시대 흑색토기는 표면에 얇고 균일한 흑색층을 형성하며 속심은 태토 원래의 색을 유지하여, 전체적으로 흑색을 띠는 한성백제기의 흑색마연토기와는 차이를 보인다. 이 토기들은 한성백제기 흑색마연토기에 비해 석립이 포함된 다소 거친 태토를 가지고 있다(Kim, 2020).

최근 흑색마연토기에 대한 연구는 고고학과 보존과학분야에서 지속적으로 수행되어 마연 및 흑색발현 과정과 실험고고학적 특성이 보고되어 왔다(Shin and Oh, 2010; Nam, 2013; Nam and Kim, 2014; Kim *et al.*, 2017; Yoon, 2017). 그러나 원삼국시대 흑색토기의 과학적 연구는 매우 드물다. 특히 토기 성형과 정면 이후 광택을 내는 마연과정을 거치지 않은 흑색토기의 발현과 제작특성에 대한 연구가 필요한 상황이다.

한반도의 원삼국시대 흑색토기는 기원전 3세기 초부터 중서부지역에 처음으로 등장해 전역으로 확산되면서 형식이 다양해지는 경향이 있다. 이는 세형동검이나 점토대토기로 대표되는 초기철기문화와 함께 확산된 것으로 알려져 있다. 원삼국시대 흑색토기의 형식학적 분류에 따르면 울산지역의 원삼국시대 토기는 제2기에서 제3기에 해당하는 시기로 발전 및 성행기이다. 지역적으로는 낙동문화권역에 해당한다(Yoon, 2017).

울산의 장현동과 중산동 및 교동리 유적은 BC 2세기에서 AD 4세기에 걸친 원삼국시대의 대규모 고분군이다. 장현동 유적에서는 원삼국시대 주거지 2동, 목관묘 19기, 목곽묘 36기 및 옹관묘 16기 등이 발굴되었다. 중산동 유적에서는 삼한에서 삼국시대의 목관묘 44기, 석관묘 15기, 제사유적 1기와 제철 및 대규모 생활유적이 출토되었다. 교동리 유적에서도 원삼국시대 수혈유구 273기, 목관묘 8기, 옹관묘 22기 및 건물지 등이 확인되었다(The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2011; 2013a; 2013b; 2013c).

이 연구의 대상은 장현동과 중산동 및 교동리 유적의

목곽묘와 목관묘에서 출토된 흑색토기와 장현동의 타날문 흑색토기 등이다. 연구에서는 토기의 물리적 및 광물학적 특성과 화학조성을 분석하여 재료학적 조성을 검토하였으며, 표면에 형성된 흑색층의 특성과 성분을 분석하고 소성온도를 포함하여 전체적인 제작기법을 해석하였다. 이 결과는 원삼국시대 흑색토기의 제작기술과 발전과정을 이해할 수 있는 중요한 자료가 될 것이다.

2. 대상 및 방법

2.1. 연구대상

울산 일대는 산계와 수계가 잘 발달되어 있으며 장현동과 중산동 및 교동리 유적지 모두 수계를 따라 충적층에 분포한다. 장현동과 중산동 유적은 동천 주변에 형성되어 있으며 두 유적의 거리는 약 8 km이다. 교동리 유적은 태화강변의 충적층에 분포하여 다른 유적과는 약 18~20 km 정도 떨어져 있다. 각각의 유적에서는 흑색토기의 출현뿐만 아니라 분석을 위한 시료확보도 제한적이었다.

따라서 이 연구의 분석대상 시료는 장현동 유적에서 출토된 시료 3점과 중산동 유적에서 출토된 시료 2점 및 교동리 유적의 흑색토기 1점 등 총 6점이다. 유적별 토기의 출토 위치와 편년 등 고고학적 정보는 발굴보고서(The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2011; 2013a; 2013b; 2013c)를 참고하였다. 또한 연구대상 시료의 산출상태는 Figure 1과 같으며, 토기의 성격과 기재적 특징은 Table 1에 제시하였다.

장현동 토기의 편년은 AD 3세기로 추정되며 첨저용으로 격자타날문이 시문된 것도 있다. 다른 2점은 BC 1세기 중반의 토기이나 작은 파편으로 출토되었다(Figure 1). 중산동 토기는 AD 3세기에서 4세기로 편년된 고배로 문양은 없다. 교동리 토기는 BC 1세기에서 2세기의 고배이나 문양은 나타나지 않는다. 모든 시료의 두께는 1 cm 미만으로 약간의 차이가 있는 정도이다(Table 1).

2.2. 연구방법

연구대상 흑색토기의 분석은 태토의 물리적, 광물학적 및 화학적 특성으로 나누어 수행하였다. 먼저 토기편의 부피비중과 흡수율을 측정하였으며, 표면색상을 기재하기 위해 멘셀토색칩을 활용하였다. 또한 표면의 명도(L^*)와 채도(a^* , b^*)는 색차계(CM-600d, Konica Minolta, JPN)를 이용하여 3회씩 측정하고 평균값을 적용하였다.

토기의 부피비중과 흡수율은 한국산업규격(KS L4008)을 기초로 3회씩 측정하고 평균값을 산출하였다. 또한 단면의 발색과 산출상태 및 조직적 특징과 광물분포를 확인

Figure 1. Representative specimens for the black potteries excavated from the studied sites. Sample numbers are the same as in those of Table 1.

하고자 실체현미경(Axiotech, Stemi 2000-C, Carl Zeiss, DEU)과 편광현미경(Nikon Eclipse Lv 100N Pol, Nikon, JPN)을 사용하였다.

전자현미경 관찰을 위해 토기의 단면을 노출시켜 3 μ m 두께까지 연마하여 시편을 준비하였으며, 단면의 미소영역에 대한 조직 및 분석은 주사전자현미경(SEM, JSM-IT 300, JEOL, JPN)과 에너지분산형 분광분석기(EDS; X-MAX^N,

Oxford, GBR)를 활용하였다. 표면과 속심이 다른 흑색토기는 표면의 흑색과 속심의 적황색 부분을 나누어 시편을 제작하였다.

또한 표면은 흑색층만을 대상으로 최대한 얇게 분리하여 시료를 확보하고, 속심은 흑색표면을 그라인더로 완전히 제거하고 속심만을 취하여, 각각 X-선 회절 및 열분석 시료로 제작하였다. 이를 대상으로 X-선 회절분석(XRD,

Table 1. Descriptions of the black potteries from the studied sites

No.	Excavation sites	Excavation feature	Relative age	Part	Size (mm)			Pattern
					Width	Long	Thickness	
JH-1	Janghyeon-dong	Ⅲ 427/56 wooden coffin burial	AD 3C	Sharp bottom long jar	59.70	39.44	7.88~7.09	Lattice-peddled pattern
JH-2	Janghyeon-dong	Ⅲ 296 wooden coffin burial	BC 1C	-	11.70	12.68	2.56~3.77	Patternless
JH-3	Janghyeon-dong	Ⅲ 298 wooden coffin burial	BC 1C	-	10.63	-	4.05~4.29	Patternless
JS-1	Jungsan-dong	26②584 outer coffin tomb	AD 3~4C	Pedestal dish	13.02	19.01	4.87~3.99	Patternless
JS-2	Jungsan-dong	26, ⑦ outer coffin tomb	AD 3~4C	Pedestal dish	90.90	60.25	8.85~3.90	Patternless
US	Gyodong-ri	Ⅱ 1, ③ wooden coffin burial	BC 2~1C	Pedestal dish	66.16	54.45	9.03~4.15	Patternless

Empyreon, PANalytical, NLD)을 실시하였으며, 측정조건은 45 kV와 40 mA에 $4^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 2 θ 로 하였다.

태토에 대한 화학조성은 파장분산형 X-선 형광분석기(WD-XRF, MagiX, PANalytical, NLD)를 이용하였다. 분석을 위해 분말시료를 용제와 11:1의 비율로 섞은 후 1,050°C에서 가열하고 비드로 만들어 사용하였다. 또한 흑색물질에 대한 발색성분을 확인하기 위하여 라만분광분석기(Confocal Raman Spectrometer, Horiba Jobin Yvon, LabRam Aramis, FRA)로 514 nm Ar 이온 레이저를 사용하였다. 열분석은 SDT Q-600(Waters, USA)를 활용하여 대기상태에서 분석하였다.

3. 결과 및 해석

3.1. 기초물질

연구대상 토기의 단면에 나타난 주요한 발색 양상은 전면 흑색시료(JH-1)와 표면과 내부에서만 흑색을 띠는 두 개의 유형으로 나뉜다. 후자에 속하는 시료의 속심은 황색 또는 적색의 색도를 보인다. JH-2는 속심부가 적색이며, JH-3과 JS-1, 2 및 US 시료는 황색을 보였다(Table 2).

명도(L*)는 JH-1 토기가 30.89로 가장 낮고 교동리 토기(US)가 36.36으로 가장 높은 값을 보였다. 적색 및 황색의 채도(a*, b*)는 JH-1이 각각 2.48과 6.00으로 가장 높고, 역시 US 시료에서 0.31 및 2.35로 가장 낮다.

비중과 흡수율은 두 시료에서 측정하였으며, 장현동 토기(JH-1)가 중산동 토기(JS-2)에 비해 흡수율은 높고 비중은 낮았다. 각 시료의 전암대자율은 특별한 차이 없이 모두 0.5×10^{-3} SI unit의 비교적 낮은 값을 보였다(Table 2). 이와 같이 대표적인 기초물질성은 이해할 수 있으나, 분석용 시료 확보가 어려워 충분한 자료를 획득하지 못하였다.

3.2. 조직적 특성

실체현미경으로 연구대상 흑색토기 단면의 발색 양상을 관찰한 결과, 장현동 토기(JH-1)는 표면에서 속심까지 흑색을 보이는 반면 JH-2와 3 시료는 표면에서 흑색을 띠나 속심으로 갈수록 흑색과 적색이 혼재하며 점이적 양상을 보였다(Figure 2A~2C). 그러나 중산동 출토 JS-1 및 2 시료와 교동리 토기는 표면의 흑색부와 속심에서 황색 및 적색층이 뚜렷한 경계를 보여 유적에 따라 흑색발색에 차이가 있다(Figure 2D~2F).

장현동 토기 일부(JH-1)는 단면에서 흑색을 띠나 표면에서는 1,000 μ m의 얇은 흑색을 보이는 부분과 진한 흑색을 갖는 속심으로 나뉘어 있고, 타날 흔적이 남아있어 다른 토기에 비해 굴곡이 있다(Figure 2A). 한편 JH-2 시료는 표면에서 우수한 흑색 발색을 나타내나 속심은 적색으로 확인되며 경계가 불분명하고 점이적이다(Figure 2B).

JH-3의 표면은 고르게 정면되어 명확한 흑색이고 속심은 붉은 철산화물이 관찰되며 심부로 갈수록 진한 적색을 보이나 역시 점이적으로 변한다(Figure 2C). 장현동 토기는 모두 500 μ m 이상의 석영이 관찰되며 원마도가 높고 분급이 불량한 것으로 보아, 인위적으로 첨가한 것이 아닌 태토의 구성광물로서 정선도가 높지 않음을 의미한다.

중산동 토기에 포함된 석영은 200 μ m 이하로 조립질 광물은 관찰되지 않으며(Figure 2D, 2E), JS-2는 흑색층에서 길쭉한 형태의 붉은 철산화물이 확인된다(Figure 2E). 교동리 토기(US)는 200~500 μ m의 석영도 다수 포함하며 태토에서도 붉은 철산화물 덩어리가 관찰된다(Figure 2F). 따라서 태토의 정선도는 중산동 토기가 장현동 및 교동리 토기보다 상대적으로 더 높은 것을 알 수 있다.

특히 중산동 토기(JS-1)의 흑색층은 200~300 μ m로 속심의 황색층과 뚜렷한 경계를 보인다. JS-2도 속심은 황색

Table 2. Some physical characteristics of the black potteries from the studied sites. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1

No.	Section color			Chromaticity (Surface)			Absorption ratio (%)	Bulk density	Magnetic susceptibility*
	Outer	Core	Inner	L*	a*	b*			
JH-1	Black	Black	Black	30.89	2.48	6.00	17.03	1.77	0.50
JH-2	Black	Red	Black	-	-	-	-	-	-
JH-3	Black	Red	Black	-	-	-	-	-	-
JS-1	Black	Yellow	Black	32.42	0.99	4.23	-	-	-
JS-2	Black	Yellow	Black	31.42	1.40	4.53	15.00	1.82	0.09
US	Black	Yellow	Black	36.36	0.31	2.35	-	-	0.12

*Mean of 10 times, ($\times 10^{-3}$ SI unit).

을 보이나 표면에서는 흑색층이 60~90 μm 로 일정하며, 표면과 속심에서 부분적으로 철산화물이 관찰된다. 교동리 토기도 흑색층이 관찰되며 속심은 적황색이다. 이 흑색층은 1 mm의 두께를 이루며 표면의 정면상태가 우수하다 (Figure 2D~2F).

장현동 토기는 모두 속심으로 갈수록 점이적으로 변하나, JH-2는 표면에서 흑색물질의 밀도가 높다(Figure 2G~2I). 그러나 JS-1과 2는 일정하고 균일하게 40~200 μm 의 흑색물질이 층을 이룬다. 교동리 토기 또한 표면의 약 1 mm에서 흑색층이 비교적 높은 밀도로 관찰되며, 장현동

및 중산동 토기보다 두꺼운 흑색층을 형성하였다(Figure 2J~2L).

한편 장현동 토기에 포함된 석영과 장석은 서로 교대하여 미르메카이트(myrmekite) 조직으로 나타난다(Figure 3A). 이들에 대한 전자현미분석 결과, 주로 Si가 분포하는 부분은 상대적으로 명도가 높고 K가 주성분인 부분은 밝게 나타나며 Na이 많은 부분은 상대적으로 어둡게 관찰된다(Figure 3B). 이들의 원소분포를 보면, Si와 Al 및 Na와 K은 함량과 범위가 다른 전형적인 석영과 장석의 교대조직을 보인다(Figure 3C).

Figure 2. Representative photographs showing the cross section images of the black potteries from the studied sites using the stereoscopic microscope (A to F) and the polarizing microscope (G to L). Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1.

Figure 3. Photographs showing the myrmekite texture and element distributions within the black pottery from the Janghyeon-dong site. (A) Polarizing microscope image. (B) SEM-BEI image. (C) Element mapping images by SEM-EDS.

Figure 4. Photographs showing the surface texture and element mapping images of the black potteries from the studied sites using SEM-EDS analysis. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1.

3.3. 표면특성

연구대상 흑색토기 표면의 흑색물질은 얇고 일정한 층을 형성하고 있어 산출상태와 조성에 대하여 편광현미경과 주사전자현미경 및 정성분석(SEM-EDS)으로 확인하였다(Figure 4). 시료는 에폭시 수지에 고정하고 박편으로 제작하였으며, 일부 토기(JH-3, US)는 흑색층의 물성이 강한 반면 기질부가 상대적으로 약해 탈락되기도 하였다.

주성분 원소에 대하여 SEM-EDS로 면분석한 결과, JH-1은 탄소와 규소 및 철이 기질 전반에 분포하고, 탄소는 표면의 일부에서만 나타나며 분포도는 비교적 낮았다(Figure 4A). 그러나 JH-3의 흑색층에서는 표면에서 탄소가 다량

검출되었고 표면에서 내부까지 비교적 깊이 탄소가 분포한다. 반면 규소와 철은 낮은 함량과 분포를 나타내고, 기질부의 미세균열을 따라 탄소의 높은 함량도 관찰된다(Figure 4B).

한편 중산동 토기(JS-1)는 표면부에서 탄소가 높고 일부는 내면으로 침투된 상태로 관찰된다. 교동리 토기(US)는 표면의 흑색층 전반에 탄소가 다량 분포하고, 표면에서부터 내면으로 탄소가 다량 침투되어 스며든 형태로 분포하고 있다(Figure 4C, 4D). 특히 단면에서 전체가 흑색을 띠었던 JH-1에 비해 표면만 흑색을 띤 다른 토기에서 탄소의 농집이 강하게 나타났다. 이는 표면처리의 특성이 JH-1과 는 달랐음을 의미하는 것이다.

Figure 5. Polarizing microphotographs showing the surface lacquer images of the black potteries from the studied sites. (A, C, D, F, H, I, K) Photographs of cross nicols. (B, E, G, J, L) Photographs of open nicols. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1.

이를 편광현미경으로 관찰하면 흑색토기의 일부는 표면에서 칠의 흔적을 관찰할 수 있다. JH-1은 비교적 정선된 태토에 풍화를 받은 석영이 관찰되며, 표면에 흑갈색층이 있지만 별도의 층이 관찰되지 않는다(Figure 5A, 5B). JH-2는 모서리가 둥근 석영 입자가 관찰되며 전반적으로 철산화물이 많은 붉은 태토가 사용되었다(Figure 5C).

JH-3에는 부정형의 불투명 흑색층이 형성되어 있고 두께는 일정하지 않지만 내부에도 스며든 형태로 침투되어 있다. 이를 개방니콜로 관찰하면 두꺼운 불투명 흑색층이 형성되어 있고 태토의 광물보다 더 강하게 고착된 상태로 나타난다(Figure 5D, 5F). 이는 Figure 4B와 같이 탄소가 농집된 것으로 보아 흑색의 옷칠로 추정할 수 있다.

한편 JS-1 시료는 최외각에서 밝은 갈색층이 관찰되며(Figure 5D~5G), JS-2의 표면에도 얇은 흑색층에 칠이 있을 가능성이 있다(Figure 5H). 이는 Figure 4C의 표면에서 검출된 탄소 농집층으로 입증할 수 있다.

또한 US 시료는 표면층 바로 아래의 기질에서 갈색 칠이 선명하게 확인되었으며(Figure 5I~5L), 일정한 두께를

가지며 내면의 공극을 따라 스며들어 투명한 갈색물질이 집적된 형태로 나타난다. 이는 Figure 4D에서 보는 바와 같이, 갈색의 옷칠이 표면에 탄소층을 형성하였고 내부로 스며든 옷이 또한 탄소 농집층을 만든 것으로 해석할 수 있는 근거가 된다(Lee and Han, 2017; Kim, 2020).

3.4. 광물조성 분석

연구대상 흑색토기의 광물조성을 명확하게 검출하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였다. 특히 표면과 흑색부 및 태토를 분리하여 분석함으로써 발색물질을 검증하고자 하였다. 이 결과, 모든 시료에서 공통적으로 석영과 정장석이 검출되었다. 특히 JH-1과 JH-2에서는 석영과 정장석 이외에도 운모가 나타나며, 모든 토기의 속심에서는 공통적으로 석영과 정장석 및 운모가 동정되었다(Figure 6).

그러나 모든 연구대상 토기에서 고온소성을 지시하는 광물상은 검출되지 않았으며, 운모의 회절선이 매우 약하고 녹니석도 검출되지 않는 등 아주 단순한 광물조성을 보

Figure 6. X-ray powder diffraction patterns on surface and core of the black potteries from the studied sites. Q; quartz, O; orthoclase, M; mica groups. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1.

였다. 이를 근거로 소성온도를 추정하면 유적과 관계없이 모든 토기의 소성온도는 750~850°C 범위의 저온에서 소결이 완료된 것으로 해석할 수 있다.

한편 흑색의 발색광물로 볼 수 있는 흑연이나 결정질 탄소 또는 자철석의 회절선은 확인되지 않았다. 이는 발색 물질이 결정도가 낮거나 검출한계보다 낮은 함량을 갖기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 전자현미분석과 라만분광분석으로 발색인자를 확인할 필요가 있다.

3.5. 라만분광분석

라만분광분석은 안료, 토기 및 금속과 같은 무기질을 포함하여 유기성분의 검출에도 넓게 이용되고 있다. 특히 광물성분을 확인하는 데 이용되며 토기에서도 다양하게 적용된 바 있다(Clark *et al.*, 2007; Lucas *et al.*, 2018; Łaciak *et al.*, 2019). 이는 결정질 또는 비정질 탄소의 구성형태를 구분할 수 있어, 이 연구에서는 흑색토기 표면의 흑색물질을 규명하기 위해 활용하였다.

라만분광분석 결과, 교동리 토기(US)의 표면과 속심에서 각각 1360, 1597 cm⁻¹ 및 1362, 1595 cm⁻¹의 비정질 탄소(C) 피크가 검출되었다(Figure 7). 특히 흑색의 바탕층에서는 비정질 탄소 이외에 다른 광물성분은 확인되지 않는 것으로 보아 흑색 토기의 발색물질은 비정질 탄소인 것으로 해석할 수 있다.

그러나 속심에서는 탄소가 확인되지 않았으며 285, 388 cm⁻¹의 침철석(α -FeOOH) 피크가 검출되었다(Bellot-Gurlet *et al.*, 2009; Sumam *et al.*, 2016). 따라서 흑색토기의 속심이 붉은 색을 띠는 이유는 철산화광물인 침철석이 영향을 준 것으로 판단된다(Figure 7). 이 침철석은 철산화물로 토양에 존재할 때 붉은 색을 띠는 것으로 알려져 있다.

Figure 7. Graphs showing the micro Raman spectroscopy of the black pottery from the Gyodong-ri site.

3.6. 열분석

연구대상 흑색토기의 대표적인 광물상 변화를 알아보고자 시차열분석(Differential Thermal Analysis)과 열중량분석(Thermal Gravimetry Analysis)을 병행하였다(Figure 8). 이는 표준물질과 시료를 조절된 속도로 가열할 때 온도와 중량 변화를 기록하는 분석법으로, 토기의 태토에 포함된 광물의 상전이, 재결정, 산화와 환원으로 인한 발열 및 흡열 반응으로 확인할 수 있으며 토기의 구성광물과 소성온도 등의 해석에 활용한다.

Figure 8. Representative DTA-TGA graphs of the black potteries (JH-1 and US) from the studied sites.

Table 3. Major element contents (wt.%) of the black potteries from the studied sites. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
JH-1	60.92	21.52	4.06	0.71	0.36	0.82	1.76	0.89	0.06	8.51	99.60
JH-2	55.27	19.42	7.71	0.89	0.32	0.85	1.60	0.92	0.11	11.90	98.97
JH-3	58.95	19.25	7.41	0.67	0.25	0.51	1.89	0.68	0.25	9.44	99.29
JS-1	65.61	18.45	3.92	0.34	0.66	0.47	1.89	1.05	0.04	6.55	98.97
JS-2	65.74	18.63	3.28	0.40	0.60	0.96	1.63	1.01	0.21	7.33	99.80
US	64.10	17.68	6.26	0.77	0.54	0.89	1.90	0.85	0.08	6.57	99.63

Figure 9. Distribution diagrams showing the some major elements of the black potteries from the studied sites. Sample numbers are the same as in those of Figure 1 and Table 1.

이 결과, 물리적 흡착수의 증발 및 유기물의 분해반응에 따라 상온에서 400℃까지 저온에서 급격한 중량감소가 확인된다. 교동리 토기(US)에서는 468℃에서 비정질 탄소 및 철의 분해에 의한 흡열반응의 피크가 나타난다(Figure 8). 한편 두 시료의 중량감소율은 6.16 wt.%와 8.86 wt.%이며, 각각 933℃와 930℃에서 발열피크가 검출되는 것으로 보아 점토광물의 재결정 온도인 900℃를 넘지 않은 저온에서 소성된 토기로 해석할 수 있다.

3.7. 화학조성 분석

연구대상 흑색토기의 주성분 원소 조성은 Table 3과 같이, 일부 원소에서 차이는 있지만 대부분 유사한 범위를 나타낸다. SiO₂ 함량은 55.27~65.74 wt.%로 장현동 토기가 중산동 및 교동리 토기에 비해 상대적으로 낮다. Al₂O₃는 17.67~18.63 wt.%로 장현동 토기에서 가장 높게 검출되었다. Fe₂O₃는 3.28~7.71 wt.%의 범위로 장현동 토기에서 높은 값을 보였다(Table 3). MgO는 0.34~0.89 wt.%로 중산동 토기가 다소 낮았다.

CaO는 전체적으로 낮은 함량(0.25~0.66 wt.%)을 보이거나 중산동 토기에서 높고 교동리 토기에서 낮다. Na₂O와 K₂O 및 P₂O₅와 TiO₂도 비교적 낮은 값을 보이거나 유적에 따른 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 작열감량(Loss of ignition, LOI)은 비교적 높아 6.57~11.90 wt.%의 범위로서 장현동 토기에서 가장 높은 값을 보인다(Table 3).

SiO₂와 Al₂O₃는 유적별로 다르며, Fe₂O₃/SiO₂와 Al₂O₃/SiO₂의 분포도에서도 유적지에 따라 확연한 차이가 있다. 그러나 장현동 토기는 범위가 넓고 중산동 토기는 함량이 비슷하여 좁은 영역에 도시된다(Figure 9A, 9B). 또한 Fe₂O₃+MgO와 CaO+Na₂O+K₂O의 분포도에서는 교동리 토기가 다른 유적과 분리되어 나타난다(Figure 9C). 이는 RO+R₂O에 대한 R₂O₃와 RO₂ 및 R₂O₃의 분포에서 작열감량을 제외한 주성분 원소의 차이가 반영된 것이다(Figure 9D).

4. 고 찰

4.1. 태토특성

울산지역의 원삼국시대 흑색토기는 지역과 관계없이 붉은색의 철산화물이 풍부한 태토로 사용하였으며, 석영과 장석 등 500 μm 이상의 분급과 원마도가 불량한 광물입자가 일부 관찰되는 것으로 보아 태토의 정교한 수비과정을 없었을 것으로 판단된다. 특히 석영과 장석이 연정을 이루는 미르메카이트 조직의 광물이 관찰되는데, 이는 태

토의 특성을 반영하는 지시광물로 검토할 수 있다.

유적 일대에는 백악기 경상누층군의 신라층군에 속하는 퇴적암류가 널리 분포하며 북동부와 남서부에는 후기 백악기의 화강암류가 소규모로 관입하였다(Hwang, 2010). 이 화강암류에는 미르메카이트 조직이 잘 발달하며, 청동기시대 화강암제의 석기에서도 보고된 바 있다(Hwang, 2010). 따라서 주변에 분포하는 화강암류의 암편이 태토의 선별과정에서 걸러지지 않고 토기에 포함된 것으로, 인위적인 첨가보다는 태토에 있던 광물로 판단된다.

한편 세 지역 흑색토기의 전암대자율은 모두 0.50×10^{-3} SI unit 이하로 매우 낮았다. 태토의 주성분 원소는 대체로 유사하지만 일부 원소에서 조금씩 다른 경향을 보여 채토 지역의 암석과 토층이 갖는 미세자기적 특성 등을 반영하는 것으로 해석할 수 있다.

특히 장현동 토기에서 SiO₂ 함량이 비교적 낮으며 시기가 이른 토기 시료가 보다 낮은 함량을 보였고, 중산동 토기는 다른 토기에 비해 Fe₂O₃의 함량이 매우 낮았다. 또한 기원전 1세기 중엽보다는 기원후 3~4세기 토기에서 Fe₂O₃의 함량이 적은 태토를 사용한 것으로 파악되었으며, 중산동과 교동리 토기에서 CaO가 다른 유적보다 다소 높은 값을 가진다.

울산지역은 지질특성이 복잡하고 유적지 인근에도 다양한 암석이 분포하여 시기 및 유적에 따라 태토의 선택이 조금씩 달랐던 것으로 해석할 수 있다. 따라서 토기의 시기적 특성보다는 출토 지역에 따른 차이가 반영된 것으로 보이며, 태토는 각각 유적 인근의 토양을 사용한 것으로 판단된다. 그러나 분석대상 시료가 제한적이며 주성분만으로 태토의 지역적 차이를 결정하기는 무리가 있어 향후 미량 및 희토류 원소에 대한 검토를 통해 보다 명확한 해석이 있어야 할 것이다.

4.2. 표면처리 및 제작특성

연구대상 흑색토기는 같은 울산지역에서 출토되었지만 지역과 시기에 차이가 있다. 장현동 출토 토기(JH-2, 3)와 교동리 토기(US)는 기원전 1세기 전후의 이른 원삼국시대 토기이고, 일부 장현동 토기(JH-1)와 중산동 토기(JS-1, 2)는 AD 3~4세기의 원삼국시대 토기로 편년되었다.

비교적 이른 시기의 토기는 태토가 거칠고 조립질의 석영 입자들이 관찰되며 표면은 흑색이지만 내면은 적갈색을 나타낸다. 특히 JH-3과 US의 표면에서 옷칠로 판단되는 흑색층과 투명한 갈색층이 확인되어 성형과정에서 표면을 정면하고 소성 후에 칠하였을 것으로 해석하였다. 그러나 칠의 양상과 제작기법에는 약간의 차이가 있다.

장현동 토기(JH-3)는 갈색의 칠과 흑색 미립자가 섞여 있는 덩어리로 형태로 나타나는 것으로 보아 연매에 칠을 섞어 흑칠을 하였을 가능성이 있다. 이 흑색층은 시료의 전처리 과정에서 태토의 기질보다 치밀하고 단단하여 기질이 대부분 제거된 상태에서도 남아 있었으며 흑색층에서 탄소가 농집되어 나타나 이를 입증한다. 이때 기질의 주성분인 Si와 Al 및 Fe 등이 함께 검출되어 기질과 연매 및 칠이 함께 섞여 있는 것으로 해석할 수 있다.

이는 화천 원천리 토기의 분석결과에서도 나타나는데, 처음 옷칠하였을 때 토기 표면부로 칠이 침투되고, 그 위에 흑색연매가 혼합된 칠층을 10~15 μm 로 도포한 것으로 보았다(Kim and Jo, 2013). 또한 목재 표면에 칠과 검은 안료(그늘음, 목탄, 재)를 섞어 도포하고 단면을 관찰한 실험에서 칠과 안료가 덩어리 형태를 이루거나 무거운 안료가 가라앉아 분리되는 등의 결과도 보고된 바 있다(Kim, 2007). 토기는 목재보다 기공이 크고 많아 칠이 스며들 수 있으며 남은 안료와 칠이 덩어리로 존재할 가능성이 높다.

교동리 토기는 박편상태로 관찰할 때 흑색표면층 아래로 투명한 갈색의 칠이 기공을 타고 내려가 집적되어 굳은 것을 관찰할 수 있다. 이들은 대부분 박락되고 일부분만 남아있어 SEM-EDS 면분석으로 탄소임을 검출하였지만 시료채취가 불가하여 다양한 분석은 어려운 상태였다.

그러나 산출상태와 미세조직 및 원소분석 결과로 보아 옷칠로 판단할 수 있으며, 이는 칠기에서 보고되어 옷칠로 해석한 연구결과와 거의 동일한 특징이다(Lee and Han, 2017). 또한 칠은 455°C에서 분해가 이루어진다는 보고(Kim et al., 2017)를 근거로 할 때, 흑색발현을 위해 소성한 후에 칠한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 심한 열화로 인해 칠의 성분을 검출하는 것은 거의 불가능하였다.

라만분광분석 결과에서도 비정질 탄소가 검출되어 표면에 연매를 입히고 밀착력을 높이기 위해 칠하여 광택의 효과도 높였을 것으로 보인다. 이러한 결과를 종합하면, 먼저 투명칠을 하여 칠이 표면에서 기공을 통해 내부로 침투하였고, 그 후 다시 칠을 하여 표면처리를 하였던 것으로 판단된다. 토기 표면에 투명칠한 사례는 창원 다호리 출토 토기에서 보고되었으며, 투명한 갈색의 칠이 여러 겹으로 도포되어 있다(Lee, 2010).

한편 원삼국시대 후기로 편년된 장현동과 증산동의 흑색토기는 이른 시기 토기보다는 태토가 정제된 상태로 나타났지만 소성온도는 유사하다. 표면에 격자타날이 시문된 토기(JH-1)는 표면과 내면이 모두 흑색으로 나타난다. 이 토기에서 표면에서만 약간의 탄소가 확인되어 내면은 탄소흡착보다는 환원소성에 의한 것으로 보인다.

그러나 증산동 토기(JS-1, 2)는 비교적 태토가 정제된 상태이고, 표면에는 탄소가 일부 흡착된 상태로 나타나며 편광현미경 관찰에서도 얇은 층이 확인되었다. 이 얇은 흑색층은 탄소가 검출되었지만, 환원소성에 따른 침투 연매인 지 또는 옷칠이 있었던 것인지에 대한 동정과 구분이 어려운 상태로 나타났다. 이는 여러 시료에 대한 검토를 통해 입증해야 할 것으로 판단된다.

5. 결 언

1. 울산 장현동 흑색토기는 표면이 고르지 못하여 정면이 다소 약하게 만들어진 것으로 판단되며, 표면은 모두 흑색이나 태토의 단면은 흑색과 적색이 공존한다. 증산동 토기는 표면에 200 μm 정도의 균일한 흑색층이 관찰되며, 교동리 토기에서도 1,000 μm 폭의 밀도가 높은 균일한 흑색층이 확인된다.

2. 연구대상 토기의 전암대자율 값은 모두 0.50×10^{-3} SI unit 이하로 매우 낮으며 출토 유적에 따라 약간의 차이가 있어 태토의 조성이 조금씩 달랐을 것으로 판단된다. 비중은 교동리 토기가 흡수율은 장현동 토기가 상대적으로 높게 나타났다.

3. 이 토기를 구성하는 태토의 광물조성은 대부분 석영과 정장석 및 운모로 유적과 기형에 따른 차이는 거의 없다. 이를 근거로 추정된 흑색토기의 소성온도는 750~850°C의 범위로 판단되며, 교동리 토기가 상대적으로 낮은 온도를 갖는 것으로 해석된다.

4. 한편 장현동 토기의 SiO_2 함량이 다른 토기에 비해 낮고 Al_2O_3 는 높으며, Fe_2O_3 의 함량도 상대적으로 높게 나타났다. 또한 토기마다 주성분 원소의 조성이 조금씩 다르고 유적에 따라서 차이가 있어, 유적일대의 지질과 토성의 차이가 반영된 것으로 판단된다.

5. 증산동 토기에서는 특징적으로 미르메카이트 조직이 확인되어 울산지역 화강암의 특징을 반영한다. 이는 원마도와 분급으로 보아 인위적인 첨가가 아닌 태토에 포함된 입자로 보인다. 따라서 흑색토기의 태토는 유적지 주변에서 수급하였을 것으로 해석할 수 있다.

6. 연구대상 흑색토기 중에서 원삼국시대 초기의 토기에는 옷칠의 흔적이 나타났다. 특히 장현동 토기는 흑색 연매와 칠을 섞어 도포하였을 것으로 판단되고, 교동리 토기는 투명한 칠을 도포하고 다시 표면에 옷칠한 것으로 해석하였다. 이들은 먼저 성형과정에서 표면을 정면하고 소성한 후에 칠했을 가능성이 매우 높다.

사 사

이 연구는 국립문화재연구소 문화유산조사연구의 일환으로 이루어졌음을 명기하며, 시료를 제공해 주신 울산문화재연구원과 오광섭 선생님께 감사드립니다.

REFERENCES

- Bellot-Gurlet, L., Neff, D., Réguer, S., Monnier, J., Saheb, M. and Dillmann, P., 2009, Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media. *Journal of Nano Research*, 8, 147-156.
- Clark, R.J.H., Wang, Q. and Correia, A., 2007, Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coating on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. *Journal of Archaeological Science*, 34, 1787-1793.
- Hwang, C.H., 2010, The study of the provenance of gneiss stone tools of the Bronze age in the Ulsan region. *The Outdoor Archeology*, 9, 323-353. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.E., Yu, J.A. and Chung, Y.J., 2017, Study on qualitative analysis for lacquer mixed with some additives by pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry. *Journal of Conservation Science*, 33(1), 51-59. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.C., 2007, Analysis and conservation of lacquer wares from archaeological sites in Korea. Ph.D. Thesis, Chunbuk National University, 26-54. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.K., Han, M.S, Nam, S.W. and Jang, S.Y., 2017, Manufacturing characteristics of black burnished pottery from Pungnaposeong, Beakje. *Journal of Conservation Science*, 33(6), 417-429. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.C. and Jo, S.M., 2013, Hwacheon Woncheon-ri Relics. Report of Research Institute of Cultural Heritage, 213-233. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.K., 2020, A study on material characteristics and making techniques for black burnished pottery from Hanseong period of Baekje in ancient Korea. Ph.D. Dissertation, Kongju National University, 114-122. (in Korean with English abstract)
- Łaciak, D., Borowski, M.P., Łydzba-Kopczyńska, B., Baron, J. and Furmanek, M., 2019, Archaeometric characterization and origin of black coatings on prehistoric pottery. *Geochemistry*, 79(3), 453-466.
- Lee, K.H. and Han, G.S., 2017, Study on applying techniques of wooden lacquerware artifacts excavated from Imdang-dong site, Gyeongsan, Korea. *Journal of Conservation Science*, 33(2), 61-73. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.H., 2010, A study of the techniques of the ancient Korean lacquer wares. Master's Thesis of Kongju National University, 1-73. (in Korean with English abstract)
- Lucas, H.B., Silva, H.J.A., Tasayco, C.M.S., Munayco, P. and Faria, J.L.B., 2018, Archaeological pottery from Nasca culture studied by Raman and Mössbauer spectroscopy combined with X-ray diffraction. *Vibrational Spectroscopy*, 97, 140-145.
- Nam, S.W., 2013, As production technology, The meaning of the black burnished pottery in Baekje Dynasty. *Journal of the Korean Archaeological Society*, 89, 94-137. (in Korean with English abstract)
- Nam, S.W. and Kim, S.K., 2014, Research on the production technology of black burnished pottery in Baekje period from the perspective of experimental archaeology. *The Baekje Hakbo*, 12, 5-34. (in Korean with English abstract)
- Shin, K.S. and Oh, M.M., 2010, The production and restoration of Bronze age polished pottery through experimental archaeology. *Journal of the Korean Field Archaeology*, 8, 35-80. (in Korean with English abstract)
- Sumnam, B.Y.R., Chui, C.H., Xiao, H. and Liang, H., 2016, Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy. *Revista Materia*, 21(1), 157-168.
- The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2011, The excavation report of the ancient tombs site at Jungsan-dong, Ulsan. *Research Report of Antiquities*, 87, 1-468. (in Korean)
- The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2013a, The excavation report of the Gyodong-ri II archeological site, Ulsan. *Research Report of Antiquities*, 106, 1-558. (in Korean)
- The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2013b, The excavation report of Janghyeon-dong I archeological site, Ulsan. *Research Report of Antiquities*, 111, 1-218. (in Korean)
- The Ulsan Institute of Cultural Properties, 2013c, The excavation report of Janghyeon-dong IV archeological site, Ulsan. *Research Report of Antiquities*, 111, 1-489. (in Korean)
- Yee, D.I., 2003, Live Korean History. *Humanist*, 80-83. (in Korean)
- Yoon, D.J., 2017, Developments of the black burnished pottery in early Iron age. *The Honam Archaeological Society*, 120-149. (in Korean with English abstract)