

한반도 납광산의 납동위원소비를 이용한 청동 원료의 산지추정 - 청해진 출토 청동기를 중심으로 -

Provenance Study on Lead Isotope of the Bronze Using a Korea Peninsula Lead Isotope Data - Focused on Bronze Relics Excavated from Cheonghaejin -

황진주(Jin Ju Hwang)* · 김소진(So Jin Kim) · 한우림(Woo Rim Han) ·
한민수(Min Su Han)

국립문화재연구소 보존과학연구실
(Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 305-380, Korea)

요약 : 본 연구는 국내 방연석 광산의 방연석에 대한 납동위원소비 분석 자료를 응용하여 청해진에서 출토되는 청동기에 사용된 납 원료의 산지를 알아보고자 하였다. 또한 부산물로 산출되는 미량원소의 종류와 함량이 산지추정의 보조지표로 이용할 수 있는지의 가능성도 검토하고자 하였다. 장도 청해진에서 출토된 청동기의 납동위원소비를 기존에 일본에서 사용하던 동북아시아 납동위원소비 분포도에 적용하면, 청해진 출토 청동기는 중국산 납을 사용한 것으로 추정된다. 그러나 이를 한반도 납동위원소비 분포도에 적용하면 대상시료 대부분이 한반도 남부 옥천변성대와 영남육괴 지역의 방연석을 사용한 것으로 추정되었다. 또한 미량원소 중에서 은(Ag)이나 안티몬(Sb)의 함량은 동일 지역(zone)의 납동위원소비가 비슷한 서로 다른 광상을 분리하는데 유용한 보조지표로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 청동, 합금비율, 주성분, 납동위원소비, 산지

ABSTRACT : This paper was researched that provenance of the raw material for bronze relics excavated Cheonghaejin using the distribution of lead isotope ratio based on galena ores of South Korea. Also we want to make sure that the trace elements appearing as a by-product can be used as a secondary indicator for provenance research. In the case of the galena map of the East-North Asia (Mabuchi, 1985), data are plotted in China area. Therefore it is estimated that most bronzes were produced with lead ore from China. On the other hand, the same data are plotted in the Okcheon Metamorphic Belt and Yeongnam Massif of the galena map of South Korea (KOPLID, 2012). Also the contents of Ag and Sb are available as indicator due to separate ores from similar zone in lead isotope ratio.

Key words : Bronze, Alloy ratio, Main component, Lead isotope, Provenance

*Corresponding author: +82-42-860-9273, E-mail: kwkhjj@hanmail.net

서 론

납에는 안정한 동위원소가 4종이 있으며(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), 이 동위원소의 비율은 지구가 형성되었을 때부터 정해져 있으나, U과 Th의 방사성 붕괴로 인해 납동위원소의 조성은 변화하게 된다. 납동위원소 중 ^{204}Pb 는 방사성 붕괴에 의해 생성되지 않고 그 값의 변화가 없는 안정 동위원소이며 ^{206}Pb 는 ^{238}U , ^{207}Pb 는 ^{235}U , 그리고 ^{208}Pb 는 ^{232}Th 의 방사성 붕괴에 의해 생성된 것으로서 이들은 기존의 ^{204}Pb 와 혼합되어 특정한 납동위원소비를 갖는 방연석을 형성하게 된다. 방연석은 분석하기 충분한 양을 함유하고 있으며 U/Th의 비가 거의 0에 가까워 근원을 추적하는데 매우 용이하다 (Chung and Park, 2006). 이러한 납동위원소비는 원래 과거부터 광산성인의 연구, 연대측정과 탐사에 크게 활용되어 왔던 기술이며, 현재까지도 사용되는 방법이다. 특히 우리나라의 청동기 유물 내에 들어있는 납은 실제로 대부분 연-아연광상에 기원을 두고 있는데, 무주-용암지구(So *et al.*, 1991)나 경상분지 동부와 남부의 연-아연 광상들(Chang *et al.*, 1995)에 대한 성인 및 납의 근원 연구 등 광상학 분야에서도 많이 활용되고 있다.

납동위원소비 분석이 문화재 분야로 활용된 것은 1960년대 초 Brill과 Wampler의 유리 및 금속에 대한 연구를 통해 시작되었다. 특히 청동기에는 주조 시 용융성을 향상시키기 위해 납이 첨가되는데, 이러한 납을 언제, 어디서 입수하였는지 밝히기 위해 광상학에서 응용되는 납동위원소비 분석을 응용하고 있다. 우리나라의 경우 최주에 의해 납동위원소비와 관련된 연구가 최초로 발표된 이후(Choi *et al.*, 1986), 영광 수동유적 출토 청동기(Kang *et al.*, 2002), 논산시 원북리 토광묘유적 출토 청동기(Kang *et al.*, 2003), 익산 미륵사지 출토 동종(Cho *et al.*, 2006), 경주 왕경지구 금동풍탁(Chung *et al.*, 2006), 안동 옥동유적 출토 청동기(Chung *et al.*, 2009) 등이 연구되었다. 납동위원소비 분석을 이용한 청동기 원료의 산지 추정은 1980년대에 일본 Mabuchi (1985)가 조사한 동북아시아의 방연석광산에 대한 분석 자료를 바탕으로 하였으나, 이 기초자료는 일본을 제외하고는 국가별 시료의 수가 많지 않아 국가별 기원지를 추적하는데도 다소 무리가 있다. 따라서 기원지 추정연구에 활용하기 위해 국립문화재연구소와 한국기초과학지원연구원에서는 2010년부터 한반도 남부의

방연석 확보 및 납동위원소비 분석을 수행하여 데이터를 축적하였으며 고대 한반도 몰류이동 연구의 자연과학적 기반을 확립하고자, 청동유물 산지 분류 및 산지추정 시스템을 구축하고 있다.

본 연구의 목적은 장도 청해진 유적에서 출토된 청동기에 대한 납동위원소비와 주요성분 및 미량성분을 분석하여 통일신라 말기 청동유물의 원료의 특성과 산지를 추정하는데 있다.

연구대상

연구대상 지역인 장도 청해진 유적(사적 308호)은 전라남도 완도군 완도읍 장좌리에 위치한다. 발굴조사는 1990년부터 1998년까지 모두 6차례 실시하였으며, 이후에도 2차례에 걸쳐 추가 발굴되었다. 당시 출토된 토기 및 기와편 등은 대부분 통일신라시대 유물로 추정되었으며, 방사성탄소연대 측정결과도 중심연대가 9세기로 밝혀져, 이곳 장도가 통일신라시대의 청해진일 것으로 평가되어 왔다. 연구대상 시편은 이곳에서 출토된 청동경 등 총 17점이다.

연구방법

납동위원소비 분석

청동유물에 포함된 납동위원소비를 측정하기 위해 한국기초과학지원연구원의 열이온화질량분석기(TIMS, Thermal Ionization Mass Spectrometer, Isoprobe-T)를 이용하였다. 시료의 경우에는 사용하는 시료의 양이 매우 제한적이며 시료가 가지는 농도가 불규칙하기 때문에 컬럼화학을 통해 순도 높은 Pb원소를 추출한다. 유물시료의 전처리도 방연석시료와 같이 혼합산을 이용하여 시료를 녹인 후 Pb원소를 추출하는데 이때 컬럼에는 음이온 교환수지(anion resin; AG 1X-8, chloride form, No. 100-200)를 사용하였다. Pb를 분리하기 위한 컬럼은 테프론 수축 튜브를 사용하여 만들고, 폴리에틸렌 frit을 끝부분에 끼워 컬럼을 제작한다. 제작된 컬럼에는 음이온 교환수지를 컬럼에 채우는데, 이때 교환수지는 GR grade 6N HCl로 20회 이상 세척하고 그 매질을 완전히 바꿀 수 있도록 10회 이상 증류수로 씻어야 한다. 통상 컬럼 분리 과정을 2회 실시하여 분리된 Pb의 순도를 높인다. 분리된 Pb는 실리카겔과 1M의 H_3PO_4 혼합용액을 사용하

여 Re single filament에 없어 분석하였다. 질량분별효과를 줄이기 위해 1,200°C 내에서 분석하였으며, 외부보정을 위한 NBS 981시료도 같이 분석하여 보정하였다.

성분 분석

분말시료를 약 20-30 mg정도 칭량하여 각 시료를 25 ml 삼각플라스크에 넣고 왕수 1.5 ml를 첨가하여 가열판에서 용해시켰다. 실온에서 서서히 냉각시킨 다음 시료가 완전히 용해되었는지를 확인한 후, 50 ml 메스플라스크에 옮겨 50 g으로 만들었다. 분석값에 대한 편차를 보정해주기 위해 표준샘플(UE13-1 및 UE52-2 : Center Technique des Industries de la Fonderie, France)을 비슷한 조성비가 되도록 같은 방법으로 전처리하여 같이 분석하였다. 표준용액은 원자흡광용 표준원액(1,000 ppm, BDH spectrosol)을 사용하여 물렸는데, 분석시료의 매트릭스와 맞춰주기 위해 왕수(HCl + HNO₃)를 1 ml 첨가하여 주었다. 대상 시료의 분석은 유도결합플라즈마발광분석기(Inductively coupled plasma emission spectrometry : ICP-AES, Seiko-SPS 1500R, Japan)를 사용하여 시료에 포함된 10개(Cu, Sn, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, Sb, Fe)의 성분원소를 분석하였다. 각 시료를 5회 분석하여 편차가 큰 2개 값을 제외한 3개 값을 평균하여 정량하였고, 표준샘플(UE13-1 및 UE52-2 : Center Technique des Industries de la Fonderie, France)을 같이 분석하여, 그 값으로 보정하여 주었다.

결과 및 고찰

산지추정

납동위원소비를 이용한 청동유물의 기원지 또는 생산지 추정연구는 90년대 이후 다양한 연구가 수행되었으며, 현재까지도 많은 유물에 대한 분석자료를 생산하고 있다. 이들 청동유물의 산지추정은 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 과 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 등의 동위원소비를 활용하여 동북아 지역의 한국, 중국 그리고 일본지역으로 구분하는 방법을 사용하는데, 이때 사용되는 기초자료는 1980년대에 일본 Mabuchi (1985)가 조사한 동북아지역의 방연석 광산에 대한 분석 자료를 기반으로 하고 있다. 이 자료는 일본, 중국 그리고 한국지역 뿐만 아니라

북한지역에 대한 자료가 포함된 귀중한 자료이다. 그러나 Mabuchi의 기초자료는 일본의 경우 72개, 중국의 북부지역은 17개, 중국의 남부지역은 19개, 남북한지역은 각 10여 개로 일본을 제외하고는 국가별 시료의 수가 많지 않아 국가별 기원지를 추적하는데도 다소 무리가 있다. 이런 기초자료의 부족 때문에 청동유물의 납동위원소비 분석결과가 국가별 분포영역에서 벗어나고, 주변자료와 불일치하는 결과를 보여주며, 또한 국내 지역별 추정작업은 불가능하다는 단점이 있다. 그러므로 보다 체계적인 산지추정을 위해서는 광물학적, 광상학적 접근이 선행되어야 한다. 먼저 광상학적으로 납을 포함하는 광물은 일반적으로 금·은·동 광산에서 수반 광물로 산출되거나 방연석(galena, PbS)과 백연석(cerussite, PbCO₃), 황산연석(anglesite, PbSO₄) 등과 같이 단독으로 산출되기도 하며, 이것들 중에서 가장 흔한 황화 광물은 납의 광석광물은 방연석(PbS)이다. 우리나라에서도 방연석은 연-아연광산에서 산출되는 것이 대부분이며, 금속광산에서도 비교적 흔하게 산출되는 것으로 보아 매우 다양한 광상 기원을 가지며, 그 산지 또한 전국적으로 분포함을 알 수 있다(Korea Institute of Geoscience And Mineral Resources, 1977). 따라서 기원지 추정연구에 활용하기 위해 보다 많은 납동위원소비의 데이터베이스가 필요하고, 이를 충족시킬 수 있는 것이 방연석에 포함되어 있는 납동위원소비이다. 특히 0에 가까운 U/Pb 비율을 갖고 있어 납동위원소 조성이 변하지 않고, 광산마다 특유한 동위원소비 조성을 가지고 있어 근원지 추정에 이용된다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2010).

장도 청해진에서 출토된 청동의 납동위원소비 분석을 실시한 결과는 Table 1과 같으며, 분석된 청동시료의 납동위원소비가 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.564-21.095$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.584-16.094$ 그리고 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.434-39.853$ 의 범위를 확인할 수 있다. 특히 청동경의 납동위원소비는 낮은 수치를 나타냈으며, 청동제구연부의 경우, 높은 납동위원소비의 값을 나타내었다.

청동에 포함된 납의 산지추정을 위해 앞서 언급한 Mabuchi의 자료와 더불어 한반도 남부지역의 방연석 자료에 대입해 본 결과는 Fig. 1과 같다. Mabuchi (1985)에 의한 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 와 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 의 도표에 도시한 결과 대부분의 청동기가 한국 및 중국의 남·북부에

Table 1. The Results of Lead Isotope

No	Artifacts	Lead Isotope data				
		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	Mirror	17.958	15.584	38.434	0.8678	2.1402
2	Bronze artifacts	18.172	15.637	38.652	0.8604	2.1269
3	Bronze artifacts	18.156	15.621	38.579	0.8604	2.1249
4	Bronze artifacts	18.157	15.651	38.610	0.8620	2.1264
5	Bronze artifacts	18.419	15.721	38.806	0.8535	2.1067
6	Bronze artifacts	17.881	15.701	38.922	0.8781	2.1768
7	Bronze artifacts	17.564	15.599	38.607	0.8881	2.1980
8	Bronze artifacts	18.648	15.715	38.982	0.8427	2.0904
9	Bronze artifacts	18.165	15.700	38.906	0.8642	2.1417
10	Bronze artifacts	18.107	15.674	38.774	0.8656	2.1413
11	Scale weight	18.304	15.720	38.756	0.8588	2.1169
12	Vessel	18.160	15.626	38.589	0.8604	2.1249
13	Vessel	21.095	16.094	39.853	0.7629	1.8891
14	Vessel	18.287	15.676	38.672	0.8572	2.1147
15	Vessel	18.583	15.736	38.962	0.8468	2.0967
16	Vessel	18.346	15.698	38.658	0.8556	2.1070
17	Vessel	17.781	15.716	38.928	0.8838	2.1894

포함됨을 확인할 수 있으나 정확히는 구분되지 못하였다. 한반도 남부지역 방연석 광산의 납동위원소비 분포도(Korea Peninsula Lead Isotope Database; KOPLID)를 이용하여 생산지를 추정된 결과, 대부분의 청동기가 한반도 남부 옥천변성대와 영남육괴에 해당하는 지역(zone 3)에 포함되며, 1점(청동제구연부)은 zone 2로 구분됨을 확인할 수 있다. 따라서 16점의 청동기는 zone 3에 포함되는 방연석 광산에서 원료를 수급하였으며, 청동제구연부의 경우 영남육괴의 북동부지역과 옥천대지역의 북동부 지역인 태백산분지로 구분되는 zone 2 영역에서 태백산 분지의 원료를 사용하였음을

추정할 수 있다. 특히 zone 2의 경우, 태백산광화대(강원도 동남부 및 경북의 북동부)가 넓게 분포하는 지역에 해당되며, 실제로 1970년대 생산실적이 있는 연-아연 광상 60여 개의 56% 정도가 밀집되어 있을 정도로 생산량이 많은 지역이다(Seoul National University, 1998). 그러므로 청동기 제작 시 사용된 납의 원료도 이 태백산광화대에서 채굴했을 가능성이 높다. 반면 zone 3은 납 원료가 혼합되었을 시에도 분포되는 곳이므로 원료의 혼합도 배제하지 않을 수 없다. 따라서 향후 부산물로 산출되는 미량원소의 검토와 고고학적인 연구를 병행한다면 정확한 산지를 추정할 수 있을 것이다.

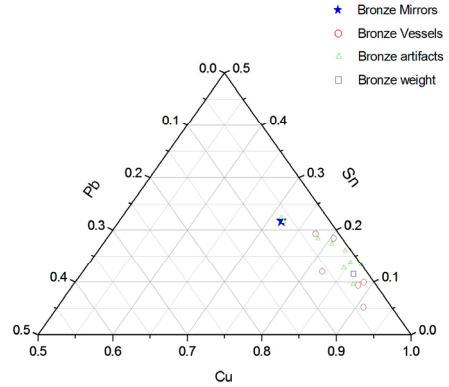
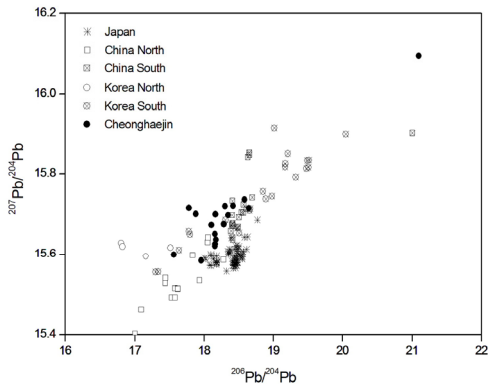


Fig 2. Cu-Sn-Pb ternary phase diagram of Bronze artifacts excavated from Cheonghaejin.

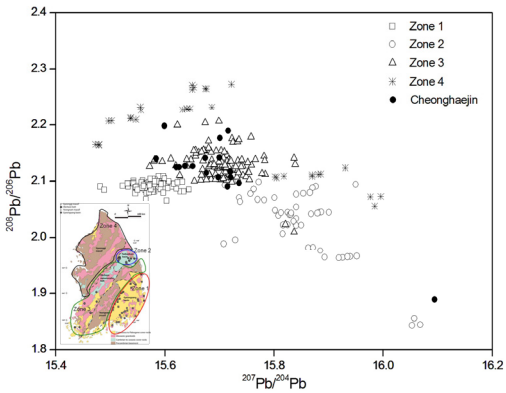


Fig 1. Lead isotope distribution diagram of bronze artifacts excavated from Cheonghaejin.

성분 분석

분석대상 시료에 대하여, 각 시료마다 주성분 (Cu, Sn, Pb)과 미량성분(Zn, Ag, Ni, Co, As, Sb, Fe) 등 총 10개 원소의 분석 결과를 Table 2에 나타내었으며, 이들의 주성분을 비교하고, 삼각좌표로 그 분포도를 나타내었다(Fig. 2).

납동위원소비 분석과 함께 주성분과 미량성분의 함량을 검토하는 것은 우리나라에서 방연석 광산의 산출상태가 금·은·동·연·아연의 열수 광상 맥상체나 교대광상, 열극 충진, 접촉교대, 스카른(납구)광상 등 매우 다양하게 나타나며(National Research Institute of Cultural Heritage, 2011), 수반광물인 금·은 뿐만 아니라 황화광물의 형태로 산출되기 때문이다. 따라서 섬아연석(ZnS)이나 황철석(FeS₂O)에 존재하는 철(Fe)이나 아연(Zn)의 함량도 파악하여 그 상관성을 파악하고자 하였다.

또한 청동의 주재료인 구리(Cu)-주석(Sn)-납(Pb)의 성분함량을 확인하고 우리나라 동광석의 산출상태¹⁾ 및 이들 성인에 대한 것을 고려한 분류 인자(factor)를 찾아가기 위한 것이다. 일례로 우리나라에는 해남(Korea Resource Corporation, 1981)이나 태백산광화대의 제2연화나 신예미, 울진광상(Choi *et al.*, 2009) 등 실제로 Pb와 Zn이 관계되어 형성된 광상이 다수 존재함으로 이러한 주성분과 미량성분의 관계가 광물학적으로 매우 중요하다. 스카른 광상에서만 보더라도 CdS가 ZnS와 고용체로 치환이 이루어지기 때문에(Cook *et al.*, 2009) Cd의 함량이 섬아연석과 종속적 관계를 보이고, 방연석과 섬아연석이 많이 함유된 광석에서 Cd의 함량이 높게 나타나는 특징을 나타내는데 이는 미량원소 중에서 희토류원소(REE)가 다른 성분들에 비해서 적절한 유체상이 없을 경우 변성조건에서도 비교적 비유동적이기 때문에 암석의 모양을 증명하기에 적절하다(Im, 2013)는 것과는 관계가 있다. 즉, 실제 방연석 내 포함되어 있는 납동위원소비를 이용한 산지의 분류가 불가능할 때 이러한 특정 미량원소의 종류와 그 함량은 보조자료로 충분히 활용할 수 있다는 것이다.

실제로 분석된 성분함량 분포를 보면, 청동경,

1) 충청이나 함남지방에서 산출되는 자연동(Cu), 경기지역의 코벨라이트(CuS), 경남이나 황해의 휘동석(Cu₂S), 전국적으로 분포하는 황동석(CuFeS₂)이 있으며, 그 외에도 반동석(Cu₅FeS₄)이나 납동석 등이 있다(Korea Institute of Geoscience And Mineral Resources, 1977).

Table 2. Alloy composition ratio of bronze artifacts from Cheonghaejin

tr : trace

No	Artifacts	Alloy composition(wt%)									
		Cu	Sn	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	As	Sb	Fe
1	Mirror	72.0	21.8	6.50	0.01	0.17	0.10	0.04	0.48	0.47	0.11
2	Bronze artifacts	68.5	21.5	5.90	0.02	0.15	0.10	0.04	0.47	0.45	0.67
3	Bronze artifacts	69.9	21.0	6.00	0.01	0.14	0.11	0.05	0.65	0.49	0.71
4	Bronze artifacts	81.5	15.8	0.70	0.02	0.19	0.15	0.01	0.27	0.07	0.01
5	Bronze artifacts	77.5	16.7	1.80	0.01	0.25	0.14	0.01	0.93	0.54	0.02
6	Bronze artifacts	74.7	17.5	3.10	0.01	0.22	0.18	0.01	0.79	0.59	0.02
7	Bronze artifacts	82.7	13.4	1.20	0.01	0.09	0.23	0.02	0.35	0.01	0.02
8	Bronze artifacts	80.9	12.5	tr	0.02	0.12	0.02	tr	0.01	tr	0.07
9	Bronze artifacts	77.4	11.3	5.50	0.01	0.21	0.17	0.01	1.70	0.79	0.01
10	Bronze artifacts	78.9	8.60	2.70	0.01	0.31	0.18	0.01	1.50	0.91	0.02
11	Scale weight	84.4	11.2	1.90	0.01	0.23	0.09	0.01	0.92	0.47	0.09
12	Vessel	75.2	18.7	3.00	0.01	0.09	0.12	0.01	0.52	0.20	0.01
13	Vessel	80.3	18.4	1.10	tr	0.35	0.05	tr	0.25	tr	0.02
14	Vessel	84.0	12.6	2.60	0.02	0.11	0.17	0.01	0.77	0.35	0.02
15	Vessel	84.9	9.50	1.30	0.01	0.12	0.10	0.01	1.50	0.55	0.02
16	Vessel	84.9	9.00	2.30	0.01	0.23	0.08	0.01	1.30	0.36	0.03
17	Vessel	85.1	4.90	3.50	0.01	0.35	0.24	0.01	2.40	1.40	0.29

청동제품(2) 및 불명 청동기(3)는 68-70 wt%의 Cu를, 21 wt%의 Sn과 약 6 wt%의 Pb를 함유하여 1 그룹으로 분류할 수 있으며, 그 외의 청동기 14점은 Cu가 74-85 wt%, Sn이 4-18 wt%, Pb가 1-5 wt%의 비율로 합금했음을 확인할 수 있다. 17점의 청동기들의 미량성분 분석결과, 대부분의 청동기에 Zn과 Co가 0.01 wt% 이하로 포함됨을 확인할 수 있다. 특히 남동위원소비 분포도에서 별도의 zone 2로 분리된 청동제구연부는 연-아연광상에서 중요한 Zn의 함량뿐만 아니라 Co 및 부산물로 산출되는 Sb가 미량으로 검출되는 특징을 보이고 있으며, Ag의 함량이 상대적으로 높다. 이러한 Ag의 함량이 중요한 것은 국내 가곡광산의 경우에 관계화성암과 접촉해 있는 선곡 남동부 광체에서 방연석에 Ag 성분이 소량 함유되어 산출된다는 보고(Choi *et al.*, 2010) 등 기존 광상연구에서도 확인된 것과 같이 광상의 성인에 따라 수반되는 광물이 특징적으로 다를 수 있고, 이러한 광상들의 재료를 이용하여 제작된 청동제 유물에서 미량원소의 종류와

그 함량은 특정 광산의 원료 특성을 대변하는 하나의 지표가 될 수 있기 때문이다. 물론 다른 16개의 유물에서 Zn이나 Co의 양이 0.01 wt%로 거의 유사하고, 안티몬의 함량이 tr-1.4 wt%까지 넓은 범위를 보여 zone 내에서 유물별로 분류되지 않는 문제점도 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 미량원소의 성분 함량 데이터를 축적하고, 청동의 원료인 동이나 주석, 납과 공생관계로 산출되거나 광상의 생성환경에 따라 부화되거나 결핍되는 특정 미량원소들을 연구하여 산지추정의 보조 지표로 사용할 수 있는 원소를 향후 지속적으로 도출해 낸다면 충분히 남동위원소비로 분류가 불가능한 영역 내 광산 정보의 분류도 가능할 것이며, 추가적으로 청동기 제작과정 및 원료 혼합사용 등 보다 많은 정보를 정확하게 밝혀낼 수 있을 것이라 판단된다.

결 론

전라남도 완도군 장도 청해진에서 출토된 청동의 납동위원소비 분석을 통한 원료 산지와 주성분 및 미량원소 함량의 특성의 연구결과를 다음과 같다.

1. 청동기의 납동위원소비를 Mabuchi (1985)의 분포도에 적용한 결과, 중국 남부 및 중국 북부, 한국 남부지역에 걸쳐 분포하고 있어 대부분 중국산 납을 사용한 것으로 추정된다. 이를 다시 한반도 납동위원소비 분포도에 적용하면 청동제구연부를 제외한 16점이 한반도 남부 옥천변성대와 영남육괴에 해당하는 지역(zone 3)의 방연석을 사용하였을 것으로 추정된다. 반면, 청동제구연부는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 가 21.095, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 비가 16.094로 측정되어 다른 유물과 매우 큰 차이를 보이며, 한반도 납동위원소비 분포도에 따르면 태백산분지인 zone 2에 포함되어 그 지역의 원료를 사용한 것으로 추정되며, 이는 모두 소백산맥 일대에서 채굴한 납광석을 많이 사용하였다고 추정할 수 있다. 다만, zone 3에 분포된 유물에 대해서는 납 원료가 혼합되어 제작되었을 가능성도 고려해야 한다.

2. 주요성분인 구리와 주석, 납의 함량비율을 살펴보면 서로 다른 두 개의 그룹으로 분리되었는데, 특히 청동경 등 3점은 Pb이 약 6 wt%로 높은 함량범위를 보였으며, 나머지 12개는 Pb이 1-5 wt%의 비율로 비교적 낮은 범위의 합금이었다. 8번 과 10번 청동유물은 부식이 심하여 정확한 조성비를 알 수 없으나(total 값이 93 wt%), 조직의 상태를 볼 때 청동용기류와 같은 종류로 보인다. 미량원소 함량은 납동위원소비 분포에서 별도의 zone으로 분리된 청동제구연부는 다른 시편에 비해 Zn과 Co, Sb가 trace로 검출되었고, Ag의 함량이 높은 특징을 보였다. 이는 사용된 원재료(방연석 광석)가 달랐을 가능성을 반영한 것이라고 판단된다.

결과적으로 이러한 방연석 광석의 Pb 동위원소비를 이용한 산지추정은 매우 유용한 방법이다. 다만, 중국과 북한 지역의 납광석에 대한 자료가 불충분하다는 것을 고려할 때, 성급한 결론은 지양되어야 할 것이며, 납 재료의 혼합 가능성과 북한 및 중국 등의 문제는 우리가 앞으로 풀어나가야 할 숙제이다. 또한 실제 청동제 유물 원료인 동이나 주석, 납과 공생관계나 광상에 따라 부화 또는 결핍되는 특정 미량원소를 제련실험 등을 통해 깊이 연구하면 유사한 광상 그룹 내에서 세밀한 분류가 가능한 산지추정의 또 다른 지표로 이용할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 국립문화재연구소 문화유산기본연구(R&D)의 연구비를 받았습니다.

REFERENCES

- Brill, R.H. and Wampler, J. M. (1967) Isotope Studies in Ancient Lead, *American Journal of Archaeology*, 71, 63-77.
- Chang, B.U., Chang, H.W., and Cheong, C.S. (1995) Lead isotope study on lead-zinc ore deposits in the eastern and southern parts of the Gyeongsang Basin. *Economic and Environmental Geology*, 28, 19-24.
- Cho, N.C., Huh, I.K., and Kang, H.T. (2006) Metallurgical study of bronze bells excavated from the Miruksa (temple) site in Iksan. *Conservation studies*, 27, 5-22 (in Korean with English abstract).
- Choi J., Kim, S.C., Mabuchi, H., and Hirao Y. (1986) Study on the Korean bronzes. *Journal of the Korean Institute of Metals*, 24, 540-546 (In Korean).
- Choi, S.G., Choi, B.K., Ahn, Y.H., and Kim, T.H. (2009) Re-evaluation of Genetic Environments of Zinc-lead Deposits to Predict Hidden Skarn Orebody, *Economic and environmental geology*, 42, 301-314 (in Korean with English abstract).
- Choi, S.G., Choi, B.K., Seo, J.E., Yoo, I.K., Kang, H.S., and Koo, M.H. (2010) Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Wolgok-Seongok Orebodies in the Gagok Skarn Deposit : Their Genetic Implications. *Economic and environmental geology*, 43, 477-490 (in Korean with English abstract).
- Chung, J.I. and Park, K.H. (2006) Pb Isotope Composition of the Ore Deposition Distribution in Jeonbuk Province. *Journal of Petrological Society of Korea* 15, 81-89 (in Korean with English abstract).
- Chung, Y.D., Kang, H.T., Huh, I.K., and Cho, N.C. (2006) Chemical Composition and Lead Isotope Ratio of Poong-Tag(Wind Bell) from Winggyeong Site, Cyongju, *Journal of the Korean society of conservation science*, 19, 67-72 (in Korean with English abstract).
- Chung, K.Y. and Lee, J.H. (2009) A Study of the Microstructure and Provenance Area of Bronze Spoons Excavated from the Ok-dong Site in Andong. *Journal of Conservation Science*, 25, 411-420 (in Korean with English abstract).
- Cook N. J., Ciobanue, C. L., Pring, A., Skinner, W.,

- Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., and Melcher, F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4761-4791.
- Im, H.K. (2013) Geology and mineralization characteristics of the Haenam Pb-Zn skarn deposit. Master Thesis, Kongju National University, Gong Ju, 74p (in Korean with English abstract).
- Jeong, Y-J., Cheong, C-s, Shin, D-B, Lee, K-S, Jo, H-J., Gaitam, M. K., and Lee, I-S. (2012) Regional variations in the lead isotopic composition of galena from southern Korea with implications for the discrimination of lead provenance. *Journal of Asian Earth Sciences*, 61, 116-127.
- Kang, H.T., Chung, K.Y., and Lee, G.K. (2000) Lead Isotope Ratios of Bronze Artifacts from Sudong Site, Youngkwang-gun. *Journal of The Honam Archaeological Society*, 15, 7-18 (in Korean with English abstract).
- Kang, H.T., Chung, K.,Y., and Lee, G.,K. (2002) Lead isotope ratios of bronze artifacts from Sudong site, youngkwang-gun, The Honam Archaeological Society, 15, 7-18 (in Korean with English abstract).
- Kang, H.T., Chung K.Y., Cho S.G., and Lee, M.H. (2003) Scientific Anaysis of Bronze Artifacts from Wonbuk-ri Site, Nonsan, Korean Ancient Historical Society, 39, 19-30 (in Korean with English abstract).
- Korea Institute of Geoscience And Mineral Resources (1977) *The Minerals of Korea*. Korea Institute of Geoscience And Mineral Resources, 376p.
- Korea Resource Corporation (1981) *Economics Mineral Deposits in Korea-Metal(Lead · Zinc Ore)*, 8, 196-197.
- Mabuchi, H. (1985) The lead isotope systematics in Asia and near East. Grant Report to the Ministry of Education, Science, and Culture, Japan, 19 (in Japanese).
- National Research Institute of Cultural Heritage (2001) Jangdo Cheonhaejin site I, National Research Institute of Cultural Heritage (in Korean).
- National Research Institute of Cultural Heritage (2002) Jangdo Cheonhaejin site II, National Research Institute of Cultural Heritage (in Korean).
- So, C.S., Yun, S.T., Choi, S.G., Koh, Y.K., and Chi, S.J (1991) Cretaceous epithermal Au-Ag mineralization in the Muju-Yeongam District(Jeongju mineralized area), Republic of Korea: galena-lead and stable isotope studies. *Journal of the Geological Society of Korea*, 27, 569-587.

Received November 21, 2014, Revised December 11, 2014, Accepted December 17, 2014, Responsibility Editor: Dongbok Shin