서울 동관왕묘 소조상 채색안료의 정밀분석 및 동정

이찬희 | 이정은¹ | 한나라
공주대학교 문화재보존과학과

Characterization and Analysis of Painted Pigments for the Clay Statues in Donggwanwangmyo Shrine, Seoul

Chan Hee Lee | Jeong Eun Yi¹ | Na Ra Han

Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea

¹Corresponding Author: jeyi@kongju.ac.kr, +82-41-850-8543

초 록 동관왕묘(보물 제142호)는 조선시대(1602)의 건축물로서 관우, 장비, 우장군, 주창 및 조자룡 등의 소조상이 안치되어 있다. 이 소조상들의 채색층은 먼지 등 무기오염물로 인해 안료의 원색이 손상되었으며, 수차례의 보수 및 덧칠로 인해 원형이 훼손되어 있다. 소조상의 채색안료에 대한 정밀분석을 위해 X-선 회절분석, SEM-EDS, P-XRF 및 색도 측정을 실시한 결과, 적색과 갈색의 안료는 진사, 석간주, 연단이며, 연적색은 석고를 첨가하여 조색하였다. 흑색과 금색은 각각 흑연과 금(Au)박이 사용되었으며, 녹색 안료에서는 공작석, 염화동 및 해록석이 동정되었다. 매우 선명하게 발색된 청색은 현대 안료로 보채한 것으로 판단되며, 백색은 백악, 석고, 연백이 모두 검출되었다. 석황과 밀타승은 각각 황색과 연황색 채색에 사용되었다.

중심어: 동관왕묘, 소조상, 보수, 채색, 안료, 동정

ABSTRACT The Donggwanwangmyo Shrine was built in the period of Joseon Dynasty in 1602. There are Clay Statues (Gwanwo, Jangbi, Woojanggun, Juchang, Jojaryoung and so on) enshrined in the inside of the main hall. Original color of these Clay Statues are deteriorated by inorganic pollutant like dust. And the original forms were damaged during several process of restorations and repaintings. This study carried out XRD, SEM-EDS, P-XRF and chromaticity measurement for characterization of pigments which painted on Clay Statues. As a result, cinnabar, hematite and red lead were used to paint in pigments for the red and brown colors. Light red pigment was made by gypsum with these minerals that make colors. Graphite and gold were used to color of black and gold pigment, respectively. Green pigment is identified of malachite, atacamite and glauconite. Blue pigment which is clearly painted on Clay Statues is interpreted a morden industrial pigment that were painted at repair work. White pigments are detected calcite, gypsum and silver white. Orpiment and litharge were used to color of yellow and light yellow pigment.

Key Words: Donggwanwangmyo Shrine, Clay Statues, Repair, Painting, Pigment, Characterization

1. 서 론

동관왕묘(東關王廟)는 서울 송인동에 있는 축환의 장수 관우의 사당이다. 임진왜란 때 관우의 신령이 조선과 명의 군대를 도왔다고 하여 선조 35년(1602)에 만세덕(萬世德)이 건립하였으며, 1963년 1월 21일 보물 제142호로 지정되었다. 소조상에 안치되어 있는 현성전은 정면 5칸, 측면 4칸의 단층 정자형으로 중국의 묘사건축형식(廟祠建築形式)으로 지어져 평면이나 외관이 한국의 다른 건축물과는 다른 모습을 보인다.

건물의 내부 바닥은 벽돌이며 본실에는 중앙 뒤쪽에 단을 만들어 관우의 소조상을 안치하였다. 그 좌우에는 관우·장비·우장군·조자룡과 사시관우상 등이 있다. 이 소조상들은 모두 수차례의 보수를 경험한 것으로 알려져 있으나 보수 기록은 전혀 남아 있지 않다. 또한 여러 환경적 요인에 의해 박리, 박락 및 균열 등이 발생하였으며, 채색된 표면에는 오염물이 피복되어 있다. 따라서 이 소조상의 지속적인 관리를 위해서는 정밀진단과 함께 안료의 특성을 규명하여 원형보존에 대한 자료를 확보해야 할 것이다.

우리나라의 전통적 채색 안료로는 보통 광물성 색채가 사용되었으며, 고구려 벽화와 단청에서 석채의 사용 흔적이 발견된다. 안료는 천연광물을 채취하여 선별하고, 분쇄, 수비 등의 정제 과정을 거쳐 발색이 고르게 나타날 수 있도록 제조한 물감이다. 적색, 황색, 녹색, 백색 및 흑색 등은 물론 두 가지 이상의 안료를 혼합 및 조색하여 연황색, 연적색 및 적갈색 등의 색도 표현하였다¹. 전통 안료 연구는 시대의 문화, 기술 및 정통성을 해석할 수 있는 자료를 제공하며, 안료종의 분석에는 현미경 관찰, 산도측정, 이온크

로마토그래피, X-선 회절분석, SEM-EDS 및 형광 X-선 분석 등이 적용되어 왔다²⁻⁵.

이 연구에서는 동관왕묘 소조상에 채색된 안료의 종류를 분석하기 위해 SEM-EDS 분석, X-선 회절분석 및 P-XRF 분석을 실시하였다. SEM-EDS와 XRD는 소조상 아래에 탈락된 극미량 시료를 대상으로 분석하였으며, 시료의 양에 따라 가능한 색상에 대해서만 동정하였다. 또한 각각의 소조상에 대한 색도별 비파괴 정밀분석을 위해 현장에서 P-XRF로 직접 분석하여 채색 안료의 성분을 규명하였다. 분석을 통한 안료종의 규명은 기존에 보고된 각 색상별 성분분석 결과와 전통안료에 대한 자료를 종합 검토하여 제시하였다¹⁻⁵.

2. 현황 및 연구방법

2.1. 현 황

동관왕묘는 1973년 주변을 정비하여 동묘공원으로 조성하였다. 동묘공원 내부에는 동관왕묘와 관리실, 화장실 등의 편의시설이 있다. 동묘공원의 주변은 평지로 이루어져 있으며, 다양한 건물과 상업시설들이 있다. 소조상은 동관왕묘 건물의 중문 뒤 정전에 있으며, 현성전이라고도 한다(Figure 1A).

정전의 내부는 전실과 본실로 구분되어 있으며, 가운데 목재 문이 있다. 전실 내에는 사시관우상을 중심으로 장비, 우장군, 왕장군, 조자룡이 있으며, 생시관우상을 중심으로 황보장군, 황충, 주창, 관평, 옥천대사, 장비, 관우, 유비상 등 여러 상들이 배치되어 있다. 이는 동묘, 서묘, 남묘 및 북묘의 관왕묘가 합사되었기 때문이다(Figure 1B, 1C, 1D).

Figure 1. The present condition of the Donggwanwangmyo Shrine. (A) General view of the front, (B) Inside view of the main hall, (C) Clay Statues of the left side, (D) Clay Statues of the right side, (E) Woojanggun Clay Statue, (F) Jangbi Clay Statue, (G) Jojaryoung Clay Statue.

이 소조상들은 목심으로 기초를 세우고 흙으로 성형하여 만든 것으로 추정되며, 붓, 창 등 일부 장식품은 목재를 사용하였다. 소조상의 하단부는 목재 판으로 고정하였으나, 대부분의 소조상은 균열 및 소조토의 탈락이 심하게 발생하여 원형이 훼손된 상태이다. 또한 보수된 흔적이 있는 소조상도 다수 관찰된다. 소조상 주변에는 내부에서 탈락된 흙, 섬유, 안료, 박락된 종이 등이 산재한다. 안료는 종이 위에 채색되어 있으며, 종이층의 채색 안료는 동일 계열이 아닌 것도 있는 것으로 보아 수차례의 보수 및 덧칠이 이루어진 것으로 판단된다(Figure 1E, 1F, 1G).

2.2. 연구방법

동관왕묘 소조상의 표면은 먼지 및 무기오염이 심한 상태이다. 또한 수차례의 보수작업으로 인해 채색된 안료의 원형을 관찰하기 힘들다. 이 연구에서는 X-선 회절분석과 SEM-EDS 분석을 통한 안료종 동정을 위해 소조상에서 탈락된 미량의 표면 안료층을 수습하여 색도별 분류와 함께 정밀동정 하였다. 수습한 시료는 녹색, 갈색, 청색, 적색, 백색, 금색, 연적색 및 흑색 안료이며, 분석 시료의 종류와 산

출상태는 Table 1 및 Figure 2와 같다. 수습이 불가능한 시료는 대상 소조상과 부위 및 색도에 따라 현장에서 직접 비교 분석을 실시하여 동정하였다.

우선 안료의 각 색상에 대한 정확한 색도측정을 위해 색도계(Minolta Chroma Meter; CR-300)를 사용하였으며, 조직적 특징을 관찰하기 위해 Nikon SNZ100 모델의 실체현미경을 이용하였다. 안료층의 미세 표면상태 및 공극 분포를 살펴보기 위해 주사전자현미경(FE-SEM; JEOL JSM 6335) 관찰을 실시하였고, 정성분석을 위해 EDS도 함께 수행하였다. 주사전자현미경 분석에서는 시료를 백금으로 코팅하여 전기전도도를 높였다.

안료종의 정밀한 광물 동정을 위해 X-선 회절분석을 수행하였다. XRD는 Rigaku제 D/Max-II B X-선 회절분석기를 이용하였고, 타겟으로 사용한 X-선은 CuK α 이며 양극의 가속전압 및 필라멘트의 전류는 40kV와 200mA이다. 현장에서는 휴대용 X-선 형광분석기(P-XRF)를 이용한 정밀분석이 수행되었다.

P-XRF는 Innov-X System사의 Portable XRF Analyzer를 이용하였으며, 토양모드와 경원소 분석모드로 각각 60 초씩 원자번호 15번 이상의 원소에 대해서 분석하였다. 분

Table 1. Description of pigment samples for XRD and SEM-EDS analysis.

No.	Color	Location	Analysis
DW-1	green	Woojanggun Clay Statue	SEM-EDS, XRD
DW-2	brown	Woojanggun Clay Statue	SEM-EDS, XRD
DW-3	red	Woojanggun Clay Statue	SEM-EDS, XRD
DJ-1	blue	Jangbi Clay Statue	SEM-EDS, XRD
DJ-2	red	Jangbi Clay Statue	SEM-EDS
DJJ-1	green	Jojaryoung Clay Statue	XRD
DJJ-2	gold	Jojaryoung Clay Statue	SEM-EDS
DJJ-3	black	Jojaryoung Clay Statue	SEM-EDS
DJJ-4	white	Jojaryoung Clay Statue	SEM-EDS

Figure 2. Conditions of pigment samples for XRD and SEM-EDS analysis.

석과정에서 X-선이 얇은 안료층을 투과하여 물체를 이루는 토양성분까지 분석되는 점을 감안하여 전유근과 이찬희(2011)⁵가 제시한 바와 같이 안료가 박락되어 노출된 토양성분에 대해서도 측정하여 안료의 성분과 비교하였다.

3. 결과 및 해석

3.1. 주사전자현미경 분석

소조상에서 탈락된 안료의 산출상태와 성분을 SEM-EDS로

분석하였다. 분석에 사용한 안료는 Table 1, Figure 2와 같다. 분석 안료 중 흑색 안료가 포함되어 있어 백금으로 코팅하였으며, 시료의 표면 상태와 형태도 함께 관찰하였다.

분석 결과, 녹색 안료(DW-1)는 장방형의 입상조직을 보이며 Cu, Cl 함량이 43.43wt.%, 14.02wt.%로 매우 높았다(Figure 3A, Table 2). 갈색 안료(DW-2)는 미세한 분말이 표면을 덮고 있으며, 분석결과 특이한 원소는 확인되지 않았으나 S의 함량이 4.96wt.%로 낮았다. 다른 원소에 비해 Mg가 11.92wt.%로 높았으나, 이는 안료층 아래 소조토의 성분이 혼입된 것으로 판단된다(Figure 3B, Table 2).

Table 2. SEM-EDS results (wt.%) of each pigment for the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine.

No.	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G	3H
Si	-	21.51	5.68	-	-	4.51	4.23	-
Al	-	-	2.26	-	-	1.63	-	-
Ca	-	3.89	20.70	-	-	4.53	-	29.50
Mg	-	11.92	2.02	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	31.17	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	5.81
Cl	14.02	-	-	-	10.41	-	-	-
As	3.07	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	100.00	-	-	-	-
Cu	43.43	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	49.73	-	-	-
C	14.38	18.60	17.05	-	18.34	13.90	56.51	14.64
S	-	4.96	12.26	-	4.68	5.58	10.29	-
O	25.10	39.12	40.24	-	16.84	38.67	28.97	50.05
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Sample numbers are the same as in those of Figure 3.

Figure 3. Scanning electron microscopic photographs showing occurrences of various kind of pigments. (A) Green pigment (DW-1), (B) Brown pigment (DW-2), (C) Blue pigment (DJ-1), (D) Gold pigment (DJJ-2), (E) Red pigment 1 (DW-3), (F) Red pigment 2 (DJ-2), (G) Black pigment (DJJ-3), (H) White pigment (DJJ-4). Sample numbers are the same as in those of Table 1 and Figure 2.

청색 안료(DJ-1)는 미세분말 형태를 보이며 Ca와 S의 함량이 20.70wt.%와 12.26wt.%로 다소 높았다(Figure 3C, Table 2). 보통 청색 안료로는 동(Cu)의 탄산염광물인 석청이 사용되는 것으로 알려져 있으나, 이 안료에서는 석청을 지시할 수 있는 Cu는 검출되지 않았다. 또한 공업용 합성 안료의 성분도 확인되지 않았다.

적색 안료는 모두 유사한 형태를 보이며, 미립의 과립상 입자 형태를 갖는다. 측정된 각각의 원소 함량에는 차이가 있으며, Figure 3E의 적색 안료(DW-3)는 Pb 값이, Figure 3F의 적색 안료(DJ-2)는 Fe 값이 각각 49.73wt.%와 31.17wt.%로 매우 높았다(Table 2). 이는 연단(Pb_3O_4)과 석간주(Fe_2O_3)가 소조상의 적색 채색에 사용되었다는 것을 지시하는 결과이다.

금색 안료(DJJ-2)는 피막상을 보이며 표면에 얇게 도포되어 있다. EDS 분석 결과, Au가 100wt.%로 확인되어 얇은 금박을 입혀 채색한 것으로 판단된다(Figure 3D, Table 2). 흑색 안료(DJJ-3)에서는 C의 함량이 56.51wt.%로 매우 높았다(Figure 3G, Table 2). 전통 안료 중 흑색은 흑석지(黑石脂)나 흑칠(黑漆)이라 불리는 흑연이 주로 사용되었으며, 주성분은 C이다. 따라서 동관왕묘 소조상의 흑색도 이를 사용한 것으로 판단된다.

백색 안료(DJJ-4)는 금색 안료와 마찬가지로 표면에 얇게 도포되어 있다. EDS 분석 결과, Ca의 함량이 29.50wt.%로 높았다(Figure 3H, Table 2). 전통 안료로 쓰인 백색은 백악($CaCO_3$), 합분($CaCO_3$), 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 등과 연백($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)이 사용되기도 하였다. 따라서 동관왕묘 소조상에 사용된 백색 안료를 정확히 추정하기는 어렵지만 Ca 성분이 포함된 백악 또는 합분을 사용한 것으로 판단할 수 있다.

3.2. X-선 회절분석

동관왕묘 소조상 안료의 광물종을 정밀 동정하기 위해 분석 가능량이 확보된 극미량 시료만을 대상으로 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석 가능한 안료는 암녹색, 녹색, 갈색, 청색 및 적색이며, 시료번호 및 특징은 Table 1 및 Figure 2와 같다. 분석 결과, 색상에 따라 동정된 광물상에 차이가 있다(Figure 4).

유사 계열인 암녹색(DJJ-1)과 녹색 안료(DW-1)의 분석 결과, 공통적으로 공작석(malachite)과 염화동(atacamite)이 확인되었다. 공작석과 염화동은 녹색의 발색에 사용되는 전통 안료로 주성분은 구리(Cu)이다. 함께 동정된 해록

석은 운모와 같은 결정구조를 갖는 광물로 녹색을 띤다. 따라서 시기와 빛수는 불분명하나 동관왕묘 소조상의 녹색 계열 안료는 공작석, 염화동 및 해록석을 혼용하여 채색한 것으로 해석할 수 있다.

갈색 안료(DW-2)에서는 석간주(hematite)가 동정되었으며, 적색을 내는 Fe의 농도와 색상을 조절하여 갈색으로도 표현한 것으로 보인다. 함께 동정된 흑연(graphite)은 흑색을 내는 안료로 갈색을 표현하기 위해 혼합했을 수 있기는 하나 흑색 선에 사용된 안료가 미세하게 검출된 것으로 판단된다.

SEM-EDS 분석에서 특별한 성분이 확인되지 않았던 청색 안료(DG-1)의 X-선 회절분석 결과, 현대 공업용 안료인 것으로 확인되었다. 청색 안료에서 동정된 광물은 모두 납

Figure 4. X-ray diffraction patterns for each pigment sample of the Clay Statue in the Donggwanwangmyo Shrine. Ma: malachite, Gl: glauconite, At: atacamite, G: graphite, Gy: gypsum, C: cinnabar, He: hematite, CS: calcium sulfate hydrate, LS: lead alluminum silicate, CN: cobalt nitrate. Sample numbers are the same as in those of Figure 2 and 3.

이 포함된 화합물로 lead aluminum silicate였다. 또한 코발트 화합물(cobalt nitrate)도 함께 동정되어 보수 시 사용한 공업용 안료인 것으로 나타났다.

적색 안료(DW-3)는 SEM-EDS 결과에서 분말 형태를 보였으며, Fe와 Pb가 모두 확인되었다. X-선 회절분석에서는 SEM-EDS로 분석한 한 개의 시료만 극소량 취하여 분석하였다. 이 결과, 갈색 안료에서 확인된 석간주(hematite)가

동일하게 검출되었다. 또한 소량의 진사(cinnabar)가 동정되는 것으로 보아 진사와 석간주를 사용하여 적색을 발현한 것을 알 수 있다. 진사의 주성분은 수은(Hg)이나 SEM-EDS 분석에서는 확인되지 않았다. 적색 안료에서 함께 검출된 석고(gypsum)는 안료 채색 전에 소조토 위에 덧바른 석회 성분에서 기인한 것으로 판단된다.

이를 종합하면 동관왕묘 소조상에 사용한 채색 안료는

Figure 5. Representative analytical point of chromaticity and P-XRF for the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine.

Table 3. Representative results of chromaticity for pigments on the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine.

Color	red			black			gold			green			reddish brown		
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
L*	40.27	34.06	32.87	24.61	22.79	30.95	41.41	41.64	54.61	34.81	37.14	25.41	30.98	27.8	24.39
a*	16.84	24.89	20.13	-1.57	-1.38	-0.83	2.69	0.08	0.81	-18.56	-21.01	-7.98	8.57	8.07	10.07
b*	17.03	22.54	20.86	3.66	4.37	7.29	25.01	18.29	35.15	11.71	11.52	9.47	14.70	11.49	11.85

Color	blue			white			light red		yellow			light yellow		
No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
L*	33.99	27.53	28.29	33.76	57.92	47.28	43.45	40.97	39.00	35.84	37.28	60.29	61.01	38.45
a*	1.94	4.47	1.07	-0.14	-1.08	0.38	12.30	13.69	27.28	24.61	16.87	-15.44	-17.39	2.16
b*	-12.73	-17.08	-10.74	13.55	16.33	16.46	20.57	20.56	29.59	25.19	26.44	11.12	11.57	13.20

적색은 진사(HgS), 석간주(Fe₂O₃), 연단(Pb₃O₄)이며, 갈색 안료는 석간주(Fe₂O₃)로 볼 수 있다. 녹색 안료는 공작석(CuCO₃·Cu(OH)₂), 염화동(Cu₂Cl(OH)₂) 및 해녹석((K,Na)(Al,Fe,Mg)Si₄O₁₀(OH)₂)이며, 청색은 현대 공업용 안료를 분쇄한 것으로 나타났다.

3.3. 색도분석

동관왕묘 소조상의 채색 안료 중 수습이 불가능한 안료의 색차를 비교 분석하기 위해 색도분석을 실시하였다. 색도 분석한 안료는 적색, 흑색, 금색, 녹색, 적갈색, 청색, 백색, 연적색, 황색 및 연황색으로 P-XRF 분석 안료와 동일하다(Figure 5). 각각의 색도측정값은 국제조명위원회에서 규정한 CIE Lab로 나타냈다. CIE Lab에서의 색좌표는 L*, a*, b*로 표시되며, 일반적으로 L*는 명도, a*, b*는 채도를 나타낸다.

우선 적색 안료의 명도값은 32~40 사이, a* 값은 16~25, b* 값은 17~22이다. 흑색 안료의 명도값은 22~31 사이, a* 값은 -2~0, b* 값은 3~7을 나타냈다(Table 3, Figure 6A, 6B). 금색 안료의 색도측정 결과, 명도값은 41~54 사이, a* 값은 0~3, b* 값은 18~35를 나타냈다(Table 3, Figure 6C).

녹색 안료의 명도값은 25~38 사이로 넓은 범위를 보였으며, a* 값은 -21~-7, b* 값은 9~12이다(Table 3, Figure 6D). 명도 값의 범위가 넓은 것은 동일 계통의 녹색이라도 암녹색과 담녹색 등 채색 상태가 다양하기 때문이다. 적갈색 안료는 거의 갈색을 띠고 있으며, 명도값은 24~30, a* 값은 8~10, b* 값은 11~15를 나타냈다(Table 3, Figure 6E). 청색 안료의 명도값은 27~34이며, a* 값은 1~5, b* 값은 -17~-10 사이를 보였다(Table 3, Figure 6F).

백색 안료는 오염물 피복으로 인해 순수한 백색은 아니었다. 이 백색 안료의 명도값은 33~58로 매우 좁은 범위를 보이며, a* 값은 거의 0에 가깝고 b* 값은 13~17이었다

(Table 3, Figure 6G). 연적색 안료의 명도값은 40으로 매우 좁은 범위를 보이며, a* 값은 12~13, b* 값은 20에 가까웠다(Table 3, Figure 6H).

우장군과 장비 소조상에 주로 사용된 황색 안료는 금색 안료와는 확연한 차이를 보인다. 황색의 색도측정 결과, 명도값은 37~39로 매우 좁은 범위를 보이며, a* 값은 16~28, b* 값은 25~30 사이를 나타냈다(Table 3, Figure 6I). 장비 소조상에만 사용된 연황색 안료는 명도값이 38~60으로 황색 안료보다 높았다. 또한 a* 값은 -17~2, b* 값은 11~13 사이를 나타냈다(Table 3, Figure 6J).

3.4. P-XRF 분석

P-XRF에서 발생한 X-선의 투과 깊이는 암석의 경우 1 mm 정도까지 투과하지만, 토양의 경우 5~6mm 정도 투과하는 것으로 알려져 있다⁵. 일반적으로 X-선은 얇은 안료층을 투과하여 내부 토양성분까지 분석하기 때문에 안료의 성분은 미량으로 나타나게 된다. 따라서 소조토의 XRF 분석도 함께 실시하여 미량으로 존재하는 안료와 비교 분석하였다.

성분분석은 경원소까지 분석이 가능한 soil mode와 LEAP(light element analysis process) mode를 함께 사용하였다. 여기서 100,000ppm 이상의 원소함량은 정밀도가 떨어지므로 큰 의미를 부여하기 어려우며 색상별 상대적 함량이 중요하여 이들의 함량을 비교 검토하였다. 분석 위치는 Figure 5와 같으며, 분석 결과는 Table 4와 Figure 7에 제시하였다.

적색 안료의 P-XRF 측정 결과, S, Pb, Hg의 함량이 매우 높게 검출되었다(Table 4, Figure 7A). 흑색 안료에서는 Ca와 S의 함량이 매우 높았다. 이는 방해석(CaCO₃) 또는 석고(CaSO₄·2H₂O)와 같은 석회나 백색 안료의 간섭에 따른 것으로 판단된다(Table 4, Figure 7B).

Figure 6. Chromaticity results showing representative pigments for the Clay Statues in Donggwanwangmyo Shrine. A: red pigment, B: black pigment, C: gold pigment, D: green pigment, E: reddish brown pigment, F: blue pigment, G: white pigment, H: light red pigment, I: yellow pigment, J: light yellow pigment. Sample numbers are the same as in those of Figure 5 and Table 3.

Table 4. Representative results of P-XRF analysis for pigments on the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine(ppm).

Color	red			black			gold			green			reddish brown		
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P	365,372	344,046	189,976	-	-	-	291,356	513,058	453,753	141,763	141,071	-	-	-	41,423
S	584,245	737,784	773,003	403,426	389,800	286,450	98,551	126,844	116,059	99,938	59,296	101,698	861,519	69,712	43,335
Cl	16,599	25,075	35,045	23,512	22,824	19,653	4,404	2,057	3,262	231,622	249,828	23,880	56,359	-	-
K	10,983	3,801	4,792	8,331	7,111	9,026	13,750	7,866	12,598	7,480	8,300	9,009	7,466	10,353	4,819
Ca	14,582	2,105	3,842	11,234	11,452	38,688	6,013	7,249	4,637	15,426	11,925	93,688	5,836	23,993	10,519
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	28,182	-	-	21,653	62,161	29,060	10,736	12,079	9,896	-	-	14,431	-365,794	529,003	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	976	1,143	-	-	-	-	-	-
Cu	336,508	1,876	-	3,113	304,866	57,507	10,556	776	1,714	295	652	5,610	151,127	179,530	225,560
Zn	-	-	3,951	360	4,177	614	2,207	2,710	1,495	34	-	1,640	-	-	-
As	13,511	77,003	21,673	26,565	4,051	2,198	30,442	38,147	59,149	48	104	46,498	13,131	514	987
Rb	-	-	-	-	-	72	1,550	-	-	110	115	-	67	63	-
Sn	94	536	86	201	59	69	79	137	228	-	-	232	38	25	76
Ag	-	1,345	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	2,737	1,610	-	579	2,543	265	611	-	-	-	-	-	-	-	353
Au	1	14	31	4	1	1	21	29	32	-	-	25	1	0	0
Hg	-	59,517	214,024	15,442	3,568	182	8,203	184,036	175,394	-	-	147,833	-	17	1,948
Pb	53,779	640,303	73,033	253,825	34,357	61,488	80,706	127,365	195,711	30	49	265,311	2,834	1,215	4,364

Color	blue			white			light red		yellow			light yellow			soil		
No.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	249,114	164,009	205,076	235,986	417,759	366,114	418,870	383,834	971,780	892,881	888,400	135,824	89,191	334,830	-	25,282	11,584
Cl	3,993	3,275	6,166	16,084	23,622	22,438	25,846	21,573	45,511	48,137	58,536	106,240	93,731	24,328	-	-	-
K	11,111	8,315	17,280	4,094	5,877	7,063	2,259	2,871	7,784	5,170	5,923	14,861	21,479	14,320	20,490	21,746	16,367
Ca	136,370	281,409	63,370	281,732	90,768	58,188	8,005	7,703	3,036	1,565	3,576	16,124	19,811	168,771	6,661	24,525	18,605
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,739	4,294	7,424
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	392	345	641
Fe	11,774	1,967	14,956	3,558	10,910	12,910	31,067	34,276	-	-	2,834	29,538	36,683	44,384	22,938	22,410	28,200
Co	324	206	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	126,952	703,294	1,150	744	35,702	97,491	232	-	8,497	7,572	264,220	969,310	802,129	11,807	26,253	3,068	29,503
Zn	2,331	-	1,412	102	1,015	2,829	97	84	2,369	4,773	5,421	-	-	827	792	-	534
As	7,596	236,373	31,000	74	9,197	13,674	73	23	36,033	35,175	6,666	3,944	6,066	3,001	53,691	36,542	4,109
Rb	-	-	-	106	34	-	123	113	1,605	2,668	-	-	-	-	-	-	61
Sn	66	324	169	-	51	89	-	-	97	169	60	159	111	69	182	193	37
Ag	307	-	-	-	-	285	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	459	938	-	-	995	412	-	-	907	763	3,817	-	-	233	322	-	563
Au	1	18	37	-	1	2	-	-	22	39	3	0	1	1	7	7	0
Hg	64	1,797	226,022	7	657	-	-	-	6,887	12,625	12,963	-	-	2,793	16,935	22,038	417
Pb	53,028	37,994	143,993	319	76,232	86,046	358	38	76,817	174,446	41,009	1,870	1,878	72,417	111,727	98,249	7,280

(- ; not detected), Sample numbers are the same as in those of Figure 5.

금색 안료에서는 극미량의 Au가 확인되었으며 P, S, As, Pb 등의 값이 높게 측정되었다(Table 4, Figure 7C). 이 중

As는 황색을 나타내는 석황(orpiment)의 주성분으로 금색 대응으로 사용되기도 하였으나 As는 소량만 검출되었다.

금색 안료 시료의 SEM-EDS 결과, Au가 100wt.%로 나타나는 것으로 보아 금박을 입혀 채색한 것으로 판단된다. SEM-EDS의 분석 결과와 달리 P-XRF 측정에서 Au가 극미량으로 검출된 것은 안료의 주성분을 파악하기 위해

P-XRF의 설정을 토양모드로 실시하였기 때문이며, 높은 함량이 측정된 P, S 및 Pb 등은 표면 오염물과 주변 안료의 간섭으로 해석된다.

녹색 안료는 Cu의 함량이 매우 높았으며, 일부 시료에서

Figure 7. Representative results of P-XRF analysis for pigments on the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine. A: red pigment, B: black pigment, C: gold pigment, D: green pigment, E: reddish brown pigment, F: blue pigment, G: white pigment, H: light red pigment, I: yellow pigment, J: light yellow pigment. Sample numbers are the same as in those of Figure 5 and Table 4.

Table 5. Estimated pigments for the Clay Statues in the Donggwanwangmyo Shrine.

Color	Coloration Elements			Estimated Pigment
	SEM-EDS	P-XRF	XRD	
Red	Fe, Pb	S, Pb, Hg	Hg, Fe	Cinnabar(HgS), Hematite(Fe ₂ O ₃), Red lead(Pb ₃ O ₄)
Black	C	-	-	Graphite
Gold	Au	Au	-	Gilt(Au)
Green	Cu	Cu	Cu	Malachite(CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂), Atacamite(Cu ₂ Cl(OH) ₂), Glauconite((K,Na)(Al,Fe,Mg)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)
Reddish brown	-	S, Fe, Hg, Pb	Fe	Cinnabar(HgS), Hematite(Fe ₂ O ₃), Red lead(Pb ₃ O ₄)
Blue	-	Cu, Co	Co	Modern Industrial pigment
White	Ca	Ca, Pb, S	-	Calcite(CaCO ₃), Gypsum(CaSO ₄ ·2H ₂ O), Lead white(2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂)
Light red	-	S, Ca, Pb	-	Red lead(Pb ₃ O ₄) + Gypsum(CaSO ₄ ·2H ₂ O)
Yellow	-	S, As, Hg, Pb	-	Orpiment(As ₂ S ₃), Litharge(PbO), Cinnabar(HgS)
Light yellow	-	As, Ca, Pb	-	Orpiment(As ₂ S ₃), Litharge(PbO) + Gypsum(CaSO ₄ ·2H ₂ O)

P, S, Cl, As 및 Pb가 검출되었다(Table 4, Figure 7D). 이는 녹색을 띠는 공작석(CuCO₃·Cu(OH)₂)과 염화동(Cu₂Cl(OH)₂)에 포함된 구리가 주성분 역할을 했을 가능성을 지시하는 것이다. 적갈색 안료는 적색 안료의 측정 결과와 매우 유사하였으며, 측정된 주성분 원소는 S, Fe, Hg 및 Pb였다(Table 4, Figure 7E).

청색 안료에서는 P, Ca, Cu 및 Pb가 검출되었으며, 소량의 Co도 확인되었다(Table 4, Figure 7F). 백색 안료는 오염물 피복이 심한 상태이며 P-XRF 측정 결과, Ca와 As가 검출되었다. 또한 Pb와 S의 함량도 매우 높았다(Table 4, Figure 7G). 연적색 안료는 S, Ca, Fe, As 및 Pb가 검출되었으며 특히 S, Ca 및 Pb의 함량은 매우 높았다(Table 4, Figure 7H).

황색 안료는 900,000ppm 정도의 높은 S 함량을 보였으며 As, Hg 및 Pb도 함께 확인되었다(Table 4, Figure 7I). 연황색 안료에서는 Cu, As, Ca 및 Pb가 검출되었으며, Fe는 30,000ppm 이하의 값이 측정되었다(Table 4, Figure 7J). 장비 소조상의 소조토에서는 S, K, Ca 및 Fe 등이 검출되었으며 이 중 Fe, K 및 Ca는 토양의 주성분인 조암광물과 점토광물에서 기인한 것으로 판단된다(Table 4).

4. 고 찰

동관왕묘 소조상의 채색 안료에 대하여 X-선 회절분석, SEM-EDS 분석, P-XRF 분석을 종합하여 안료종을 해석하였다(Table 5). 적색 안료로는 진사(HgS)와 연단(Pb₃O₄)이 사용되었으며, XRD 분석 결과에서 적철석(hematite)이 검

출되는 것으로 보아 석간주(Fe₂O₃)도 함께 사용한 것으로 나타났다. 갈색과 연적색에서도 진사, 석간주 및 연단이 모두 사용된 것으로 확인되었다. 연적색의 경우, 백색 안료로 사용된 Ca, S 및 Pb를 모두 포함하고 있다. 따라서 적색과 백색의 안료를 조색한 것으로 해석된다.

전통 안료 중 흑색을 발현하는 원소는 탄소이며, SEM-EDS 분석에서 C의 함량이 매우 높게 나타났다. 따라서 동관왕묘 소조상의 흑색은 흑연(graphite)이 사용되었을 가능성이 높다. 금색은 시료의 확보가 어려워 X-선 회절분석은 실시하지 못하였으며, P-XRF 측정에서도 주변 안료의 간섭으로 인해 주요 발색원소의 확인이 어려웠다. 그러나 SEM-EDS 결과에서 Au의 함량이 100wt.%로 측정되어 황색 안료가 아닌 금박을 입혀 사용한 것으로 입증되었다(Table 5).

녹색에서는 Cu의 함량이 매우 높아 공작석, 염화동이 사용된 것으로 추정되며, 일부 안료 시료에서는 해록석도 혼용한 것으로 판단된다. 청색 안료의 경우 SEM-EDS 결과에서는 특별한 성분이 확인되지 않았으나, XRD 분석에서 납과 코발트 화합물이 포함된 공업용 안료로 검증되었다. P-XRF 결과에서 확인된 S, Ca 및 Cu는 청색 안료를 채색하기 전에 바른 석회와 청색 안료층 아래에 채색된 안료층의 간섭에 의한 것으로 해석된다(Table 5).

백색 안료의 주성분은 방해석(CaCO₃)과 석고(CaSO₄·2H₂O)로 확인되었으며, Pb의 높은 함량비로 보아 연백(2PbCO₃·Pb(OH)₂)도 함께 사용된 것으로 판단된다. 황색과 연황색에서는 S의 함량이 높았으며 As, Hg 및 Pb도 함께 확인되었다. 황색 안료에 사용되던 전통 안료는 석황(As₂S₃)과 황토(Fe₂O₃·H₂O)이며, PbO가 주성분인 밀타승

(密陀僧)도 있다. 그러나 P-XRF 결과, 황색에서는 Fe는 검출되지 않는 것으로 보아 석황과 밀타승이 함께 사용된 것으로 해석된다.

5. 결 론

1. 동관왕묘 정전 내부에는 관우, 장비, 유비, 황충, 관평, 우장군, 주창 및 조자룡 등의 소조상이 안치되어 있다. 이 소조상들은 먼지 등 무기오염물로 인해 안료의 원색이 오염되어 있으며 균열, 박락 및 탈락 등의 물리적 훼손도 발생하였다. 또한 박락된 안료층의 하부층에는 상이한 계열의 안료가 채색되어 있는 것으로 보아 수차례의 보수 및 보채가 이루어진 것을 알 수 있다.

2. 소조상 안료의 SEM-EDS 분석 결과, 녹색 안료는 장방형의 입상조직을 보이며 Cu의 함량이 높았다. 갈색과 적색 안료는 분말 형태를 가지고 있으며, Pb와 Fe의 값이 높다. 청색 안료는 Ca와 S의 함량이 높았으며, 전통안료인 석청(Cu)이 검출되지 않았다. 금색 안료로는 금박을 사용하였다. 흑색 안료에서는 C의 함량이 높았으며, 백색 안료에서는 Ca가 높게 검출되었다.

3. 암녹색, 녹색, 갈색, 청색 및 적색 안료 시료의 X-선 회절분석 결과, 색상별 동정 광물에 차이가 있었다. 암녹색과 녹색 안료에서는 공통적으로 공작석(malachite)과 염화동(atacamite)이 검출되었으며, 해록석(glaucanite)도 함께 동정되었다. 갈색 안료에서는 석간주(hematite)가 동정되었으며, 적색 안료에서는 석간주(hematite)와 소량의 진사(cinnabar)가 확인되었다. 청색 안료에서는 포함된 화합물(lead alluminum silicate)과 코발트 화합물(cobalt nitrate)이 함께 동정된 것으로 보아 보수 시 사용한 현대 공업안료로 판단된다.

4. 안료의 색도분석 결과, 동일 계통의 색상에서도 결과 값에 차이를 보였다. 또한 P-XRF 분석 결과, 적색 안료에서는 S, Pb, Hg의 함량이 높았으며, 금색 안료에서는 Au가 확인되었다. 녹색 안료에서는 Cu, 적갈색 안료에서는 S, Fe, Hg 및 Pb 등이 검출되었고, 청색 안료에서는 코발트 화합물이 확인되었다. 한편 백색 안료에서는 Ca의 함량이 매우 높았으며, 황색 안료에서는 As가 검출되었다.

5. 동관왕묘 소조상 채색에 사용된 안료는 적색과 갈색은 진사, 석간주, 연단이며, 연적색은 석고를 첨가하여 조색하였다. 흑색과 금색은 흑연과 금(Au)박이 이용되었으며, 녹색은 공작석, 염화동 및 해록석을 사용하였다. 매우 선명하게 발색된 청색은 현대 공업용 안료로 보채된 것으로 보이며, 백색에서는 백악, 석고, 연백이 모두 검출되었다. 황색과 연황색 채색에는 석황과 밀타승 안료가 사용된 것으로 판단된다.

참고문헌

- 신재수, "광물성안료의 사용과 우리나라의 역사". *세라미스트*, **12**, p98-105, (2009).
- 강형태, 정광용, 홍두식, "신홍사 대광전 벽화의 과학적 조사-적외선 TV 촬영 및 X-선 회절 분석". *문화재*, **26**, p223-243, (1993).
- 전유근, 김원국, 조영훈, 한두루, 김선덕, 이찬희, "창녕 관룡사 약사전 벽화의 안료분석 및 비파괴 훼손도 진단". *보존과학회지*, **25**, p383-398, (2009).
- 정종미, "*우리 그림의 색과 칠*". 학고재, p1-260, (2001).
- 전유근, 이찬희, "X-선 투과깊이 검증에 따른 벽화 안료의 정밀분석: 논산 쌍계사 대웅전." *보존과학회지*, **27**, p269-276, (2011).