국내 산출되는 황토의 특징에 따른 천연(제조)안료 특성연구

A Study on the Making Properties of Natural Pigments based on Substance Characteristics for Hwangto in Korea

문성우¹, 강영석¹, 박주현¹, 한민수², 정혜영^{1,*}

¹국립문화재연구소 복원기술연구실, ²한국전통문화대학교 문화유산전문대학원 문화재수리기술학과

Seong Woo Mun¹, Yeong Seok Kang¹, Ju Hyun Park¹, Min Su Han², Hye Young Jeong^{1,*}

¹Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

²Department of Heritage Conservation and Restoration, Graduate School of Cultural Heritage, Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo 33115, Korea

Received October 07, 2019
Revised November 25, 2019
Accepted November 27, 2019

*Corresponding author

E-mail: elisul@korea.kr
Phone: +82-42-860-9348

Journal of Conservation Science
2019;35(6):600-611

<https://doi.org/10.12654/JCS.2019.35.6.03>

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science for Cultural
Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초 록 국내에서 황색 내지 적갈색 토양을 일반적으로 황토라 지칭하며 산업 곳곳에서 황토가 활용되고 있다. 그 중 단청에 무기안료로서 황토가 이용되고 있음에도 불구하고 황토에 대한 토양학적 및 광물학적 특징과 연계된 안료의 특성연구는 미비하다. 이번 연구에서 황토의 토양학적 및 광물학적 특징이 안료 특성에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다. 연구결과 적색계열의 황토와 황색계열의 황토는 토성, 구성광물, 흡유량, 안정성에서 차이를 보였다. 대부분 적색계열 황토는 clay가 우세한 영역에 도시되나 울릉도 황토는 loam 영역에 도시된다. 황색계열 황토는 대부분 clay loam-loam 영역에 도시되지만 해남 황토는 sandy clay loam 영역에 도시된다. 광물학적 분석결과 적색계열의 황토는 장석질, 점토질 토양으로 구분되며 황색계열의 황토는 대부분 주구성광물이 유사하지만 점토광물의 구성에 차이를 확인 할 수 있었다. 수비법으로 제조된 안료의 특성 분석결과 평균 10~20 μ m 이내의 평균입도를 보이며, 흡유량은 적색계열의 황토가 황색계열의 황토보다 평균 20 ml/100 g 높은 값을 가진다. 또한 황색계열의 황토는 적색계열의 황토보다 빛에 의한 변색 및 변질에 대해 보다 안정하다. 본 연구는 황토의 토양학적 및 광물학적 특징은 제조된 안료의 물성 및 안정성에 영향을 미친다는 것을 확인 할 수 있었으며 앞으로 황토를 이용한 천연 무기 안료의 사용에 대한 기초자료로 활용하고자 한다.

중심어 황토, 무기안료, 토성, 구성광물, 흡유량, 내광성

ABSTRACT Yellow to reddish brown soil is generally referred to as hwangto and is used in various industries in Korea. Despite the fact that it is used as an inorganic pigment in dancheong, limited studies have been conducted on the properties of pigments associated with soil and on the mineralogical characteristics of hwangto. This study examines how the pedological and mineralogical features of hwangto affect pigment properties. Results indicate that reddish and yellowish soils have differences in terms of soil texture, mineral composition, oil absorption and stability under light. Reddish soil is mostly found in clay regions, whereas Ulleungdo hwangto is found in loam regions. Yellowish soil is mostly present in the clay loam to loam zones, whereas Haenam hwangto exists in the sandy clay loam zone. As a result of a mineralogical analysis, reddish soil is classified into the feldspar group and clay soil. The major minerals in the yellowish soils are similar however these soils differ in terms of clay mineral compositions. results of the characteristics of pigments prepared by the traditional method revealed that the average particle size is in the range of 10-20 μ m, reddish soil has an average of 20 ml/100 g higher oil absorption than yellowish soil. In addition, reddish soil is more susceptible to discoloration and deterioration under light than yellowish soil. This study confirms that the soil and mineral characteristics of hwangto affect the physical properties and stability of produced pigments. These result can be used as basic data in future studies natural inorganic pigments using hwangto.

Key Words Hwangto, Inorganic pigment, Soil texture, Mineral composition, Oil absorption, Light stability

1. 서론

국내에서 황색 내지 적갈색 토양을 일반적으로 황토라 지칭하며, 붉거나 누르스름한 풍화토를 말한다. 즉, 우리나라의 황토는 암석이 화학적인 풍화작용을 받아 변질되어 생성된 풍화잔류토이므로 기반암의 종류와 풍화정도 및 기후조건에 따라 매우 다양하게 나타난다(Hwang, 1997). 황토의 주성분과 미량성분은 모암의 종류에 따라 다르게 나타나지만, 모암의 성분 차이에 비해 유의한 차이가 없는 범위를 가진다(Hwang *et al.*, 2000).

국내에는 환경 및 기반암의 종류에 따라 다양한 색상의 황토가 산출되고 있으며, 건축재료로 황토벽돌, 황토방 심지어 황토염색 등 산업 곳곳에서 황토가 다양하게 활용되어지는 것을 확인할 수 있다. 그 중 단청에 사용되는 무기안료로서 황토가 이용되고 있는데 그 생산은 국내 몇몇 회사에 국한되어 있는 실정이다(Park *et al.*, 2017). 시중에 판매되는 안료로 황토가 이용됨에도 불구하고 연구 현황에 의하면 황토에 대한 토양학적 및 광물학적 특징과 연계된 안료의 특성연구는 미진한 실정이다(Do *et al.*, 2009; Lee, 2015). 따라서 본 연구는 국내에 산출되는 황토의 토양학적 및 광물학적 차이가 안료 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 수행되었다. 또한 수비법 제조방식으로 안료를 제조한 후, 물성 및 안정성평가를 수행하여 국내 황토의 무기안료로서의 활용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 연구지역 및 시료채취

본 연구에서는 국내에서 산출되는 다양한 황토를 대상으로 연구를 수행하였다. 연구재료로는 보편적으로 황토

로 간주되는 적갈색 내지 황갈색의 풍화토를 활용하였으며, 유기물을 포함하는 표토층은 제외하였다. 연구지역은 석간주 산출지로 알려진 울릉도 황토구미에 산출되는 황토 및 국내 최대 황토 산출지인 전라도지역과 경상도 지역에서 산출되는 황토를 대상으로 하였으며 각각의 대표적인 토양 단면에서 시료를 채취하였다(Table 1).

고(古)문헌상 석간주(石間朱) 산출지로 알려진 경상북도 울릉군 태하리 일대 해안가에 위치하는 황토구미는 하부층인 현무암질 집괴암과 상부의 조면암 사이에 적색층이 협재하여 발달하고 있다. 황토굴 입구 우측의 적색층은 주로 화산력 응회암(Lapilli tuff)으로 층리를 보인다(Figure 1a, b). 본 지점에서 적색을 띠는 토양(U-TH-R)을 채취하였다.

경상북도 경주시 토함산 일대 황토는 산의 절개면에서 산출되며, 토양은 마사질의 마사토이다. 육안 관찰결과 풍화가 진행되고 있는 장석과 석영이 관찰되며 대표적인 토색을 띠는 토양(K-THS-Y)을 채취하였다(Figure 1c, d). 토함산 산맥의 연장선으로 경주시 패령리 일대 분포하는 황토는 유기층의 영향을 받아 적갈색을 띠는 층과 황색층이 같이 산출되고 있다. 본 층에서 적갈색을 띠는 토양(K-GR-R)을 채취하였다(Figure 1e, f).

전라북도 부안군 신복리 일대 산 절개면에서는 황색의 풍화토가 산출된다. 육안 관찰결과 석영과 풍화가 진행되고 있는 장석이 관찰되는 마사질의 마사토로 판별하였으며 본 지역에서 토양(B-SB-Y)을 채취하였다(Figure 1g, h). 전라북도 고창군 대장리 일대는 점토질이 우세한 토양이며 그 사이에 적색토양이 산출되며 본 지역에서 적색을 띠는 토양(G-DJ-R)을 채취하였다(Figure 2a, b). 전라남도 무안군 도림리 일대에는 현재 도로공사로 인해 산 절개면이 드러나 있으며, 본 지역에는 백색의 토양층과 황색 및 적색 토양이 교호되는 토양층이 나타난다(Figure 2c, e). 적색 토는 대부분 점토질이며, 일부 황색토에서 모암으로 보이

Table 1. Information of sampling site in present study

Sample	Region	GPS data of sampling site
G-DJ-R	Daejang-myeon, Gochang-gun, Jeollabuk-do	N35°20'33.33"/ E126°32'44.32"
M-DR-R	Cheonggye-myeon, Muan-gun, Jeollanam-do	N34°55'20.21"/ E126°25'16.21"
K-GR-R	Oedong-eup, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do	N35°46'07.28"/ E129°18'50.12"
U-TH-R	Seo-myeon, Ulleung-gun, Gyeongsangbuk-do	N37°32'42.05"/ E130°54'24.13"
M-DR-Y	Cheonggye-myeon, Muan-gun, Jeollanam-do	N34°55'20.21"/ E126°25'16.21"
B-SB-Y	Boan-myeon, Buan-gun, Jeollabuk-do	N35°36'33.54"/ E126°38'11.22"
K-THS-Y	Yangbuk-myeon, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do	N35°46'58.02"/ E129°19'47.80"
H-SD-Y	Masan-myeon, Haenam-gun, Jeollanam-do	N34°35'10.92"/ E126°32'43.98"

Figure 1. Outcrops of hwangto in study area. Dotted circles are pictures after 2 mm sieving(a-b: Ulleung-do, c~f: Gyeongju-si, g~h: Buan-gun).

Figure 2. Outcrops of hwangto in study area. Dotted circles are pictures after 2 mm sieving(a-b: Gochang-gun, c~f: Muan-gun, g~h: Haenam-gun).

는 암편이 관찰된다. 따라서 본 지역에서 황색을 띠는 토양(M-DR-Y), 적색을 띠는 토양(M-DR-R) 2종의 황토를 채취하였다(Figure 2c-f). 전라남도 해남군 상동리 일대 도로변에 산출되는 황토는 유문암질 응회암과의 경계에서 관찰되며, 밝은 황색을 띠는 것이 특징으로 본 지역에서 밝은 황색을 띠는 황토(H-SD-Y)를 채취하였다(Figure 2g, h).

2.2. 토양색 및 토성분리

채취한 황토의 토양색을 측정하기 위하여 채취한 시료를 7일간 자연건조시킨 후 2 mm 체를 이용하여 식물의 뿌리, 잎, 줄기 등 불순물을 제거한 시료를 색차계(spectro-guide, Gardner, USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 황토의 토성을 구분하기 위해 시료의 입도분리는 퇴적법에 의한 Stokes의 법칙(Stoke's law)과 피펫(pipet)법(Kilmer and Alexander, 1945; Jackson, 1969)에 따랐으며 그 결과를 미국농무성법에 따른 USDA Clay- Silt-Sand 삼각도표에 도시하여 토성명을 결정하였다.

2.3. 구성광물 분석

국내에서 산출되는 황토를 구성하는 주 구성광물을 동정하기 위해 X-선 회절분석(X-ray Diffractionmetry, XRD)을 실시하였으며, X-선 회절분석은 국립문화재연구소에서 보유하고 있는 X-선 회절분석기(EMPYREAN, PANalytical Co., NLD)를 이용하였다. 분석 조건은 40 kV, 40 mA 하에서 2-theta는 5~80°, 주사간격은 0.04°, 주사시간은 0.5초로 설정하여 연속스캔방식으로 측정하였다. 또한 점토광물 분석은 일차적으로 “Stoke's Law”에 따라 피펫을 이용하여 2 µm 이하의 점토 입자를 분리한 후, 슬라이드 글라스(slide glass) 위에 얇게 도포하는 “smear-on-glass slide” 방법을 이용하여 방향성 시료를 제작하였다(Gibbs, 1965, 1977; Stokke and Carson, 1973). 점토광물의 동정과 반정량적 함량분석을 위해 제작된 방향성 슬라이드 시료를 X-선 회절분석기로 분석한 후, 동일 시료에 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 처리한 뒤 X-선 회절분석을 재실시하였다. 점토광물에 대한 동정과 반정량은 Choi *et al.* (2010)에서 제시한 방법에 따라 실시하였으며, 점토광물 일라이트(illite), 카올리나이트(kaolinite), 녹니석(chlorite), 스멕타이트(smectite) 각각의 상대적인 함량은 피크 면적을 이용하여 반정량적으로 계산하였다.

2.4. 안료제조

황토를 이용한 안료의 제조는 수비방법을 통해 이루어

졌다. 2 L 플라스틱 비커에 원재료 300 g 을 넣고, 증류수 2 L를 채운 후, 뭉친 황토를 충분히 풀어주고 혼합한 뒤 떠오른 불순물을 제거하였다. 유리막대를 이용해 잘 혼합하고 일정시간(60초) 동안 침전시켰다. 침전시간은 한국산업표준(KS)에 규정되어 있는 도료용 안료의 품질기준을 참고해 45 µm 이하 입자를 선별하기 위한 조건을 설정하였다. 침전시간 경과 후 상등액 1 L를 따라내 수집하고, 다시 증류수를 2 L 눈금까지 채운 후, 혼합 및 침전 후 따라내는 과정을 반복 수행하였다. 침전 시간 후 상등액이 투명해지는 시점에서 작업을 종료하였다. 수집한 수비액을 24시간 동안 침전시킨 후 상등액을 따라내고 침전물을 건조하고 이를 해쇄해 안료를 제조하였다.

2.5. 물성평가

2.5.1. 색도

안료의 색은 원재료의 가공 상태에 따른 입자의 형태, 크기 분포에 따라 다르게 나타난다(Park *et al.*, 2015). 또한 파우더 상태로 있을 때의 색과 바인더와 혼합되어 있을 때의 색상은 다르게 나타난다. 따라서 정확한 색상 비교를 위해서는 일정한 조건 하에서 색상을 비교할 필요가 있다. KS M ISO 787-1(안료와 체질 안료의 일반 시험방법-제1부: 안료의 색상비교)에 의하면 안료의 색상을 비교하기 위해서는 물리를 사용해 일정하게 바인더와 안료를 혼합하고 이를 도포하여 색상을 비교하도록 규정하고 있다. 본 연구에서는 바인더의 영향을 배제하고 안료 자체의 색상을 측정하기 위해 평편하게 만든 안료층을 색차계(spectro-guide, USA)를 사용하여 색도를 측정하였다.

2.5.2. 입도분포

제조안료의 입도분포 분석을 위해 입도분석기(Master-sizer 2000, Malvern, GBR)를 사용하였다. 0.2 g의 안료에 분산액(4% sodium hexametaphosphate) 20 ml를 가해 충분히 혼합하여 분석시료를 준비하였다.

2.5.3. 흡유량

제조안료의 흡유량 측정은 안료 100 g을 아마인유로 반죽 시 분말상태에서 최초로 한 덩어리(paste)가 되어 반죽이 유리평판 위에 바로 펼쳐질 때까지 소요되는 아마인유의 양을 ml로 나타낸 값이다. 본 연구에서는 KS M ISO 787-5(안료와 체질 안료의 일반 시험방법-제5부: 흡유량의 측정)에 따라 각 안료의 흡유량을 측정하였다.

2.6. 안정성평가

2.6.1. 시험편 제작

안료는 보통 현장에서 목재 및 제지 등에 적용되지만 본 실험에서는 바탕재의 영향을 최대한 배제하면서 안료 자체 특성을 연구하기 위해 알루미늄 재질의 바탕재를 사용하였다. 또한 아교농도는 단청 전문가 및 국립문화재연구소에서 수행한 아교농도에 따른 안료의 기능성 실험 연구결과를 토대로 8% 아교수를 사용하였다. 더불어 가능한 외부요인을 배제하기 위하여 안료 채색 시 빛을 사용하지 않았으며, 필름 어플리케이션을 이용하여 200 μm 두께로 자동코팅기로 도포하였다.

2.6.2. 내광성 시험

안료의 내광성 실험을 위해 촉진내후성기기(Ci4000 Xenon Weather-Ometer, Atlas, USA)의 Xenon Lamp를 사용하였다. 챔버 내부 온도는 38℃, 습도는 50%, 자외선(300~400 nm) 조사는 50 W/m² 조건에서 총 400시간 동안 색변

화를 측정하였다. 실험 기간 동안 일정간격(0 h, 50 h, 100 h, 200 h, 300 h, 400 h)으로 안료의 색도를 측정하고 초기 측정치에 대한 색차를 계산하여 안정성을 평가하였다.

초기색차 측정을 통한 초기 색변화 평가는 초기시험편으로부터 시각별 측정 시험편의 색차값 차이를 통하여 각 시험편의 내후성 및 열화의 정도를 데이터화 한 수치이다. 미국 국가표준원 색차 평가표에 따르면 ΔE 값의 0~0.5 범위는 “색차 미약”, 0.5~1.5 범위는 “근소한 정도”, 1.5~3.0 범위는 “눈에 필 정도”, 3.0~6.0 범위는 “감지할 정도”, 6.0~12.0 범위는 “많다”, 12.0 이상의 범위는 “매우 많다”로 평가한다.

3. 연구결과

3.1. 토양학적 및 광물학적 특성

3.1.1. 토양색 및 토성

연구지역에서 채취한 황토의 토양의 색 정보를 정량적

Table 2. Results of analysis soil color and soil texture

Sample	CIE Lab color index (not more than 2 μm)			Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Soil texture
	L*	a*	b*				
M-DR-R	44.50	20.56	31.63	11.7	18.0	70.2	Clay
G-DJ-R	43.94	21.50	27.20	5.4	21.8	72.8	Clay
K-GR-R	47.59	21.82	30.57	10.0	14.0	76.0	Clay
U-TH-R	47.03	31.52	36.02	41.4	47.7	10.9	Loam
M-DR-Y	65.88	12.45	36.75	30.5	43.6	25.9	Clay loam~loam
B-SB-Y	63.19	13.40	29.00	37.0	34.2	28.8	Clay loam~loam
K-THS-Y	55.52	16.31	31.01	30.9	39.5	29.6	Clay loam~loam
H-SD-Y	84.10	4.63	28.96	53.6	21.2	25.3	Sandy clay loam

Figure 3. Soil characteristics of hwangto in present study. (a) CIE L*a*b* graph of soil color, (b) Sand-Silt-Clay diagram.

으로 밝히기 위해 각 시료별 색도를 측정하였다. 육안 관찰결과로부터 적색에서 적갈색을 띠는 토양을 적색계열로 구분하였으며, 밝은 황색에서 황갈색을 띠는 토양을 황색계열로 구분하였다. 그 결과, 적색도가 가장 높은 토양은 울릉도 황토(U-TH-R)이며, 황색도가 가장 뛰어난 황토는 무안 도립리 황토(M-DR-Y)이다.

색도 값을 CIE $L^*a^*b^*$ 색공간에 도시한 결과, 적색계열은 L^* 값은 43~47, a^* 값은 20~31, b^* 값은 27~36의 범위를 보이며, 황색계열 L^* 값은 55~84, a^* 값은 4~16, b^* 값은 28~36의 범위를 보인다. 시각적인 판단과 실제 b^* 값의 경향은 상관성이 없는 것으로 판단할 수 있다. 반면 붉은 색을 나타내는 a^* 값은 황색, 적색의 시각적인 색상과 어느

정도 일치하는 경향을 나타내었으며, 색도 a^* 값의 약 20을 기준으로 적색과 황색계열로 구분할 수 있다(Table 2, Figure 3a).

토성분리 결과 적색계열은 크게 두 개의 영역으로 나뉜다. 전라도 지역의 황토는 clay 영역에 도시되며 울릉도 황토는 loam 영역에 도시된다. 황색계열은 대부분 clay loam~loam 영역에 도시되며, 해남지역의 황토(H-SD-Y)가 sandy clay loam 영역에 도시된다(Table 2, Figure 3b).

3.1.2. 구성광물

토양학적 특성에 의해 구분되어진 적색계열의 토양 4종에 대하여 XRD 분석결과 울릉도 태하리 황토

Table 3. Results of analysis the relative clay mineral content in hwangto

Sample	Minerals* (in order of quantity)	Smectite	Illite	Kaolinite (+ Chlorite)
M-DR-R	Kao, Illt, Sme, Qtz	9.4%	14.3%	76.3%
G-DJ-R	Kao, Illt, Ver	-	30.7%	69.3%
K-GR-R	Kao, Ver, Illt, Qtz	-	N.D.	-
U-TH-R	Illt	-	100%	-
M-DR-Y	Illt, Kao, Qtz	-	68.1%	31.9%
K-THS-Y	Kao, Chl, Illt	-	12.3%	87.7%
B-SB-Y	Kao, Illt, Qtz	-	27.9%	72.1%
H-SD-Y	Kao, Illt, Qtz	-	45.0%	55.0%

* Illt: illite; Kao: kaolinite; Ver: vermiculite; Sme: smectite; Chl: chlorite; Qtz: quartz.

Figure 4. Results of analysis of major minerals in hwangto(a, c) and positive orientation analysis results of clay minerals(b, d).

(U-TH-R)의 주요 구성광물은 장석류(feldspar group), 적철석(hematite), 일부 흑운모(biotite) 및 점토광물로 구성된다. 무안 도립리 일대 황토(M-DR-R)의 주요 구성광물은 석영(quartz), 운모류(mica), 적철석, 침철석(goethite), 카올리나이트(kaolinite) 및 일라이트(illite)로 구성된다. 고창 대장리 황토(G-DJ-R)의 경우 무안 도립리 황토와 유사하나 침철석 피크에서 차이가 나타난다. 무안 도립리 황토의 침철석은 일부 황색을 띠는 토양이 혼재되어 나타난 피크로 판단된다. 경주 패릉리 황토(K-GR-R)의 주요 구성광물은 석영, 운모류, 적철석, 카올린, 일라이트 및 질석(vermiculite)으로 구성되며, 미미한 점토광물의 차이를 제외하면 무안 도립리, 고창 대장리, 경주 패릉리의 주요 구성광물은 유사한 것으로 판별 할 수 있다(Figure 4a).

정방위시편을 제작하여 점토광물을 동정한 결과, 울릉도 태하리 황토의 점토광물은 대부분 일라이트로 확인된다. 무안 도립리 황토는 자연건조(AD) 시편에서 10 Å의 일라이트와 7.1 Å의 카올린이 주 피크이며 일부 12~14 Å의 피크가 확인된다. 이를 정밀히 확인하기 위하여 에틸렌글리콜(EG) 처리한 시편의 결과 17 Å으로 피크 이동의 결과로 스멕타이트(smectite)를 함유하고 있음을 확인하였다. 고창 대장리 황토는 스멕타이트를 제외하고 무안 도립리 황토와 유사한 점토광물 구성을 가진다. 경주 패릉리 황토는 카올린 피크와 14 Å 피크가 뚜렷하며 일부 일라이트 피크가 나타난다(Figure 4b). 점토광물 반정량 계산결과 M-DR-R은 카올린이 76.3%, 일라이트가 14.3%, 스멕타이트가 9.4%의 상대적 함량비를 보이며, G-DR-R 시료는 카올린 69.3%, 일라이트 30.7%의 상대적 함량비를 보인다. U-TH-R는 대부분 일라이트로 확인된다(Table 3).

황색계열의 토양 4종의 주구성광물 분석결과 무안 도립리(M-DR-Y) 토양은 점토질의 황토로 석영, 일라이트,

침철석으로 구성된다. 본 지역은 다른 지역에 비해 비교적 황색을 많이 띠는데 이는 침철석으로 인한 것으로 사료된다. 경주 토함산(K-THS-Y) 토양은 석영, 장석류, 자철석으로 구성된다. 부안 신북리(B-SB-Y) 토양의 주구성광물은 석영, 장석류, 자철석, 카올리나이트로 구성된다. 해남 상등리(H-SD-Y) 토양은 석영, 일라이트, 카올리나이트로 구성되어 있다(Figure 4c).

황색계열 토양 또한 정방위 시편을 제작하여 점토광물을 동정한 결과 4종 모두 대부분 석영, 카올리나이트, 일라이트 피크로 확인된다(Figure 4d). 점토광물 반정량 계산결과 M-DR-Y는 일라이트 68.1%, 카올리나이트 31.9%로 일라이트가 우세한 상대적 함량비를 보인 반면 K-THS-Y 시료는 일라이트 12.3%, 카올리나이트 87.7%이며 B-SB-Y시료는 일라이트 27.9%, 카올리나이트 72.1%로 카올리나이트가 우세한 상대적인 함량비를 보인다. H-SD-Y 시료는 일라이트 45.0%, 카올리나이트 55.0%로 상대적으로 유사한 함량비를 보인다(Table 3).

3.2. 제조안료의 특성

3.2.1. 색도

제조된 안료의 색상은 밝은 황색, 황갈색, 적갈색, 적색 등 다양하게 나타났다(Figure 5). 원재료에서 수비한 후 색도변화를 측정된 결과 제조 후에는 전체적으로 L^* 값과 b^* 값은 증가하는 경향을 보였으며, a^* 값은 감소하는 경향을 보였다(Figure 6). 원재료 황토에서 안료를 수비법으로 제조 시 평균입도가 감소한 결과로 해석할 수 있다.

색도 분석결과 육안상 가장 노란색을 많이 띠는 것으로 보이는 H-SD-Y의 경우 b^* 값이 28.4인 반면, 가장 붉은 색으로 보이는 U-TH-R의 b^* 값은 39.9로 나타나 시각적인

Figure 5. Pigments made from Hwangto in study area.

판단과 실제 b^* 값의 경향은 상관성이 없는 것으로 판단된다. 반면 붉은색을 나타내는 a^* 값은 황색, 적색의 시각적인 색상과 어느 정도 일치하는 경향을 보였다(Table 4).

3.2.2. 입도

제조된 안료의 입도 분석결과, 전체적으로 $45\ \mu\text{m}$ 이하의 입도범위를 보이며, 평균 입도의 경우 $7.1\ \mu\text{m}$ 인 H-SD-Y

를 제외하면 전반적으로 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 사이의 평균 입도를 갖는다(Table 4, Figure 7a). 입도 구간별 비율에서는 대부분 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ 구간의 비율이 높으며, 일부 적색계열 M-DR-R, K-GR-R의 경우 $1\ \mu\text{m}$ 이하 입자의 비율이 높은 것으로 나타나어 점도함량이 높은 황토와 일치하는 경향성을 보인다(Figure 7b).

3.2.3. 흡유량

안료의 흡유량은 전색제 혹은 교착제의 혼합비를 결정

Figure 6. Graph of chromaticity change of pigments made from raw materials.

Figure 7. Particle size analysis of pigments. (a) Average particle size and particle size range, (b) Rate by granularity interval.

Table 4. Measurement results of color, particle size and oil absorption of pigments

Sample	CIE Lab color index			Particle size (μm)			Oil absorption (ml/100 g)
	L*	a*	b*	d (0.1)	D [4, 3]	d (0.9)	
M-DR-Y	67.95	11.67	38.43	0.98	13.47	33.11	51.80
B-SB-Y	71.16	11.42	27.75	1.75	16.36	40.25	43.42
K-THS-Y	65.92	14.05	32.70	1.06	13.23	32.96	52.77
H-SD-Y	85.37	4.63	28.40	1.26	7.09	15.01	48.67
G-DJ-R	62.35	17.02	32.07	1.33	10.72	25.38	50.80
M-DR-R	53.65	21.21	33.72	0.31	12.82	41.15	69.28
K-GR-R	59.60	21.06	34.81	0.62	11.52	28.60	66.67
U-TH-R	52.23	32.86	39.93	3.46	20.41	41.31	89.70

Figure 8. Oil absorption of pigments made from hwangto in study area.

하는 기준이 되는 중요한 물성중 하나이다(Song *et al.*, 2016). 흡유량 측정결과 전반적으로 적색계열이 높게 나타난 반면, 황색계열은 상대적으로 낮은 흡유량을 보였다

(Figure 8). 적색계열 황토의 흡유량은 50.80~89.70 ml/100 g의 범위를 보이며 황색계열 황토의 흡유량은 43.42~52.77 ml/100 g의 범위를 보인다. 가장 높게 나온 황토는 U-TH-R이고 가장 낮은 흡유량을 보인 황토는 B-SB-Y이다.

3.2.4. 내광성

색차변화는 안료의 변색 또는 안정성에 면밀한 관련이 있어 안료자체의 평가항목으로 활용되고 있다. 색차 측정을 통한 제조안료의 내광성 평가 결과 전체적으로 황색계열은 $L^*a^*b^*$ 값의 변화가 작은 반면 적색계열은 초기 0~50 h 구간에서 가장 큰 값의 변화를 보였다(Figure 9). 보다 면밀히 살펴보면 황색계열 황토는 내후성평가 기간 동안 L^* 값과 a^* 값은 거의 변화가 없지만 b^* 값은 변화가 두드러지게 나타났다. 적색계열의 황토는 K-GR-R를 제외하면 초기 0~50 h 구간에서 가장 큰 L^* 값의 변화를 보이고 이후에는 큰 변화는 보이지 않는다. b^* 값은 전반적으로 초기 0~50 h 구간에서 증가하고 이후 큰 변화는

Figure 9. CIE $L^*a^*b^*$ value of pigments according to irradiation time.

Figure 10. Color difference of pigments according to irradiation time.

없다. a^* 값은 U-TH-R 시료를 제외하면 값의 변화가 작다. 따라서 상대적으로 L^* 값의 변화가 크게 나타나 전체 색차 발생의 원인이 된 것으로 판단된다.

본 실험결과를 비교한 결과 황색계열 황토는 전반적으로 2.4 이하의 ΔE 값을 나타내 비교적 색변화가 적고 안정적인 것으로 확인된다. 반면, 적색계열의 황토는 최대 4.2 이하로 상대적으로 변색이 많이 발생한 것으로 나타났다. 황색계열 중에서도 M-DR-Y, H-SD-Y는 실험초기에 가장 많은 색차가 발생하며 상대적으로 B-SB-Y, K-THS-Y는 적은 폭의 색차가 발생한다. 시간이 경과함에 따라 H-SD-Y와 K-THS-Y는 색차가 증가하는 경향을 보인 반면 M-DR-Y는 시간이 경과함에 따라 색차가 감소하는 경향을 보이다가 200~300 h 구간에서 다시 색차가 증가 및 300~400 h 구간에서 감소하였다. 적색계열에는 M-DR-R 시료가 시간이 경과함에 따라 색차가 증가하는 경향을 보인 반면, G-DJ-R, U-TH-R은 감소하는 경향을 보인다(Figure 10).

4. 토의 및 고찰

4.1. 토양학적 및 광물학적 특징에 따른 제조안료 특성

국내에서 산출되는 토양의 토양학적 및 광물학적 특징을 살펴본 결과 적색의 토양은 보편적으로 산출되는 황색의 토양과는 토성 및 구성광물에서 차이를 보였다. 울릉도 태하리 황토구미에서 산출되는 토양은 대부분 장석질로 구성되며, 점토광물은 매우 적게 포함하고 있고 대부분 일라이트를 함유하는 특징을 보였다. 반면 무안 도림리, 고창 대장리, 경주 괴릉리 적색토양은 점토함량이 70% 이상이며 상대적으로 일라이트보다 카올리나이트를 많이 함유하는 점토질의 토양으로 토색은 적갈색에 가까운 색을 띤다. 황색토양은 지역별로 색상의 차이는 있으나 주구성광물의 구성차이는 미미하였다. 그러나 점토광

물의 상대적 함량은 크게 일라이트가 우세한 토양, 카올리나이트가 우세한 토양, 일라이트와 카올리나이트의 상대적 함량비가 유사한 토양으로 구분할 수 있다.

토양의 광물학적 차이가 제조안료의 흡유량 및 안정성에 영향을 주는 것으로 나타났다. 흡유량은 안료의 성능을 표시하는 지표 중 하나로 입도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 10~20 μm 사이의 평균입도를 보이기 때문에 입도의 영향은 배제하여 비교 및 고찰하였다. 적색계열의 장석질(U-TH-R) 토양이 점토질(M-DR-R, K-GR-R, G-DJ-R) 토양보다 높은 흡유량 값을 보여 이는 장석류 광물이 점토광물보다 흡유량에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 황색계열의 토양은 대부분 유사한 흡유량을 보였다.

내광성 평가 결과 적색계열의 토양이 황색계열의 토양보다 평균적으로 큰 변화 양상을 나타내었다. 적색 및 황색계열 토양의 색차 a^* 값은 각 토양의 점토광물의 상대적 함량에 따른 특성에 따라 거동 양상이 유사하였다. 적색계열 토양의 a^* 값은 장석질(U-TH-R) 토양은 초기 200 h 구간까지 많은 변화 양상을 보였으나, 점토질(M-DR-R, K-GR-R, G-DJ-R) 토양은 400 h 구간까지 변화 양상이 미미하였다. 황색계열 토양의 a^* 값은 상대적으로 카올리나이트가 우세한(K-THS-Y, B-SB-Y) 토양의 a^* 값은 초기에 소폭 감소하는 양상을 보인 반면 일라이트가 우세한(M-DR-Y) 토양의 a^* 값은 초기에 소폭 증가하는 양상을 보였다. 카올리나이트와 일라이트의 상대적 함량비가 유사한(H-SD-Y) 토양의 a^* 값은 변화양상이 미미하게 나타났다. 따라서 토양을 구성하는 광물 및 점토광물은 안료의 특성에 영향을 미치며 특히 흡유량 및 색도 a^* 값에 관련성이 있는 것으로 판단된다.

5. 결론

국내에서 산출되는 황토의 토양학적 및 광물학적 특징 규명하고 이를 이용해 안료를 제조하고 제조된 안료의 물성 및 안정성평가를 수행하여 살펴본바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 국내 산출되는 황토의 토양학적 결과 색도 a^* 값 20을 기준으로 적색계열 및 황색계열로 나누어진다. 대부분 적색토양은 clay가 우세한 영역에 도식되나 울릉도 태하리 황토구미에서 산출되는 황토는 loam 영역에 도식된다. 황색토양은 대부분 clay loam~loam 영역에 도식되지만 해남 상등리 황토는 sandy clay loam에 도식된다.
2. 국내 산출되는 황토의 광물학적 분석결과 적색계열

의 황토는 장석질, 점토질 토양으로 구분되며 황색 계열의 황토는 대부분 주구성광물이 유사하지만, 점토광물의 구성에 차이를 확인 할 수 있었다. 점토광물의 상대적 함량 계산결과, 적색계열 황토에서 스멕타이트 광물이 확인 되었으며, 황색계열의 황토에서 카올리나이트와 일라이트의 상대적 함량차이로 카올리나이트 우세한 황토와 일라이트가 우세한 황토로 구분된다.

3. 국내 황토를 이용하여 수비법으로 제조된 안료의 특성을 분석한 결과, 평균 10~20 μm 이내의 평균입도를 가진다. 흡유량은 적색계열의 황토가 황색계열의 황토보다 보다 평균 20 ml/100 g 높은 값을 가지며, 황색계열의 토양이 적색계열의 토양보다 빛에 의한 변색에 대해 보다 안정하다.
4. 황토의 토양학적 및 광물학적 특징은 구성광물과 상대적인 구성비의 차이를 반영하는 것으로 이들이 지니고 있는 물리화학적 특성 때문에 제조된 안료의 물성 및 내광성에 영향을 미친다.

국내산출 황토를 이용해 제조한 안료의 특성 분석을 통해 천연 무기안료로서의 활용가능성을 볼 수 있었다. 추가적인 연구를 통해 향후 문화재 단청의 수리보존, 채색화와 불화 등의 수리보존 등에서 황토를 이용한 천연 무기안료의 사용이 점차 증대되길 기대한다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산 조사연구(R&D)사업의 일환으로 이루어졌다. 또한 세심한 심사와 건설적인 비평을 해주신 심사위원과 편집위원께 감사드립니다.

REFERENCES

- Choi, J.Y., Lim, D.I., Park, C.H., Kim, S.Y., Kang, S.R. and Jung, H.S., 2010, Characteristics of clay mineral compositions in river sediments around the Yellow Sea and its application to the provenance of the continental shelf mud deposit. *Journal of the Geological Society of Korea*, 46(5), 497-509. (in Korean with English abstract)
- Do, J.Y., Kim, S.J., Lee, S.J., Ahn, B.C., Yun, S.C. and Kim, K.J., 2009, A study on functionality of the Ulreungdo seokganju as Korean traditional red pigment. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22(2), 153-162. (in Korea with English abstract)
- Gibbs, R.J., 1977, Clay mineral segregation in the marine environment. *Journal of Sedimentological Petrology*, 47 (1), 237-243.
- Gibbs, R.J., 1965, Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. *American Mineralogy*, 50, 741-751.
- Hwang, J.Y., 1997, Characteristics and application of barley stone and hwangto. *Minerals and Industry*, 10(2), 30-30. (in Korean)
- Hwang, J.Y., Jang, M.I., Kim, J.S., Cho, W.M., Ahn, B.S. and Kang, S.W., 2000, Mineralogy and chemical composition of the residual soils(hwangto) from South Korea. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 13 (3), 147-163. (in Korea with English abstract)
- Jackson, M.L., 1969, Soil chemical analysis: Advanced course. University of Wisconsin, Madison, 895-895.
- Kiilmer, V.J. and Alexander, L.T., 1945, Method of making aechemical analysis of soils. *Soil Science*, 68, 15-24.
- Lee, H.H., 2015, Research trend of the analysis and restoration study on traditional pigments. *Korean Journal of Cultrual Heritage Studies*, 48(1), 132-147. (in Korean with English abstract)
- Park, J.H., Jeong, H.Y., Go, I.H., Jeong, S.L. and Jo, A.H., 2015, A study on the physical properties of seokrok and noerok used as green pigment. *Journal of Conservation Science*, 31(4), 429-441. (in Korean with English abstract)
- Park, J.H., Jeong, H.Y., Mun, S.W. and Woo, I.S., 2017, Effect of physiochemical properties of seokganju on functionality and light fastness. *Journal of Conservation Science*, 33(6), 485-495. (in Korean with English abstract)
- Stokke, P.R. and Carson, B., 1973, Variation in clay mineral X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted. *Journal of Sedimentary Petrology*, 43(4), 957-964.
- Song, Y.N., Park, G.Y., Lee, H.H. and Chung, Y.J., 2016, Characteristics of painting film corresponding with particle distribution of oyster shell powders. *Journal of Conservation Science*, 32(2), 261-271. (in Korean with English abstract)