

白色顔料의 構造 및 組織觀察 -Calcite와 Aragonate중심으로-

洪鍾郁*

□ 目次

1. 背景
2. 試料의 出土地域 및 歷史的 背景
3. 方解石의 生成 및 地殼作用
4. 分析 및 撮影過程
5. 分析結果 및 맺음말

1. 背景

본 보고서는 보존과학연구실(분석실)에서 X-선회절분석을 통해 얻어진 분석데이터중 흰색 안료로 사용된 방해석(Calcite)의 결정구조와 물리적인 특성 및 형태에 대한 자료 등을 정리하여 요약하고자 하였다. 고대로 부터 안료로 사용된 흰색 또는 대리석 등에서 용출되어 생성되는 흰색물질 등은 대부분 방해석으로 나타나고 가끔 집섬등이 분석되곤 한다.

방해석은 대체로 자연상태에서 산출되는 무기적으로 생성된 고체로서 일정한 화학조성과 일정한 결정구조를 가지고 있으며, 물리적으로는 회색이나 백색을 띄고 있기에 예로 부터 그림이나 공예품 또는 벽화 등에 주요 원색으로 사용되고 혹은 그림이나 벽화 등의 바탕색을 칠할 때 주로 사용되는 것으로 그 사용범위는 상당히 광범위하게 사용되고 있으며 사용된 시기 또한 다양하다고 할 수 있겠다.

본 고에서는 흰색원료로 사용되는 몇가지 성분중 화학적 및 물리적으로 방해석과 유사하지만 엄밀한 의미에서는 광물이 아닌 유기물질 즉 조개껍질에서 얻어지는 아라고나이트(Aragonate)를 통하여 자연상태에서 얻어진 방해석의 결정구조와 생물현미경을 통한 조직의 차이를 시대적, 지역적 및 고고학적으로 그 특성 등을 비교 검토하고자 하였다.

사용된 시료는 시대적으로 구별이 가능한 하동 쌍계사 대웅전 기둥, 경기도 화성군 둔대리 고려시대 고분출토, 경주시 석굴암 내부 벽면에 생성된 물질, 마조묘 통구12호, 무용총편 등에서 수습된 시편(Table 1. 참조)을 사용하였다

* 國立文化財研究所 保存科學研究室

2. 試料의 出土地域 및 歷史的 背景

1) 쌍계사 대웅전 기둥

하동군에 위치한 지리산의 한봉우리인 해발 1,284m의 삼신봉을 배경으로 한 이 절은 신라 성덕왕 21년(722년) 의상대사의 제자인 삼법이 유학을 마치고 돌아올 때 중국불교 선종 제6대조인 혜능의 정상을 모시고와 현재의 금당자리에 8년 동안 선을 닦은 유래가 있는 곳으로 임진왜란때 불탄 것을 인조 10년(1632년)에 중수하여 오늘의 모습을 갖추었으며 오늘날 보물 제 500호인 대웅전은 2.2m높이의 자연석기단위에 서향으로 자리하였다. 주초로는 모양이 일정하지 않은 자연석을 사용하여 정면 5칸, 측면 3칸의 건물을 구축하였다. 정면과 측면의 길이는 1.73 : 1의 비를 가지고 있으며 칸 사이를 살펴보면 일반 사찰건물의 기둥 배치열에 따라 양퇴간이 9.4척으로 가장 좁고 중앙 3칸은 13.6척으로 넓다. 시료 샘플링은 '95년 8월 대웅전 측면기둥의 부후조사시 흰색과 석간주 등을 채취한 것이다.

2) 화성군 고려시대 고분 출토 유물

유물이 발굴된 고려시대 고분의 위치는 경기도 화성군 반월면과 안양시와의 경계를 이루는 수리산(475m)의 서남쪽 지맥인 보통산(192m)의 줄기가 남쪽으로 경사를 이루면서 흘러 내리고 있다. 유적이 위치한 곳은 풍화가 심한 편암층의 암반이 보통산의 남쪽으로 경사를 이루면서 동쪽으로 형성한 골짜기인 지방 바위골에 연장해 있다. 그리고 서쪽으로는 샘골이라는 골짜기가 형성되어 있다. 유물 발굴지역을 중심으로 기반암을 피복하고 있는 제4기 지층들로 아산호와 남양호로 유입되는 하천은 대개 북동내지 북북동 방향의 수계를 보이는데, 이들은 한반도에서 유라기 이후에 북동방향으로 발달하고 있는 지질구조선과 평행하게 발달하고 있으며 93년초에 발굴된 유물중 철편 표면에 흰색의 결정과 붉은색을 띠고 있는 안료가 부착되어 있었으며 그 중 흰색안료를 샘플링 하였다.

3) 석굴암 내부 벽면

경주시 불국사 석굴암은 신라경덕왕때(서기774년) 축조되었고, 금세기 초 천정의 일부가 낙회되어 전면파괴의 양상에 이르자 1913~1915년에 외주석체를 모두 제거하고 현재의 내부 돔을 만드는 해체 보수가 일제에 의하여 행해진 것으로 기록되어 있다. 또한 그후 일인에 의한 2차 보수가 시행된 것으로 전해지며, 1961년 9월 유네스코 문화재관리소장의 방한을 기회로 전면 개보수가 이루어 졌으며 이때 굴 내외의 온습도 측정, 각부 실측, 지형측량과 일인 시공방식에 대한 세밀한 검토가 이루어진 것으로 전해지며, 구돔에 1m간격을 둔 철근콘크리트식 2층 돔구조와 목조전실 축조도 이때 시공하여 1964년 착공된 것으로 기록되어 있다. 본 시험에 사용된 시료는 석굴내부 외부돔 상부에 심한 누수자국 등에 의한 결로현상으로 생성된 흰색분말시료는 '96년 11월에 채취된 것이다.

4) 통구 12호분 시료

중국 길림성 집안현 태왕향 우산촌에 위치하며 무덤은 우산 남쪽 기슭의 낮은 언덕위에 자리잡고 있다. 1930년대 일본인들에 의해 집안일대의 고구려고분군 조사작업때에 통구112호분으로 명명되었으나 흔히 통구12호분으로 불렸으며, 때로 집안서강 12호쌍실분, 혹은 서강122호분으로 불리기도 하였다. 1937년 일본인에 의해 무덤안에 벽화가 있음이 알려졌으며, 벽화중의 말구유그림으로 말미암아 마조총으로 불리게 되었다. 1962년 길림성 집안현 재조사와 실측이 이루어 졌으며, 1966년 집안 통구 고분군우산묘구 제 1894호묘로 명명되었다. 1997년 화학안료에 의한 벽화 보존처리가 행해졌으며, 무덤의 외형은 절두방추형으로 두레 90여m, 높이는 4.6m이다.

남분은 널길 양쪽에 각기 하나씩의 곁방이 달린 외칸 무덤으로 널방 천장구조는 13단의 평행고임으로 제3, 7, 11단의 각 모서리에 작은 삼각석을 끼워 넣었다. 남, 북, 곁방, 널방의 너비×길이×높이는 각각 0.7m×1.0m×1.35m, 0.9m×0.93m×1.35m, 1.14m×1.52m×1.26m, 3.48m×3.52m×3.48m이다. 남분보다 규모가 작은 북분은 널길 오른쪽에만 하나의 곁방이 있는 외칸무덤으로 널방 천장구조는 각 방향별로 천장부가 궁륭식으로 휘어들어가는 시아 궁륭식이다. 각 방향 모서리 중간에 버팀용 삼각석을 끼워 넣은 점이 눈길을 끈다. 북곁방, 널방의 너비×길이×높이는 각각 0.93m×1.3m×1.1m, 2.5m~2.7m×2.94m×3.03m로 남북 무덤칸은 크고 작은 칸들로 쌓아올린 다음 빈 틈은 백회로 메우고 전면에 백회로 입혔다. 백회면에 아교와 같은 접착성물질을 덧히고 표면을 윤기 있게 다듬은 후, 그 위에 벽화를 그렸으나 백회가 떨어져 나간 곳이 많으며 그 일부를 샘플링하였고 벽화의 주제는 생활풍속과 장식무늬이다.

5) 무용총출토 벽화시료

중국 길림성 집안현 태왕향 우산촌에 위치하며 우산 남쪽 기슭에 각저총과 나란히 자리잡고 있다. 무용총은 1935년 조사당시 널방 동남벽에서 발견된 무용도로 말미암아 불허진 이름으로 1935년 처음으로 조사된 이후, 1956년과 1962년, 1963년 거듭 무덤수리가 행해졌고, 1966년 다시 실측되면서 집안 통구고분군 우산묘구 제458호묘로 명명되었다. 1977년 벽화에 화학안료막이 입혀졌고 무덤의 외형은 절두방추형이며 직경 17m, 높이 4m로 널길과 좌우로 곁칸화한 앞방, 이음길, 널방으로 이루어진 두칸무덤으로 무덤칸의 방향은 서로 50° 기울어진 남향이다. 무덤내의 벽과 천장에 백회를 입히고 그 위에 벽화를 그렸으며 벽화의 주제는 생활 풍속이다.

Table 1. 분석 시료 현황

시료 출토지	수량	색	특 성	비 고
하동 쌍계사	3	흰색	입자가 거칠고, 여러안료가 혼재하였음	
송라리 고분	4	흰색	철재유물표면에 붙어있었음	
석 굴 암	2	흰색	벽면에 수분과 함께용출된상태	
통 구 12 호	3	흰색	덩어리상태	
무 용 총	3	흰색	덩어리상태	

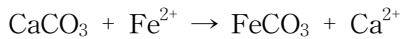
3. 方解石의 生成 및 地殼作用

방해석(CaCO_3)은 지하 깊은 곳의 고온, 고압하에서 생성되었던 또는 지표에서의 상온, 상압하에서 생성되었던 간에 지구에서 일어나고 있는 지질작용은 쉬지않고 일어나고 있기 때문에 방해석 뿐만아니라 전체적인 광물이 변화를 받고 있다. 지질작용중 특히 광물 생성작용은 온도, 압력 및 화학조성의 세가지 기본요소에 의하여 지배를 받는다. 이들 광물생성 환경의 3요소의 끊임없는 변화는 일단 만들어진 광물을 불안정한 상태로 만들게되며 새로운 환경에 불안정한 광물상이 안정한 광물상으로 변화되는 지질학적 작용을 교대작용(metasomatism)이라고 하며 이 작용은 고체지각의 형성과 진화에 있어서 단순한 정출작용과 함께 가장 중요한 광물 생성작용이고 지각내부 뿐만아니라 지구 표면 어디에서든지 광범위하게 일어나며 이것은 일반적으로 고체상과, 기체상사이, 고체상과 액체상사이에서 세가지 경우가 존재하며 그 반응은

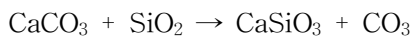
1) 물질의 첨가가 일어나면 구 광물로부터 신 광물이 생성되는 반응



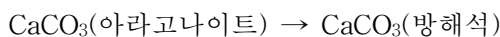
2) 양이온 또는 음이온이 단순한 치환에 의하여 광물이 생성되는 반응



3) 물질의 첨가와 동시에 일어나면서 광물이 생성되는 반응



4) 물질의 첨가없이 구조의 변화(천이)에 의하여 구광물로부터 신광물이 생성되는 반응



같이 일어나며 이와 같이 생성된 방해석은 안정한 상태를 유지한다.

4. 分析 및 撮影過程

- 1) 채취한 시료는 핀셋등과 같은 소도구를 이용하여 흰색물질만 분리하였고 결정 구조분석을 위해 X선회절분석, 입자의 형태 및 연결고리 파악을 위해 생물현미경촬영을 하였다.
- 2) 회절분석은 X-선회절분석기(X-ray diffractometer, B Max-system, Rigaku Co.)로 분석조건은 30kv, Scan speed 4deg/min, Cr target, wave length 2.2897Å로 세팅하여 분석하였다.
- 3) 입자의 형태와 연결고리파악을 위해 미세분말화하여 프라파이트(Canadabalsam 슬라이드그라스, 커버그라스이용) 만들고, 생물현미경(LEITZ LABORLUX S)을 이용하여 100, 200, 400배율로 촬영하였다.

5. 分析結果 및 맺음말

쌍계사 대응전등 모든 시료는 방해석(Calcite, CaCO_3 JCPDS No. 50586)으로 유기물질로 만들어진 광물이 아닌 것으로 나타났으며 결정구조 및 특성은 다음과 같고 X선회절분석확트는 (Table 2.참조)과 같다. 조직촬영사진은(Table 3.참조) 배율별로 나열하였다.

현재까지 조사된 흰색안료로 사용되는 물질은 무기질 광물이 주로 나타나고 있고 패각류에

서 채취되는 흰색안료는 아라고나이트(Aragonite JCPDS No. 50453)로 분석되었다.

d	3.04	2.29	2.10	3.86	CaCO ₃					
I/I ₁	100	18	18	12	CALCIUM CARBONATE (CALCITE)					
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405			Filter Ni	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off			Coll.	3.86	12	102	1.297	2	218
I/I ₁	G.C. DIFFRACTOMETER			d corr. abs.?	3.035	100	104	1.284	1	306
Ref.	SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II, 51 (1953)				2.845	3	006	1.247	1	220
					2.495	14	110	1.235	2	1.1.12
					2.285	18	113	1.1795	3	2.1.10
Sys. HEXAGONAL	S.G. D _{3D} ⁶ - R3c				2.095	18	202	1.1538	3	314
a ₀ 4.989	b ₀	c ₀ 17.062	A	C 3.420	1.927	5	204	1.1425	1	226
α	β	γ	Z 6		1.913	17	108	1.1244	<1	2.1.11
Ref. ibid.					1.875	17	116	1.0613	1	2.0.14
					1.626	4	211	1.0473	3	404
±α	n _D 1.659 f _y 1.487 Sign -				1.604	8	212	1.0447	4	138
2V	D _x 2.711mp Color				1.587	2	1.0.10			{0.1.16
Ref. ibid.					1.525	5	214	1.0352	2	{1.1.15
					1.518	4	208	1.0234	<1	1.2.13
SAMPLE FROM MALLINGRODT CHEM. WORKS. SPECT.					1.510	3	119	1.0118	2	3.0.12
ANAL. : <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Co,					1.473	2	215	0.9895	<1	231
Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.000% Ag, Cr, Fe, Li, Mn.					1.440	5	300	.9846	1	322
X-RAY PATTERN AT 26°C					1.422	3	0.0.12	.9782	1	1.0.17
					1.356	1	217	.9767	3	2.1.14
REPLACES 1-0837, 2-0623, 2-0629, 3-0569, 3-0593,					1.322	2	2.0.10	.9655	2	234
3-0596, 3-0612, 4-0636, 4-0637										

Table 2. 방해석의 결정구조

d	3.40	1.98	3.27	4.212	CaCO ₃					
I/I ₁	100	65	52	2	CALCIUM CARBONATE (ARAGONITE)					
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405			Filter Ni	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off			Coll.	4.212	2	110	1.898	3	222
I/I ₁	DIFFRACTOMETER			d corr. abs.?	3.396	100	111	1.557	4	311
Ref.	SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. III, 1353				3.273	52	021	1.535	2	232
					2.871	4	002	1.499	4	241
					2.730	9	121	1.475	3	321
Sys. ORTHORHOMBIC	S.G. D _{2H} ¹⁶ - Pmcn				2.700	46	012	1.466	5	151
a ₀ 4.959	b ₀ 7.968	c ₀ 5.741	A 0.622	CO.721	2.481	33	200	1.411	5	312
α	β	γ	Z 4		2.409	14	031	1.404	3	330
Ref. ibid.					2.372	38	112	1.365	3	242, 331
					2.341	31	130	1.358	3	114
±α 1.529	n _D 1.680 f _y Sign -				2.328	6	022	1.328	2	060
2V	D _x 2.930 mp Color				2.188	11	211	1.261	6	332
Ref. ibid.					2.106	23	220	1.240	7	400
					1.977	65	221	1.224	5	134
SAMPLE PREPARED AT NBS. SPECT. ANAL. : <0.1% O					1.882	32	041	1.206	6	243, 062
AL, Ba, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb; <0.001% O Ag, Mn, Sn.					1.877	25	202	1.1892	5	153
X-RAY PATTERN AT 26°C					1.814	23	132	1.1712	6	162, 260
					1.759	4	141	1.1599	3	421
					1.742	25	113			
REPLACES 1-0268, 3-0405, 3-0425, 3-0670, 3-1067, 3-0893,					1.728	15	231			

Table 3. 아라고나이트 결정구조

이러한 두 물질의 특성은 같은 화학구조식을 가진 물질로 결정구조 및 물리적인 다른 것으로 칼싸이트는 광물로 아라고나이트는 유기질 물질에서 생성되었다는 큰 차이가 있음을 발견할 수 있었다.

방해석 및 아라고나이트의 물리적 특성 및 산지분포도를 비교하여 보면 다음과 같다.

1) 방해석

(1) 삼방정계, 복잡방편삼각면체정족으로 NaCl과 유사한 구조를 보이는데 3회축으로 NaCl의 unit cube가 짧아져서 90°의 축간각 대신 101°55'를 갖게 된다.

(2) Ca 원자는 능면체의 면심에 놓이고 CO₃ 이온은 Ca원자 사이의 능에 위치한다.

(3) 방해석, 마그네사이트, 능철석, 능망간석, 능아연석은 같은 구조를 같으며, 화학적으로는 CaO = 56.0, CO₂ = 44.0%, 능망간석과 완전고용체를 이루고, 능아연석과는 부분고용체를 이룬다.

(4) CaCO₃는 안정한 상이나 -60°C이하에서는 아라고나이트 보다 덜 안정하고, 염산에 의하여 거품을 내나 돌로마이트는 반응하지 않으므로 구별된다.

(5) 물리적 성질로는 무색, 백색, 회색등으로 나타나며, 조흔은 백색, 유리광택, 이쇄성이 다.(Table 4.참조)

(6) 산출상태로는 전반적으로 널리 분포하는 조암광물중의 하나이며 결정질 석회암인 대리암은 거의 순수한 방해석으로 이루어져 있다. 방해석 결정은 경기도 개풍군 려현리, 황해도 봉산군 작시리, 은율군 금산리, 황주군 송림리에서 석회암내의 열극에서 산출되고 경남 울주군 달천리, 강원도 금산군 원동금산, 황해도 수완군 남정금광, 홀동금광에서는 접촉변성 광상을 이루어 석류석, 갈철석, 침철석, 적철석, 자철석, 녹염석, 앵커라이트등과 산출되고, 경북 청도군 송금동, 함남 갑산군 혜산읍, 단천군 운송리, 함북 길주군 석사면 합수, 장백면 편육동에서는 화성암중에서 공극을 충전하는 형태로 산출된다.

2) 아라고나이트

(1) 사방정계, 사방양추면체정족으로 방해석과 동질이상으로 방해석구조가 Ca이온과 작은 이온이 안정한 반면 큰 금속이온이 안정한 구조를 이룬다.

(2) 화학적인 성질은 CO = 56.0%, CO₂ = 44%이다. 소량의 Sr, Pb, Zn도 포함된다. 불용성이며 공기중에서 400°C까지 가열하면 방해석으로 된다.

(3) 물리적 성질은 무색, 백색, 황색, 유리광택, 이쇄성을 갖는다(Table 5.참조)

(4) 아라고나이트는 방해석보다 불안정하며 드물게 산출되는데, 이는 물리, 화학적 조건이 좁은데 기인하고, 지표 근처의 저온성을 나타낸다. 평남 개천군 중서면 개전광산에서 침철광상중에서 종류상 및 수지상으로 산출된다. 방해석과 아라고나이트의 특성 및 산지를 문헌적으로 비교한 바와 같이 동질이상의 특성을 가지고 있으며 생물현미경을 이용한 아라고나이트와 칼싸이트의 형태 변화를 추적하기는 어려웠지만, 형태적인 특징을 보기위해 100, 200, 400배율로 촬영한 것을 (Photo 1. 참조) 사진으로 제시하였고, 흰색안료로 사용된 아라고나이트가 현재까지 조사된 자료는 없는 것으로 나타났으며, 이러한 흰색안료에 대한 성분 데이터베이스구축을 위해 지속적인 작업의 필요성을 느꼈고 아라고나이트는 방해석보다 불안

정하며 매우 드물게 산출된다는 사실을 알게되었다.

광물명 화학식	정계 정축(대칭)	격자상수 격자형	정결정 정형	벽개 단구	경도 특성
방해석(方解石) (calcite) CaCO ₃	삼방 $\frac{2}{3} \frac{2}{m}$ D _{3d}	$a_0 = 4.990$ $c_0 = 17.061$ (R)Z = 2	(10 $\bar{1}$ 1), (0001) c축에신장 쌍정(0001)(01 $\bar{1}$ 2)	(10 $\bar{1}$ 1) 완전 74° 55' 패각상	3 이쇄성

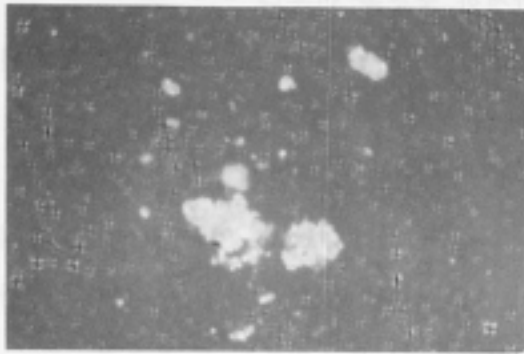
Table 4. 방해석의 물리적 특성

광물명 화학식	정계 정축(대칭)	격자상수 격자형	정결정 정형	벽개 단구	경도 특성
아라고나이트 (aragonite) CaCO ₃	사방 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ D _{2d}	$a_0 = 4.95$ $b_0 = 7.96$ $c_0 = 5.73$ (P)Z = 4	주상-섬유상(c) (110)(010)(011) 쌍정 : (110) 위육방	(010) 불명료 불명탄	3.5-4 이쇄성

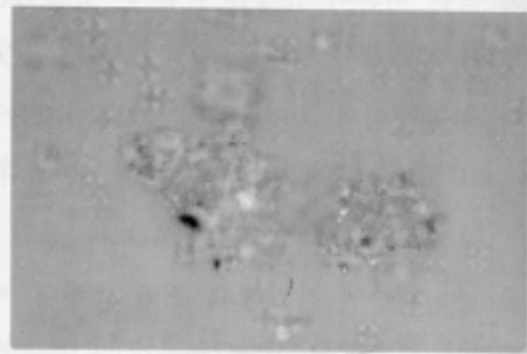
Table 5. 아라고나이트의 물리적 특성

□ 參考文獻 □

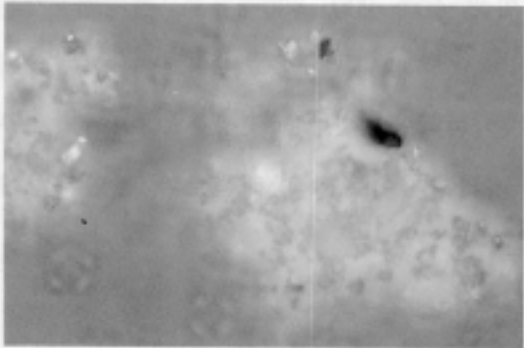
1. 고구려벽화, 한국방송공사출판, P. 50, 143, 1994
2. 한국광물의 중, 민음사, P. 129, 133, 1986
3. 한국의 광물, 자원개발연구소, P. 45, 1997
4. 한국의 고건축, 문화재관리국, P. 4, 1988
5. 서해안고속도로 건설구간 유적발굴조사보고서, 한국공사 단국대학교박물관 P. 97~100, 1995



방해석 X 100



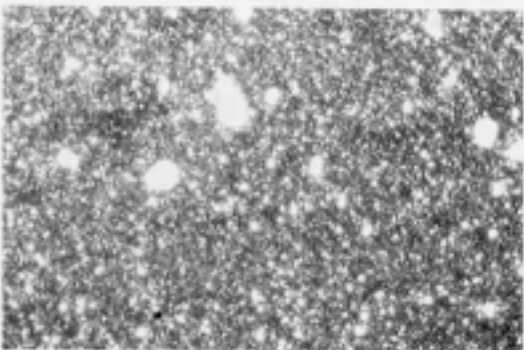
방해석 X 200



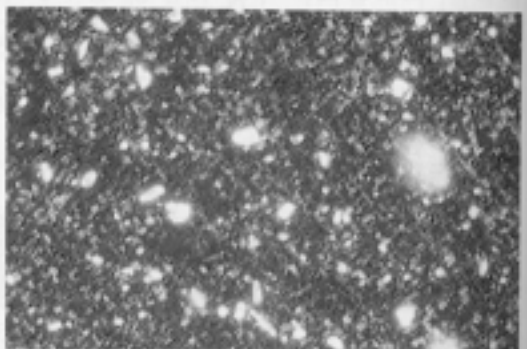
방해석 X 400



아라고나이트 X 100



아라고나이트 X 200



아라고나이트 X 400

Photo1. 방해석과 아라고나이트의 입자 형태

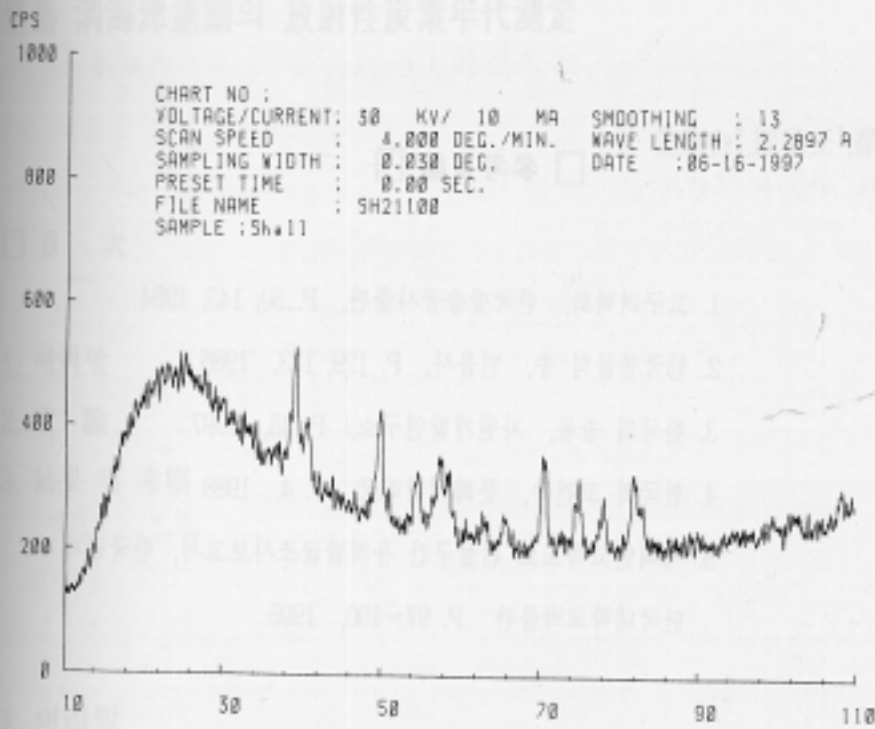


Fig1. 아라고나이트(패각)

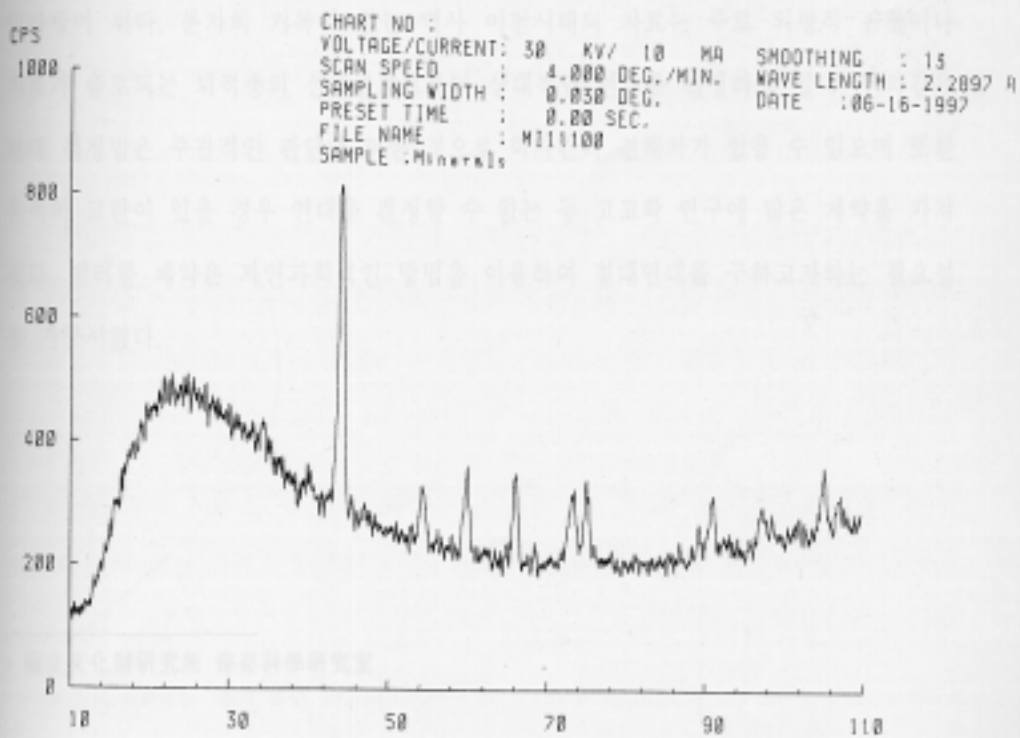


Fig2. 방해석 (광물)