

淸州 思惱寺址 靑銅器의 科學 分析(I)

姜炯台[†] · 兪惠仙 · 文善英 · 權赫男

國立中央博物館 保存科學室

Scientific Analysis of Bronze Materials of Sanoisa Temple in Chongju(I)

H. T. Kang[†], H. S. Yu, S. Y. Moon and H. N. Kwon

Conservation Science Lab., National Museum of Korea

요약 청주 사뇌사지에서 출토된 청동기 12점에 대한 과학 분석을 실시하였다. 이들 각 시료의 금속조직에 나타난 결정 입자의 형태, 크기, 분포와 관련하여 검토한 결과 식기류, 제기류, 타명기류로 나타났는데 성분조성에 따른 분류 결과와도 일치하였다. 식기류는 주로 단조품으로서 성분조성비는 Cu:Sn:Pb=8:2:0, 제기류는 주조품으로서 Cu:Sn:Pb=7:1:2, 타명기류는 Cu:Sn:Pb=85:10:5/9:1:0이었다. 즉, 원료의 배합비는 제품의 용도 및 제작방법과 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있었다. Cu와 상관계수가 높은 원소는 Co, Fe, As이었는데 이는 Cu 광물에 불순물로 함께 분포한다는 것을 의미하며 As 함량은 식기류, 제기류, 타명기류 순으로 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 납 함유량이 높은 청동기 3점의 납동위원소비를 분석하고 원료의 산지를 추정 한 결과 일본·중국산 납을 사용한 것으로 나타났다. 땀납의 성분조성은 Cu:Sn:Pb=83:12:5이었으며 Pb의 결정이 작고 고르게 분포하고 있었다.

Abstract This study is a scientific analysis of 12 bronze materials which were excavated from Sanoisa temple in Chongju. Analysis of crystalline shape, size and distribution of the each sample metal suggested that they can be classified as tableware(wrought), vessels for memorial service(casting) and bell bronze, which is the same result as classification based on elemental composition. Most of the tableware are forging wares with composition of 8:2:0 in Cu:Sn:Pb, and vessels for memorial service are casting wares whose composition is 7:1:2 in Cu:Sn:Pb, and bell bronze's composition is Cu:Sn:Pb = 85:10:5/9:1:0. The result clearly shows that composition is closely related with usage and manufacturing method of wares. Trace elements such as Co, Fe and As are the elements with high correlation coefficient with Cu, which means they exist as impurities in Cu, and the content of As showed an increase in the order of tableware, memorial service vessels and bell bronze. In addition, the analysis of lead isotope ratio showed that 3 bronze materials with high lead content were made from the lead coming from Japan and China. The composition of the solder was Cu:Sn:Pb = 83:12:5 where small Pb crystals were distributed evenly.

I. 서론

1993년 충북 청주시 사직동에서 동제금강령 등 18건 215점의 유물이 출토되었는데 그 중 동제향완에 새겨진

명문을 통해 사뇌사지(思惱寺址)의 유물임을 확인할 수 있었으며 대략 10세기 말에서 14세기 초에 제작된 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 출토 당시의 유구를 살펴보면 지름 약 1.5 m 정도의 구덩이를 파고 사찰에서 사용하던 집기를 의도적으로 다량 매장한 것으로서 전란 등 긴급 상황이 발생했던 것으로 판단되고 있다. 출토품은 청동제가 주종을 이루며 고려시대의 금속 공예품으로서 가치가 매우 높은 것으로 평가되고 있다. 청동기의 종류를 살펴보면 대접, 수저 등의 식기류와 동제향완, 동제

[†]Corresponding author : Hyung Tae Kang, Conservation Science Lab., National Museum of Korea
Tel : 02) 398-5143
Fax : 02) 398-5130
E-mail : akdntm@museum.go.kr

주자, 동제호, 동제령 등과 같은 제기류이다.

사뇌사지의 청동기는 지역 및 시대적으로 뚜렷한 문화적 근거가 있는 유물이다. 따라서 이들 청동기를 제작하기 위해 사용한 주요 성분의 배합비 및 금속조직을 관찰하면 당시의 주조기술 등을 살펴볼 수 있는 좋은 기회가 된다. 청동기의 주요 성분은 구리, 주석, 납으로서 이들 배합비에 따라 금속의 성질이 달라지며 또 동일한 성분조성이라도 냉각속도, 열처리, 가공 등 제작방법에 따라 특정한 금속조직을 나타낸다^{3,5)}. 또 미량성분은 대부분 원료에서 유래된 불순물로서 미량성분의 함량을 분석하면 원료물질의 정선 정도를 검토⁶⁾할 수 있으며 주조시 어떤 목적을 위하여 의도적으로 첨가했는지의 여부도 판단⁷⁾할 수 있다. 또한 청동기를 제작하기 위하여 사용한 납의 산지를 밝힐 수 있는 납동위원소비의 분석이 중요하다. 지구과학적인 성인(成因)에 따라 형성된 방연광은 지역에 따라 고유한 납동위원소비를 나타내며, 이 납동위원소비는 청동기 주조를 위해 사용한 납에 그대로 유지되므로 어느 지역의 방연광을 사용하였는지 그 산지를 밝혀낼 수 있다⁸⁻¹¹⁾.

본 연구를 위하여 사뇌사지의 청동기중에서 12점의 시료와 청동기의 부분적인 접합을 위해 사용한 납땜시료 1점을 입수하여 분석 대상으로 하였다. 성분원소 분석법으로는 원자흡수분광분석법(AAS) 및 유도결합플라즈마방출분광법(ICP-AES)을 사용하였고, 금속현미경 및 에너지산란형분광기를 부착한 전자현미경(SEM/EDS)으로 금속의 미세 조직을 관찰하였다. 또한 성분 분석 결과로부터 납의 함량이 높은 시료 중에 3점을 선택하여 열이온화질량분석법(TIMS)으로 납동위원소비를 분석하였다. 성분함량 데이터의 해석을 위한 다변수분석법(Multivariate analysis)¹²⁾으로는 주성분분석법(Principal Component Analysis: PCA)을 사용하였고, 납동위원소비 데이터는 선형판별식분석법(SLDA)의 결과로 제시한 판별함수를 사용하여 납의 산지를 추정하였다.

II. 시료 및 분석법

1. 시료

사뇌사지에서 출토된 동제금강령 등 유물의 종류별로 12점의 시료를 입수하였고 그 명칭 및 형태를 Photo 1~10에 나타내었다.

시료 채취는 핸드드릴(Marathon N1, Korea)에 다이아몬드 휠(15 mm, ϕ 0.2 mm)을 장착한 다음 회전시켜 시료 알갱이(2×2 mm) 및 분말 시료를 약 30 mg 채취하였다. 시료의 채취부위는 눈에 드러나지 않고 문양이 없는 면의 내부에서 채취하였으며 그 위치를 각 Photo에 화살표(→)로 나타내었다. 채취한 부위는 수치

에 무기안료를 혼합하여 색을 맞춘 후 충전하여 원형을 복원하였다.

시료표면에 붙어있는 오염물과 유기물을 제거하기 위해서 시료를 아세톤이 담긴 비커에 넣고 초음파세척기로 10분간 세척하였다. 시료를 다시 아세톤으로 세척한 다음 건조시켜 폴리에틸렌 바이알에 넣어 보관하였다.

2. 원자흡수분광분석¹³⁾

분말시료를 약 20 mg(± 0.02 mg)씩 정확히 칭량하여 25 ml 삼각플라스크에 옮긴 후 왕수 1 ml를 첨가하여 60°C의 가열판에서 용해시켰다. 실온에서 30분간 냉각시킨 후 다시 왕수 1 ml를 첨가하고 시료가 완전히 용해되었는지를 확인한 다음 100 ml 메스플라스크에 옮겨 탈이온수로 표선까지 채웠다. 표준용액은 원자흡광용 표준원액(1,000 ppm, BDH spectrosol.)을 사용하여 묽혔는데, 이때 시료의 매트릭스와 동일한 조성을 맞추주기 위하여 5N-HCl 2.0 ml와 구리 표준용액(1,000 ppm) 5.0 ml를 첨가하였다. 이와 같이 제조된 각 농도의 표준용액을 사용하여 농도에 따른 검정곡선을 작성한 다음 시료의 흡광도를 측정하였다.

원자흡수분광분석기(Perkin-Elmer 3030, USA)와 유도결합플라즈마방출분석기(Seico, Japan)를 사용하여 각 시료에 포함된 10종(Cu, Sn, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Sb, Fe, As)의 성분 원소를 분석하였다. 각 원소에 대하여 4회 분석하여 편차가 가장 큰 값을 제외한 나머지 3회 평균값을 사용하여 정량하였다.

3. 금속 및 전자현미경 분석

금속조직을 관찰하기 위한 시료(금속 알갱이) 준비과정은 다음과 같다. 1) Mounting: 에폭시 수지(주제 YD-II4E, 경화제 CD-230)를 10:3의 비율로 혼합하여 사용하였다. 2) Polishing: 연마지(SiC paper #1,000~4,000)로 연마한 다음 연마천으로 1~0.25 μ m까지 연마하였다. 3) Etching: 제기류(주조품)는 염화제2철용액(H₂O 150 ml + HCl 5 ml + FeCl₃ 20 g)으로 5~10초 정도 부식시켰으며, 식기류(단조품)는 부식용액(H₂O 49 ml + HCl 39 ml + HNO₃ 12 ml)으로 3분 정도 부식시켰다. 4) Observation: 금속현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하고 주요성분을 SEM/EDS로 분석하였다.

4. 납동위원소비 분석

납동위원소의 분석을 위해서는 납 0.5 μ g이면 충분하다. 청동 부식생성물에는 납동위원소의 분별(fractionation)이 일어나지 않으므로 분석을 위해서는 청동기 표면의 부식층을 시료로 사용할 수 있다¹⁴⁾. 그러나 외부의 납이 청동기 부식층에 도입되어 동위원소비에 영향을 줄

수 있으므로 금속심이 잘 남아있는 청동 소지의 분말 시료 중 성분분석 결과 납 함량이 높은 3점(동제금강령, 동제향완, 동제주자)의 시료를 선정하였다. 일반적으로 청동기에 포함되어 있는 납의 함량이 2% 이상이면 인위적인 첨가로 보고 있다¹⁴⁾.

분말 시료를 각각 0.1 mg씩 취하여 테프론 바이알에 넣고 왕수를 2~3 ml 가한 다음 가열판에서 가열시켰다. 바이알 뚜껑을 열고 가열하여 건조시키고, 6N-염산 2 ml 를 가하여 다시 건조시킨 후 1N-HBr 1 ml에 녹였다. 원심분리한 시료용액을 음이온 교환수지(AG1-X8, Chloride form, 100-200#)와 1N-HBr을 사용하여 납을 분리하였다. 분리한 납을 Re single filament에 얹어 열이온화질량분석기(VG Sector 54-30, England)를 사용하여 동위원소비를 측정하였고, 분석결과는 표준물질(NBS, SRM 981)의 측정치를 사용하여 보정하였다. 본 납동위원소 분석은 대덕연구단지에 있는 기초과학지원연구소에서 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

사뇌사지의 청동기 12점과 납땀 시료를 입수하여 성분분석 및 금속조직을 관찰하였고, 성분분석 결과에서 납의 함량이 높은 시료를 선택하여 납동위원소비를 분석하였다. 이와 같은 일련의 분석 결과로 고려시대 청동기의 종류 또는 용도에 따른 성분의 배합비, 주조기술 및 납 원료의 산지를 추정할 수 있다.

1. 청동기의 성분 조성

12점의 시료에 대하여 원자흡수분광분석과 유도결합플라스마방출분석으로 각각 3종(Cu, Sn, Pb)의 주성분

과 7종(Zn, Ag, Ni, Co, Sb, Fe, As)의 미량성분 함량을 결정하였다. 그 결과를 유물명칭과 함께 Table 1에 나타내었는데 Cu+Sn 합금이 5점, Cu-Sn-Pb 합금이 7점인 것으로 나타났다.

미량성분의 함량을 통한 시료간의 상관관계는 다변수 분석법을 사용하여 알아보았다. 다변수분석법 중에서 주성분분석법(PCA)¹⁵⁾을 사용하여 시료의 분포도를 도시하면 유사성이 있는 시료끼리는 일단의 군을 형성하므로, 각 군에 포함되어 있는 시료에 대한 성분 함량 데이터를 비교 검토할 수 있다. 또 성분함량 데이터의 분산-공분산매트릭스를 계산하면 성분원소 간의 상관관계를 알아낼 수 있다^{6,7)}.

사뇌사지 청동기 12점에서 각각 10종의 원소를 분석한 함량데이터를 사용하여 주성분분석(PCA)을 수행한 결과를 도시한 것이 Fig. 1인데, 시료들이 크게 3개 군

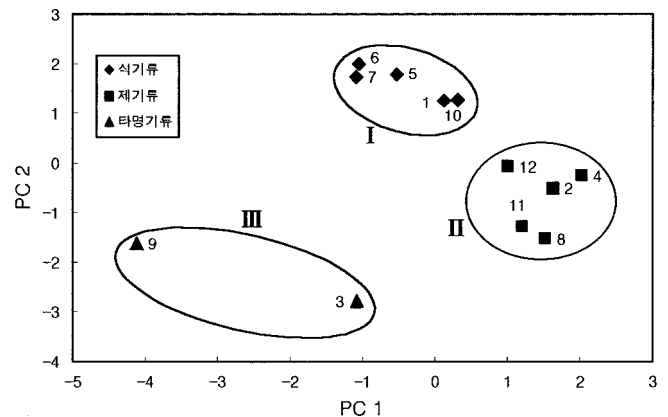


Fig. 1. PCA result of 12 bronzes from Sanoisa Temple. The number is same as that of Table 1. ◆ tableware, ■ vessel for memorial service and ▲ bell bronze.

Table 1. Elemental Compositions for Bronzes of Sanoisa Temple (unit : %)

No	Ser. No*	Item	Cu	Sn	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Sb	Fe	As	Total (%)
1	Sajik 5	Bronze Buddhist Ritual Bell(동제금강령)	75.8	17.8	4.35	N	0.20	0.033	0.014	0.019	0.053	0.076	98.3
2	Sajik 13	Bronze Incense Burner(동제향완)	72.0	6.38	21.2	N	0.22	0.035	0.020	0.050	0.061	0.20	100.2
3	Sajik 19	Bronze Buddhist Gong(동제금고)	83.2	11.0	3.24	N	0.31	0.054	0.010	0.068	0.12	1.20	99.2
4	Sajik 20-2	Bronze Pitcher(동제주자)	71.2	8.14	18.5	0.010	0.18	0.044	0.005	0.049	0.027	0.35	98.5
5	Sajik 21-1	Bronze Bowl(동제대접)	77.5	22.1	0.054	0.005	0.17	0.047	0.019	0.019	0.042	0.024	100.0
6	Sajik 21-2	Bronze Bowl(동제대접)	76.9	22.5	0.032	0.004	0.15	0.047	0.034	0.008	0.049	0.034	99.8
7	Sajik 21-3	Bronze Bowl(동제대접)	77.4	23.5	0.17	0.037	0.15	0.059	0.005	N	0.15	0.063	101.5
8	Sajik 22	Bronze Large Jar(동제호)	77.6	5.93	13.5	0.005	0.24	0.076	T	0.081	0.015	0.31	97.8
9	Sajik 28	Bronze Wind Bell(동제령)	90.0	8.67	0.33	0.010	0.17	0.082	0.041	N	0.25	0.72	100.3
10	Sajik 34	Bronze Spoon(동제수저)	77.6	20.6	0.15	N	0.094	0.066	T	0.13	0.10	0.047	98.8
11	Sajik 36-1	Bronze Dish(동제소형접시)	72.6	8.97	17.0	0.036	0.21	0.088	0.020	0.072	0.038	0.40	99.7
12	Sajik 36-2	Bronze Dish(동제소형접시)	71.5	8.82	18.5	0.027	0.12	0.070	0.005	0.032	0.13	0.25	99.5

*Serial No. is the peculiar number of National Museum of Korea. N not detected, T trace.

Table 2. Correlation Matrix of 10 Elements

	Cu									
Cu	1.00									
Sn	0.09	1.00								
Pb	-0.69	-0.78	1.00							
Zn	-0.25	-0.006	0.21	1.00						
Ag	0.18	-0.47	0.20	-0.25	1.00					
Ni	0.30	-0.31	0.04	0.53	-0.11	1.00				
Co	0.45	0.04	-0.27	-0.10	0.02	0.03	1.00			
Sb	-0.20	-0.26	0.25	-0.23	0.10	0.25	-0.57	1.00		
Fe	0.70	0.01	-0.39	0.20	-0.21	0.36	0.34	-0.34	1.00	
As	0.53	-0.53	0.03	-0.09	0.69	0.29	0.13	0.12	0.40	1.00

-1군 식기류(◆ 1, 5, 6, 7, 10), 2군 제기류(■ 2, 4, 8, 11, 12) 그리고 3군 타명기(▲ 3, 9)으로 분류된다는 것을 알 수 있다.

1군에 포함된 청동기는 동제대접 3점과 동제수저 1점으로서 모두 식기류이며 Table 1에 나타난 Cu, Sn, Pb의 조성비가 대략 8:2:0임을 알 수 있다. Cu의 함량범위는 76.9~77.6%이며, Sn은 20.6~23.5%로서 매우 일정하다는 것을 알 수 있다. 그런데 1군에 포함되어 있는 동제금강령(◆ 1)은 그 조성비가 대략 75:20:5로서 식기류에 비하여 Pb를 소량 첨가한 것을 알 수 있다. 2군에 포함된 유물은 동제향완, 동제주자, 동제호, 동제소형접시로 모두 제기류임을 알 수 있다. Cu의 함량범위는 71.2~77.6%, Sn은 5.9~9%, Pb는 13.5~21.2%이며 Cu, Sn, Pb의 조성비는 대략 7:1:2이다. 별도로 떨어져 있는 3군은 타명기로서 동제금고(▲ 3)의 조성비는 85:10:5이며 동제령(▲ 9)의 조성비는 9:1:0이었다. 이러한 분류 결과는 제품의 용도에 따라 원료의 배합비를 조절하였다는 사실을 반영하는 것이며, 실제로 Fig. 1에 잘 나타나고 있다.

이러한 사실은 문헌에서도 찾아 볼 수 있다. 즉, 『高麗史』에 ‘공민왕 6년(1357) 9월에 유동(鎭銅) 식기류를 많이 사용하기를 권장하였다’라 하고, 조선 후기 『五洲書種博物考辨』에 의하면 유(鎭)는 구리에 주석을 부어 제련한다고 하고 ‘놋쇠 1斤을 만들려면 주석 4兩에 구리 1斤을 합치면 된다’고 하였다¹⁶⁾. 실제로 이 방법은 최근까지 유기 제조자들이 쓰고 있으며 구리와 주석의 배합비율이 4:1로 전통적으로 지켜왔다고 한다¹⁶⁾. 또한 분석된 성분원소의 함량데이터를 사용하여 분산-공분산 매트릭스를 계산하였으며 이로부터 원소간의 상관계수를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 0.4~0.95 범위로서 뚜렷이 높은 상관계수를 나타내는 원소의 조합은 (Cu, Co, Fe, As), (Zn, Ni), (Ag, As), (Fe, As)이었다. 주성분인 Cu, Sn, Pb 사이의 상관계수는 음의 계수값 또는 아주 낮은 양의 값을 나타내고 있는데 이는 이들 성분을 사

전에 고순도로 가공한 후 청동기의 제조시 원료로 사용했다는 것을 보여주는 것이다⁶⁾. (Ag, As)와 (Fe, As)는

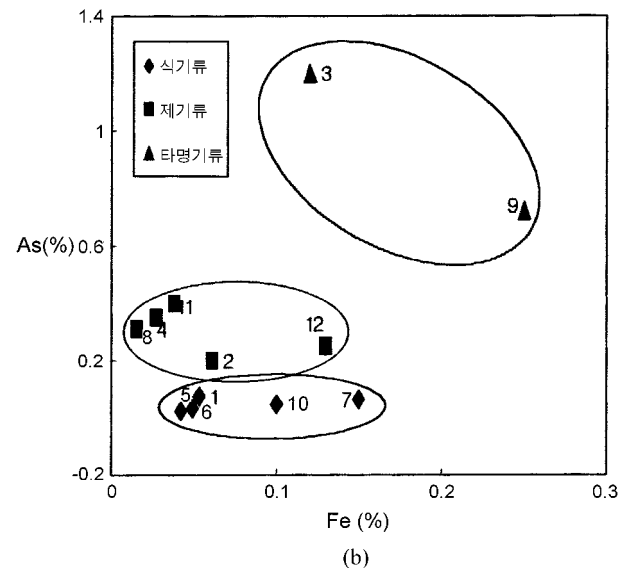
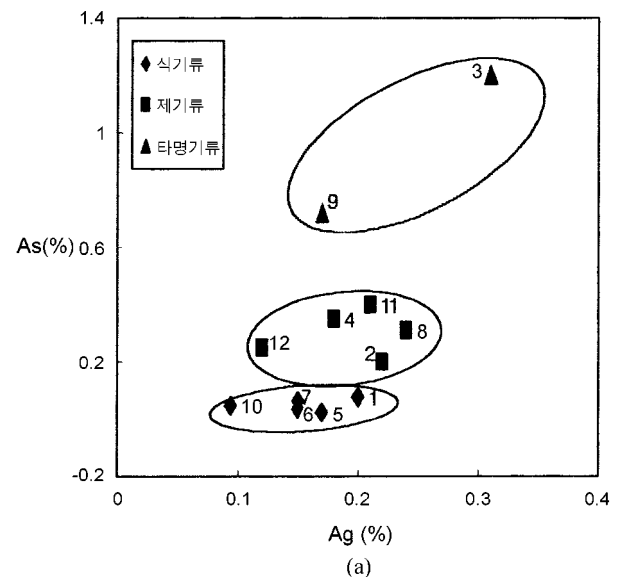


Fig. 2. Distribution of trace elements for (a) As/Ag and (b) As/Fe.

각각 0.69, 0.40의 높은 상관계수를 나타내고 있는데 이들 농도에 따른 경향성을 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 다른 원소에 비하여 As의 농도가 식기류, 제기류, 타명기류의 순으로 증가한다는 점이다. 이는 청동기 원료의 정선과정 또는 주조과정의 차이에서 오는 것으로 판단된다.

2. 청동기의 미세조직

예로부터 천연동은 자연에서 쉽게 구할 수 있어 주로 도구나 장식품으로 사용되었지만 단단하지 못하여 이를 보완하는 방법으로 주석이나 납 등을 첨가하여 다양한 성질을 나타내는 합금을 사용하였다.

구리에 주석을 첨가하면 경도를 증가시킬 수 있으며, 납은 주조한 후 표면의 마감처리, 명문을 새겨 넣기 위한 표면경도, 유동성 등을 높이는데 유용하다. 또한 고대 청동기의 성분 조성을 살펴보면 시대가 흐름에 따라 납의 양이 많아지는 것을 여러 자료에서 찾아볼 수 있는데, 그 이유는 주석에 비하여 납은 구하기 쉽고 성질이 크게 변하지 않기 때문인 것으로 보인다. 그러나 가공이 필요한 단조품에서는 납을 첨가하지 않은 합금을 만들었다.

금속의 미세구조를 관찰한 결과 크게 식기류(주로 단조품), 제기류(주로 주조품), 타명기류 등 3가지 종류로 나눌 수 있었으며 시료가 충분하지 못해 정량분석을 실시하지 못하였으나 다른 성질을 가진 땀 등 총 4가지 종류로 구분되었다. 이러한 사실은 성분분석 결과와 일치하여 원료의 배합비는 제품의 용도 및 제작방법과 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

2.1. 식기류(食器類)

식기류는 주로 단조품[구리가 약 78%, 주석이 22% 내외, 납은 거의 함유되어 있지 않은 Cu-Sn 합금]으로서 주조품과는 상이한 조직을 가지고 있다. 대부분의 단조품은 두께가 얇으면서 큰 강도를 필요로 하므로 단조와 열처리를 행한 것으로 판단된다.

현미경을 통한 미세구조 관찰결과 냉각과정에서 α 상이 석출하고 단조와 열처리에 의해 담금질 조직이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 주조에 의해 서냉되지 않아 δ 상은 관찰되지 않고 α 의 크기와 담금질 조직의 형태는 시료마다 약간의 차이를 갖고 있다. 또한 α 상에는 쌍정이 나타나고 있는데 단조에 의해 내부에 남아있는 응력을 감소시키기 위해 생성된 것으로 보인다. 특히 가공에 의해 입자가 옆으로 늘어서 있는 점과 비금속개재물이 보이지 않는 점으로 보아 주조에 의해 상온으로 서냉($\alpha + \delta$)한 후 586°C 이상에서 가공을 하고($\alpha + \beta$) 급속히 냉각시키는 열처리($\alpha +$ 담금질조직)가 수행되었음이 추측된다.

두께가 얇은 동제대접(Photo 5-2)은 쌍정(twinning)을 가진 α 와 담금질 조직(martensite β)을 보이고 있으며 α 상은 가공에 의해 일정한 방향으로 늘어서 있다. 두꺼운 대접(Photo 6-2)은 얇은 대접에서 나타난 미세구조와 비슷한 구조를 가지고 있지만 α 상의 석출이 적고 변형이 더 일어난 것을 관찰할 수 있다. 이것은 두께가 두껍기 때문에 더 높은 온도에서 열처리를 실시함으로써 α 상이 적게 석출된 것으로 추측된다.

동제수저(Photo 9-2) 역시 비슷한 조직을 보이거나 α 상이 더 많이 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. α 의 핵생성이 더 많이 이뤄진 것은 수저에 필요한 휨강도를 증가시켜 부러지는 것을 방지하기 위하여 대접에서보다 낮은 온도에서 열처리가 행해진 것으로 보인다.

납은 단조작업에 의하여 얇게 제작할 때 깨지기 쉽기 때문에 첨가하지 않은 것으로 보인다.

2.2. 제기류(祭器類)

제기류로 분류된 것은 주조품으로서 납의 함량이 13.5~21%로 다른 종류에 비해 많은 양을 함유하고 있으며 주석은 6~9%이다. 현미경 사진에서 공통적으로 관찰할 수 있는 것은 전체적으로 나타나는 α 상과 납 편석(segregation)이다. 주조조직이지만 주석의 함량이 낮아 대부분의 주석은 동에 고용되어 δ 상이 쉽게 눈에 띄지 않고 있다.

납의 형태는 시료마다 약간의 차이를 보이고 있다. 특히 동제호(Photo 7-2)의 경우 다른 주조품의 납 함량에 비해 4~8% 정도 적은 양을 함유하고 있지만 편석이 심하게 나타나고 있는데 이것은 냉각하는 과정에서 동에 고용되지 못한 납이 유물 두께가 두꺼우므로 상대적으로 느린 냉각속도를 갖게 되고, 더 긴 시간동안 확산을 함으로써 안정한 큰 덩어리를 형성한 것으로 보인다. 반면 동제주자(Photo 4-2), 동제항완(Photo 2-2)과 동제소형접시(Photo 10-2)의 경우 많은 양의 납을 함유하고 있지만 유물이 작고 두께가 얇아 상대적으로 납의 형태가 작고 일정하게 분포된 것을 볼 수 있다.

납을 첨가하는 것은 주조성과 유동성이 좋아지므로 값비싼 주석 대신 구하기 쉽고 값싼 납을 의도적으로 첨가한 것으로 생각된다⁴⁾. 또한 고대 청동기의 성분 조성에서 시대가 흐름에 따라 납의 양이 많아지는 것은 이러한 이유에서인 것으로 보이며 고려시대 청동인 사늬사지 청동기에서도 이러한 사실이 잘 나타나고 있다.

2.3. 타명기류(打鳴器類)

Table 1의 성분분석 결과에서 알 수 있듯이 동제금강령의 경우 주석이 17.75%, 납이 4.35%이고, 동제금고의 경우 11%의 주석, 3.24%의 납, 그리고 동제령은 7.56%

의 주석과 0.26%의 납으로 된 동합금으로 현미경에서 관찰한 결과 주조조직을 보이고 있으나 주조품과는 많은 차이를 보이고 있다.

동제금강령(Photo 1-2)의 경우 전형적인 주조조직으로 수지상 구조로 성장한 α 상과 그 사이의 δ 상으로 이루어져 있고 약간의 납을 관찰할 수 있다. 동제금고(Photo 3-2)는 부식이 심하여 정확한 관찰은 어려우나 거대한 α 상과 약간의 δ 상이 보이고 있다. 납은 성분분석에서도 알 수 있듯이 많지 않다. 동제령(Photo 8-2) 역시 $\alpha + \delta$ 조직을 보이나 주석의 양이 적어 δ 상이 상대적으로 적게 관찰되고 납은 쉽게 눈에 띄지 않는다.

특히 동제령은 미세조직에서 $\alpha + \delta$ 조직을 보이고 있으나 δ 상이 적어 타명기로서 맑은 소리를 내기 위한 것인지는 의심을 해 볼 필요가 있다. 보통 10% 내의 주석을 함유한 청동은 적황색(황갈색)을 띠어 장식품의 성격이 강하지 않나 추측해 볼 수 있다.

2.4. 땀납(solder)

대형바루(Photo 11-1)에 나타난 땀의 성분조성은 시료가 충분하지 않아 SEM/EDS로 분석을 실시하였으며 주성분의 비율이 Cu:Sn:Pb = 83:12:5으로 다른 합금과는 차이를 보이고 있다. 또한 미세구조에서도 뚜렷한 차이를 보이고 있는데 이는 냉각속도와 관련이 있는 것으로 보인다.

대형바루의 바닥부분은 제작과정 중에 생긴 것인지 알 수는 없지만 구멍을 메운 자국이 있어 시료를 채취하여 조사하였으며, 조사 결과 대형바루 본체와는 큰 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있었다.

대형바루의 경우(Photo 11-2)는 주조품에서 나타나는 α 상이 크게 성장한 것으로 보이며, 주물사 안에서 일정 시간 고온으로 유지된 후 냉각된 것으로 추측된다. 그러나 대형바루의 바닥땀(Photo 11-3)은 동제금고와 비슷한 조성을 가지고 있으며, 공기중에서 빠르게 냉각되어 α 상이 미세한 수지상으로 나타나고 있다. 또한 납 역시 미세하지만 고르게 분포하고 있다.

땀의 재료로는 용점을 낮추기 위해 합금을 하는 것이 일반적이나 고대금속에 나타나는 것은 연구가 진행되지 않아 정확한 합금 조성 등이 밝혀지지 않은 상태이므로 더욱 흥미 있는 자료라 할 수 있다.

3. 납의 산지 추정

원자번호가 82인 납은 질량수가 서로 다른 동위원소(204, 206, 207, 208)를 갖는데 질량수가 204인 ^{204}Pb 는 지구 생성시부터 존재하였고 206, 207, 208은 각각 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th 의 방사성 붕괴에 의해 생성된 납(^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)이다. 이들은 처음부터 존재하던 납(^{204}Pb)과 혼합하여 어느 시기에 방연광을 형성하는데, 이때 형성된 방연광들은 각기 고유한 납동위원소비(206/204, 207/204, 208/204, 207/206, 208/206)를 나타낸다. 이러한 방연광이 고대에 청동기 등의 제조에 사용되었으면 방연광의 납동위원소비는 청동기에 그대로 유지되게 된다. 따라서 청동기의 납동위원소비를 분석하면 그 산지를 추정할 수 있다^{8,9)}.

한국, 일본, 중국의 방연광 134점의 납동위원소비 데이터¹⁷⁾를 사용하여 선형판별식분석법(SLDA)으로 판별함수⁷⁾를 구하여 아래에 나타내었고, 방연광의 분포도⁷⁾

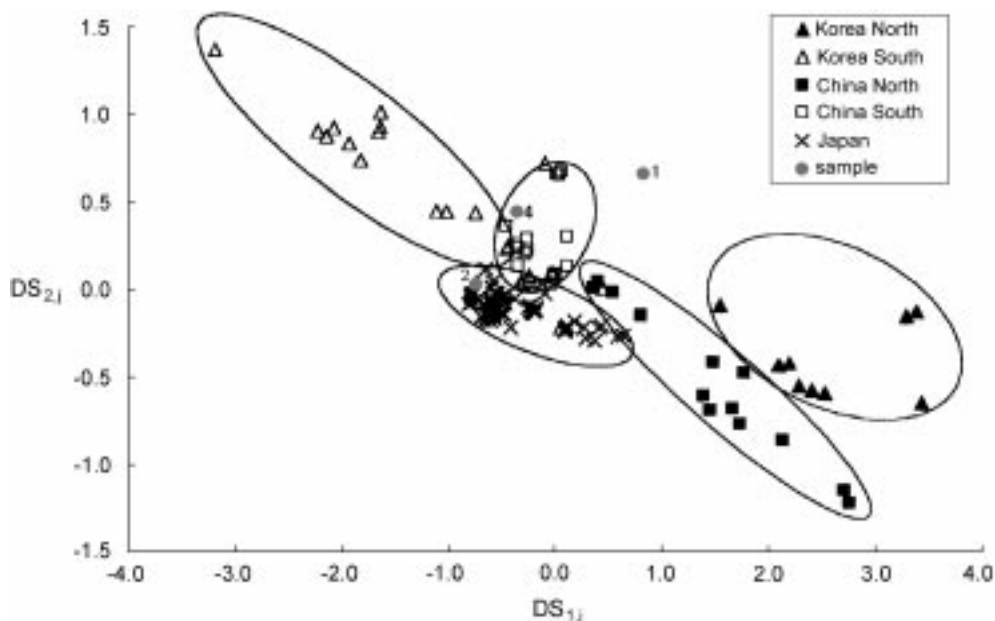


Fig. 3. Result of statistical linear discriminant analysis(SLDA) for galena and distribution of 3 samples.

Table 3. Lead isotope ratios and discriminant scores for bronzes of Sanoisa Temple

No*	Item	Lead isotope ratio					Score	
		206/204	207/204	208/204	207/206	208/206	DS ₁	DS ₂
1	Bronze Buddhist Ritual Bell	18.483	15.894	39.636	0.8599	2.1444	0.83	0.66
2	Bronze Incense Burner	18.575	15.621	38.614	0.8410	2.0788	-0.74	0.03
4	Bronze Pitcher	18.721	15.776	39.196	0.8427	2.0937	-0.36	0.45

*The number is same as of Table 1.

를 Fig. 3에 나타내었다. 이 판별함수에 미지시료(청동기)의 납동위원소비 데이터를 대입하여 얻은 판별점수(DS_{1j}, DS_{2j})를 Fig. 3의 좌표상에 나타낼 수 있는데, 이때의 위치가 납의 산지이다. DS_{1j}는 시료 j에 대한 납동위원소비 데이터를 대입하여 계산한 판별점수로서 Fig. 3에서 X축의 값으로, DS_{2j}는 Y축의 값으로 하여 좌표상에 나타내었다.

$$DS_{1j} = -0.571X_{A_j} + 1.916X_{B_j} - 0.091X_{C_j} + 8.292X_{D_j} + 14.24X_{E_j} - 53.13$$

$$DS_{2j} = 1.025X_{A_j} + 3.231X_{B_j} - 0.487X_{C_j} + 7.280X_{D_j} + 3.140X_{E_j} - 63.33$$

여기서 X_{Aj}, X_{Bj}, X_{Cj}, X_{Dj}, X_{Ej}는 각각 시료의 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 값을 나타낸다.

사뇌사지의 일부 청동기에 대한 납동위원소비와 판별점수를 Table 3에 함께 나타내었고, 이 판별점수의 위치를 Fig. 3에 표시하였다. 그 결과 동제금강령은 방연광 분포 범위에서 크게 벗어나 있었는데 그 이유는 여러 종류의 청동기를 수집하여 함께 녹인 쇳물로 동제금강령을 제조하였기 때문인 것으로 추정된다. 즉 여러 지역의 방연광의 납이 혼합되어 나타난 결과로 생각할 수 있다. 동제향완은 일본산 납의 범위로, 동제주자는 중국 남부산 납의 범위에 속하였다. 이와 같은 결과는 사뇌사지 청동기를 제조하는데 있어서 당시 납원료의 채광, 수요, 분배, 수입 등과 같은 기술 및 경제적인 측면과 관련하여 종합적으로 검토되어야 할 것으로 판단된다.

IV. 맺음말

청주 사직동에서 출토된 사뇌사지(思惱寺址)의 청동기는 고려시대의 금속공예품으로서 그 문화적 배경이 명확한 유물이다. 따라서 이들 청동기를 제작하기 위해 사용한 합금 성분의 배합비, 금속조직, 납동위원소비 등을 분석하여 당시의 제작방법, 원료의 출처 등을 밝히고자 하였다.

본 연구를 위하여 사뇌사지출토 청동기 12점과 납땀

시료 1점을 입수하였으며 여러 방면의 과학적 분석을 수행하였다. 원자흡수분광분석법, ICP분석법, 금속 및 전자현미경분석법을 결합하여 주요성분, 미량성분의 함량을 결정하였고 금속조직을 관찰하였다. 또한 열이온화질량분석법에 의한 납동위원소비로부터 납의 산지를 추정하였다.

1. 원료의 배합비

사뇌사지 청동기의 원료로서 사용한 주성분(Cu, Sn, Pb)의 비율에 따라 크게 3개 군으로 분류할 수 있었는데 그 내용은 다음과 같다.

1군(동제대접 3점과 동제수저 1점)에 포함된 청동기는 식기류이며 성분조성은 Cu:Sn:Pb ≈ 8:2:0이었다. 2군(동제향완, 동제주자, 동제호, 동제소형접시)에 포함된 청동기는 모두 제기류들이며 성분조성은 Cu:Sn:Pb ≈ 7:1:2이었다. 3군(동제금고, 동제령)은 모두 타명기류로서 성분조성은 각각 85:10:5와 9:1:0이었다.

청동기에 포함된 미량성분은 주원료에 섞인 불순물이다. 이 불순물은 주원료(Cu, Sn, Pb)의 정선 정도 또는 배합비에 따라 그 함량에 차이가 있을 수 있다. 이러한 정보는 성분원소의 상관관계수(correlation matrix)로부터 얻어낼 수 있다. Cu와 상관관계수가 높은 불순물은 Co, Fe, As임을 알 수 있었다. 그리고 As의 함량은 식기류, 제기류, 타명기류 순으로 증가하는 것을 알 수 있다.

2. 금속 미세조직

사뇌사지 청동기 및 땀의 금속조직에 나타난 입자의 형태, 크기, 분포 및 성분 함량과 관련하여 검토한 결과 식기류, 제기류, 타명기류로 나타났다. 이 결과는 위의 성분함량에 의한 분류 결과와 일치하고 있다. 따라서 원료의 배합비는 제품의 용도 및 제작방법과 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

식기류(단조품: 동제대접 2점, 동제수저, 유개식대발)는 Pb가 거의 함유되지 않은 Cu-Sn합금이다. 매트릭스가 담금질 조직을 가지고 있어 담금질 시킨 것이며 쌍정(twinning)이 보인다. 이는 단조작업을 했다는 것을 의미하는데 실제 유물 표면에 타격을 가한 자국을 볼 수

있었다. 이러한 점들을 고려할 때 주조시 상온까지 서냉($\alpha + \delta$)한 후에 586°C 이상에서 가공하고($\alpha + \beta$), 급속히 냉각시켜 열처리($\alpha + \text{martensite } \beta$)를 한 것으로 보인다.

제기류(주조품: 동제향완, 동제주자, 동제호, 동제소형접시)는 Pb의 함량이 Sn보다 많고 편석되어 있다. 매트릭스는 주조조직인 $\alpha + \delta$ 공석조직이다. 타명기류(동제금강령, 동제금고, 동제령)에 Pb를 첨가한 이유는 명문



Photo 1-1. Bronze buddhist ritual bell(H: 27.0 cm, D: 5.6 cm).

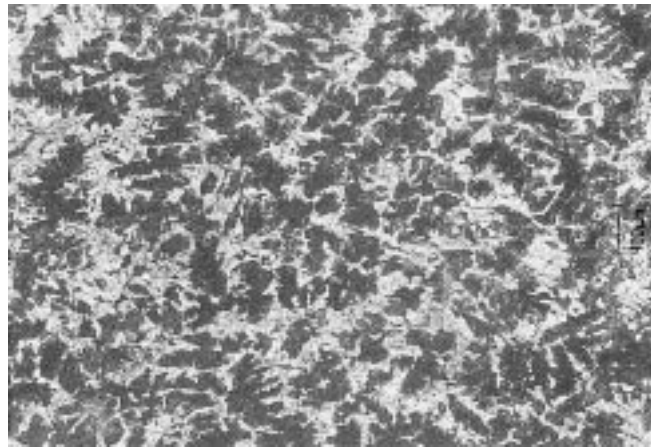


Photo 1-2. Microstructure of bronze buddhist ritual bell($\times 100$).



Photo 2-1. Bronze incense burner(H: 21 cm, D: 24 cm).

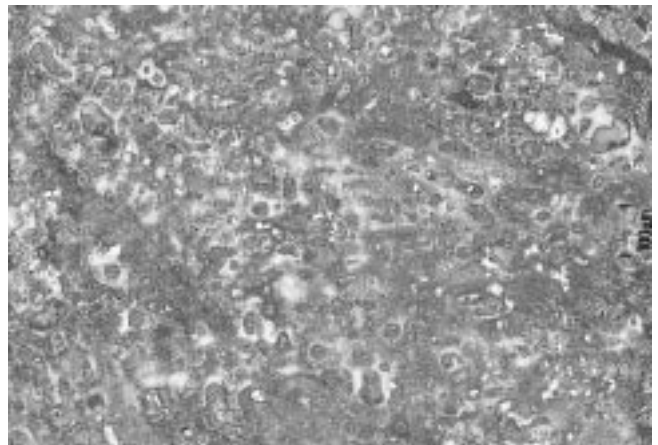


Photo 2-2. Microstructure of bronze incense burner($\times 100$).



Photo 3-1. Bronze buddhist gong(H: 13.5 cm, D: 32.0 cm).

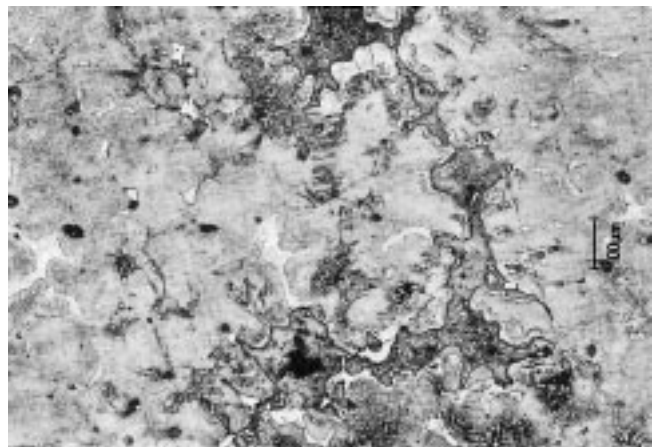


Photo 3-2. Microstructure of bronze buddhist gong($\times 100$).

이나 문양을 새기기 위해서 첨가한 것으로 보인다. 타 명기에 사용된 Pb는 강도를 떨어뜨리고, 편석되기 쉬우

며, 소리를 둔화시키는 작용을 하므로 5%내로 첨가하여 주조하였다.

3. 땀납

대형바루의 바닥에서 접합하기 위해 사용한 납땀의



Photo 4-1. Bronze pitcher(H: 32.5 cm).

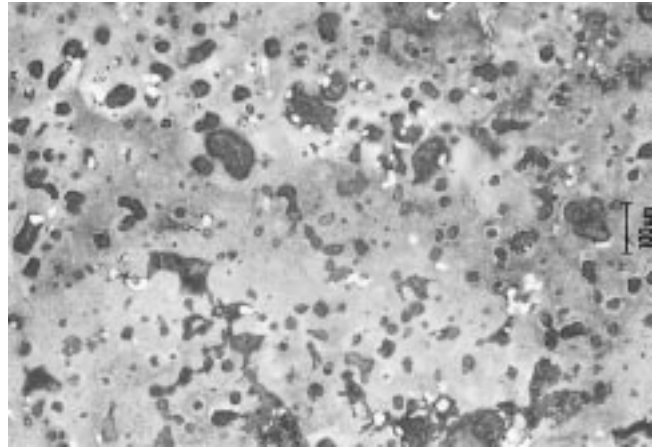


Photo 4-2. Microstructure of bronze pitcher($\times 100$).



Photo 5-1. Bronze bowls I(H: 5.0 cm, D: 12.0 cm).

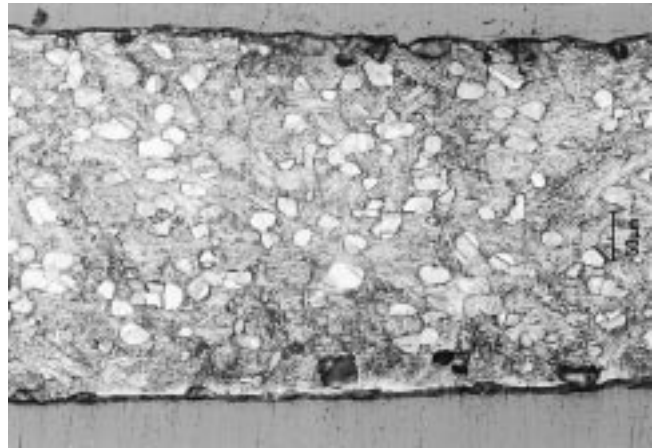


Photo 5-2. Microstructure of bronze bowl I($\times 100$).



Photo 6-1. Bronze bowls II(H: 7.0 cm, D: 15.0 cm).



Photo 6-2. Microstructure of bronze bowl II($\times 100$).

성분분석 결과 합금비는 $\text{Cu}:\text{Sn}:\text{Pb} = 83:12:5$ 이었다. 땀은 공기중에서 냉각되는데 그 속도가 빨라 대부분 상

이 작고 치밀하다. Pb의 결정도 작고 고르게 분포하고 있는데 이 결과 또한 빠른 냉각속도에 의한 것이다.

4. 원료의 산지 추정

성분분석 결과 납 함량이 높은 3점의 청동기(동제금강령, 동제향완, 동제주자)에 대하여 납동위원소비를 분



Photo 7-1. Bronze large jar(H: 52 cm).

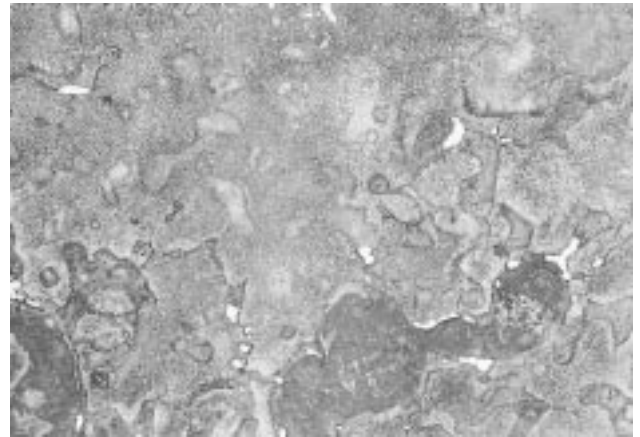


Photo 7-2. Microstructure of bronze large jar($\times 100$).



Photo 8-1. Bronze wind bells(H: 11.5 cm, D: 7.5 cm).

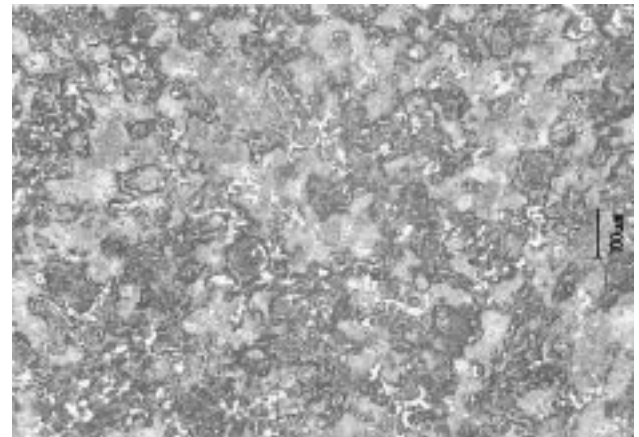


Photo 8-2. Microstructure of bronze wind bells($\times 100$).



Photo 9-1. Bronze spoons(L: 18.5 cm).

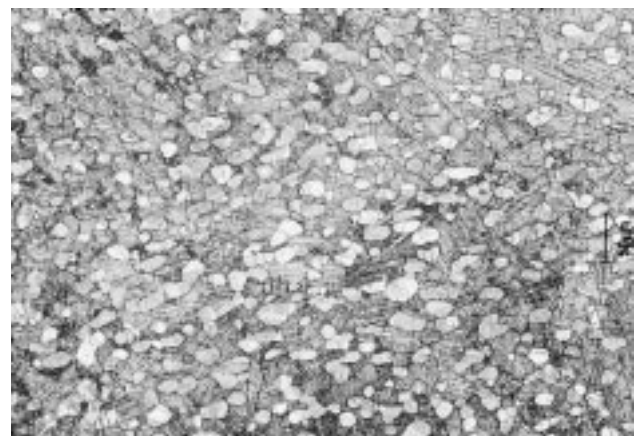


Photo 9-2. Microstructure of bronze spoons($\times 200$).



Photo 10-1. Bronze dishes(H: 2.3 cm, D: 11.0 cm).

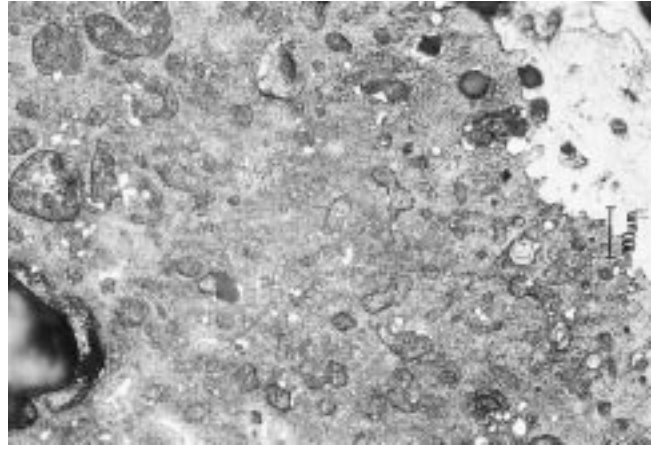


Photo 10-2. Microstructure of bronze dishes($\times 100$).



Photo 11-1. Bronze bowls(H: 12.5 cm, D: 27.5 cm).

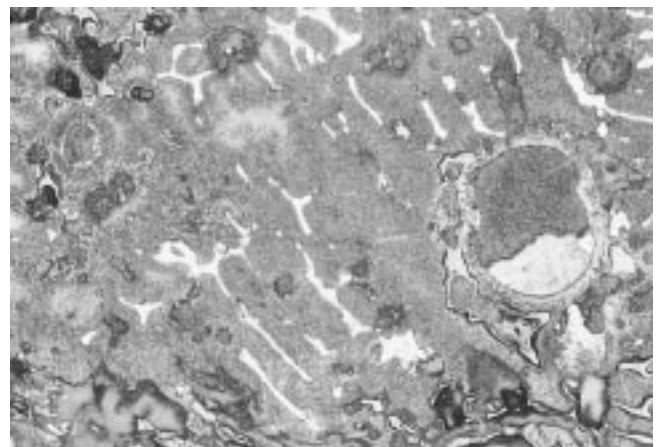


Photo 11-2. Microstructure of bronze bowls($\times 200$).

일본산 납을, 동제주자는 중국 남부산의 납을 사용한 것으로 추정된다.

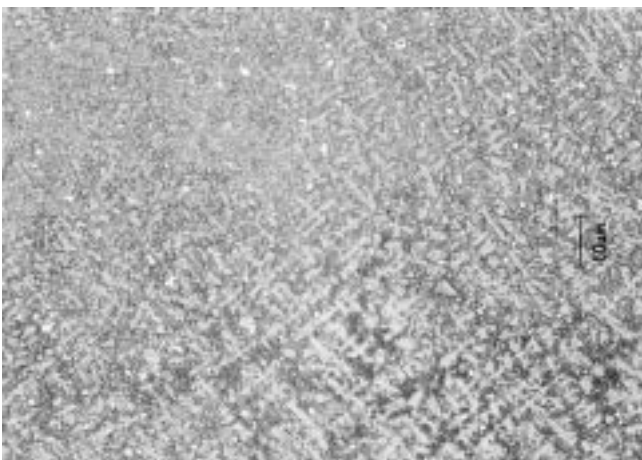


Photo 11-3. Microstructure of welding of bronze bowl($\times 200$).

석하였다. 그 데이터를 방연광 분포도에 나타낸 결과 동제금강령은 각 산지의 분포도로부터 벗어나 있었다. 이는 여러 청동기를 녹여 제작한 것으로 여러지역의 방연광 동위원소비가 혼합된 결과로 생각된다. 동제향완은

참고문헌

1. 국립청주박물관, 청주시 사직동 매장문화재 출토지 긴급수습 발굴조사 보고서 2-5 (1993)
2. 국립청주박물관, 『고려공예전』 (1999)
3. 崔炅 外, 「옛 韓國靑銅器에 대한 小考」, 대한금속학회지 24, 4 (1986)
4. 최주, 김수철, 「統一新羅 그릇에 대한 金屬學的 考察」 美術資料 32, pp. 37-42 (1983)
5. Scott, D. A., 『Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals』, J. Paul Getty Museum (1991)
6. 李撤, 姜炯台, 「중성자방사화분석에 의한 고고학적 유물의 특성화연구(I)」, 대한 화학회지 31, 6, pp. 555-566 (1987)
7. 장형태 외, 「고대청동기의 과학적분석(I)」, 한국상고사학보 26, pp. 33-48 (1997)
8. Brill, R. H. and J. M. Wampler, American Journal of Archaeology, 71 (1967)
9. Brill R. H *et al.*, Recent Advance in Science and Technology of Materials, 3 (1974)

10. Mabuchi H. *et al.*, Archaeology and Natural Science, 15, 23 (1982)
11. Mabuchi H. *et al.*, Archaeometry, 27, 131 (1985)
12. Coomans, D and Massart, D. L, Anal. Chimica. Acta, 112, 97 (1973)
13. Hughes M. J, Cowell M. R and Craddock P. T, Archaeometry, 18, 19 (1976)
14. Barnes I. L. *et al.*, The Beginning of the Use of Metals and Alloys, The MIT Press, London, pp. 298-306 (1988)
15. Arunachalam, J and Gangadharan, Journal of Indian Academic Forensic Science, 20, 54 (1981)
16. 全相運, 韓國 古代 金屬技術의 科學史的 研究, 傳統科學 1, 한양대학교 한국전통 과학연구소, pp. 22-24 (1980)
17. 馬淵久夫, 平尾良光, 「東マツマ鉛鑽石の 鉛同位體比」, 考古學雜誌, 73, 2, pp. 199-245 (1987)