

敦煌石窟 壁畫顏料에 關한 研究

- 顏料의 黑變原因을 中心으로 -

韓 京 淳*

차 례

- | | |
|-----------------|--------------|
| I. 머리말 | IV. 敦煌壁畫의 黑變 |
| II. 敦煌石窟 顏料의 種類 | V. 맺음말 |
| III. 白色과 赤色顏料 | |

1. 머리말

중국 황하(黃河) 서쪽 회랑지대 서단의 고대 실크 로드(Silk Road)상에 위치한 둔황 석굴(敦煌石窟)(圖 1,2)은 고대 안료 표본의 보고(寶庫)라고 할 만하다. 이 예술적 보고에는 고대 4세기에서 14세기에 이르는 천여 년간 10대 왕조의 안료(顏料) 표본이 대량 보존되어 있으며 살아있는 안료 박물관이라 할 수 있다. 석굴 벽화(壁畫)와 채색된 소조(塑造)에 사용된 각종 안료는 긴 세월을 걸친 자연스러운 변천과정을 반영해 주고 있으며, 각종 안료의 내광성(耐光性), 내마모성(耐磨耗性), 내구성(耐久性) 등의 화학적 성능이 이 특수한 천연의 실험실에서 장기적인 검증을 받았다. 그간 진행된 과학적 분석에 의하면, 둔황 석굴의 채색에 사용된 안료는 무기안료(無機顏料), 유기안료(有機顏料), 비 안료(非顏料)계 화학광물질로 크게 3가지 유형으로 나눌 수 있다. 첫째, 무기안료로 광물(鑛物)에 속해있는 안료성분을 채취하여 가공하여 사용하였다. 둔황 석굴의 대부분이 광물질의 안료를 사용하여 채색되었고 장기적 보존(保存)이 가능한 특성을 지니고 있다. 두 번째로 유기안료는 무기어 남아있는 색이 거의 없다. 세 번째로 비 안료계 화학 광물질로 안료를 대신하여 사용하였고 안료의 질감변화와 조색제(調色製)로 사용하였다.¹⁾

* 慶州大學校 文化財保存學科 教授

1) 王洪玉, 『敦煌石窟深秘』, pp. 237~239(四川教育出版社).



圖 1. 돈황석굴 전경

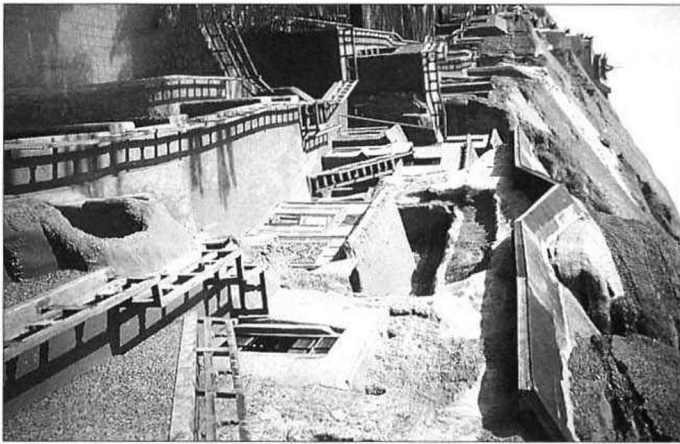


圖 2. 돈황석굴

70년대 말부터 중국 문물연구소
를 중심으로 진행된 현대 과학 기
술의 응용을 통한 고대 채색화 안
료에 대해 분석, 감정 및 종합적
연구는 그 과정에서 대량의 정보를
얻을 수 있었다. 우선, 안료 자체의
과학 기술적 정보이다. 과학적 분
석을 통해, 각종 안료의 화학 혹은
광물·식물학 명칭·조직·구조와 성
능 등을 명확히 알게 됨으로써 안료
의 변색이나 퇴색을 예방하고 보호

하는 데에 과학적 근거를 제공하였다. 이 외에, 역대 안료의 종류·품종 및 사용 상황을 이해
하게 되었다. 고대의 풍부하고 다채로운 안료는 중국 고대의 광물·식물에 대한 종합적 응용,
안료 생산 및 고도로 발전된 제련 기술을 반영하고 있다. 과학적 분석은 안료의 원료 산지에
근거를 제공할 뿐만 아니라, 고대 중서(中西) 문화·무역·과학 기술의 교류에도 대량의 증거
를 제공하였다. 이러한 연구성과는 우리의 채색화 특히, 불교회화의 연구에도 도움이 될 것이
며 아직 미진한 우리의 안료연구에 교두보(橋頭堡)의 역할을 할 것으로 믿는다. 본고에서 이
러한 돈황 안료에 관한 연구성과의 모든 것을 기술하기는 힘들 것이다. 여러 성과 중 역사의
세월 속에 심하게 흑갈색과 회색으로 변색(變色)되는 흑변(黑變)현상에 관하여 연백(鉛白·鉛
粉)과 연단(鉛丹·黃丹)을 중심으로 원인을 살펴보면, 우리가 그간 알고 있었던 적색 안료인
은주(銀朱)에 대한 잘못된 인식을 바로잡으려 한다.

II. 敦煌石窟 顔料의 種類

1. 무기(無機) 안료

무기 광물(鑛物)에 속하는 붉은색 안료에는 주사(朱砂, 또는辰砂라고도 함)·은주(銀朱)가 있으며, 그것들은 천연적인 것과 인조적인 황화제이 수은(黃化第二水銀)이다. 연단(鉛丹)은 사삼 산화연(四三酸化鉛)으로, 고대에는 홍단(紅丹)이나 황단(黃丹)이라고도 불렀다. 화약을 만드는 원료의 하나인 옹황(雄黃) 또한 붉은색 안료의 일종으로, 그 화학적 구성은 황화 비소(黃化砒素)이다. 홍토(紅土)나 화색(樺色)이라 불리는 종류의 안료는 적철광(赤鐵鑛)이고, 붉은 빛깔의 산화 제이철(酸化第二鐵)은 유산철(硫酸鐵)이다. 녹색은 주로 공작석(孔雀石)이라 불리기도 하는 석록(石綠)을 주로 사용하였으며, 벽화에 사용한 염기성 염화동(堿基性塩化銅)은 실제로 녹동광(靑銅鑛)이다. 남색은 모두 “靑”자가 붙어 있는데, 남동광(藍銅鑛)을 석청(石靑)이라 하고, 화가들이 청금석(靑金石)을 천연군청(天然群靑)·불청(佛靑)·회회청(回回靑) 등으로 일컫는 것이 그 예이다. 백색안료로는 연백(鉛白)이 있으며 연백은 염기성 탄산연(堿基性炭酸鉛)으로, 연분(鉛粉粉)과 호분(胡粉)이라 부르기도 한다. 그 외에도 벽화에 금박(金箔), 금분(金粉), 은분(銀粉) 등을 사용하여, 벽화를 찬란하고 아름답게 만들었다. 벽화에 사용된 이러한 무기 안료 중, 연백과 연단만이 점차 산화하여 농도가 다른 갈색의 과산화연(過酸化鉛)으로 변했고, 나머지 대다수의 것들은 거의 변색되지 않았으며, 일부는 전혀 변하지 않아 지금까지 색조가 새 것처럼 선연하다.

2. 유기(有機) 안료

돈황의 채색화 예술에서 사용한 유기 안료는 무기 안료에 비해 훨씬 적다. 잇꽃이나 꼭두서니로 만든 연지(胭脂), 그리고 노란색의 등황, 남색의 쪽물감이 있는데, 이러한 안료는 대부분 퇴색되고 변색되기 쉽다. 그러나 검은색의 그을음은 오랫동안 변하지 않는다.

3. 일부 비안료(非顔料) 화학 광물질

고령석(高嶺石)·백악(白堊)은 흰색으로 사용될 수 있고, 석고(石膏)는 색을 배합하는 데만 사용되었고, 활석(滑石)은 주로 윤택을 내는 작용을 하여 안료에 매끄러운 느낌을 더하였다.

흰색의 탄산 칼슘 마그네사이트(magnesite)·각연광(角鉛鑛)·녹연광(靑鉛鑛)·황산 연광(黃酸鉛鑛) 등은 고대의 경험이 풍부한 민간 화공들이 그림을 그리는 과정에서 그 지역의 지리적 조건에 맞게 세심히 고른 안료 대용품들이다. 수많은 동굴의 벽화나 채색한 소조의 안료 중에 모두 다른 함량의 석영(石英)과 운모(雲母)가 포함되어 있다. 이 두 물질은 돈황 명사산(鳴沙山) 모래의 구성 성분으로, 안료의 제작이나 그림을 그리는 중에 무심결에 섞여 들어갔거나 혹은 의도적으로 첨가되었다.

돈황 석굴 예술 중에 사용된 안료는 매우 풍부하다. 근 40종의 물질 중 20여 종은 북조(北朝) 시기의 북량(北涼)·북위(北魏)·서위(西魏)·북주(北周) 동굴에서 이미 널리 사용된 것으로, 당대(唐代) 장안원(張彦遠)의 『歷代名畫記, 論畫體工用榻寫』에 기재된 주사·공청(空靑)·동청(銅靑)·남동광(藍銅鑛)·연단·연백·자황(雌黃)·연지 등 전국에서 나온 8종의 안료보다 훨씬 많은 것이다. 안료 중 대부분의 천연 광물과 대용품 광물질 이외에도 인공적으로 합성한 화학 안료도 일부 존재하며, 청금석(靑金石)·강반(絳礬)·운모분(雲母粉) 등은 일찍이 회화에 사용되었으나, 사료에 미처 기재되지는 못했다.

상술한 3종류의 안료 외에, 적어도 10 여종의 주요 안료 또한 대부분 적당한 화학 처리를 거친 뒤에야 만족스러운 사용 효과를 얻을 수 있는 것들이다. 이 외에도 일산화연(一酸化鉛, PbO) 안료의 사용은 중국이 당대(唐代) 이전에 일산화연을 수입에 의존했다는 잘못된 결론을 바로잡는데 증거를 제공하였다. 금박·금가루의 사용은 중국의 전통 박금(薄金) 가공공예 및 금박을 입히는 공예가 왕성히 발전했음을 알 수 있다. 석굴 벽화·채색 조소·건축물·마(麻)에 그린 그림 중 유기 안료의 사용은 중국이 당시에 이러한 안료를 만드는 기술이 이미 성숙해있음을 설명한다.

Ⅲ. 白色과 赤色顔料

1. 백색(白色)

백색은 중국회화에서 중색(重色)으로 인정되었던 색으로 백악(白堊), 고령토, 합분(蛤粉) 등의 천연안료와 연분(鉛粉)과 같은 합성안료로 구분할 수 있다.

백색안료 중 역사가 가장 오랜 것이 백악과 고령토이며 그 다음이 연분, 합분의 순이다.²⁾ 현재에는 합분, 징크 화이트(Zinc White), 티타늄 화이트(Titanium White)³⁾가 백색안료로 널리

2) 정중미, 『우리 그림의 색과 칠』 (학고재, 2001), pp. 39~40.

리 사용되고 있다.

1) 백악 (白堊, 방해석) - Calcite, CaCO_3 (圖 3)

백악이란 탄산칼슘(CaCO_3)을 주성분으로 하는 무색 투명 또는 백색 반투명의 부드러운 질감을 가진 백색의 안료를 이르는 말이다.

방해석(方解石)이란 광물에서 얻을 수 있으므로 백토분(白土粉)이라고도 부르며, 영문 명은 칼사이트(Calcite)라고 한다.⁴⁾

마그네사이트, 능철석 등과 함께 방해석족(族) 광물군을 형성한다.⁵⁾ 석회암은 방해석의 미세한 입자로 되어 있으며, 이것이 변성작용을 받아 큰 방해석의 집합체인 대리석이 되게 된다.

고대(536년 이전)에는 화분(畫粉)이라 불렀다. 백악은 漢·魏나라 이후 벽화제작에 있어 주요한 안료로 쓰였으며 채색 소조와 건축 회화에서 바탕재로 사용되었다. 우리나라에서는 고구려 쌍영총 고분의 벽화 바탕과 송산리 6호분의 벽화에서 백악이 발견되었다.⁶⁾ 또한 쌍계사 대웅전 측면 기둥, 화성군 고려시대 고분출토 유물, 석굴암 내부 벽면, 통구 12호분 및 무용총 벽화에서도 백



圖 3. 白堊(Calcite, CaCO_3)

- 3) 티타늄 화이트(Titanium White, TiO_2) : 영국인 William Gregor에 의해 처음 소개되고 독일인 화학자 M.H. Klaproth에 의해 1975년에 티타늄 화이트로 명명되었다. 금홍석(金紅石, TiO_2)이나 일메나이트(Ilmenite, 티탄산철, FeTiO_3)에서 얻을 수 있다. 은페력이 뛰어나고 열과 강산, 강알칼리 및 빛과 공기에 매우 안정적이어서, 현재는 전통 백색안료를 대체하여 쓰이고 있다.
- 4) 방해석은 불순물의 혼입에 따라 회색, 녹색, 홍색, 황색 등을 나타내는데, 특히 철 성분이 섞이게 되면 회백색이나 황색 빛을 띤다. 형태는 주상(柱狀), 판상(板狀), 엽편상(葉片狀), 구상(球狀) 등 가장 다양한 것으로 알려져 있으며, 칼슘이 풍부한 변성암이나 광맥 중에서 발견된다. 굳기와 비중이 각각 3과 2.7로 경도나 인성이 약하기 때문에 조금만 충격에도 금이 가거나 잘 부서진다. 독성이 없고 대체로 안정적이나, 산과 만나면 이산화탄소를 발포하면서 부식이 된다. 전 세계적으로 고루 분포되어 있으며, 그 중에서도 중국 허베이(河北), 산시(山西), 안후이(安徽), 허난(河南) 등지에서 생산되는 것이 상품으로 시간이 지나도 색이 변하지 않는다.
- 5) 마그네사이트는 탄산마그네슘(MgCO_3)이 주성분으로 삼방정계(三方晶系)에 속하는 광물이다. 굳기 3.5~4.5, 비중 3~3.1로 조흔색(條痕色)은 회백색이다. 능철석 탄산철(FeCO_3)이 주성분이며 육방정계(六方晶系)에 속하는 광물로 굳기 3.5~4.5, 비중 3.7~3.9에 해당한다. 무색에서 적갈색에 이르기까지 다양한 색을 띤다.
- 6) John Winter, 「한국 고대안료의 성분분석」, 『미술자료』 No.43, pp. 3~8.

색시료가 방해석(Calcite, CaCO_3)으로 나타났다.⁷⁾

2) 연분(鉛粉·鉛白) - basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (圖 4)

연분의 주성분은 염기성탄산납($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)으로 은폐력(隱蔽力)은 좋으나 독성이 있다. 물과 알코올에는 녹지 않으며, 산과 알칼리에 거품을 내며 용해된다.

중국에서는 은·상시대부터 한(漢)나라 사이에 사용되었다고 한다. 또한 그리스의 아테네 근처에서 발굴한 B.C. 400년경의 도자기, 투르키스탄의 9세기 벽화, 돈황석굴 및 일본의 10세기로 추정되는 벽화 등에서 연분이 확인되었다.⁸⁾

연분(China Power)은 원래 서양에서 유입된 안료였기 때문에 오랑캐 호(胡)자를 써서 '호분'으로 불리기도 했다. 생산지나 제조 방법 및 제조 과정에 따라 고안해 낸 사람을 좇아 연화(鉛華), 연백(鉛白, white lead), 광분(光粉), 관분(官粉) 등으로 불렸다. 또한 은정(銀錠) 모양으로 제조했으므로 정분(錠粉)이라고도 한다.

『天工開物』에 '연분 100근을 용해하여 얇은 편으로 만든 후 연통형으로 말아 시루 안에 넣고 시루의 아래와 중앙에 식초를 부은 다음 단단히 밀봉한다. 7일간 불을 지핀 후 덮개를 열어서 서리 같은 가루를 쓸어모아 물 항아리에 넣는다. 여기에 콩가루와 조개껍데기 가루를 섞어 두었다가 위의 맑은 물은 버리고 침전물을 틀에 넣어 성형한 후 건조시켜서 얻는다.' 라고 설명되어 있다.⁹⁾

왕개(王槩)의 『界子園畫傳』에서도 연분을 얻는 방법을 설명하고 있는데 다음과 같다. 연분이



圖 4. 鉛粉, 鉛白, (Basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)

담긴 접시에 맑은 교수를 따라서 문질러 비비는 작업을 십여 차례 반복 하여 아교와 연분을 혼합한다. 혼합된 것을 비벼서 접시 한 쪽에 붙이고 말린 후, 사용할 때에 교수를 여러 방울 떨어 뜨려 윗면에 뜨는 것을 사용하고 아래의 것은 닦아내어 제거한다. 연분을 사용할 때는 반드시 손가락을 이용하여 갈아야 연기(鉛氣)가 줄어들게 된다고 한다.¹⁰⁾

연분은 안료 외에도 가공하여 여인들

7) 홍중욱, 「白色顔料의 構造 및 組織觀察」, 『보존과학연구』 18집(국립문화재연구소, 1998).

8) Rutherford J. Gettens, 「Identification of the materials of paintings」, 『Studies in conservation 12』, p. 36.

9) 宋應星, 『天工開物』(전통문화사, 1997), pp. 336~337.

10) 高貞漢, 「傳統繪畫에 사용된 天然材料 研究」(용인대학교 미술대학원), 1999, p. 31.

의 화장품(白粉, China Powder)으로 만들어 사용했는데 오래 사용하면 납중독으로 인하여 얼굴이 푸르스름해진다고 한다.

3) 합분(蛤粉·胡粉) - Oyster Shell White, Aragonite, CaCO_3 (圖 5)

고대 회화의 주요 안료로 사용되었으며 호분(胡粉) 또는 진주분(珍珠粉)이라 부르며, 신분(蟹粉), 신회(蟹灰), 이분(膩粉)과 같은 별칭도 있다. 호분은 과거에는 호남성 진주와 광동성 소주에서만 만들었으므로 '소분(韶粉)'이라 부르기도 했으며 민간에서는 '조분(朝粉)'이라 하기도 했다.¹¹⁾

천연광물에서 얻어낸 합분은 비늘과 같은 판상(板狀)을 이루고 있어 도포력과 밀착력이 우수하여 바탕재로 쓰기에 좋은 안료이다.

합분은 무명조개나 굴 수컷과 같은 패류(貝類)의 껍질로도 만든다. 특히 무명조개로 만든 합분을 상품(上品)이라 하였고, 껍질이 두껍고 단단하며 약간 자홍빛을 띠고 있다.

합분은 패류의 바깥쪽의 검은 부분을 벗겨내고 약한 불에서 구워 석회질 성분으로 만들어 사용하는데, 두 손바닥으로 비벼서 약한 불로 가열한 접시에 부착시켜 떨어지지 않을 때까지 가열한다. 사용할 때는 적당한 분량의 맑은 교수를 타서 손가락으로 가볍게 문지른 후, 적당한 농도에 이르면 다른 접시에 넘겨서 바닥에 가라앉은 것만 제외하고 사용하면 된다.

조개껍질은 굵게되면 색이 변하지 않고 광채가 나기는 하지만, 껍질의 유질(乳質)을 상실하게 되므로 더러는 굵지 않고 사용하기도 하였다.

합분은 색조가 비교적 함축적이고 특수효과가 있으며, 보존능력이 우수하여 색상이 잘 변하지 않는다. 아교와 배합할 때는 농도가 진한 교수와 함께 섞어 단단한 덩어리를 만든다. 교수의 농도가 진해야만이 합분의 알갱이들이 덩어리지지 않아 작품 완성 후에 합분을 바른 부분에 박리 현상을 방지 할 수 있다.

4) 은백(銀白) (圖 6)

운모(雲母)로 제조한 것으로 금운모(金雲母), 암흑운모(暗黑雲母), 흑운모(黑雲母), 백운모(白雲母)가 있다. 층상결구(層狀結構)이며 질이 가벼워 광물질과 합제(合劑)하면 끈고

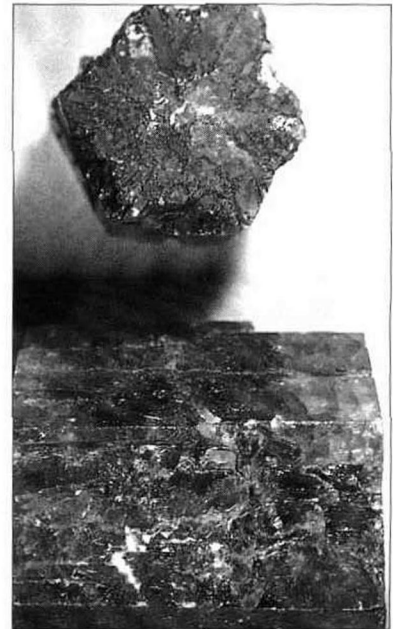


圖 5. 蛤粉, 胡粉, (Oyster Shell White, Aragonite, CaCO_3)

11) 宋應星, 『天工開物』 (전통문화사, 1997), p. 335.

루 섞이기 어려워 매번 저은 다음 사용해야 한다고 한다. 회화에 사용하는 운모는 백색 혹은 조금 어두운 황색을 띤다.

돈황 12, 112굴에 그려진 동물의 피부색은 빛을 발하는 은백의 색채적 효과를 가지고 있다.¹²⁾ 운모에 자황(雌黃)을 조금 넣어 연마하면 금황색의 결정체색을 얻을 수 있으며, 석청에 첨가하면 부드러운 광택을 낼 수 있다.



圖 6. 銀白(Mica)

5) 고령토(高嶺土, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)

천연의 수화알루미늄규산염으로 지구상의 여러 곳에서 거대한 지층으로 발견된다. 중국의 가오링(高陵) 산에서 산출되므로 일명 카올린(Kaolin) 내지는 고령토라 부른다. 도자 공예에 필수적인 원료이기 때문에 차이나 클레이(China Clay, 白陶土)라 하며 또한 입자가 관상을 이루고 있어 파이프 클레이(Pipe Clay)라 부르기도 한다. 우리나라에서는 흔히 백토(白土)라 하며 경남 하동(河東) 지방에서 우수한 백토가 많이 생산된다. 그 외에도 전라남도, 경기, 강원 일부에서 생산되고 있다.

장석류가 탄산 또는 물에 의해 화학적으로 분해, 풍화 과정을 통해 고령토가 산출되며 현미경으로 살펴보면 구불구불한 연층모양을 이루고 있다. 입자는 반투명하고 가늘고 섬세하며 크기는 균일하다.

유럽의 회화에서는 드물게 사용되었으며, 금박작업 시 밀 바탕칠로 사용되는 흰색 점토로 알려져 있다. 중국에서는 흙벽에 그리는 벽화의 바탕재로 널리 사용되었으며 우리나라에서는 무령왕릉의 적채(赤彩)된 두침과 죽좌, 부소산 폐사의 벽화, 황남대총 남분에서 발굴한 채색된 방추자 등에서 바탕재로 사용되었다.

2. 赤色顔料

예로부터 적색은 오방색(五方色)의 한 가지로 남쪽을 나타내며 작열하는 태양처럼 무한한

12) 王洪玉, 『敦煌石窟探秘』(四川教育出版社, 1996).

생명, 번영을 상징하는 색으로 여겨졌다. 그래서인지 동·서양을 막론하고 적색의 사용은 이른 시기부터 나타난다.¹³⁾

하지만 고대로부터 지금껏 쓰여온 적색안료의 명칭은 제각각인데 이를 정리하는게 시급한 실정이다. 예를 들어 동양에서 辰砂 또는 朱로 불리는 적색안료는 cinnabar(HgS)이며 銀朱는 Vermilion(HgS)이다. 그리고 石間硃는 Hematite(Fe₂O₃), 鉛丹은 red lead(Pb₃O₄)로 구분되어진다. 이렇듯 동·서양의 구분 외에 동양에서도 한국과 중국, 일본의 명칭이 서로 다른 것 역시 정리되어야 할 것이다.

1) 주사(朱砂, HgS) (圖 7)

진사(辰砂)¹⁴⁾라고도 하며 산화제이철을 주성분으로 하는 붉은 빨간 색의 돌을 빻아 만든 천연석채로 화살촉 모양(箭頭形)의 것을 쓰는 것이 좋고 그 다음으로는 연꽃 봉오리 모양이나 새알 모양의 것을 쓰는 것이 좋다고 한다.¹⁵⁾

분자식은 황화수은(HgS)이며 석회암 층에서 많이 나고 있으며 성괴형(成塊形), 주형(柱形), 판형(板形), 마아형(馬牙形), 전두형(箭頭形)을 나타내고 있다. 중국에서의 주요한 산지로는 호남성(湖南省)과 귀주성(貴州省), 사천성(四川省), 운남성(雲南省) 지방이다. 그 중 질이 제일 좋은 것은 표면이 거울처럼 반들 반들한 천연주사(天然朱砂)이며 수은을 제련해낸 것은 회화물감으로 사용할 수 없는데 은주(銀朱)가 대표적 예가 될 것이다.

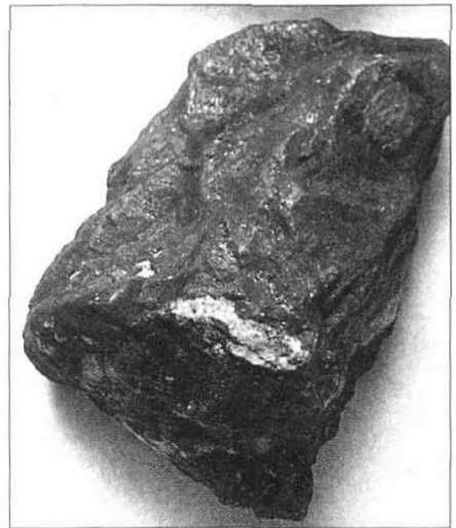


圖 7. 朱砂, 辰砂(HgS)

주사는 밝고 깨끗한 것을 선택하여야 하는데 너무 붉은 것은 검붉은 색을 띄어 선명하지 않고 번색되며 또 유황(硫黃)기운이 많은 것은 신성함이 없으므로 함께 사

13) 서양에서는 후기구석기(15,000年前)시대의 알타미라, 라스코 동굴벽화에서 적색의 사용이 보이며 동양에서는 중국의 고대왕조인 은허(殷墟, BC1400年前)에서 출토 된 갑골(甲骨)에서 주(朱)의 흔적이 나타난다.

14) 辰砂鑛에서 얻어지는 안료로 화학성분은 HgS이다. 순수한 것은 86.2%의 수은을 함유한다. 굳기 2.0~2.5, 비중 8.0~8.2이고 주홍색이며, 때로 적갈색을 띤다. 조흔색(條痕色)은 심홍색이다. 최근의 화산암이나 온천 근처의 암석 중에 열수성(熱水性) 광상으로서, 광염상(鑛染狀) 또는 광맥상(鑛脈狀)을 이루어, 황철석·백철석·휘안석·탄백석·석영 등과 함께 산출된다. 안료로 사용되며 수은의 가장 중요한 광석이다. 한국에는 산지가 없으나 중국의 쓰촨성[四川省], 오스트리아의 이도리아, 에스파냐의 아르마덴, 미국의 캘리포니아 등은 옛날부터 유명한 산지이다.

15) 李明慧, 「傳統的 顏料에 관한 研究」(弘益大 碩士學位論文, 1992), p. 17.

용하지 않아야 한다.

수비법(水飛法)은 먼저 선명한 홍색과 광채가 있는 것을 맷돌에 갈아서 유발(乳鉢)에 넣고 갈아 말려서 사용하면 된다.

이 밖에 청나라 책량이 말한 주사 표법을 정리하면 다음과 같다.¹⁶⁾

(1) 삼주(三朱)

주사에 아교물을 넣고 세밀히 간다. 여기에 따뜻한 물을 부어 젖는다. 위에 떠오르는 누런 물을 다른 그릇에 붓고 그것을 가라앉히면 주(朱)가 된다.

이 주에는 아직 거친 찌꺼기가 남아 있는데 이것을 손가락으로 고루 저어서 위에 뜨는 황수를 별도의 그릇에 부으면 이것이 첫 번째 그릇이 된다. 원래 그릇의 찌꺼기는 유발에 넣고 다시 갈 수 있도록 놓아둔다. 첫 번째 그릇 위의 황수를 부어내면 두 번째 황수 그릇이 되는데 첫 번째 그릇 안에 남아 있는 붉은 것을 삼주라 한다.

(2) 이주(二朱)

두 번째 그릇의 황수를 조금 기다렸다가 세 번째 그릇에 부은 뒤 두 번째 그릇에 가라앉은 붉은색을 이주라 한다.

(3) 두주(頭朱)

세 번째 그릇의 황수를 만나질 기다려 네 번째 그릇에 부어낸 뒤 세 번째 그릇에 가라앉은 붉은색을 두주라 한다.

2) 주표(HgS)

주사(특히 결명주사)를 가루 낸 후 맑은 교수를 부어 넣으면 가장 위에 떠있는 것이 주표이다.¹⁷⁾

주사를 유발에 넣은 후 교수를 넣어 잘 섞은 다음 저으면서 맑은 물을 천천히 붓고 한 시간 정도 기다린다. 이 때 약한 불에 유발을 올려놓는 것도 좋은 방법이다. 주사가 어느 정도 마르면 위의 뜬것을 건져내면 된다. 주사 중 입자가 가장 작기에 색이 가장 밝은 편에 속한다.¹⁸⁾

표(標)는 표(膘)라고도 쓸 수 있는데 膘는 주사위에 떠 있는 부분이 유지(油脂)와 같은데

16) 朱子弘, 『國書色彩研究』, pp. 124~127.

17) 수비를 통해 얻을 수 있는 가장 고운 입자를 말하는 것으로 황표(黃標)라고도 한다.

18) 모든 천연안료는 입자가 클수록 색이 짙고 작을수록 밝다.

서 생겨난 글자이고 標는 그의 떠있는 부분이기 때문에 의미상으로는 같은 것이다.

3) 은주(人造朱. HgS)

일명 자분상(紫紛霜)이라고도 하는데 고대 중국에서 제일 먼저 발명한 화학물감으로 제조 방법은 차후에 설명토록 하겠다.

천연주사를 제련하면 수은이 승화되어 금속수은을 얻을 수가 있으나 수은 값이 진사보다 싸 경제성이 없으므로 광산에서 캐낸 질이 낮은 진사를 제련하여 수은을 만들고 이 수은을 다시 주(朱) 즉 은주(銀朱)로 제련하였다. 말하자면 주로 붉은 색으로는 주사를 사용하는데 그것은 가장 품질이 좋고 일반적으로 쓰이기 때문에 만약 좋은 주사가 없을 때에는 은주를 대신하여 사용한다.

은주는 주사와 마찬가지로 성분이 황화수은(HgS)이지만 수은에 유황을 섞어 가열하여 승화시키게 되므로 유화수은(人造朱), 또는 황화제이수은 이라고도 한다. 즉 이렇게 재차 제련한 은주는 주사의 대응으로 효용에 있어서는 주(朱)와 차이가 없다.¹⁹⁾

(1) 은주 제조법

수은 한 근에 석정지(石亭脂, 제조된 유황) 두 근을 함께 갈아서 입구가 넓은 토기 그릇에 담고 위에는 철로 된 가마를 덮는다. 그 다음 철사로 가마와 단지를 단단히 묶은 후 염니(鹽泥, 소금을 섞은 진흙)로 단단히 봉하고 철로 된 화덕 위에 올려놓고 아래에 목탄불을 지펴서 단지를 굽는다. 불에 굽는 동시에 종려나무 잎으로 만든 솔에 냉수를 묻혀서 가마를 칠하는데 마르면 또 바르고 이렇게 대략 한 시간동안 반복하면 된다.

냉각시킨 후 가마를 열어보면 가마안과 단지 안에 모두 은주가 붙었으며 석정지는 여전히 단지 밑에 가라앉아 있다.

수은 한 근을 제련하면 은주 14냥과 다음 품위의 주 3냥 반을 얻을 수 있다. 이 때 무게가 느는 것은 석정지의 유황 성분 때문이다.²⁰⁾

흔히들 Vermilion를 주(朱)로 보고 있는데 이는 서양의 관점에서 오는 오류로 볼 수 있다. 즉 서양의 Vermilion은 수은과 유황을 화합시켜 만든 연분(鉛粉) 즉 人造朱를 말하는 것이다.²¹⁾

19) 宋應星, 『天工開物』(전통문화사, 1997), pp. 368~370.

20) 宋應星, 앞의 저서, pp. 368~369.

21) 蔡美榮 「무용종, 각저총 색채에 관한 고찰」(慶州大學校 大學院 碩士學位論文, 1999), p. 14.

4) 석간주(Fe_2O_3)

석간주(石間硃)는 일명 아이언 레드(iron red)라고 하는 적다색 안료이며, 산화철, 산화제 2철, 철단(鐵丹), 뱅가라, 청분 이라고도 부른다.²²⁾ 색상은 적색, 황색미가 나는 것, 갈색미가 나는 것 등 다양하며, 붉은 산화철을 많이 함유한 적철광²³⁾에서 생산한다. 산지가 인도의 뱅갈 지방이므로 ‘뱅가라’ 라는 명칭이 유래되었으며, 스페인, 이란, 인도에서 천연 생산된다. 천연 적색산화철은 유사이전부터 벽화용 안료로 사용되어 왔다.

석간주와 같은 성질의 안료로 자연산 색깔을 띠는 적토(赤土)를 수비(水飛)하여 얻은 이채(泥彩)가 있는데 이를 중국에서는 자석이라 한다.

자석은 일명 토주(土朱)라고 하는데 적철광(赤鐵礦)의 풍화작용에 의해 생긴 것으로 철함량과 수분에 따라 다소 달라지는데 황갈색의 황토는 수분이 많을 때가 되고, 수분이 적으면 적토색인 대자(代赭)가 되며 아주 적으면 자색(紫色)을 띤다. 자석은 고급 단(丹)으로 이용되는데 분종(分棕), 자(赭), 철(鐵) 등 세 가지가 있다.

그 질이 굳고 입자가 매우 섬세하며 투명도가 좋아 색이 깊고 변색되지 않는다. 주토(朱土)나 황토(黃土)보다도 입자가 좋은 편이며 묵(墨)과 화합하여 많이 쓰이는 색이다.

석간주는 철의 최종산물이므로 극히 안정된 화합물로 일광이나 산소, 열에 의해 그다지 변화를 받지 않는다.²⁴⁾

(1) 석간주의 성분과 성질

주성분은 산화제이철(red iron oxide, 분자식 : Fe_2O_3 , 분자량 : 160.0, 색소번호 : C.I. 77491)로서 적색분말이며, 1370℃에서 소결하고 1500~1600℃에서 녹는다. 융점은 1550℃이다. 색조는 적색에서 자색에 걸쳐 폭이 넓으며 입자크기에 따라 색상이 조금씩 달라진다. 입자가 가는 것(0.1~0.2 μm)은 황색기운을 띠고 있어 ‘황구철단’(黃口鐵丹)이라고 하며, 입자가 커짐에 따라 적색기운이 돌며 0.2~0.5 μm 는 적구철단(赤口鐵丹), 0.5~1.0 μm

22) 적색안료는 철과 산소의 화합물인 산화철을 포함한 광물에서 얻을 수 있는데 산화철의 반응물로 산화제이철(FeO), 산화제이철(Fe_2O_3), 사산화삼철(Fe_3O_4)이 있다.

23) 가장 많이 쓰이는 광물질로써 화학성분은 산화제이철이며 화학식은 Fe_2O_3 이며 순수한 것은 70%의 철을 함유하고 있다. 흔히 결정형을 나타내는 것은 대개 인회색(鉛灰色) 또는 철흑색이며 금속광택이 강하며 괴상(塊狀), 토상(土狀)인 것은 적갈색에 광택이 둔하다.

결정형이 분명하고 광택이 강한 것을 경철석(鏡鐵石) 또는 휘철석(輝鐵石)이라 하며 세린상(細鱗狀) 집합체를 이룬 것을 신철석(腎鐵石)이라 한다. 그리구 대자석이라 하는 것은 토상, 괴상이며 부드러운 것을 말한다. 굳기는 5.5~6.6, 비중 4.9~5.3이다.

색조와는 상관없이 조흔색(條痕色)은 모두 적갈색을 띤다. 퇴적암 중의 광층(鑛層)이나 화산의 승화물, 석회암 층에서 많이 산출된다.

24) 한국플라스틱기술정보센터, 『顔料入門』(1989), p. 102.

정도에서는 자색을 띠므로 자구철단(紫口鐵丹)이라고 한다. 이러한 색조 변화는 입자 입자크기 뿐만 아니라 응집한 2차 입자크기에도 적용되어 적은 입자의 황색이 응집해 크기가 커지면 자색을 나타낸다. 입자 크기가 달라지면 색조뿐 아니라 안료의 성질도 달라진다. 즉 입자가 작으면 내 기후성이 좋아 광택유지가 좋고 입자가 커질수록 광택성이 떨어진다. 또한 도료 속에서 침강하는 속도가 달라져 분산성에 영향을 미친다. 흡유량도 작은 입자가 우수하며, 일광, 산, 열에 안정적이다.

(2) 석간주의 제조법과 용도

천연산인 적철광(hematite)은 육방정계(六方晶系)의 판상(板狀) 결정이지만 입상(粒狀)이나 치밀한 괴상(塊狀)으로도 산출된다. 비중은 결정질은 5.3이나 치밀질은 4.2이며, 결정 모양에 따라서 작은 비늘조각 결정의 괴상집합체(塊狀集合體)는 운모상산화철(雲母狀酸化鐵, micaceous hematite)이며, 토상산화철(土狀酸化鐵)은 대자석(red orcher)이라고 하며 적갈색이다. 운모상산화철은 산화제이철이 85~93%로서 그 외에 불순물로 실리콘이나 알루미늄의 산화물이 존재하지만, 이런 입자들은 광물의 결정격자 안에 들어가 안료의 내구성을 향상시킨다. 비중은 4.7~5.2, 흡유량은 9~13, pH는 8~9.5이다.

인공적으로 합성할 때는 자철광²⁵⁾(Magnetite, Fe_3O_4)(圖 8)이나 갈철광²⁶⁾(Limonite, $FeOOH \cdot nH_2O$)(圖 9)을 열 분해하여 제조하거나, 황산제일철($Fe(SO_4)$)의 수용액을 가열한 후 알칼리를 가해 얻는다.²⁷⁾

용도는 방청도료로 쓰이며, 교량, 탱크 등 각종 건자재의 중간칠 또는 덧칠로 사용하며, 자외선 차단 효과가 있어 장기간에 걸쳐 금속소재의 보호작용을 한다. 단청에서는 붉은 기둥을 채색하는 데 사용한다. 또한 산수화의 그림물감, 도자기의 유약으로 사용한다. 특히 석간주 철분이 있는 유약을 흑유(黑釉)라고 하며, 암갈색의 석간주 도자기를 만드는 데 사용한다.

25) 마그네타이트라고도 하며 화학성분은 사산화삼철이며 화학식은 Fe_3O_4 이다. 순수한 것은 72.41%의 철분을 함유하고 굳기 5.5~6.5, 비중 4.9~5.2이다. 금속광택이 있으며 조흔색(條痕色)은 흑색이며 산소 중에서 가열하면 220℃에서 적색 산화철 Fe_2O_3 로 변하지만, 자성이나 결정구조에는 변함이 없다. 강한 자성(磁性)이 있어, 천연자석으로도 사용되나 550℃에서는 결정구조가 적철식으로 변하여 자성이 없어진다. 대부분의 화성암 중에 부성분 광물로서 산재하고 있다.

26) 토상, 분말상을 이루는 광물질로 성분은 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 이며 굳기는 4, 비중은 3.8이다. 황갈색이나 흑갈색 또는 적갈색을 띠며 광택이 없고 조흔색은 황갈색이다. 비결정질(非結晶質)인 함수(含水) 산화철로 이루어져 있기 때문에 열분해를 통해 석간주(Fe_2O_3)를 제조해 낼 수 있다.

27) 적색의 산화물로서 열분해를 통해 자철광인 Fe_3O_4 를 적철광인 Fe_2O_3 로 산화될 수 있다. 한국에는 석간주 즉 적철광 광산이 존재하지 않는데 전국의 많은 사찰들이 붉은색으로 석간주를 사용하였는데 연금술의 발달이 이를 가능케 하였을 것이다.



圖 8. 磁鐵鑛(Magnetite, Fe_3O_4)



圖 9. 褐鐵鑛(Limonite, $FeOOH \cdot nH_2O$)

5) 연단(鉛丹, Pb_3O_4)²⁸⁾ (圖 10)

연단은 사산화삼납의 속칭으로 적등색의 가루이며 가장 오래된 방청안료로서 금속의 부식방지에 사용되고 있다. 우리나라에서는 단청용어로 장단(長丹), 광명단(光明丹)이라고도 하며 적색산화납(lead oxide red), 적연(赤鉛, red lead), 황단(黃丹), 토주(土朱), 자석, minium 등 다양한 이름으로 불리고 있다.

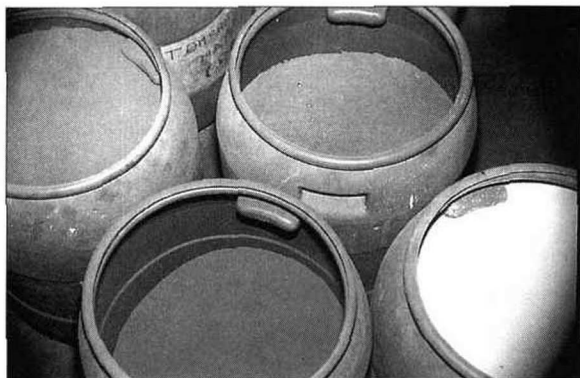


圖 10. 鉛丹(Pb_3O_4)

(1) 연단의 성분

연단의 주성분인 사산화삼납(Pb_3O_4 , lead tetroxide)은 물이나 알코올에 안 녹으며, 빙초산, 염산, 과산화수소 존재하에서 물은 질산에 용해되고 500℃에서 산소를 방출하며 분해된다. 흡수량은 4.5~6.5로 낮으며, 평균 입자는 0.5~3.0 μm 정도이며, 비중은 8.8~9.0로서 매우 무거운 안료이다.

연단은 보통 사산화삼납과 일산화납(PbO , 황연, 밀타승(密陀僧))²⁹⁾과의 혼합물로서, 제품 중

28) 연단의 명칭에 있어서 중국의 기술서인 『천공개물』에는 황단(黃丹)으로 칭하고 있는데 안료성분과(Pb_3O_4) 제조법이 같음을 알 수 있다.

29) 밀타승은 페르시아에서부터 전해온 서역의 안료로 황단보다는 붉은 색감이 더 강한 黃色안료이다. 납을 뜨겁게 가열하여 녹인후 공기에 노출하여 얻어내는데 급랭한 것은 담황색으로 은밀타라 하고 천천히 냉각한 것은 금밀타로 적황색이다. 최근, 일본의 안료분석학자인 山井一雄의 『法隆寺 玉蟲廚子の 顔料分析』 보고서에 의하면 붉은 색 부분이 밀타승이라는 결과가 나왔다. 1994년 출간된 『敦煌顔料分析報告書』에서도 初唐때 사용된 것으로 결과가 나와 서역에서 밀타승의 동양전래가 11-12세기로 보는 견해에 문제점을 제시한다.

에 90%는 사산화납이며 나머지는 주로 일산화납이다. 공업제품은 보통 사산화납 75%, 일산화납 25% 비율로 섞여 있다. 연단의 색상은 사산화납과 일산화납 함량에 따라 다르며, 사산화납의 함량이 증가하면 적색이 증가하고, 일산화납의 함량이 증가하면 황색이 증가한다. 일반적으로 일산화납의 함유량이 많으면 적색제로 사용하는 기름의 유리지방산과 반응하여 납비누를 생성하므로 도막이 치밀하게 형성되어 강해지며, 도막의 유연성, 밀착성이 좋고, 투과성이 양호하나 도료의 저장성은 떨어진다.

반면에 사산화납의 함량이 많으면, 일산화납의 함유량이 적어 도막의 감도 및 방청성은 좀 떨어진다. 연단이 금속의 부식을 방지하는 원리는 도막에서 분해된 유기산이나 공기중의 산성물질이 이 연단과 반응하여 부식성이 없는 납염으로 바뀌기 때문이다.

(2) 연단의 제조법과 용도

제조방법은 납(Pb)을 노(爐)에서 600℃ 정도로 가열 용융하고 이것을 잘 교반하면서 공기를 통해 산화시키면 황색의 일산화납(PbO)이 되며, 이 일산화납을 산화되지 않은 금속납과 분리하여 다시 노에서 430~500℃로 충분히 산화시키면 적등색의 연단(Pb₃O₄)이 생성된다. 이것을 다시 적열하면 산소를 방출하며 일산화납이 된다. 중국 복건성(福建省)의 장주에서 생산되는 것이 주로 쓰였으며, 장단이라고 불렀다.

연단의 용도는 철의 방청 페인트로 많이 쓰이며, 축전지의 전극판 재료, 납유리, 도자기 유약에 이용하고 있다. 이 안료는 내광성 및 내공해성을 기대하기 어려운 것으로서 공기 중에 방치하면 탄산납(PbCO₃)이 되어 부분적으로 하얗게 백색이 된다. 그러나 목재에는 방부 효과가 있어 유기안료와 혼합하여 우리 문화재의 단청공사의 규격안료로서 사용하고 있다.

일반적으로 장단(長丹)으로 불리는 적등색 안료는 단사(赤鉛)가 아니라 적구황연(赤口黃鉛, chrome orange, PbCrO₄·PbO, C.I. 77601)과 크롬버밀런(molybdate red, PbCrO₄·PbMoO₄·PbSO₄, C.I. 77605)을 함께 지칭한다.

IV. 敦煌壁畫의 黑變 (圖 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18)

1. 흑변 원인(黑變 原因)

돈황벽화의 흑변현상은 흰색과 적색안료 그리고 이들의 혼합색에서 기인된다. 돈황 벽화채색의 흑변된 흰색안료는 연백이다. 연백은 옹황이나 숙교와 섞어 쓰거나 습기와 접하면 쉽게 검은색으로 변하게 된다. 그래서 연백이 사용된 그림은 오래 되면 검게 변하게 되는데, 이를

반연(返鉛)이라 한다. 돈황석굴과 북위시대의 벽화, 투르키스탄의 키질 벽화(圖 19)에서 보이는 인물들의 검은 손과 얼굴이 그 대표적인 예가 되겠다. 이렇게 인물의 피부가 검게 변하게 된 것에 대하여 중국의 《과학회보》 8호(1980년)와 일부 미술 회화 논저에서 각각 설명하였다.



圖 11. 비천상의 부분, 돈황 272굴(北凉), 중국 돈황



圖 12. 비천상의 부분, 돈황 260굴(北魏), 중국 돈황



圖 13. 비천상의 부분, 돈황 249굴(西魏), 중국 돈황



圖 14. 비천상의 부분, 돈황 290굴(北周), 중국 돈황

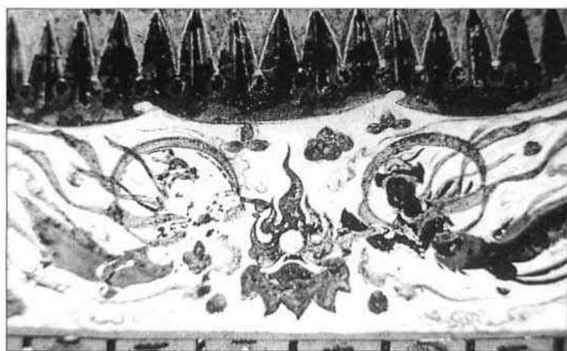


圖 15. 비천상의 부분, 돈황 392굴(隋), 중국 돈황



圖 16. 비천상의 부분, 돈황 390굴(隨末·唐初), 중국 돈황

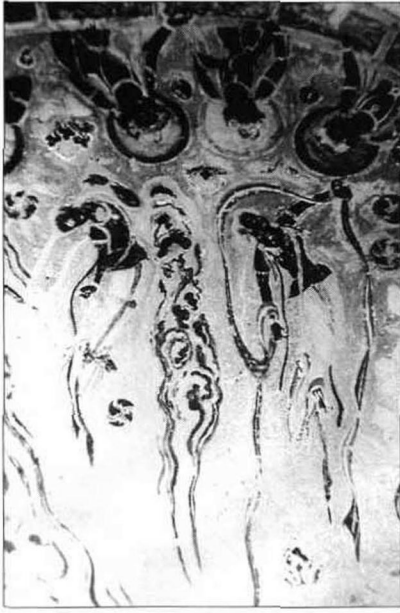


圖 17. 비천상의 부분, 돈황 321굴(初唐), 중국 돈황



圖 18. 비천상의 부분, 돈황 172굴(盛唐), 중국 돈황

우선 《과학회보》에서는 연백과 공기 중의 소량의 황화 수소가 반응하여 검은색의 황화연을 생성하였기 때문이라고 설명하였다. 한편, 일부 미술 회화 논저에는 그림을 그릴 때 적색 안료인 은주(銀朱, 즉 黃化第二水銀)와 연백(鉛白)을 혼합 사용하여 유황과 연(鉛)이 화학 반응을 일으켜 변한 것이 황화연(PbS)이라고 말했다.

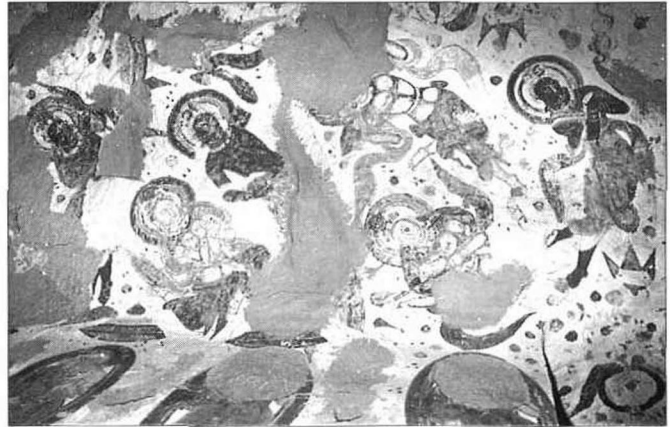


圖 19. 투르키스탄 키질벽화의 예

과학적 분석을 통하여 다음과 같은 사실을 알게 되었다. 첫째, 돈황 벽화의 안료 중에는 황화연이라는 물질이 전혀 없는 것이다. 곧 상술한 두 종류의 화학 반응은 돈황 벽화에서 발생할 가능성이 없다. 이는 돈황 석굴 및 그 주위 공기 중에는 연백을 분해 반응시킬 수 있는 황화 수소가 없기 때문이다. 둘째, 황화제이 수은의 화학 구성이 매우 안정되어 있어, 황과 연을 혼합하여 사용하여도 흑변을 일으킬 화학적 근거가 없다.

2. 黑變現狀의 科學的 解析

흑변 현상의 과학적 해석을 위하여 검게 변한 안료표본을 X선 회절기라는 분석 기기에 넣어 분석하였다. 이 방법은 물질 자체 내부 구조에 의해 결정된 독특한 X선 회절도(回折圖)를 얻을 수 있어 어떠한 물질인지를 구별할 수 있다. 돈황석굴의 검게 변한 표본을 분석한 결과 안료 중에는 회색, 갈색, 검은색으로 변하는 무기 안료는 모두 과산화연(過酸化鉛· PbO_2)으로 밝혀졌다. 이러한 물질의 색이 안료로 사용된 적은 여태껏 알려져 있지 않다.

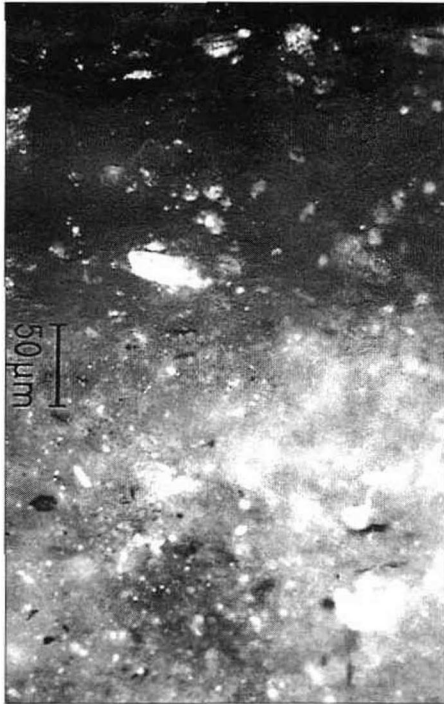


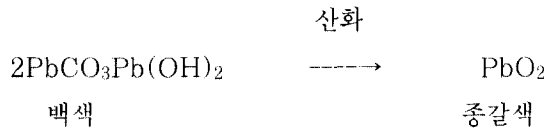
圖 20. 흑변된 적색 시료의 단면

원리는 연백 안료에도 똑같이 적용된다. 연백은 연단보다 더욱 쉽게 분해될 수 있다. 우선 산화되어 연단을 생성한 뒤, 또 가일층 산화되어 안정된 과산화연을 생성한다. 자연 산화가 비교적 느리기 때문에 변색되는 과정은 매우 복잡하여, 붉은색이 우선 열게 변하고, 그 뒤에 흰색으로 변하며, 최종적으로 흑갈색으로 변하게 된다. 만약 연단과 변색되지 않는 흰색 안료를 혼합하여 사용했다면, 지금은 흑갈색과 흰색이 서로 혼합된 회색으로 변했을 것이다.

연백, 즉 염기성 탄산연, 화학식은 $Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$. 과거에는 연분(鉛粉)으로 불려진 이 성분은 자연현상 중 습도나 자외선 등에 영향을 받아 점점 산화되어 과산화연이 된다.

돈황에서 채취한 흑갈색 안료 표본의 횡단면을 보면 흑갈색 층 하단 면에서 연단이 발견된다. 연단(사삼산화연)은 불안정한 상태로 햇빛과 열에 의해 장기적인 산화를 거쳐 흑갈색의 과산화연으로 변하게 된다.

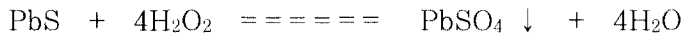
붉은색이 갈색으로 변하는 과정은 불안정한 상태의 사삼 산화연(四三酸化鉛, 즉 鉛丹)이 긴 세월의 자연광과 열로 인한 장기적인 산화를 거쳐 흑갈색의 과산화연이 되는 것이다. 현미경 아래에서 표면 한 층의 갈색층 밑은 여전히 변색되지 않은 분홍색의 연단을 발견할 수 있다.(圖 20) 동시에, 어떤 것은 표층이 갈색이고 내층이 붉은색인 것을 발견했는데, 감정 결과는 과산화연과 연단의 혼합물이었다. 이는 표층의 연단이 공기 중의 산소로 인해 장기적으로 산화되어 갈색 과산화연을 생성하고, 내층은 공기의 접촉이 비교적 적어 변화가 느리기 때문에, 변색된 안료의 하층 부분에 아직 변색되지 않은 연단이 남아 있음을 설명해준다. 이와 같은



다른 하나는 화학 실험실에서 자주 볼 수 있다. 연백과 소량의 황화수소가 포함되어 있는 공기가 접촉하면 점점 흑색의 황화연으로 변한다.



대기 중 황화수소 함량이 비교적 높은 환경을 가진 도시의 고대 벽화와 유화(油畵)에 모두 이러한 현상이 나타났다. 이러한 변화는 변색된 안료에 산화수소를 사용하여 다시 원래 색으로 복구시킬 수 있으나 문화재 보존처리에는 보통 이러한 방법을 쓰지 않는다. 이렇게 복구된 백색은 결코 원래 鉛白의 색이 아니고, 흑색의 황화연이 산화되어 새로운 백색 황화탄산연의 안료가 되었기 때문이다.



홍색의 鉛丹 Pb_3O_4 은 자연 산화를 통해 종갈색의 PbO_2 로 변한다. 그러나 그것의 변색 속도는 鉛白보다는 느린 편이고 안료층 표면에서부터 서서히 산화 변색이 진행된다. 사실상 황색 안료 PbO (고대에는 “밀타승(密陀僧)”)이라고 칭함도 PbO_2 로 변할 수 있다. 대량의 조사와 연구 분석결과 일반적으로 홍색이 종갈색으로 변하는 원리는 불안정한 Pb_3O_4 가 천 여 년 동안의 일광 및 자외선에 의해 장기 산화되어 종갈색인 4價鉛의 화합물 PbO_2 가 된 것이다. 천 여 년이란 시간이 흘러 자연히 만들어졌다는 이러한 사실은 “산화제(산성 매개물)가 존재하지 않고 이는 홍연이 중연으로의 화학 변화가 이미 발생했다”는 사실을 증명하고 있다. 이러한 화학적 반응은 고대 예술품 연구와 보호에 과학적 근거를 제공해 주고, 연(鉛)類 화합물의 화학 이론에 새로운 사실을 알게 했다. 연단의 변색은 일련의 복잡한 광화학 반응을 포함하고 있어 매우 복잡하다. 鉛의 화학 반응 원리에 대한 각가지의 실험을 통하여 鉛白, 鉛丹, PbO 등의 안료 변색은 습도와 光化學, 산화, CO_2 등의 영향을 받으나 CO_2 는 鉛의 탄산염화에 주로 영향을 주고 변색에는 별 영향이 없다는 것을 증명되었다.

V. 맺음 말

우리는 과학적인 실험을 통하여 돈황 벽화의 흑변 원인을 정확히 알 수 있었다. 일부 미술사 저서에 기술된 내용 중 “돈황 벽화에서 주사의 적색 대신 銀朱를 사용했으나 시간이 지남에 따라 연분(鉛粉)(연백 혹은 염기성 탄산 비스무트이라고도 함)과 화합하여 흑색으로 변한다. 초기 벽화 인물의 얼굴 부분의 조잡한 흑색 선들은 水紅色과 粉紅色 중, 銀朱와 鉛粉 성분이 산화 후 변색된 것이다.”라고 말하고 있고, 누구는 “銀朱는 산화 후에 흑색으로 변할 가능성이 있다. 또한 백색과 銀朱가 합하여 오랜 세월이 흐르면 흑색이나 회색으로 변할 수도 있다. 광물질 안료 중 銀朱와 白粉은 유일하게 변색 가능성이 있고, 白粉과 銀朱 모두 흑색으로 변하며, 이 두 가지 성분이 혼합되어도 흑색으로 변한다”라고 기술되어있다. 이러한 내용은 앞으로 수정되어야 될 것이다. 과학적 근거를 바탕으로 한 객관적 사실은 벽화의 변색을 일으키는 주요 안료인 연단(사삼산화연·홍단) 혹은 연단과 연백의 혼합물이 장기간 자연 산화 작용을 받아 과산화 연으로 변한 물질이라는 것을 설명해 주고 있다. 다시 말해, 벽화를 그릴 당시 만약 단순히 연단만을 사용했고, 천 백년이 지나면서 자연히 산화과정을 거쳐 과산화 연으로 변하여 흑색이 된 것이다. 만약 연단과 연백을 섞은 혼합 안료를 사용했다면 염기성 탄산 비스무트가 연단보다 훨씬 불안정하기 때문에 長期 분해를 거쳐 산화되어 연단이 생성되고, 연단은 또 다시 산화되어 안정적인 과산화 연을 생성한다. 그러나 은주는 화학적 안정성이 매우 강하기 때문에 그 자체로는 흑색으로 쉽게 변하지 않는 속성이 있고, 석굴 중의 자연 산화도 그것과 鉛白을 반응하여 흑색 유화 연으로 변하게 할 수 없기 때문에 은주는 돈황 벽화의 색깔을 흑색 또는 회색으로 변색시킬 수 없는 것이다. 현대 과학의 정밀한 분석기를 사용하여 분석한 결과 돈황 벽화 안료의 모든 무기안료 중 현재 흑색으로 변색한 물질은 과산화 연 밖에 없다는 것이 증명되었다. 이것이 돈황 벽화 인물의 얼굴 및 나체 부분이 원래 연백으로 그린 흰색이든 연단으로 그린 붉은색이든 아니면 연단과 흰색을 배합한 분홍색이든, 지금은 모두 흑갈색으로 변하는 흑변의 실체이다. 천여 년 전, 은주만 사용한 부분과 銀朱와 鉛白을 혼합하여 채색된 부분은 지금까지 선명하고 밝은 색을 유지하고 있다.

고고학자들이 발굴한 문물과 사료의 기재에 따르면, 늦어도 진나라 때부터 중국사람들은 이미 鉛白, 鉛丹 등 납이 포함된 화합물을 회화와 다른 부분에 응용하였다고 한다. 진시황능의 병마용, 역대 전당, 석굴, 사찰, 墓室의 벽화나 소조 및 종이나 絹畫 등의 공예품에서 모두 연鉛안료가 변색된 현상을 볼 수 있다는 사실이 이를 증명한다. 이러한 변색을 방지하기 위하여 중국의 많은 연구소들은 대량의 실제 고찰과 鉛안료의 화학 조성 성분을 분석하고, 실험

실의 연구 작업을 진행 중이다. 현재까지 진행된 연안료 변색의 주요 원인이 무엇인지는 밝혀냈다. 연 안료의 변화를 하게 만드는 주요 요소를 소멸시킴으로써 해서 현존하는 회화의 변색을 막을 수 있는 방법을 모색 중이다. 이러한 현실에서 우리나라는 안료에 대한 연구는 초보단계도 진척이 되지 않았다. 우수한 연구진과 장비를 보유하고 있음에도 불구하고 어떠한 문화재의 어떠한 안료가 사용되었나하는 정확하고 면밀한 조사가 진행된 적은 없다. 이러한 연구의 중요성에 대하여 아무리 강조해도 지나치지 않을 것이다. 또한 그를 통하여 얻어지는 성과는 무한할 것이다. 우리의 문화재에 연안료는 얼마나 사용되었을까하는 의구심과 아쉬움을 뒤로하고 본 논고를 마무리한다.

[ABSTRACT]

Pigments of Mural Paintings in Dunhuang Mogao Caves

Han Kyeong-soon

The Dunhuang Grottoes, located on the ancient Silk Road, can be considered a precious warehouse of the various pigments used between the 4th and 14th centuries. The wall paintings in the grottoes there show periodical changes in pigments. Modern scientific analysis has revealed the use of three kinds of pigments in the grottoes: mineral, organic, and chemical pigments. Mineral pigments were extracted from minerals and refined to use in the paintings. Most of the paintings in Dunhuang were executed in mineral pigments, which have shown to have a long preservation period. Of the organic pigments on black ink has a preservation period comparable to mineral pigments. Chemical pigments allowed for various textures and for mixing color. Research by the Dunhuang Cultural Institute and other institutions since the late 1970s has provided evidence for the origin of these pigments, and cultural, trade, and scientific exchange between the east and west. Such research will be beneficial to understanding traditional Korean wall pigments, as well. It would be impossible to describe all of the results of research on Dunhuang pigments in this thesis. Therefore, in this thesis I have focussed on the cause of the change of white lead and red lead pigments in Dunhuang into dark brown and grey. Earlier books of art history have shown that when silver red was mixed with white lead or white color, the change to black due to oxidation was the result of the silver red. I would like to correct this information into that if red lead used only in wall paintings, it might produce lead peroxide to change into black, and if red lead and white lead mixed together in the painting, red lead produce lead peroxide after natural oxidation to change into black. Recent scientific analysis shows that the main factor to change into black was the lead peroxide. Furthermore, many research show that the area which were painted with silver red only didn't change their color. According to documents recently discovered by Chinese archaeologists, lead was used from

the Chin Dynasty. There are evidence in Emperor Chin's terracotta army, silk paintings, many tombs, grottoes, and temples which were changed red lead into black. Therefore, Chinese conservators are developing techniques to protect white lead and red lead to be changed into black.