MUNHWAJAE *Korean Journal of Cultural Heritage Studies Vol. 53 No. 2, June 2020, pp.64~87.*
Copyright©2020, National Research Institute of Cultural Heritage
https://doi.org/10.22755/kjchs.2020.53.2.64

구리와 염소 주성분 녹색 안료 코퍼 트리하이드록시클로라이드(Copper Trihydroxychloride)에 대한 고찰

오준석* 국립민속박물관 유물과학과 학예연구관
이새롬 국립민속박물관 유물과학과 학예연구원
황민영 국립민속박물관 유물과학과 학예연구원
*Corresponding Author : kcommune@yahoo.co.kr

국문초록

중국의 돈황 막고굴 벽화 등 서북지방에서 처음 사용된 copper trihydroxychloride(아타카마이트, 파라타카마이트, 보탈라카이트 등)는 고대부터 동록, 녹염, 염록으로 알려져 왔으며, 중국에서는 석록과 함께 중요 녹색 안료로 사용되어 왔다. 처음에는 천연 광물인 녹염동광이 사용되었지만 5대 이후에는 합성 copper trihydroxychloride가 주로 사용되었다. 중국 문헌에는 동록, 녹염, 염록은 구리 분말, 광명염(염화나트륨), 요사(염화암모늄)을 반응시켜 만드는 것으로 기록되어 있으며, 이렇게 제조된 물질은 copper trihydroxychloride로 분석되었다. 한국에서는 고려시대까지의 회화에서는 발견되지 않았지만, 조선시대 회화(초상화, 산수화, 기록화, 장식화, 불화, 무속화 등)와 건축물 단청의 녹색 안료 분석에서 석록과 함께 중요 녹색 안료로써 사용되었음이 밝혀졌다. 특히 불화, 무속화, 단청, 기타 채색 유물에서는 석록보다 사용 빈도가 높았다. 조선시대에서 사용된 copper trihydroxychloride 안료는 일부 회화의 녹색 안료 분석에서 합성 copper trihydroxychloride가 확인되었지만, 나머지 회화 등의 분석에서는 합성 안료인지 천연 안료인지는 불명확하였다. 문헌과 유물 분석을 통해 조선에서 사용된 copper trihydroxychloride의 안료명은 진한 녹색인 하엽으로 판단되며, 옅은 녹색의 삼록과 함께 주로 사용되었다. 하엽은 조선초(15세기) 중국에서 배워와 처음으로 제조되어 19세기 말까지 계속 제조되었으며, 중국으로부터 수입품도 사용된 것으로 보인다. 중국의 채색 유물의 합성 copper trihydroxychloride 안료와 조선의 합성 copper trihydroxychloride의 입자 특성(어두운 코어를 가진 원형 또는 타원형 입자)이 비슷하였다. 따라서 한국과 중국의 합성 copper trihydroxychloride 안료는 유사한 방법으로 제조된 것으로 추정된다.

주제어 회화, 동록, 아타카마이트, 코퍼 트리하이드록시클로라이드(Copper Trihydroxychloride), 하엽
투고일자 2020. 01. 03 ● **심사일자** 2020. 04. 17 ● **게재확정일자** 2020. 05. 14

Ⅰ. 서론

인류는 고대부터 회화를 비롯한 예술품, 건축물, 생활용품에 이르기까지 자연에서 산출되거나 화학적으로 만든 다양한 색상의 무기질 안료나 유기질 안료를 사용하여 아름다움을 표현하였다. 안료 중 녹색에는 석록(石綠, malachite), copper trihydroxychloride(atacamite, paratacamite, botallackite, clinoatacamite), 뇌록(磊綠, celadonite), 녹토(綠土, celadonite, glauconite), 크롬 옥사이드 그린(chrome oxide green), 크롬 그린(chrome green), 비리디언(viridian), 벌디그리스(verdigris), 에메랄드 그린(emerald green), 셸레 그린(Scheele's green), 프탈로시아닌 그린(phthalocyanine green), 퍼머넌트 그린 딥(permanent green deep) 등의 안료가 사용되었다. 한국에서는 고대부터 녹색 안료로 석록과 뇌록이 사용되었으며(안병찬·홍종욱 2006: 180~218), 조선시대의 회화(초상화, 산수화, 기록화, 장식화, 불화, 무속화 등)(유혜선 2006: 205~215; 유혜선, 장연희 2007: 241~267; 문선영 2009: 52~129; 국립문화재연구소 2018a: 55~81; 국립문화재연구소 2018b: 48~72; 국립문화재연구소 2018c: 54~82; 국립문화재연구소 2018d: 47~72; 국립문화재연구소 2018e: 54~81; 국립문화재연구소 2018f: 51~80; 국립문화재연구소 2018g: 53~75), 단청(국립문화재연구소 2018h; 국립문화재연구소 2018i) 등에서 석록과 함께 구리와 염소가 주성분인 copper trihydroxychloride 안료의 광범위한 사용이 확인되었으며, 19세기 후반부터 에메랄드 그린이나 셸레 그린과 같은 서양에서 들어온 합성 안료가 사용되기 시작하였다(오준석 외 2015: 193~214). 동아시아의 인접국인 중국에서는 둔황(敦煌) 막고굴 벽화를 비롯하여 건축물, 조각 등의 채색에 전 시대에 걸쳐 석록과 copper trihydroxychloride가 널리 사용되었지만(于非闇 1955; 王进玉·王进聪 2002: 23~28; He, L. 외 2017: 814~825), 일본에서는 전시대에 걸쳐 석록이 주로 사용되었고 copper trihydroxychloride는 사용 예가 드물었다(成瀨正和 2004: 13~60; 早川泰弘 2009: 109~117; Winter, J. 외 2003). 이러한 연구 결과로부터, 한국과 중국에서는 석록과 함께 염기성 염화구리인 copper trihydroxychloride가 중요한 녹색 안료였음을 알 수 있다. 그 외 서구에서는 copper trihydroxychloride가 널리 사용되지는 않았는데, 중세 유물 등에서 발견되고 있다.

그러나 한국에서는 아직까지 조선시대 회화나 건축물 채색 안료의 분석에서 주요 녹색 안료로 동정되고 있는 copper trihydroxychloride 안료에 대한 연원이나 명칭, 천연 안료인지 합성 안료인지 등은 명확하게 밝혀지지 않았다.

Copper trihydroxychloride($Cu_2Cl(OH)_3$)는 구리와 염소가 주성분인 녹색 안료로 아타카마이트가 보편적으로 알려져 있다. 아타카마이트는 칠레 아타카마사막(Atacama desert)에서 발견된 광물로부터 명명되었다. Copper trihydroxychloride에는 성분은 같고 결정 형태가 다른 4종의 이성질체(아타카마이트, 파라타카마이트, 보탈라카이트, 클리노아타카마이트)가 있다(표 1)(Scott, D.A. 2000: 39~53). Copper trihydroxychloride는 광물(녹염동광, 綠鹽銅鑛)에서, 특히 건조한 염분 상태에서 산화된 구리광 침전물에서 발견되며(Winter, J. 2008: 27~28), 청동기의 부식 생성물(청동병)에서도 발견된다(Scott, D.A. 2000: 39~53). Copper trihydroxychloride 안료에는 광물인 녹염동광으로 만든 천연 안료와, 동분(銅粉)이나 동판(銅版) 등을 염화나트륨이나 염화암모늄과 같은 염소를 함유한 물질과 반응시켜 만든 합성 안료인 동록(銅綠)이 있다(Lei, Y. 2012: 106~111). 합성 copper trihydroxychloride 안료의 분석에서 아타카마이트, 보탈라카이트와 같은 이성질체가 발견되지만(李蔓 2013) 장인이 안료를 만들 때 이들 중 한 가지를 특정해서 만들었

표 1 Copper Trihydroxychlorides의 성질

이성질체	분자식	결정계	색상
아타카마이트	Cu2Cl(OH)3	사방정계	유리같은 녹색
파라타카마이트	Cu2Cl(OH)3	삼방정계	옅은 녹색
보탈라카이트	Cu2Cl(OH)3	단사정계	옅은 청록색
클리노아타카마이트	Cu2Cl(OH)3	단사정계	옅은 녹색

다는 증거는 없다(Lei, Y. 2012: 106~111).

본 논문은 한국의 채색 유물에서 중요한 녹색 안료로 사용된 copper trihydroxychloride에 대한 역사적인 고찰과 함께, 천연과 합성 copper trihydroxychloride 안료의 비교를 통해 유물에 사용된 copper trihydroxychloride가 천연 안료인지 합성 안료인지 구분할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 그리고 지금까지의 한국의 채색 유물에서의 녹색 안료 분석 결과의 조사를 통한 한국에서의 copper trihydroxychloride의 사용 현황과 함께 조선시대의 명칭에 대해 고찰하고자 한다. 또 문헌에 나타나는 제조 방법에 따른 copper trihydroxychloride 제조를 통해 전통적인 제조법을 추론하고자 한다.

Ⅱ. Copper Trihydroxychloride 안료의 역사

1. Copper Trihydroxychloride 안료의 등장

Copper trihydroxychloride인 아타카마이트와 그 이성질체 안료는 중국의 간쑤(甘肅), 신장(新疆), 둔황의 고대 벽화의 안료 분석에서 처음 발견되었으며 중국의 서북지방에서 가장 일찍 사용되었다. 중국의 고대 문헌에는 녹염(綠鹽), 염록(鹽綠), 동록으로 기록되어 있다. 위서(魏書, 554년)와 수서(隋書, 656년)에 따르면 타클라마칸사막의 북쪽 끝 타림분지와 무자트강 남쪽을 따라 실크로드에 위치한 고대 불교 왕국 쿠차(Kucha, 龜茲, 신장 위구르 자치구의 아커쑤 지구) 지역 생산품 중의 하나로 염록이 있었으며, 녹염은 파사국(波斯国, 페르시아)로부터 수입되었다(王进玉·王进聪 2002: 23~28). 그리고 당대(唐代)에는 copper trihydroxychloride가 이미 제조되어 의학서인 신수본초(新修本草, 659년)에 녹염을 만드는 방법이 실려 있다. 둔황 막고굴의 모든 왕조의 벽화에서 copper trihydroxychloride가 발견되고 있으며 5대(五代, 907-960년) 이전에는 순도가 높지 않은 천연 동록 즉 녹염동광이 석록과 함께 주로 사용되었고, 합성 동록은 일부 지역에서 사용되었지만 5대 이후에는 합성 동록이 지배적인 녹색 안료가 되었다(徐位业 외 1983: 187~197; 王军虎·杉下龙一郎 1996: 9~16; 王进玉·王进聪 2002: 23~28; 王进玉 2003: 47~56; Lei, Y. 2012: 106~111). 당나라 이래 둔황 안료 시장에서는 동록이 대량 판매되었으며, 전체 막고굴에서 석록과 동록의 사용 비율은 1:4에 가까웠다(王进玉·王进聪 2002: 23~28). 최근에 산산(鄯善, 신장 위구르 자치구 투르판 지구)에서 아타카마이트 퇴적층이, 멀지않은 쿠차에서 파라타카마이트 퇴적층이 발견되어, 합성 동록이 사용되기 전에서는 이곳에서 천연 녹염동광을 채취하여 안료로 사용하였음을 보여준다(Lei, Y. 2012: 106~111). Copper trihydroxychloride는 중국의 전 시대에 걸쳐 회화 및 건축물, 조각 등의 채색에 석록과 함께 널리 사용된 중요 녹색 안료였다.

2. 한국에서의 Copper Trihydroxychloride 안료

한국에서는 고구려(안병찬·홍종욱 2006: 180~218), 백제(남도현 2019) 및 가야(문환석 외 2002: 160~184)의 고분 벽화, 고려 불화(박지선 1996: 45~75; 廣川守 2016: 122~128) 등 조선 이전의 채색 유물에 대한 분석에서는 copper trihydroxychloride 안료가 동정된 적은 없다. 그러나 분석 예가 적어 삼국시대나 고려시대의 copper trihydroxychloride 안료 제조나 사용 여부를 판단할 수는 없다. 그리고 조선시대에 들어서는 전시기에 걸친 많은 채색 회화(초상화, 산수화, 기록화, 장식화, 불화, 무속화 등)(유혜선 2006: 205~215; 유혜선, 장연희 2007: 241~267; 문선영 2009: 52~129; 국립문화재연구소 2018a: 55~81; 국립문화재연구소 2018b: 48~72; 국립문화재연구소 2018c: 54~82; 국립문화재연구소 2018d: 47~72; 국립문화재연구소 2018e: 54~81; 국립문화재연구소 2018f: 51~80; 국립문화재연구소 2018g: 53~75)와 건축물의 단청(국립문화재연구소 2018h; 국립문화재연구소 2018i) 안료 분석에서 구리와 염소를 함유한 copper trihydroxychloride 안료가 동정되어, copper trihydroxychloride 안료가 석록과 함께 중요한 녹색 안료였음이 드러났다.

3. 기타 지역에서의 Copper Trihydroxychloride 안료

일본에서는 지금까지 쇼소인(正倉院) 소장 거울(成瀨正和 2004)과 뵤도인(平等院)의 건축 채색(山崎一雄 1992: 171~175), 우키요에(浮世絵)(Winter, J. 외 2003) 등 극히 일부에서만 아타카마이트가 안료로 분석되어 채색 안료로서 copper trihydroxychloride는 거의 사용되지 않은 것으로 보이며, 에도시대(江戸時代, 17~19세기)에는 나라록쇼(奈良緑青)라 부르며 동(銅)의 착색에 사용되었다(小口八郎 1969: 27~82).

유럽에서도 copper trihydroxychloride 안료는 널리 사용되지는 않았다. 오스만 제국 시대의 모스크 카리예 자미(Kariye Camii)(Gettens, R.J., Fitzhugh, E.W. 1966: 54~61), 13세기 오스트리아 교회 벽화(Kerber, G. 외 1972), 15세기 러시아 Pherapont 수도원 프레스코화(Naumova, M.N. 외 1990: 81~88), 이집트 석관, 인도 회화, 우르의 왕실 공동묘지 발견 화장용 안료(Van't Hul-Ehrnreich 외 1972) 등에서 발견되었다.

Ⅲ. 문헌에 기록된 녹염, 동록, 동청 등의 제조법에 의한 합성 안료 물질 고찰

Copper trihydroxychloride 안료가 처음 등장하여 중요 녹색 안료로써 사용되어 온 중국에서는 여러 문헌에 copper trihydroxychloride 안료를 가리키는 녹염, 동록, 동청의 제조법이 실려 있다. 그 외 한국의 일부 문헌에 동청의 제조법, 서구 문헌의 salt green 제조법이 보인다. 여러 가지 제조법은 두 가지 계통으로 분류할 수 있는데, 동분(銅粉)이나 동판(銅版)을 염소(Cl) 화합물과 반응시키는 방법과 동판과 식초를 반응시키는 방법이다. 이 두 가지 계통의 제조법 중 어느 방법이 copper trihydroxychloride 안료 제조법인지 고찰할 필요가 있다.

1. 동과 염소 화합물의 반응에 의한 제조법

당대(唐代) 의학서인 신수본초에는 동분, 광명염(光明鹽, 일종의 호염(湖鹽), 염화나트륨, NaCl), 요사(硇砂, 천연 염화암모늄, NH_4Cl)를 사용하여 녹염을 만들며[1], 5대 경에 편집된 것으로 추정되는 신선양생비술(神仙養生祕術)에는 동판과 식초, 요사를 사용하여 동록을 제조하고[2], 원말(元末, 14세기)의 묵아소록(墨娥小錄)에도 동판과 백반, 식초, 요사를 사용하여 동청(銅青)을 만드는 방법이 기록되어 있다[3]. 이 문헌들에 나와 있는 녹염, 동록, 동청의 제조법은 공통적으로 동분 또는 동판에 염소 함유 화합물인 광명염이나 요사를 반응시키는 것으로, 이 방법으로 만든 물질은 동일한 물질로 copper trihydroxychloride였다(王进玉·王进聪 2002: 23~28; Lei, Y. 2012: 106~111). 그리고 영국의 역사학자 조지프 니덤(Joseph Needham, 1900~1995년)이 1940년대 중국에서 조사한 중국 전통 과학 기술을 바탕으로 저술한 Science and Civilisation in China에는 청색 안료(blue pigment)를 만드는 방법이 실려 있는데[4], 구리 녹과 sal ammoniac(염화암모늄)을 섞어 반응시켜 만든 청색 안료의 성분은 copper trihydroxychloride인 아타카마이트였다(Scott, D.A. 2002: 415).

---

1 新修本草 卷第四 綠鹽: 雲以光明鹽, 沙, 赤銅屑, 釀之為塊

2 神仙養生秘術 其八潑銅綠: 用銅十斤鑄板, 用銅鍋一口, 淳醋一擔, 硇砂一斤與醋相和, 用火燒煎, 火常不離, 用藥醋澆板到二時辰住, 颳去綠,再澆, 如板白剩三分不用, 將澄綠就便焙乾任意使用也

3 墨娥小录 卷六 造銅青: 硇砂二兩, 白礬三兩, 好醋三升, 二味為末, 入醋內浸. 次將熟銅板十斤, 每重一兩如響板子, 以炭火燒通紅, 入藥蘸, 以汁盡為度。別用好醋糟一斗入盆內, 將銅板子用草板子隔放, 淹三日, 一度刮, 故名長生櫃

4 Needham, J., 1976, *Science and Civilisation in China, Vol. 5 Chemistry and Chemical Technology, Part 3: Spagyrical Discovery and Invention: Historical Survey, from Cinnabar Elixirs to Synthetic Insulin,* Cambridge University Press, p.245
To get a blue pigment from copper one must mix three tçán of the rust of red copper with seventeen tçán of sal ammoniac (Naó-chǎ, *nao sha*) and boil this mixture with pure water. Hhiéne-pânn, who lived in the Han dynasty, was the inventor of this pigment.

서구의 문헌에도 copper trihydroxychloride의 제조법이 발견되는데, Heraclius가 언급한 중세(10~13세기)의 recipe XXXVII에는 꿀과 소금 분말을 바른 구리판을 식초 증기와 반응시켜 viridis color cum sale를 만드는데(Merrifield, M.P. 1967: 236) viridis color cum sale가 salt green인 copper trihydroxychloride이다(Sancho, N. 외 2017).

이와 같이 동과 염소 화합물을 반응시켜 만든 녹염, 동록 및 동청은 copper trihydroxychloride로 밝혀져, 채색 유물에 사용된 copper trihydroxychloride 안료의 제조법임을 알 수 있다.

2. 동과 식초의 반응에 의한 제조법

또 다른 계통의 제조법은 동과 식초를 반응시키는 것이다. 중국 명나라 송응성(宋應星)이 저술한 천공개물(天工開物)의 단청(丹靑) 항목에 기록된 동록의 제조법은 황동 판에 식초를 발라 생긴 녹으로 만들며[5], 19세기 초 조선의 서유구가 저술한 금화경독기(金華耕讀記)(조창록 2010: 287~307), 이를 인용한 임원경제지(林園經濟志)에 기록된 단확(丹雘, 단청)에 사용되는 동청의 제조법은 술단지나 식초 항아리에 동기(銅器)를 매달아 생긴 녹으로 만든다[6]. 명나라 이시진(李時珍)의 본초강목(本草綱目, 1596년)에도 동에 식초를 처리하여 의약품인 동청을 만든다[7].

이들 문헌의 동청이나 동록은 동이나 황동을 식초와만 반응시켜 만들고, 신수본초 등의 문헌에서 언급한 염소를 함유한 화합물과 반응시키지 않아 copper trihydroxychloride가 녹으로 생성되지 않는다. 오히려 식초와 구리의 반응 생성물인 중성 아세트산구리(neutral copper acetate) 즉 벌디그리스가 생성된다(Sancho, N. 외 2017). 벌디그리스는 유럽에서 오랫동안 안료로 사용되었지만, 동아시아에서는 의약품으로만 사용되어, 중국에서는 안료로 동정된 적은 없다. 그리고 벌디그리스는 중국의 청대 말(1888년) 건축 채색에서 처음 발견되었지만 이는 당시 유럽에서 수입된 안료였으며. 청대 말 중국 안료 시장에 벌디그리스가 처음 등장하였다(Lei, Y. 2012: 106~111). 유럽에서는 벌디그리스를 와인 생산 지역에서 만들었으며, marc(와인 발효 후 남은 고체 찌꺼기)에 동판을 파묻어 구리 표면에 생긴 녹을 긁어내어 만든다(Winter, J. 2008: 27~28).

이와 같은 제조법에서의 혼란은 의약품으로 사용되는 동청의 제조법(본초강목)을 천공개물, 금화경독기, 임원경제지의 저자가, 안료로써 사용되는 동분, 광명염, 요사를 반응시켜 만든 같은 명칭의 동청이나 동록과 동일한 물질로 착각을 하여 안료로 기록한 것으로 보인다.

Ⅳ. 천연과 합성 Copper Trihydroxychloride 안료 비교

채색 유물에서 사용된 copper trihydroxychloride 안료가 천연의 녹염동광으로 만든 것인지 합성 copper trihydroxychloride 안료인지는 검증이 필요하며, 광학현미경이나 전자현미경(SEM)을 이용해서 간단히 확인할 수 있다. 녹염동광의 경우 석록(사진 1)과 마찬가지로 파쇄한 후 수비(水飛)하여 안료로 만들기에 안료 입자가 불규칙하다(사진 2~4).

합성 copper trihydroxychloride 안료는 입자 형태가 원형 또는 타원형이며, 입자의 가운데에는 어두운 코어가 있는 특성을 가지고 있으며, 채색 표면에서는 균일한 입자가 관찰된다(사진 5). 둔황 벽화를 포함하여 중

5 天工開物: 銅綠, 至綠色。黃銅打成板片, 醋塗其上, 裹藏糠內, 微借暖火氣, 逐日刮取

6 金華耕讀記, 林園經濟志: 東人用銅鑼, 銅盤等, 懸胎于酒甕,醋缸中, 以生霜綠, 刮取晒乾, 作丹雘之用, 謂之三綠,然色然色黯不鮮, 遠不及燕貿三綠之佳, 疑水飛曬乾之, 不得其法而然也

7 本草綱目: 近时人以醋制铜生绿, 取收晒干货之

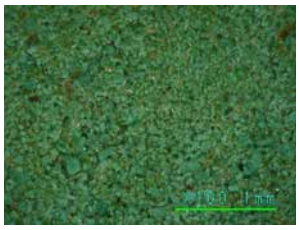


사진 1 국립민속박물관 소장 의기 계월향 초상(40438) 녹색 저고리 표면 석록 광학현미경 이미지(100배).

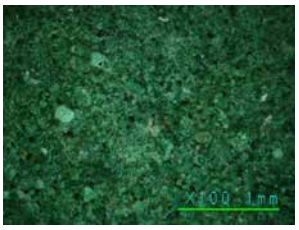


사진 2 녹염동광(Kremer Pigmente, Atacamite, 103900) 광학현미경 이미지(100배).

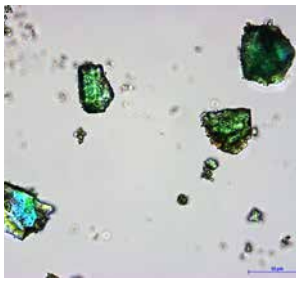


사진 3 녹염동광(Kremer Pigmente, Atacamite, 103900) 안료 입자 광학현미경 이미지(400배).

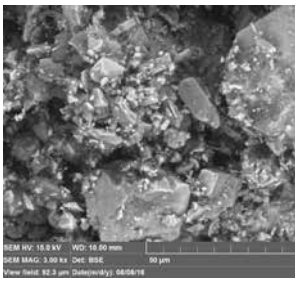


사진 4 녹염동광(Kremer Pigmente, Atacamite, 103900) 안료 입자 전자현미경 이미지(3000배).

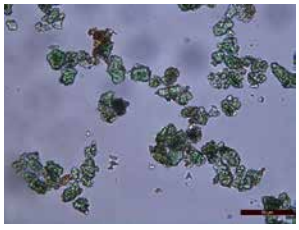


사진 5 중국 합성 copper trihydroxychloride(銅綠) 안료 입자 광학현미경 이미지(돈황연구원 张亚旭 제공).

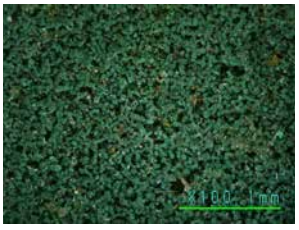


사진 6 국립민속박물관 소장 산신탱화(18552) 시동 녹색 옷 표면, 합성 copper trihydroxychloride 광학현미경 이미지(100배).

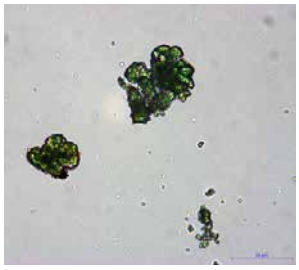


사진 7 국립민속박물관 소장 산신탱화(18552) 시동 녹색 옷 표면, 합성 copper trihydroxychloride 안료 입자 광학현미경 이미지(400배).

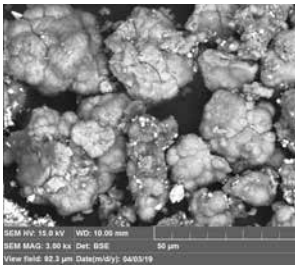


사진 8 국립민속박물관 소장 산신탱화(18552) 시동 녹색 옷 표면, 합성 copper trihydroxychloride 안료 입자 전자현미경 이미지(3000배).

국에서 발견된 동록 즉 합성 copper trihydroxychloride 안료의 입자는 원형이나 타원형이며 입자 중심에 어두운 코어를 가진 특성을 가진다((Lei, Y. 2012: 106~111; 李蔓 2013).

이러한 기준을 적용한 국립민속박물관에 소장된 34건의 채색 유물의 분석 가운데 12건에서 녹색 안료 중 합성 copper trihydroxychloride가 동정되었다(사진 6~8). 조선과 중국의 채색 유물의 합성 copper trihydroxychloride 안료의 입자 특성은 매우 유사하여, 조선에서는 중국과 유사한 방법으로 직접 제작하였거나 중국에서 수입된 것으로 추정된다.

X선형광분광기(XRF), 에너지분산분광기(EDS), X-선회절기(XRD), 적외선분광기(FT-IR)의 분석으로는 천연 안료와 합성 안료의 구분은 힘들다. EDS(사진 9)와 XRF에 의한 성분 분석에서 광물로 만든 천연 copper trihydroxychloride는 토양 성분인 규소와 알루미늄 등이 검출되며, 합성 안료에서는 규소나 알루미늄 등과 같은 불순물은 검출되지 않아야 하지만 오염에 의해 검출되는 경우가 많아 성분 분석만으로 구분이 힘들다.

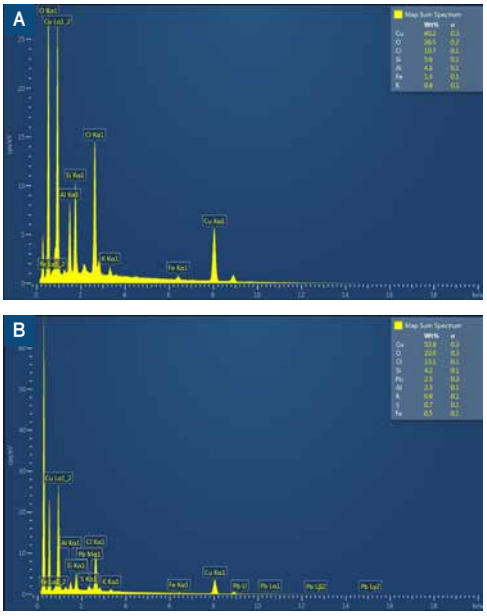


사진 9 EDS 스펙트럼 A: 녹염동광(Kremer Pigmente, Atacamite, 103900), B: 국립민속박물관 소장 탱화(18691) 제석 녹색 복식 합성 copper trihydroxychloride.

이성질체인 아타카마이트, 파라타카마이트, 보탈라카이트, 클리노아타카마이트는 XRD(그림 1), FT-IR(그림

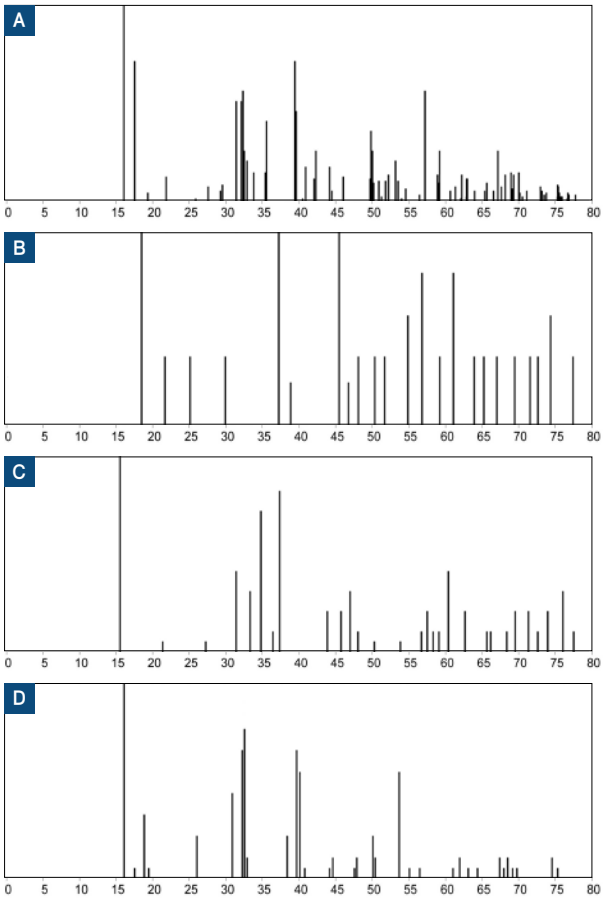


그림 1 XRD 스펙트럼 A: 아타카마이트 (PDF Card No.: 00-025-0269), B: 파라타카마이트 (PDF Card No.: 00-015-0694), C: 보탈라카이트 (PDF Card No.: 00-008-0088), D: 클리노아타카마이트 (PDF Card No.: 00-050-1559).

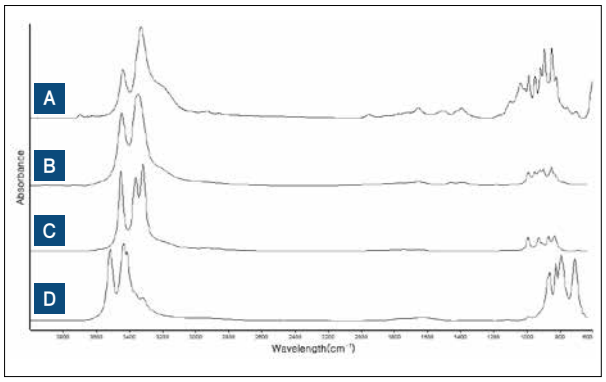


그림 2 FT-IR 스펙트럼 A: 녹염동광(Kremer Pigmente, Atacamite, 103900), 합성 copper trihydroxychloride 이성질체, B: 아타카마이트(IRUG Filename: IMP00162), C: 파라타카마이트(IRUG Filename: IMP00161), D: 보탈라카이트(IRUG Filename: IMP00143)[8].

2), Raman으로 구분할 수 있다(Martens, W. 외 2003: 197~215). 유물의 분석에서 합성 copper trihydroxychloride 안료의 이성질체가 분석되었지만, 안료를 만드는 장인이 특정 copper trihydroxychloride 이성질체를 의도적으로 만든 것 같지는 않으며, 제조 과정에서 의도치 않게 여러 가지 이성질체가 생성되었거나, 채색 후 환경의 영향에 의한 반응으로 새로운 물질이 생성된 것으로 보인다.

Ⅴ. 한국의 채색 유물에서의 Copper Trihydroxychloride 안료 분석

1989년부터 현재까지 한국의 채색 유물에 대한 안료 분석 중 녹색 안료에 대한 분석은 244점이다. 상세 내역은 고분 벽화 8점(문환석 외 2002: 160~184; 안병찬·홍종욱 2006: 180~218; 남도현 2019), 불화 76점(박지선 1996: 45~75; 문환석 외 2002: 160~184; 한민수·홍종욱 2003: 131~152; 문환석 외 2004: 187~210; 문선영 2007: 206~215; 전유근 외 2009: 383~398; 김정현 2009; 유혜선·천주현 2009: 63~70; 천주현·유해선 2010: 31~38; 김옥경 2010; 유혜선 2010: 138~152; 한민수 외 2011: 132~149; 강지은 2011; 김소진 외 2012: 212~223; 이경민 외 2012: 191~205; 안지윤 외 2013: 13~22; 김용선 외 2014: 55~65; 김범준 외 2014: 100~120; 송유나·김규호 2014: 13~25; 廣川守 2016: 122~128; 국립문화재연구소 2015a: 67~90; 국립문화재연구소 2015b: 53~72; 국립문화재연구소 2015c: 51~69; 국립문화재연구소 2015d: 52~70; 김규호·송유나 2016: 203~230; 국립문화재연구소 2016a: 49~70; 국립문화재연구소 2016b: 46~64; 국립문화재연구소 2016c: 44~65; 국립문화재연구소 2016d: 44~63; 국립문화재연구소 2016e: 42~63; 국립문화재연구소 2016f: 66~86; 국립문화재연구소 2016g: 44~64; 국립문화재연구소 2016h: 49~74; 윤은영·노지현 2016: 231~263; 국립문화재연구소 2017a: 52~82; 국립문화재연구소 2017b: 40~64; 국립문화재연구소 2017c: 61~88; 국립문화재연구소

8 IRUG: http://www.irug.org/

2017d: 65~93; 국립문화재연구소 2017e: 53~73; 국립문화재연구소 2017f: 45~71; 국립문화재연구소 2017g: 52~76; 노지현 2017: 147~168; 도진영·정종미 2018: 123~135; 이장존 외 2018: 103~114; 국립문화재연구소 2018a: 55~81; 국립문화재연구소 2018b: 48~72; 국립문화재연구소 2018c: 54~82; 국립문화재연구소 2018d: 47~72; 국립문화재연구소 2018e: 54~81; 국립문화재연구소 2018f: 51~80; 국립문화재연구소 2018g: 53~75; 유혜선 외 2008: 41~47), 산수화 13점(유혜선 2006: 205~215), 초상화 32점(유혜선 2005: 242~260; 장연희 외 2008: 85~93; 유혜선·장연희 2007: 241~267; 차병갑 2008; 유혜선·장연희, 2008: 262~299; 오준석 2009: 129~157; 유혜선 외 2009: 226~275; 문선영 2010; 정두희 2012; 장연희 외 2014: 96~121; 문선영 2015: 75~91; 문선영 2016: 57~78; 송유나 외 2016: 89~100; 문선영 2017: 81~101; 오수원 2018) 및 국립민속박물관 소장 초상화 자체 분석 5점, 장식화 17점(한민수·홍종욱: 165~188; 김규호 외 2007: 121~147; 경주대학교 산학협력단 2008; 문선영 2009: 52~129; 문선영 2010; 안지윤 외 2014: 39~53) 및 국립민속박물관 소장 장식화 자체 분석 6점, 기록화 15점(유혜선 2006: 205~215; 문선영 2009: 52~129; 김순관 외 2010: 86~115; 문선영 2010; 유혜선 외 2010: 187~225; 안지윤 외 2013: 149~159; 유혜선·윤은영 2015: 242~285) 및 국립민속박물관 소장 기록화 자체 분석 1점, 무속화 11점(오준석 2010: 103~112; 오준석 외 2015: 193~214; 오준석 외 2016: 132~173) 및 국립민속박물관 소장 무속화 자체 분석 7점, 단청 35점(조남철 외 2000: 119~143; 조남철 외 2001: 93~114; 문환석 외 2002: 365~402; 경주대학교 산학협력단, 2008; 홍종욱·이장존, 2013: 102~108; 한국문화재보존연구원 2013a: 92~100; 한국문화재보존연구원 2013b: 92~100; 한국문화재보존연구원 2013c: 324~413; 한국문화재보존연구원 2013d: 270~319; 사찰문화재보존연구소 2014a: 157~189; 사찰문화재보존연구소 2014b: 157~189; 사찰문화재보존연구소 2014c: 203~229; 사찰문화재보존연구소 2014d: 190~243; 사찰문화재보존연구소 2014e: 77~87; 사찰문화재보존연구소 2014f: 84~90; 한민수 외 2014: 18~31; 사찰문화재보존연구소 2015: 270~426; 하누리 2015; 도진영·정종미 2018: 123~135; 국립문화재연구소 2018h; 국립문화재연구소 2018i), 기타 채색 유물 13점(Winter, J. 1989: 1~36; 유혜영 외 1999: 43~51; 문환석 외 2002: 68~80; Takami, M.·Eastop, D. 2002: 747~754; 문선영 2005: 127~132; 유혜선 2010: 138~152; 이한형 외 2012: 122~147; 이찬희 외 2012: 101~112; 윤은영·강형태 2012: 13~22; 김수경 외 2013: 379~388; 윤은영·강형태 2014: 66~76) 및 국립민속박물관 소장 기타 채색 유물 자체 분석 5점이다. 휴대용 X-선형광분석기의 보급으로 2010년대 들어 분석이 급증하였지만, X-선형광분석기만을 사용한 비피괴분석과 분석과학자가 아닌 비전문가에 의한 안료 추정 해석이 많아 분석 신뢰도에서 문제가 있는 것을 고려하지만, 발표된 논문을 기준으로 한국의 채색 유물에서의 녹색 안료의 사용 비율을 분석하여, copper trihydroxychloride 안료의 사용 경향을 추정하였다(표 2).

고대의 고분 벽화에서는 뇌록(celadonite)와 석록(malachite)이 사용되었으며, 고려 불화에서는 석록만이 검출되어, 조선 이전에는 copper trihydroxychloride 안료의 사용이 확인되지는 않았지만, 분석 예가 적어 단정을 내리기는 어렵다. 조선시대의 채색 유물(불화, 초상화, 기록화, 장식화, 무속화, 기타 채색 유물)이나 건축물의 채색 단청 등의 분석에서 뇌록 및 석록과 함께 copper trihydroxychloride 안료가 녹색 안료로 사용되었음이 확인되었으며, 특히 불화, 단청, 무속화, 기타 채색 유물에서는 석록보다 copper trihydroxychloride 안료의 사용 빈도가 더 높았다. 그러나 조선시대 유물이라도 대부분 임진왜란 이후 유물에서 copper trihydroxychloride가 발견되고 임진왜란 이전 유물은 분석 예가 적어, 무위사 극락보전 내부 단청(1526년)에서 유일하게 copper trihydroxychloride 안료가 동정되었다. 이러한 녹색 안료의 분석 결과로부터 조선에서는 19세기말 서양에서 합성 안료가 들어오기 전에는 석록과 함께 copper

표 2 한국의 채색 유물에 사용된 녹색 안료의 종류별 비율

분류	분석 수량 (점)	비율 (%)				
		뇌록(셀라도나이트)	석록(말라카이트)	Copper Trihydroxychloride	에메랄드 그린	셸레 그린
고분 벽화	8	50.0	50.0	-	-	-
불화	76	7.1	24.7	57.6	10.6	-
산수화	13	-	92.9	7.1		-
초상화	37	-	45.7	32.6	21.7	-
장식화	23	-	29.0	16.1	54.8	-
기록화	16	-	64.7	29.4	5.9	-
무속화	18	12.0	16.0	20.0	8.0	44.0
단청	35	39.0	13.5	44.1	3.4	-
기타 채색 유물	18	14.3	14.3	33.3	33.3	4.8
계	244	12.3	33.0	35.5	15.1	4.1

* 비율은 유물에서 복수의 녹색 안료가 검출된 것을 포함해서 계산.

trihydroxychloride 안료가 중요 녹색 안료였음이 밝혀졌다. 그러나 copper trihydroxychloride 안료로 분석된 논문에서 합성 안료 여부를 확인할 수 있는 균일한 안료 입자와 입자 중심의 어두운 코어를 확인할 수 있는 현미경 이미지의 선명도가 부족하여, 합성 copper trihydroxychloride 안료의 정확한 사용 비율은 확인하기 힘들었다. 그러나 국립민속박물관 소장 유물 중 copper trihydroxychloride가 동정된 초상화 4점, 무속화 5점, 장식화 3점, 기타 채색 유물 1점은 모두 합성 copper trihydroxychloride 안료로 판명되었다.

Ⅵ. 조선시대의 Copper Trihydroxychloride 안료

1. Copper Trihydroxychloride 안료의 명칭

조선에서 유물의 녹색 채색에 중요하게 사용된 copper trihydroxychloride 녹색 안료에 대해, 지금까지의 안료 분석 논문에서는 녹염동광, 동록, 아타카마이트, 하엽(荷葉), 석록, 삼록(三綠) 등 다양한 명칭을 사용하거나, 아타카마이트, 파라타카마이트, 보탈라카이트 등 성분으로 기록하고 있다. 이와 같은 현상은 copper trihydroxychloride 안료에 대한 정확한 명칭 연구가 되어 있지 않기 때문이다. 조선에서 동록이라는 명칭을 안료로 언급한 문헌은 금화경독기와 이를 인용한 임원경제지이지만, 이 방법으로 만든 동록은 neutral copper acetate 즉 벌디그리스로 밝혀졌으며, 그 외에 조선왕조실록에는 1회만 언급되어 있고[9] 의학서에서는 보이지만[10], 의궤의 실입질(實入秩)에 기록된 안료에는 동록이 보이지 않아, 조선에서는 copper trihydroxychloride 안료는 동록이라는 명칭을 사용하지는 않은 것으로 보인다.

조선의 국가 공식 기록인 의궤와 호조의 탁지준절에는 녹색 안료로 뇌록, 석록, 삼록, 대록(大綠), 하엽, 동록 등이 실려 있다. 뇌록은 녹토로 성분은 셀라도나이트(celadonite)이며 조선시대에는 장기현(長鬐縣)과 풍천군(豐川郡)에서 산출되며[11], 채굴 후 분쇄, 수비하여 안료로 만들어, 고분 벽화나 단청의 가칠(假漆)에 사용되었지만 회화에서는 거의 사용되지 않았다. 석록은 광물인 공작석(孔雀石, malachite)으로 만들며, 성분은 염기성탄산동($Cu_2CO_3(OH)_2$)이다. 공작석을 분쇄한 후 수비하여 입자 크기에 따라 두록(頭綠), 이록(二綠), 삼록으로 구분하

9 朝鮮王朝實錄 燕山君日記 11年 7月: 傳曰銅綠一百斤,令各道登時上納

10 醫林撮要 卷之十 疳瘡 九十一 附浸淫瘡: 銅綠塡瘡孔中, 生覆盆葉【瓦上焙乾】末乾糝, 溫漿水洗拭糝之

11 朝鮮王朝實錄 世宗實錄 150券 地理志 慶尙道 慶州府 長鬐縣: 磊綠產縣北淺乙伊山 / 世宗實錄 152券, 地理志 黃海道 豐川郡: 磊綠產郡北十二里龍山里

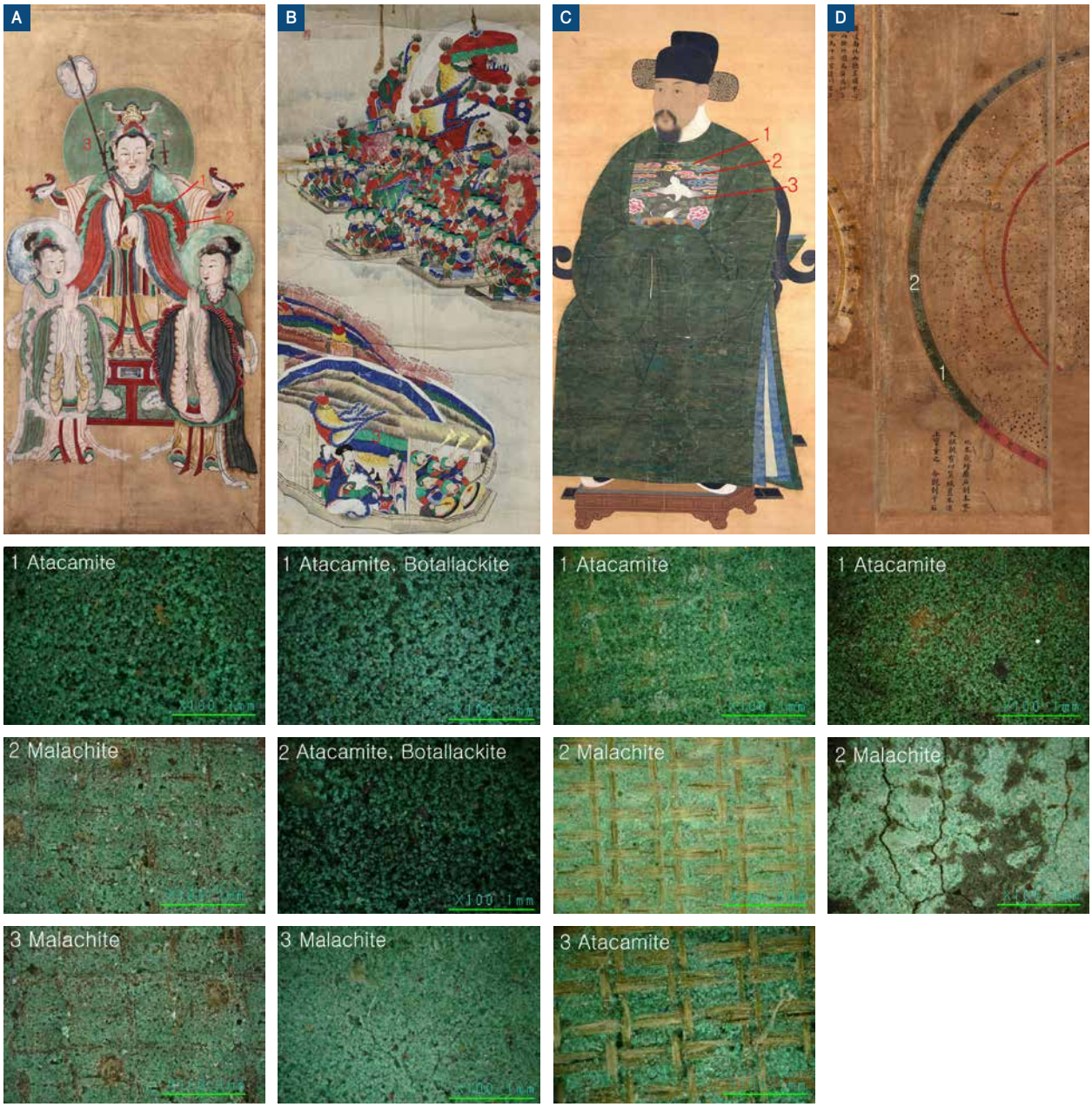


사진 10 국립민속박물관 소장 회화에서 copper trihydroxychloride와 석록의 동시 검출 예, A: 탱화(18691), B: 삼국지연의도(72504), C: 황신영정(17561), D: 천문도(병)(15666).

여 사용하며[12], 입자 크기가 작은 이록, 삼록으로 갈수록 색상이 옅어진다. 석록은 대록이라 부르기도 하며[13] 수비하지 않은 원석으로 추정된다. 의궤에는 주로 삼록이 기록되어 있으며, 두록과 이록은 보이지 않아, 조선시대에는 사용되지 않은 것으로 보인다. 석록과 대록은 의궤에 각각 기록하고 있지만 흔하게 사용되지는 않았다(신현옥 2007).

하엽은 아직 안료의 정확한 성분이 밝혀지지 않았다. 의궤와 탁지준절에 녹색 안료로 기록된 석록, 대록, 삼록은 성분이 같은 염기성탄산동이지만, 하엽은 석록과

12 芥子園畫譜: 研石綠亦如研石青法, 但綠質甚堅, 先宜以鐵椎擊碎, 再入乳缽內, 用力研方細。石綠用蛤蟆背者佳, 亦水飛作三種, 分頭綠、二綠、三綠, 用亦如用石青之法。

13 林園經濟志 贍用志: 石綠生銅坑中銅得紫陽之氣而生綠綠久則成石謂石綠與空青曾青同一根源也或呼爲大綠; 本草綱目 金石部 綠青: 釋名 亦名石綠、大綠。生於銅礦中。

다른 성분의 녹색 안료이며, 안료 명칭대로 연잎과 같은 짙은 녹색 안료로 추정된다. 과거 동아시아의 중국과 한국에서는 광물을 수비하여 입자의 크기에 따른 농담 차이를 가진 안료로 만든 석록과 석청(藍銅鑛, Azurite)과 같은 광물성 안료가 사용되었다. 따라서 옅은 녹색의 삼록이 사용되었다면 진한 녹색 안료의 사용도 추정이 가능하다. 따라서 염기성탄산동 안료(석록, 대록, 삼록) 이외의 안료인 하엽이 진한 녹색 안료로 옅은 녹색 안료인 삼록과 함께 사용된 것으로 추정할 수 있다.

유물의 문헌에 등장한 안료 사용 기록과 해당 유물의 분석을 통해 하엽의 동정을 시도하였다. 장렬왕후국장도감의궤(莊烈王后國葬都監儀軌, 1689년) 등에 기록된 안료와 반차도에 사용된 안료 분석 결과를 비교하였을 때, 당하엽과 삼록이 기록되어 있지만, 분석된 성분은 구리와 염소만 검출되어 녹염동광으로 동정하였다(유혜선·윤은영 2015: 242~285). 또 봉정사 영산회괘불도 화기에는 하엽이 기록되어 있지만, X선형광분광기 분석에서 구리 성분만 검출되어, “하엽은 일반적으로 구리를 함유한 무기안료를 지칭하는 것으로 안료의 수비에 따른 색상에 의해 부여된 명칭으로 보인다”고 추정하였다(송유나·김규호 2014: 13~25). 이러한 유물과 기록을 연계한 분석에서는 하엽의 안료 성분이나 copper trihydroxychloride(녹염동광)의 안료명은 명확하게 규명되지는 않았다.

그러나 조선시대 많은 회화 등의 채색 유물의 녹색 안료의 분석에서 석록과 함께 copper trihydroxychloride 안료가 주요 녹색 안료로 동정되고 있어, copper trihydroxychloride는 하엽으로 추정된다. 진한 녹색 안료인 하엽으로 추정되는 copper trihydroxychloride가 검출된 국립민속박물관 소장 유물 13점 중, 무속화 4점, 장식화 2점, 초상화 1점에서는 옅은 녹색과 진한 녹색에 다른 안료를 사용하여 녹색의 농담을 표현하였다. 안료 분석을 통해 옅은 녹색은 석록, 진한 녹색은 합성 copper trihydroxychloride가 동정되었다(사진 10). 따라서 농담에 따른 녹색 안료로 옅은 녹색은 삼록, 진한 녹색은 하엽을 사용하였다면 하엽은 합성 copper trihydroxychloride 안료로 동정할 수 있다.

2. 조선에서의 하엽 제조

Copper trihydroxychloride 안료인 하엽은 고려시대까지의 유물이나 기록에서는 발견되지 않았으며 조선 초 기록에서 처음 나타난다. 하엽록(荷葉綠)은 세종실록지리지에 황해도 해주목 청태암(靑苔巖)에서 난다고 하여[14] 이때 하엽록은 천연 광물을 가리키는 것으로 보인다. 그러나 일제강점기 조선총독부에서 조사한 한반도 전역의 광물에서 녹염동광은 발견되지 않았으며(朝鮮總督府地質調査所 1941), 녹염동광이 발견되지 않아 세종실록지리지의 하엽록은 녹염동광인지는 불분명하다. 그리고 최근 한반도 남부의 녹색-청색 계열 광물 조사에서도 녹염동광이 발견되지 않아(정기영 외 2018: 33~46; 도진영·정종미 2018: 123~135), 조선시대에 녹염동광을 이용한 하엽이 제조되었는지는 의문이다.

태종 3년(1403년) 최인계가 하엽록을 처음 만들었으며[15], 세종 19년(1437년) 요동으로 사람을 보내 하엽록 제조법을 배워와 장영실에게 그 기술을 전습하게 하였다[16]. 삼국시대부터 조선 전반에 걸쳐 뇌록과 같은 광물을 분쇄·수비하여 안료로 사용하고 있어(Winter, J. 1989: 1~36; 안병찬·홍종욱 2006: 180~218; 남도현 2019) 광물을 분쇄·수비하여 안료로 만드는 기술은 이미 조선 이전부터 보유하고 있었다. 따라서, 태종 3년과 세종 19년에 기

14 朝鮮王朝實錄 世宗實錄 152券, 地理志 黃海道 海州牧: 荷葉綠產州東二十里靑苔巖

15 朝鮮王朝實錄 太宗實錄 6券, 太宗 3年 10月 26日: 崔仁桂進荷葉綠, 與中國所產無異。仁桂始造也。

16 朝鮮王朝實錄 世宗實錄 78券, 世宗 19年 7月 6日: 差通事金玉振, 解送唐人 池源里及金璽等七人于遼東。初, 璽被虜於野人, 久居北方, 至是逃來。璽性巧百工之事, 自言 吹鍊金銀, 做朱紅輕粉荷葉綠等物。上命蔣英實, 傳其術,

록된 하엽록을 만드는 기술은 합성 안료를 가리킨다. 이러한 사실로부터 하엽은 조선 초 중국으로부터 처음 제조 기술을 습득한 것으로 보인다.

고려사(高麗史)에는 중상서(中尙署)의 황단장 교위(黃丹匠 校尉)의 녹봉이 기록되어 있지만, 하엽록 등과 같은 다른 안료를 만드는 장인이 보이지 않는다[17]. 그러나 조선시대에 들어와 편찬된 경국대전(經國大典, 1470년)에 따르면 공전(工典) 경공장(京工匠)으로 상의원(尙衣院)과 제용감(濟用監)에 하엽록장(荷葉綠匠)을 각 2인을 두어[18], 조선 초에는 하엽의 제조 기술을 확보하여 자체적으로 생산한 것으로 보이며, 전록통고(典錄通考, 1707년), 대전통편(大典通編, 1785년), 대전회통(大典會通, 1865년)[19] 등 조선 후기까지의 법률에도 경공장의 하엽록장의 인원수가 규정되어 있어 19세기 말까지 지속적으로 제조된 것으로 보인다. 17세기 영건도감의궤와 어진 관련 의궤에서는 향하엽(鄕荷葉)과 당하엽(唐荷葉)이 함께 등장하여 조선 생산 하엽과 중국 수입품을 구분하여 기록하고 있었지만[20] 그 이후부터는 하엽으로 통일하여 기록하기 시작했으며, 진연 관련 의궤에서는 18세기 중반 의궤까지 당하엽과 하엽을 함께 기록하다가 그 이후에는 하엽이란 명칭만 등장한다(신현옥 2007). 19세기 문헌인 서유구의 금화경독기와 이를 인용한 임원경제지에는 하엽록을 연경에서 수입한 녹색 물감이라고 기록되어 있으며[21], 탁지준절에는 채색 항목에 당하엽만 기록되어 있다. 이러한 사실로부터 조선 초부터 제조된 하엽은 19세기까지 지속적으로 제조되었으며 수입품도 사용한 것으로 보인다.

동록은 주로 잔치 관련 의궤에 많이 보이며 회화에는 사용된 기록은 없으며, 확실히 사용된 곳은 초[燭]이며, 색초를 만드는데 왜주홍과 금박과 함께 사용되었다(신현옥 2007). 탁지준절에는 당동록(唐銅綠)이 채색 항목에 기록되어 있어, 여기서 언급하는 동록의 성분은 불분명하여 향후 조선시대에서 하엽과 동록간의 차이에 대한 물질 규명 연구가 필요하다.

Ⅶ. 문헌의 제조 방법에 따른 Copper Trihydroxychloride 안료 시험적 제조

중국, 한국 및 유럽의 문헌에 언급된 copper trihydroxychloride로 추정되는 녹염, 염록, 동록, 동청, salt green의 제조법으로 시험적으로 만들어 조선의 채색 유물에 사용된 copper trihydroxychloride 안료와의 비교를 통해, 조선시대 copper trihydroxychloride 안료의 제조법을 추정하고자 하였다. 문헌에 기록된 방법은 지식인이 기록하였기에 장인의 제조법을 세세하게 기록하지 않아 불명확한 부분이 많다. 안료는 중국의 신수본초의 녹염(李蔓 2013), 신선양생비술의 동록, 묵아소록의 동청(Lei, Y. 2012), 본초강목의 동청, 천공개물의 동록, Science and Civilisation in China의 청색 안료(Scott, D.A. 2002: 415), 조선의 금화경독기, 임원경제지의 동청, Original Treatises on the Arts of Painting에 기록된 유럽의 중세 recipe XXXVII의 viridis color cum sale(Sancho,

17 高麗史 卷八十, 志 卷第三十四, 食貨 三: 米十五石.【畫業指諭一】十石.【小木匠指諭承旨·行首校尉各一】八石.【韋匠指諭承旨一, 紅鞓匠行首校尉一, 朱紅匠指諭副尉一】七石.【雕刻匠指諭殿前一·行首校尉一, 螺鈿匠一】六石.【漆匠左右行首校尉二】稻十二石.【花匠校尉一, 紙匠行首副尉一】十石.【珠簾匠行首一, 竹篠匠行首校尉一, 御盖匠校尉一, 黃丹匠校尉一, 梳匠行首校尉一, 磨匠行首校尉一】

18 經國大典 工典 京工匠: 尙衣院荷葉綠匠二, 濟用監荷葉綠匠二

19 典錄通考 工典 京工匠: 尙衣院荷葉綠匠二, 濟用監荷葉綠匠二; 大典通編 工典 京工匠: 尙衣院荷葉綠匠二, 濟用監荷葉綠匠二; 大典會通 工典 京工匠: 尙衣院荷葉綠匠二, 濟用監荷葉綠匠二

20 昌慶宮修理所儀軌, 1633년 / 昌德宮修理都監儀軌, 1647년 / 儲承殿儀軌, 1648년 / 昌德宮昌慶宮修理都監儀軌, 1652년 / 昌德宮萬壽殿修理都監儀軌, 1657년 / 永寧殿修改都監儀軌, 1667년

21 金華耕讀記, 林園經濟志: 燕貿綠彩中有色深綠帶黛色者, 畫家呼爲荷葉, 以其色類荷葉也. 本草無其說, 未知何地何料也

표 3 동록 등의 제조법이 기록된 문헌에 기초한 동록 등의 제조 조건

문 헌	제조 물질	제조 조건
新修本草	녹염	동분, 염화암모늄, 염화나트륨을 섞어 80% 습도에서 20일간 저장하여 만든다.
神仙養生祕術	동록	염화암모늄을 첨가한 식초를 가열하고, 뜨거운 식초를 구리 그릇에 담긴 동판에 붓는다. 동판에 생긴 녹을 긁어모은다.
墨娥小錄	동청	숯불로 가열한 동판을 명반과 염화암모늄을 첨가한 식초에 담근다. 동판에 생긴 녹을 긁어모은다.
本草綱目	동청	동판을 식초를 담은 용기에 1주일간 매단다. 동판에 생긴 녹을 긁어모은다.
天工開物	동록	황동판에 식초를 바르고 볏짚으로 덮는다. 녹이 슨 황동판을 가열하고 녹을 긁어모은다.
Science and Civilisation in China	Blue pigment	이산화구리(cuprite), 염화암모늄, 물 혼합물을 3-4시간 동안 교반하면서 끓이면 어두운 청색액으로 변한다. 청색액에 물을 첨가하면 입자들이 침전하고 이들 입자를 모은다.
金華耕讀記, 林園經濟志	동청	동판을 식초를 담은 용기에 1주일간 매단다. 동판에 생긴 녹을 긁어모은다.
Original Treatises on the Arts of Painting	Color cum sale	동판에 벌꿀과 염화암모늄을 바른 후 식초 용기에 반쯤 담가 40℃에서 25일간 방치한다. 식초에 담그지 않은 동판에 생긴 녹을 긁어내어 모은다.

N. 외 2017)와 같이 그동안의 연구를 바탕으로 동록 등을 시험적으로 제조하였다(표 3).

신수본초, Original Treatises on the Arts of Painting, Science and Civilisation in China에 기록된 방법으로 만들어진 물질은 적외선분광기와 X-선회절기 분석에서 아타카마이트로 동정되었다. 그러나 X-선회절기 스펙트럼은 표준물질 아타카마이트의 스펙트럼에 비해 2θ가 고각(高角)으로 이동(shift)하였으며, 피크도 넓은 형태를 보여주고 있다. 신수본초와 Original Treatises on the Arts of Painting 방법으로 만든 아타카마이트는 한국이나 중국의 유물에서 사용된 안료와 적외선분광기 스펙트럼은 일치하지만, 안료 입자의 형태는 다르며 결정이 성장되지 않아 편광현미경의 크로스폴라(cross polar) 편광에서는 결정의 간섭띠가 관찰되지 않았다. 색상은 청록색이나 옅은 녹색을 띠어 유물에서 보이는 copper trihydroxychloride의 진한 녹색이 발현되지 않았으며, 타 연구자에 의한 제조에서도 동일한 색상의 안료가 만들어졌다(강규성 2011; 李蔓 2013). 따라서 향후 문헌에서 드러나지 않는 상세한 제조 방법에 대한 추가적인 연구가 필요하다(표 4).

Science and Civilisation in China 방법으로 만든 물질의 주성분은 아타카마이트지만, 때로는 파라타카마이트와 보탈라카이트와 같은 이성질체도 함께 생성되었다(그림 3). 그리고 안료 입자 형태는 유물의 안료 입자와 같이 원형이나 타원형이며 입자 중심에 어두운 코어를 가진 특성을 가지지만, 크로스폴라 편광

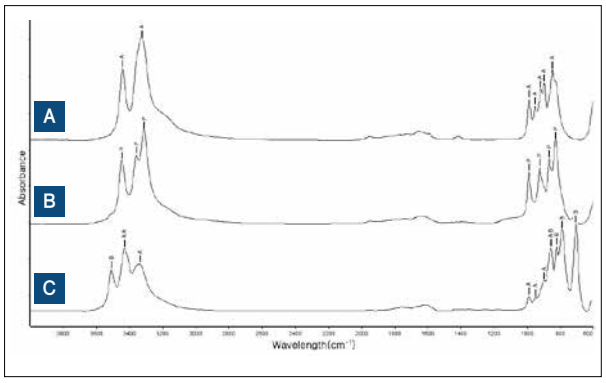


그림 3 Science and Civilisation in China 방법으로 제조한 copper trihydroxychloride의 FT-IR 스펙트럼, A: 아타카마이트, B: 파라타카마이트, C: 아타카마이트+보탈라카이트(—A: 아타카마이트 피크, —P: 파라타카마이트 피크, —B: 보탈라카이트 피크).

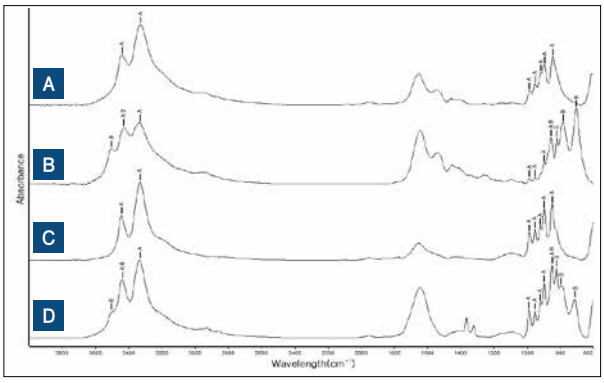
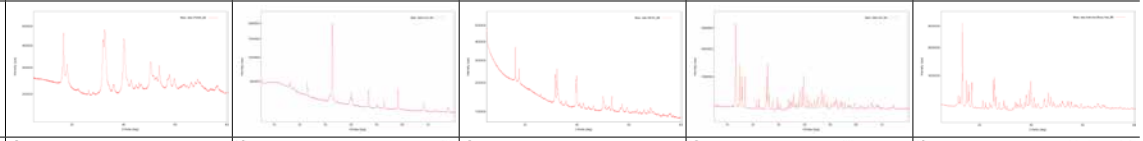
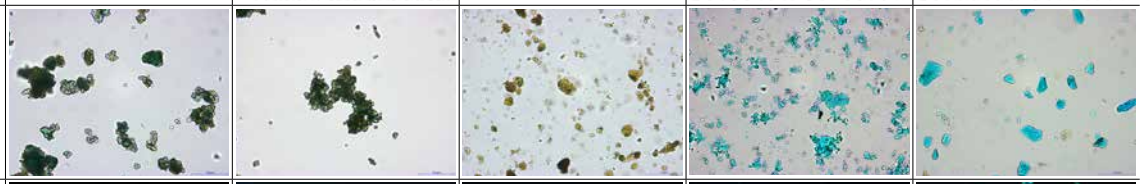
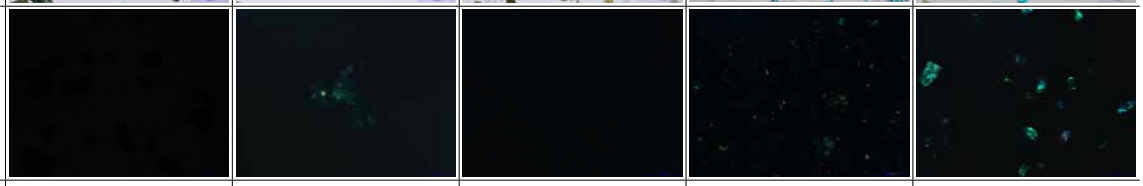


그림 4 국립민속박물관 소장 회화의 녹색 안료의 적외선분광기 스펙트럼, A: 황신영정(17561), 홍배 녹색 운문, B: 삼국지연의도(72504), 갑옷 하의, C: 민광승 초상화(7218), 녹단령 (7218), D: 탱화(18691), 제석 녹색 의복(—A: 아타카마이트 피크, —B: 보탈라카이트 피크).

표 4 문헌에 기록된 동록 등의 제조법에 따라 제조된 물질의 분석 결과

문 헌	新修本草	Science and Civilisation in China	Original Treatises on the Arts of Painting	本草綱目 金華耕讀記 林園經濟志	天工開物
이미지					
X-선회절기 스펙트럼					
적외선분광기 스펙트럼					
광학현미경 이미지 (x400)					
편광현미경 이미지 (x400)					
동정된 물질	아타카마이트	아타카마이트 보탈라카이트 파라타카마이트	아타카마이트	중성 벌디그리스	중성 벌디그리스

* 측정 조건

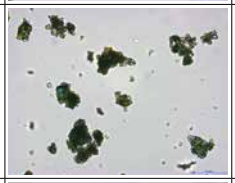
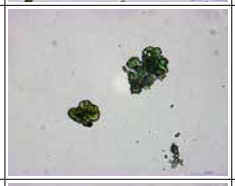
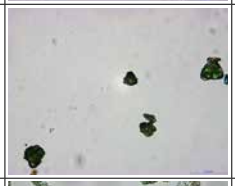
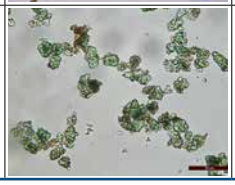
X-선회절기 스펙트럼: X-선회절기(일본, Rigaku, SmartLab9)을 이용하여 CBO-f + ISL 0.5 측정 모드에서 2θ 10-80°, 스텝 0.1°, 속도 Duration time 1.0 조건에서 측정하였다.

적외선분광기 스펙트럼: ATR(Attenuated Total Reflectance) 장착 현미경 적외선분광기(독일, Bruker, Vertex80V, Hyperion 2000)로 시료를 Ge 크리스털 미러에 올려놓고 현미경 장착 ATR을 이용하여 스캔수 64, 해상도 4cm^{-1}에서 측정하였다.

광학현미경 및 편광현미경 이미지: 광학현미경(독일 Leica, DM-2500M)으로 현미경 이미지를 얻었으며, 편광현미경 이미지는 크로스폴라에서 얻었다.

에서 결정의 간섭띠가 뚜렷하게 나타나지 않아, 유물의 안료만큼 결정이 성장하지는 않은 것으로 보인다(표 5). Science and Civilisation in China 방법으로 만든 copper trihydroxychloride는 한국과 중국의 합성 copper trihydroxychloride 안료의 특성과 유사하지만, 문헌 기록이 매우 간략하여 정확한 제조 방법은 규명할 수는 없었다. 그리고 이 방법으로 아타카마이트와 함께 파라타카마이트와 보탈라카이트도 생성되는 현상은, 유물의 녹색 안료 분석에서 copper trihydroxychloride 안료로 아타카마이트와 함께 보탈라카이트가 함께 동정되는 것과 연관시켜(그림 4), 이 방법이 전통적인 copper trihydroxychloride 안료 제조 방법에 가까운 것으로 추정된다. 안료를 만드는 장인이 특정 이성질체의 copper trihydroxychloride를 염두에 두고 만들지는 않은 것으로 생각된다. Science and Civilisation in China는 조지프 니덤이 1940년대 중국에서 조사한 중국 전통 과학 기술을 바탕으로 저술한 책으로, 여기에 기록된 blue pigment 제조 방법은 근현대까지 중국에서 실제 행해진 copper trihydroxychloride 제조 기술로 생각된다. 그러나 이 방법으로 만든 copper trihydroxychloride는 blue pigment

표 5 문헌에 기록된 동록 등의 제조법에 따라 제조된 물질과 한국 및 중국 유물의 녹색 안료 현미경 이미지

물 질	현미경 이미지	
	광학현미경	편광현미경
아타카마이트 (Science and Civilisation in China)		
아타카마이트 (新修本草)		
아타카마이트 (산신탱화 (18552), 동자옷, 국립민속박물관 소장)		
아타카마이트 (석당권협영정 (29957), 단령, 국립민속박물관 소장)		
아타카마이트 (중국 회화, 돈황연구원 张亚旭 제공)		

가 아닌 옅은 녹색을 띤다. Science and Civilisation in China 제조법과 유물의 안료와 차이(결정의 발달, 색상)에 대해서는 추후 추가적인 연구가 필요하다.

묵아소록과 신선양생비술에 기록된 방법으로 동록이나 동청을 제조하였을 때 동판에는 충분한 반응이 일어나지 않아 미량의 녹만이 생성되었으며 녹의 성분도 불명확하여 copper trihydroxychloride 제조에는 실패하였다.

본초강목, 천공개물, 금화경독기 및 임원경제지에 기록된 식초를 이용한 방법으로 만든 동록과 동청은 중성 아세트산구리인 벌디그리스로 분석되어, 이들 방법으로 제조된 동록이나 동청은 copper trihydroxychloride 안료가 아닌 것으로 증명되었다(표 4). 한국이나 중국의 유물에서는 유럽과는 달리 벌디그리스가 안료로 사용된 적이 없으며(Winter, J. 2008: 27~28), 실제 채색 안료 분석에서도 벌디그리스가 동정된 적이 없어, 의약품에 사용되는 동청이나 동록과 안료로 사용된 copper trihydroxychloride의 명칭인 동청이나 동록과 착각하여, 천공개물이나 금화경독기 저자들이 안료로써 기록한 것으로 보인다. 혹은 저자들이 벌디그리스를 만든 후 염화암모늄(광명염)이나 염화나트륨(요사)과 반응시켜 copper trihydroxychloride 안료를 만드는 것을 누락시킨 채 기록한 것일 수도 있다. 실제 고습도(80%)에서 벌디그리스와 염화암모늄이나 염화나트륨을 혼합시켜 반응시키면 copper trihydroxychloride가 생성된다(그림 5).

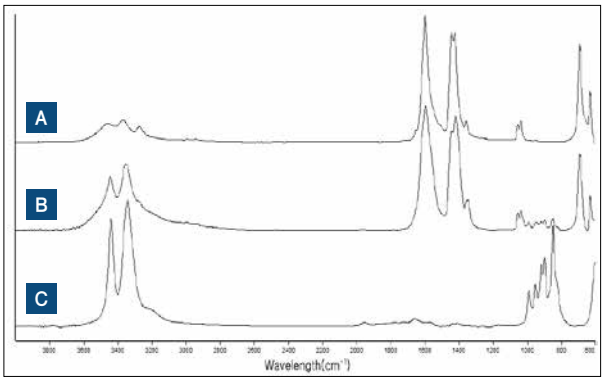


그림 5 본초강목, 금화경독기, 임원경제지의 동청 제조법으로 만든 벌디그리스와 염화나트륨의 혼합 전후 적외선분광기 스펙트럼, A: 혼합 전 벌디그리스, B: 혼합 후 습도 80%에서 1일간 방치, C: 혼합 후 습도 80%에서 5일간 방치.

Ⅷ. 맺음말

조선시대 회화나 건축물 채색 안료의 분석에서 녹색 안료로 구리와 염소가 주성분인 copper trihydroxychloride인 아타카마이트 등이 주요 녹색 안료로 동정되어 왔다. 이 copper trihydroxychloride 안료에 대한 연원이나 명칭, 제조법, 천연 안료인지 합성 안료인지 등은 명확하게 밝혀지지 않았다.

Copper trihydroxychloride 안료는 중국에서 녹염, 염록, 동록으로 불렸으며 중국 서북지방의 둔황 막고굴 벽화에서 가장 일찍 사용되었다. 당대에 이미 제조되어 5대 이후에는 지배적인 합성 녹색 안료가 되었으며, 중국의 전시대에 걸쳐 석록과 함께 널리 사용되었다. 한

국에서는 삼국시대 벽화나 고려 불화에서는 아직까지 copper trihydroxychloride 안료가 발견되지 않았으며, 조선시대에 들어와 회화(불화, 초상화, 기록화, 장식화, 무속화)나 건축물 단청에서 copper trihydroxychloride 안료가 석록과 함께 중요 녹색 안료로 사용되었다. 국립민속박물관 소장 무속화와 초상화 등의 분석에서 copper trihydroxychloride 안료는 합성 안료로 판명되었지만, 그 외 국내 연구자들의 분석에서는 copper trihydroxychloride가 합성 안료인지 천연 안료인지는 불명확하다.

조선시대의 주요 녹색 안료인 copper trihydroxychloride 안료의 명칭은 지금까지 불명확하였다. 조선시대 의궤 등에 기록된 녹색 안료(하엽, 석록, 대록, 삼록)에서 옅은 녹색인 삼록과 함께 짙은 녹색으로 하엽이 사용된 것으로 판단된다. 그리고 조선왕조실록에 따르면 하엽은 조선 초 문헌에서 처음 등장하며 중국에서 배워와 제조하였으며, 조선시대 법률에는 하엽장의 인원수가 기록되어있어 하엽은 합성 안료임을 알 수 있다. 실제 국립민속박물관 소장 유물 중 농담에 따른 녹색을 표현한 무속화와 초상화에서 진한 녹색에서는 합성 copper trihydroxychloride와 옅은 녹색에서는 석록이 사용되어, 합성 copper trihydroxychloride는 하엽으로 동정할 수 있다.

중국 등의 문헌(신수본초, Science and Civilisation in China 등)에 따르면, 녹염, 염록, 동록 등은 동분과 광명염, 요사를 반응시켜 만들었을 때, 만들어진 안료 성분은 copper trihydroxychloride인 아타카마이트 등이다. 20세기 중반 조사한 기록인 Science and Civilisation in China의 방법으로 만들어진 copper trihydroxychloride는, 조선시대 채색 유물과 중국의 유물에서 발견되는 합성 copper trihydroxychloride와 매우 유사한 안료 입자 특성(원형 또는 타원형 형태, 입자 가운데 어두운 코어)을 보여주고 있어, 유사한 방법으로 제조된 것으로 보인다.

Copper trihydroxychloride 안료는 중국의 서북지방에서 고대부터 사용되기 시작하여, 5대 이후에는 널리 사용된 합성 녹색 안료이지만, 한국에서는 조선시대 이전 회화에서는 아직까지 분석 예가 없어 언제부터 사용되었는지는 알 수 없다. 조선시대 이전의 회화 유물은 극소수 존재하고 대부분 북한이나 해외에 있어 녹색에 사용된 안료에 대한 정밀 분석이 어려운 것이 현실이라 copper trihydroxychloride 사용 유무의 확인을 위한 정밀 분석은 향후 과제이다.

조선시대 들어 copper trihydroxychloride의 제조 기술이 중국에서 들어왔지만 정확한 제조법은 아직까지 불명확하다. 지금까지 문헌에 기록된 동록이나 동청 등의 제조법 중 동과 염소 화합물(염화나트륨, 염화암모늄)을 이용한 시험적 제조를 통해 합성한 copper trihydroxychloride(아타카마이트, 파라타카마이트, 보탈라카이트 등)는 회화 유물에서 분석된 녹색 안료 성분과 안료 입자 형태가 유사하지만, 결정이 덜 발달되고 색상이 옅어 유물의 안료와 다른 특성을 보여주고 있다. 따라서 copper trihydroxychloride 안료의 복원을 위해 문헌을 기초로 다양한 원료 배합비, 온도, 시간 등 제조조건을 달리한 깊이 있는 연구가 필요하다.

천공개물이나 임원경제지 등에 실린 동청이나 동록을 만드는 방법은 동과 식초를 반응시켜 청록색의 벌디그리스가 합성되는 것이다. 중국이나 한국에서는 전통적으로 벌디그리스가 안료로 사용된 적이 없고 분석된 적도 없기 때문에, 이와 같은 제조법에 대한 문헌상의 혼란 원인의 규명이 필요하다.

회화 등의 안료 분석에서, 국립민속박물관 소장 회화 자료를 비롯하여 일부 회화 자료의 분석에는 X선형광분광기, 적외선분광기, X선회절기, 전자현미경, 광학현미경 등 다양한 분석기기로 교차 분석하여 구리와 염소가 검출된 녹색 안료는 copper trihydroxychloride로 동정되었으며, 다른 구리-염소 화합물 안료는 동정되지 않았다. 중국에서는 구리-염소 화합물 녹색 안료는 copper trihydroxychloride만 사용되었기에, 국내의 대부분의 회화나 건축물 단청 안료의 녹색 안료에 대한 X선형광분광기 비파괴 분석에서 구리와 염소의 검출로 부터 copper

trihydroxychloride로 판정하였지만, 이외에 다른 녹색 안료(석록)와의 혼합 여부는 확인할 수 없다. 따라서 회화의 안료 분석에서는 X선형광분광기 이외에 적외선분광기, X선회절기, 라만분광기 등 다양한 분석기기를 이용한 교차 분석이 필요하다.

참고문헌

- 芥子園畫譜
- 經國大典
- 高麗史
- 金華耕讀記
- 大典通編
- 大典會通
- 墨娥小录
- 本草綱目
- 新修本草
- 神仙養生秘術
- 醫林撮要
- 林園經濟志
- 儲承殿儀軌
- 永寧殿修改都監儀軌
- 典錄通考
- 朝鮮王朝實錄 世宗實錄
- 朝鮮王朝實錄 燕山君日記
- 朝鮮王朝實錄 太宗實錄
- 昌德宮萬壽殿修理都監儀軌
- 昌慶宮修理所儀軌
- 昌德宮修理都監儀軌
- 昌德宮昌慶宮修理都監儀軌
- 天工開物

- 강규성, 2011, 『녹색 무기안료의 재현 및 특성에 관한 연구』, 용인대학교 석사학위 논문
- 강지은, 2011, 『김제 금산사 미륵전 벽화 채색안료의 성분 분석 및 특성 해석』, 공주대학교 석사학위 논문
- 경주대학교 산학협력단, 2008, 『궁궐채색기술 특성규명 연구』, 전통과학기술실용화연구, 국립문화재연구소
- 국립문화재연구소, 2015a, 「안료 분석」, 『마곡사 석가모니불괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 1, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.67~90
- 국립문화재연구소, 2015b, 「안료 분석」, 『통도사 석가여래 괘불탱, 대형불화 정밀조사 보고서』 2, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.53~72
- 국립문화재연구소, 2015c, 「안료 분석」, 『통도사 괘불탱, 대형불화 정밀조사 보고서』, 문화재청, 성보문화재연구원, 3, pp.51~69
- 국립문화재연구소, 2015d, 「안료 분석」, 『북장사 영산회괘불탱』, 대형불과 정밀조사 보고서 4, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.52~70
- 국립문화재연구소, 2016a, 「안료 분석」, 『수덕사 노사나불 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 5, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.49~70
- 국립문화재연구소, 2016b, 「안료 분석」, 『수도사 노사나불 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 6, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.46~64

참고문헌

- 국립문화재연구소, 2016c, 「안료 분석」, 『만연사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 7, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.44~65
- 국립문화재연구소, 2016d, 「안료 분석」, 『법주사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 8, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.44~63
- 국립문화재연구소, 2016e, 「안료분석」, 『대련사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 9, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.42~63
- 국립문화재연구소, 2016f, 「안료 분석」, 『개암사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 10, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.66~86
- 국립문화재연구소, 2016g, 「안료 분석」, 『도림사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 11, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.44~64
- 국립문화재연구소, 2016h, 「안료 분석」, 『내소사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 12, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.49~74
- 국립문화재연구소, 2017a, 「안료 분석」, 『미황사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 13, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.52~82
- 국립문화재연구소, 2017b, 「안료 분석」, 『죽림사 세존 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 14, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.40~64
- 국립문화재연구소, 2017c, 「안료 분석」, 『다보사 괘불탱』, 대형불화 장황조사 보고서 15, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.61~88
- 국립문화재연구소, 2017d, 「안료 분석」, 『흥국나 노사나불 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 16, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.65~93
- 국립문화재연구소, 2017e, 「안료 분석」, 『남장사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 17, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.53~73
- 국립문화재연구소, 2017f, 「안료 분석」, 『화엄사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 18, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.45~71
- 국립문화재연구소, 2017g, 「안료 분석」, 『용봉사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 19, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.52~76
- 국립문화재연구소, 2018a, 「안료 분석」, 『보살사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 23, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.47~72
- 국립문화재연구소, 2018b, 「안료 분석」, 『안심사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 24, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.54~81
- 국립문화재연구소, 2018c, 「안료 분석」, 『선석사 영산회괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 22, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.54~82
- 국립문화재연구소, 2018d, 「안료 분석」, 『남양주 봉선사 비로자나삼신괘불도』, 대형불화 정밀조사 보고서 26, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.53~75
- 국립문화재연구소, 2018e, 「안료 분석」, 『광덕사 노사나불 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 20, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.55~81
- 국립문화재연구소, 2018f, 「안료 분석」, 『금탑사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 21, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.48~72
- 국립문화재연구소, 2018g, 「안료 분석」, 『김천 직지사 괘불탱』, 대형불화 정밀조사 보고서 25, 문화재청, 성보문화재연구원, pp.51~80
- 국립문화재연구소, 2018h, 『전통 단청안료의 과학적 조사·분석, 전라남도 편』, 국립문화재연구소
- 국립문화재연구소, 2018i, 『전통 단청안료의 과학적 조사·분석, 전라북도 편』, 국립문화재연구소
- 김규호, 송유나, 2016, 「대웅보전 불화 안료의 비파괴 성분 분석」, 『조선의 원당1-화성 용주사』, 불교미술연구 조사보고 제6집, 국립중앙박물관, pp.203~230
- 김규호, 송유나, 임덕수, 송정주, 2007, 「해학반도도 채색안료에 대한 비파괴 특성 분석」, 『보존과학연구』, 28, pp.121~147
- 김범준, 박민수, 김민재, 정광용, 2014, 「창녕 관룡사 대웅전 관음보살 벽화 과학적 조사 및 분석」, 『창녕 관룡사 대웅전 관음보살 벽화 모사』, 사찰문화재보존연구소, pp100~120
- 김소진, 한민수, 이한형, 2012, 「불국사 대웅전 석가모니후불탱화 안료의 과학적 분석」, 『문화재』, 45(3), pp.212~223
- 김수경, 허준수, 이한형, 서민석, 한민수, 2013, 「창덕궁 대조전 적의본의 채색안료 성분분석」, 『보존과학회지』, 29(4), pp.379~388
- 김순관, 정희원, 조안나, 홍순천, 2010, 「조선후기기록화 『왕세자입학도(王世子入學圖)』의 제작기법 연구」, 『문화재 보존연구』, 7, pp.86~115
- 김용선, 이상진, 최인숙, 진병혁, 이화수, 2014, 「완주 위봉사 보광명전 백의관음벽화의 재료학적 특성 연구」, 『보존과학회지』, 30(1) pp.55~65
- 김정현, 2009, 『19C 아미타불 탱화의 복원모사를 위한 과학적 분석 연구 - 충청북도 청원군 월리사 소장 아미타불 탱화 -』, 공주대학교 석사학위 논문

참고문헌

- 김옥경, 2010,『靈光佛甲寺所藏〈靈山會上圖〉의材料와 彩色技法에 관한 硏究』, 원광대학교 석사학위 논문
- 남도현, 2019,『능산리고분군 동하총 고분벽화의 잔존안료 입자분석을 통한 안료 분포양상 연구』, 한국전통문화대학교 석사학위 논문
- 노지현, 2017,「청룡사 소장 불교회화의 채색 안료 분석과 시기적 특성」,『안성 청룡사』, 조선의 원당 2 국립중앙박물관, pp.147~168
- 도진영, 정종미, 2018,「전통 안료로 사용된 구리함유 녹색광물의 광물학적 특성과 산지추정」,『한국광물학회지』, 31(2), pp.123~135
- 문선영, 2005,「석파산장 편액 안료 및 섬유 분석」,『문화재보존연구』, 2, pp.127~132
- 문선영, 2007,「우학재단 소장 감로왕도 안료 분석」,『丹豪文化硏究』, 11, pp.206~215
- 문선영, 2009,「기록화 분석」,『조선시대 기록화 채색안료』, 서울역사박물관, pp.52~129
- 문선영, 2010,『조선중기 이후 회화의 채색안료 연구 - 17~20C 초상화, 기록화, 장식화를 중심으로 -』, 중앙대학교 박사학위 논문
- 문선영, 2015,「1910년대 채용신필 초상화 채색 분석 - 〈박만화 초상〉을 중심으로 -」,『문화재보존연구』, 12, pp.75~91
- 문선영, 2016,「채색분석으로 알아본 〈이재면 초상〉 제작 상황」,『문화재보존연구』, 13, pp.57~78
- 문선영, 2017,「1910년대 채용신필 초상화 채색 분석 추가 고찰」,『문화재보존연구』, 14, pp.81~101
- 문환석, 조남철, 홍종욱, 황진주, 2002,「단청」,『부석사 무량수전 실측조사 보고서』, pp.365~402
- 문환석, 홍종욱, 조남철, 이명희, 2002,「朝鮮時代 佛腹藏 織物의 銘文顔料 材質分析」,『아시아민족조형학보』, 1(3), pp.68~80
- 문환석, 홍종욱, 한민수, 황진주, 2004,「괘불 안료의 과학적 분석 연구」,『괘불조사보고서 제Ⅲ집 경상남·북도』, 국립문화재연구소, pp.187~210
- 문환석, 홍종욱, 황진주, 김순관, 조남철, 2002,「고대 벽화안료 재질분석 연구 - 봉정사 후불벽화 및 고아동 고분벽화를 중심으로 -」,『문화재』, 35, pp.160~184
- 박지선, 1996,「李鶴 소장 고려불화 '수월관음도'의 保存修復에 관하여」,『단호문화연구』, 1, pp.45~75
- 사찰문화재보존연구소, 2014a,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 예산 수덕사 대웅전』, 문화재청, pp.157~189
- 사찰문화재보존연구소, 2014b,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 순천 송광사 약사전』, 문화재청, pp.157~189
- 사찰문화재보존연구소, 2014c,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 순천 송광사 국사전』, 문화재청, pp.203~229
- 사찰문화재보존연구소, 2014d,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 순천 송광사 영산전』, 문화재청, pp.190~243
- 사찰문화재보존연구소, 2014e,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 순천 송광사 하사당』, 문화재청, pp.77~87
- 사찰문화재보존연구소, 2014f,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 영암 도갑사 해탈문』, 문화재청, pp.84~90
- 사찰문화재보존연구소, 2015,「안료 조사 및 분석」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 창덕궁』, 문화재청, pp.270~426
- 송유나, 김규호, 2014,「봉정사 영산회괘불도 화기에 기록된 안료명에 대한 고찰」,『보존과학회지』, 30(1), pp.13~25
- 송유나, 이한형, 정용재, 이혜윤, 2016,「비파괴 성분 분석을 통한 18세기 초상화의 채색 특성 비교 고찰 - 유언호 초상화를 중심으로 -」,『보존과학회지』, 32(1), pp.89~100
- 신현옥, 2007, 조선시대 彩色材料에 관한 연구 : 의궤에 기록된 회화의 채색재료를 중심으로, 용인대학교 대학원 석사학위 논문
- 안병찬, 홍종욱, 2006,「고구려 고분벽화의 안료 분석」,『고구려 벽화고분 보존실태 조사 보고서 제1권 조사보고』, pp.180~218
- 안지윤, 기수연, 천주현, 2014,「궁중 장식화의 채색 분석과 장황 고찰」,『보존과학회지』, 30(1), pp.39~53
- 안지윤, 천주현, 김수연, 2013,「16세기 감로도의 과학적 조사와 보존」,『박물관 보존과학』, 14, pp.13~22
- 안지윤, 천주현, 김효지, 지주연, 2013,「문효세자 보양청계병의 보존과 채색 분석」,『보존과학회지』, 29(2), pp.149~159
- 오수원, 2018,『조선시대 공신초상화의 회화사적 특성과 모사복원 연구 - 申叔舟肖像을 중심으로』, 원광대학교 석사학위 논문

참고문헌

- 오준석, 2009, 「의기(義妓) 계월향(桂月香) 초상화 채색 재료 고찰」, 『생활문물연구』, 25, pp.129~157
- 오준석, 2010, 「복개당 자료 안료 성분 분석」, 『생활문물연구』, 26, pp.103~112
- 오준석, 최정은, 최윤희, 2015, 「19~20세기 무신도 등에 사용된 구리-비소 녹색 안료에 대한 연구」, 『보존과학회지』, 31(3), pp.193~214
- 오준석, 최정은, 이새롬, 2016, 「삼국지연의도 채색 재료 분석」, 『삼국지연의도』, 국립민속박물관, pp.132~173
- 유혜선, 2005, 「태조어진 안료 분석」, 『왕의 초상』, 국립전주박물관, pp.242~260
- 유혜선, 2006, 「국립중앙박물관 소장 청록산수화의 안료 분석」, 『靑綠山水畵 16帖』, 한국서화유물도록 제14집, 국립중앙박물관, pp.205~215
- 유혜선, 2010, 「화엄사 소장 불교문화재의 성분 분석」, 『화엄사의 불교미술』, 불교미술연구 조사보고 제2집, 국립중앙박물관, pp.138~152
- 유혜선, 윤은영, 2015,「『장렬왕후국장도감의궤』,『효순현빈예장도감의궤』,『의소세손예장도감의궤』반차도의 채색 안료 분석」, 『외규장각 의궤 연구 흉례 Ⅰ』, 외규장각 의궤 학술총서 3, 국립중앙박물관, pp.242~285
- 유혜선, 장연희, 2007, 「초상화의 채색 분석」, 『조선시대 초상화 Ⅰ』, 한국서화유물도록 제15집, 국립중앙박물관, pp.241~267
- 유혜선, 천주현, 박승원, 2008, 「보존과학이 새롭게 찾아낸 정보들」, 『화엄사 괘불』, 국립중앙박물관, pp.41~47
- 유혜선, 장연희, 2008, 「초상화의 채색 분석」, 『조선시대 초상화 II』, 국립중앙박물관, pp.262~299
- 유혜선, 장연희, 윤은영, 2009, 「초상화의 채색 분석」, 『조선시대 초상화 III』, 국립중앙박물관, pp.226~275
- 유혜선, 장연희, 윤은영, 2010, 「〈기축진찬도〉 채색 안료 분석」, 『조선시대 궁중행사도 Ⅰ』, 한국서화도록 18집, 국립중앙박물관, pp.187~225
- 유혜선, 천주현, 2009, 「천은사 삼일암 아미타불회도의 안료 분석」, 『천은사의 불교미술』, 불교미술연구 조사보고 제1집, 국립중앙박물관, pp.63~70
- 유혜영, 김경수, 이용희, 1999, 「훈증소독에 따른 서화류의 안료변색 및 pH변화 유무 조사」, 『박물관보존과학』, 1, pp.43~51
- 윤은영, 강형태, 2012, 「국립중앙박물관 소장 적의본과 폐슬본 채색 안료 및 염료 분석」, 『박물관 보존과학』, 13, pp.13~22
- 윤은영, 강형태, 2014, 「은조사 구장복의 채색안료 분석」, 『박물관보존과학』, 15, pp.66~76
- 윤은영, 노지현, 2016, 「불교회화 채색 안료의 분석과 시기적 특성」, 『조선의 원당1-화성 용주사』, 불교미술연구 조사보고 제6집, 국립중앙박물관, pp.231~263
- 이경민, 이화수, 김미정, 2012, 「사찰벽화 재질 및 상태에 대한 과학적 분석 · 조사 연구 - 직지사 명부전 벽화를 중심으로 -」, 『불교미술사학』, 14, pp.191~205
- 이장존, 한민수, 유영미, 권혁남, 2018, 「대련사 괘불탱에 사용한 채색 안료의 과학적 분석」, 『보존과학연구』, 39, pp.103~114
- 이찬희, 이정은, 한나라, 2012, 「서울 동관왕묘 소조상 채색안료의 정밀분석 및 동정」, 『보존과학회지』, 28(2), pp.101~112
- 이한형, 박지희, 홍종욱, 한민수, 서민석, 허준수, 2012, 「순천 송광사 소조사천왕상 채색안료의 자연과학적 분석 - 서방광목천왕상 채색안료를 중심으로 -」, 『문화재』, 45(1), pp.122~147
- 장연희, 유혜선, 황유정, 2008, 「조선중기 조경영정 보존 및 제작기법 연구」, 『박물관 보존과학』, 9, pp.85~93
- 장연희, 윤은영, 김수연, 2014, 「심희수 초상의 재료와 제작기법에 대한 과학적 조사」, 『박물관보존과학』, 15, pp.96~121
- 전유근, 김원국, 조영훈, 한두루, 김선덕, 이찬희, 2009, 「창녕 관룡사 약사전 벽화의 안료분석 및 비파괴 훼손도 진단」, 『보존과학회지』, 25(4), pp.383~398
- 정기영, 조현구, 도진영, 2018, 「국내 녹색-청색계열 무기안료의 산출과 광학적 특성」, 『한국광물학회지』, 31(1), pp.33~46
- 정두희, 2012, 『조선 후기 어진의 제작기법 연구 - 의궤 및 현존 유물을 중심으로 -』 서울대학교박사학위 논문

참고문헌

- 조남철, 문환석, 홍종욱, 황진주, 2001,「경복궁 근정전 단청안료의 성분분석」,『보존과학연구』, 22, pp.93~114
- 조남철, 홍종욱, 문환석, 황진주 2000,「봉정사 극락전 벽화 안료의 재질 분석 연구 (II)」,『보존과학연구』, 21, pp.119~143
- 조창록, 2010,「풍석(楓石), 서유구(徐有구),『금화경독기(金華耕讀記)』」,『한국실학연구』, 19, pp.287~307
- 차병갑, 2008,『조선후기 김인신 초상화의 보존과학적 연구』, 공주대학교 석사학위 논문
- 천주현, 유해선, 2010,「보존과학으로 본 금당사 괘불」,『금당사 괘불』, 국립중앙박물관, pp.31~38
- 하누리, 2015,『김제 금산사 미륵전 단청 안료에 대한 특성 분석』, 공주대학교석사학위 논문
- 한국문화재보존연구원, 2013a,「조사당 단청에 대한 과학적 조사 카드」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 영주 부석사 조사당』, 문화재청, pp.92~100
- 한국문화재보존연구원, 2013b,「무량수전 단청에 대한 과학적 조사 카드」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 영주 부석사 무량수전』, 문화재청, pp.92~100
- 한국문화재보존연구원, 2013c,「팔상전 단청에 대한 과학적 조사 카드」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 보은 법주사 팔상전』, 문화재청, pp.324~413
- 한국문화재보존연구원, 2013d,「미륵전 단청에 대한 과학적 조사 카드」,『중요목조문화재 단청기록화 정밀조사 - 김제 금산사 미륵전』, 문화재청, pp.270~319
- 한민수, 김지형, 이장존, 2014,「창녕 관룡사 약사전 단청안료의 과학적 분석」,『문화재』, 47(1), pp.18~31
- 한민수, 이한형, 김재환, 2011,「휴대용X선형광분석기를 이용한 통도사 영산전 벽화 안료의 과학적 성분분석」,『문화재』, 44(3), pp.132~149
- 한민수, 홍종욱, 2003, 고대 안료의 성분분석 연구 - 쌍계사 탱화 안료를 중심으로 -, 보존과학연구, 24, pp.131~152
- 한민수, 홍종욱, 2005,「일월오악도 안료에 대한 과학적 분석」,『보존과학연구』, 26, p165~188
- 홍종욱, 이장존, 2013,「완주 송광사 나한전 단청안료 분석」,『보존과학연구』, 34, pp.102~108
- Winter, J., 1989,「한국 고대 안료의 성분분석」,『미술자료』, 43, pp.1~36

- 王进玉, 2003,「敦煌石窟艺术应用颜料的产地之谜」,『文物保护与考古科学』, 15(3), pp.47~56
- 王军虎, 杉下龙一郎, 1996,「甘肃东千佛洞二窟和七窟壁画使用颜料的研究」,『文物保护与考古科学』, 8(1), pp.9~16
- 王进玉, 王进聪, 2002,「敦煌石窟铜绿颜料的应用与来源」,『敦煌研究』, 74(4), pp.23~28
- 李蔓, 2013,『铜绿颜料的分析探究』, 西北大学硕士论文
- 徐位业, 周国信, 李云鹤, 1983,「莫高窟壁画、彩塑无机颜料的X射线剖析报告,『敦煌研究』, pp.187~197
- 于非闇, 1955,『中國畫顏色的研究』, 新華書店

- 小口八郎, 1969,「日本画の着色材料に関する科学的研究」,『東京芸術大学美術学部紀要』, 5, pp.27~82
- 朝鮮總督府地質調査所, 1941,『朝鮮鑛物誌』, 三省堂
- 成瀬正和, 2004,「正倉院宝物に用いられた無機顔料」,『正倉院紀要』, 26, pp.13~60
- 早川泰弘, 2009,「銅系緑色顔料の多様性とその使用例」,『保存科学』, 48, pp.109~117
- 廣川守, 2016,「高麗仏画の絵具-蛍光X線分析から」,『高麗仏画-香りたつ装飾美』, 泉屋博古館, 根津美術館, pp.122~128
- 山崎一雄, 1992,「鳳凰堂絵画の色料」,『平等院大観 第3巻 絵画』, 岩波書店, pp.171~175

참고문헌

- Gettens, R.J., and Fitzhugh, E.W., 1966, 'Azurite and blue verditer', *Studies in Conservation,* 11, pp.54~61
- He, L., Shahid, S., Khalida, K., and Simon, S., 2017, 'Authenticity identification of pigments in ancient polychromed artworks of China', *Analytical Methods,* 9(5), pp.814~825
- IRUG: http://www.irug.org/
- Kerber, G., Koller, M., and Mairiner, F., 1972, 'Studies of blue-green alterations in Austrian medieval wallpainting', *Preprints: ICOM Committee for Conservation 3rd triennial meeting,* ICOM-CC, Madrid
- Lei, Y., 2012, 'Copper trihydroxychloride as pigments in China', *Studies in Conservation,* 57, pp.106~111
- Merrifield, M.P., 1967, *Original treatises on the arts of painting, Vol. II,* Dover Publications, p.236
- Martens, W., Frost, R.L., and Williams, P.A., 2003, 'Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals - implications for the study of the copper and brass corrosion and "bronze disease"', *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen,* 178(2), pp.197~215
- Naumova, M.N., Pisareva, S.A., and Nechiporenko, G.O., 1990, 'Green copper pigments of old Russian frescoes', *Studies in Conservation.* 35, pp.81~88
- Needham, J., 1976, *Science and Civilisation in China, Vol. 5 Chemistry and Chemical Technology, Part 3: Spagyrical Discovery and Invention: Historical Survey, from Cinnabar Elixirs to Synthetic Insulin,* Cambridge University Press, p.245
- Sancho, N., San Andrés, M., Santos, S., and de la Roja, J.M., 2017, 'Colorimetric measurements of different variants of verdigris: powder and bound pigments, *e-conservation Journal,* 5
- Scott, D.A., 2000, 'A Review of Copper Chlorides and Related Salts in Bronze Corrosion and as Painting Pigments', *Studies in Conservation,* 45, pp.39~53
- Scott, D.A., 2002, *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation,* Getty Trust Publications, p.415
- Takami, M., and Eastop, D., 2002, 'The Conservation of a Korean painted silk banner, c. 1800 : Paint analysis and support via solvent-reactivated acrylic adhesive', *Preprint of ICOM-CC 13th Triennial Meeting, Vol II,* ICOM-CC, pp.747~754
- Van't Hul-Ehrnreich, E.H., and Halle-Beek, P.B., 1972, 'A new kind of old green pigment found', *Preprints: ICOM Committee for Conservation 3rd triennial meeting,* ICOM-CC, Madrid
- Winter, J., Leona, M., and FitzHugh, E.W., 2003, *Pigments in later Japanese Paintings (Studies Using Scientific Methods),* Freer Gallery of Art Occasional Papers, New Series Vol. 1, Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution
- Winter, J., 2008, *East Asian Paintings, Materials, Structures and Deterioration Mechanisms,* Archetype Publications, pp.27~28

MUNHWAJAE *Korean Journal of Cultural Heritage Studies Vol. 53 No. 2, June 2020, pp.64~87.*
Copyright©2020, National Research Institute of Cultural Heritage
https://doi.org/10.22755/kjchs.2020.53.2.64

Review of Copper Trihydroxychloride, a Green Pigment Composed of Copper and Chlorine

Joonsuk Oh* Senior Conservation Scientist, Collection Management Division, National Folk Museum of Korea
Saerom Lee Researcher, Collection Management Division, National Folk Museum of Korea
Minyoung Hwang Researcher, Collection Management Division, National Folk Museum of Korea
*Corresponding Author : kcommune@yahoo.co.kr

Abstract

Copper trihydroxychloride (atacamite, botallackite, paratacamite, etc.), the first green pigment used in Mogao Grotto's mural paintings of China, has been known as "copper green", "green salt", and "salt green", etc. and has been used as an important green pigment with malachite. At first, the natural mineral atacamite was employed, but after the Five Dynasties (907~960 CE), synthetic copper trihydroxychloride was primarily used. In Chinese literature, copper green, green salt, and salt green are recorded as being made via reaction with copper powder, Gwangmyeongyeom (natural sodium chloride), and Yosa (natural ammonium chloride), and the prepared material was analyzed to be copper trihydroxychloride. Copper trihydroxychloride pigment was not found in paintings prior to the Joseon Dynasty (1392~1910 CE) in Korea. In analysis of the green pigments used in paintings and the architectural paintworks in the Joseon Dynasty, copper trihydroxychloride was also shown to have been used as an important green pigment with malachite (Seokrok). In particular, the proportion of copper trihydroxychloride use was high in Buddhist paintings, shamanic paintings, and dancheongs (decorative coloring on wooden buildings). Some of these turned out to be synthetic copper trihydroxychloride, but it is unclear whether the rest of them are synthetic or natural pigments due to a lack of analyzed data. From literature and painting analyses, the pigment name of copper trihydroxychloride in the Joseon Dynasty turns out to be Hayeob, a dark green pigment. It is believed to have first been prepared by learning from China in the early Joseon period (early 15th century) and its use continued until the late 19th century with imported Chinese pigment. Round or oval particles with a dark core of copper trihydroxychloride which were used in Chinese literature were similar to the synthetic copper trihydroxychloride pigments used in the Joseon Dynasty and Chinese paintings. Therefore, the synthetic copper trihydroxychloride pigments of Korea and China are believed to have been prepared in a similar way.

Keywords Painting, Green Pigment, Atacamite, Synthetic Copper Trihydroxychloride, Hayeob

Received 2020. 01. 03 ● **Revised** 2020. 04. 17 ● **Accepted** 2020. 05. 14