

## 공작석과 남동석으로 제조한 천연 무기안료의 특성 연구

### The Characterization of Natural Inorganic Pigment Made of Malachite and Azurite

강영석(Yeong Seok Kang) · 문성우(Seong Woo Mun) ·  
박주현(Ju Hyeon Park) · 정혜영(Hye Young Jeong)\*

국립문화재연구소 복원기술연구소

(Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Republic of Korea)

요약 : 석록과 석청은 우리나라 전통 채색 문화유산에서 각각 녹색과 청색안료로 사용되어온 전통안료이며, 천연광물인 공작석과 남동석이 원료광물로 알려져 있다. 석록과 석청은 모두 중국, 일본 등지에서 수입된 것으로 알려져 있으며, 일부 청색계열의 안료가 국내에서 산출된 기록이 있으나, 탄산염 광물이 생성되기 어려운 우리나라의 지질환경을 고려하면 가능성은 높지 않다. 무기안료인 석록과 석청의 특성을 파악하기 위해 공작석과 남동석 원료를 확보하고 성분분석을 실시하였으며, 전통제법을 적용하여 안료를 제조하고 특성을 분석하였다. 제조한 석록의  $L^*$  값은 59-83 정도,  $a^*$  값은 -20 이하로서, 시판제품에 비해 채도가 약간 높았다. 흡유량은 22-29 mL/100 g이고, 은폐력은 99.2 % 이상으로 우수하였다. 석청의  $L^*$  값은 35-65 범위이고,  $b^*$  값은 -15 이하로서, 시판제품에 비해 상대적으로 채도가 낮았다. 흡유량은 21-26 mL/100 g이며, 석록과 마찬가지로 은폐력이 99.1 % 이상으로 우수하였다. 남동석의 원료광물은 남동석 외에 공작석, 석영 등의 불순물이 함유하고 있으며, 석청 제조 시 혼합된 불순물이 석청안료의 색도, 흡유량 등의 특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

주요어 : 공작석, 남동석, 석록, 석청, 천연 무기안료

**ABSTRACT** : Seokrog and Seokcheong are traditional pigments that have been used as green and blue pigments in Korean traditional coloring heritage. Natural minerals such as malachite and azurite are known as raw materials. Seokrog and Seokcheong are mainly imported from abroad, such as China and Japan, and some blue pigments are reported to have been produced domestically. However, considering the geologic environment where carbonate minerals are difficult to produce, the possibility is not high. Malachite and azurite ores were purchased and analyzed for their composition. The pigments were manufactured by traditional procedure and analyzed to characterize the pigments. The Seokrog pigments had an  $L^*$  value of about 59-83, an  $a^*$  value of less than -20, and a slightly higher saturation than commercial products. The oil absorption was 22-29 mL/100 g, showing excellent opacity of 99.2 % or more. In the case of Seokcheong pigment, the range of  $L^*$  values was 35-65 and  $b^*$  values were below -15, indicating relatively lower saturation than commercial products. The oil absorption was 21-26 mL/100 g, showing an excellent opacity of 99.1 % or more like the Seokrog pigment. Azurite ore contain impurities such as malachite and quartz in addition to azurite, and the impurities contained in the pigments derived from azurite ore likely influenced on the characteristics such as their color and oil absorption.

**Key words** : Malachite, azurite, seokrog, seokcheong, natural inorganic pigment

\*Corresponding author: +82-42-860-9348, E-mail: elisul@korea.kr



Fig. 1. Malachite (left) and azurite (right) raw materials.

## 서론

천연 무기안료는 토양 및 암석을 구성하는 광물이 주성분인 무기질 광물안료이다. 회화사의 아주 이른 시기부터 사용된 천연 무기안료는 입자의 모양이나 크기가 불규칙하며, 불순물 함유 여부에 따라 색감이 다르고, 견고하며 안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Min, 2005). 우리나라의 사찰이나 궁궐 등 고건축의 단청과 벽화, 불화 등 중세 이전 문화유산의 채색에는 전통적으로 무기질 광물안료가 사용되었다(Gwak, 2012). 그러나 국내에서 원료광물을 채굴하여 공급하거나 국외로부터 수입하여 사용하던 천연 무기안료는 근세 국외에서 수입된 여러 가지 합성안료로 대체됨에 따라 그 맥이 끊어졌다(You, 2013). 채색 문화유산의 원형보존과 복구를 위해서는 우선 채색에 사용된 광물안료의 성분 특성과 제법이 규명되어야 하며, 이들 광물안료의 국내 산출과 활용가능성에 대한 검토가 필요하다(Jeong *et al.*, 2018).

우리나라의 전통적인 채색 문화재에 사용된 주요 색상은 적색, 녹색, 청색, 황색, 백색, 흑색이다. 일부에서 연지, 쪽 등의 유기안료가 사용되기는 했지만 주로 사용된 안료는 토양이나 암석을 이용해 제조한 천연의 무기질 광물안료이거나 합성 혹은 특정 처리를 거쳐 만든 인공 무기안료였다. 기존의 전통채색 광물안료 연구에 의하면 적색계열은 주사와 석간주, 녹색계열은 뇌록과 석록, 청색계열은 석청이 대표적인 안료로 알려져 있다(Do *et al.*, 2008, Lee *et al.*, 2017).

국립문화재연구소의 전통안료의 산지에 관한 고문헌 조사에 따르면, 대표적인 녹색안료인 석록의 국내산지에 관한 고문헌 기록은 찾을 수 없으나 일부 문헌기록에서 일본의 사신이 바친 토산물 목록에 석록이 포함되어 있으며, 중국, 인도 등지에서 수입한 기록도 있다. 또한, 청색계열 안료 중에서

Table 1. Manufactured pigments

Sample	Mineral	mean size
MM3	Malachite	3.77 $\mu\text{m}$
MM10	Malachite	10.56 $\mu\text{m}$
MM30	Malachite	35.75 $\mu\text{m}$
MA3	Azurite	4.03 $\mu\text{m}$
MA10	Azurite	9.20 $\mu\text{m}$
MA30	Azurite	35.02 $\mu\text{m}$

는 삼청(三靑)을 중국에서 정기적으로 들여왔다는 기록이 있으며, 심중청(深重靑), 삼청, 토청(土靑)의 국내 산출지에 관한 일부 기록이 있으나(NRICH, 2017), 우리나라의 지질과 풍화환경에서는 공작석이나 남동석과 같은 탄산염 광물이 생성되기 어려운 것으로 보고되고 있다(Jeong *et al.*, 2018).

본 연구에서는 녹색 및 청색계열의 대표적인 안료인 석록과 석청의 원료광물로 알려진 공작석(malachite)과 남동석(azurite)을 확보하고, 원료광물에 대한 성분분석, 전통제법을 적용한 안료제조 및 특성 분석을 통해 천연 무기안료 활용을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

## 연구재료 및 방법

### 연구재료

석록과 석청 안료는 구리를 기본으로 하는 광물안료로, 공작석{malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ }과 남동석{azurite,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ } 등이 대표적인 원료광물이다(Do and Jung, 2018). 공작석은 구리와 탄산염이 풍부한 구리광산에서 2차적으로 변질 혹은 풍화되어 생성된다. 남동석, 방해석과 같은 다른 탄산염 광물과 함께 분포하며 괴상 또는 섬유상의 집합체를 이룬다. 남동석은 색상을 제외하면 공작석과 유사한 특성을 가진다. 공작석과 마찬가지로 탄산염의 원천인 석회암 주변의 구리 침전물과 관련이 있다.

단청, 벽화, 불화 등에 사용된 전통 안료에 대한 이전 연구에서 구리계열 녹색 광물안료는 공작석, 청색 광물안료는 남동석으로 알려져 있으나, 국내에서는 산출지가 확인되지 않았으며, 중국이나 일본으로부터 수입되었을 가능성이 높다(Jeong *et al.*, 2018).

본 연구에 사용된 공작석과 남동석 원석은 모두

수입업체를 통해 확보한 수입산(동남아시아)이다 (Fig. 1). 공작석 원석의 경우, 분쇄-수비-건조 과정을 통해 석록안료로 제조하였으며, 남동석 원석의 경우, 1차 조분쇄 후 수선별(handpicking)을 통해 순도 높은 남동석을 선별한 후 미분쇄-수비-건조 과정을 거쳐 석청안료로 제조하였다(Table 1).

### 시판안료

이 연구에서 제조한 안료의 특성은 천연 무기안료를 전통제법을 통해 생산하는 것으로 알려진 일본의 H사 제품과 비교하였다. 이 연구에서 제조한 안료와 유사한 평균입도를 가지는 H사 제품을 비교대상으로 선정하였다(Table 2).

### 성분분석

공작석과 남동석 원료광물의 구성광물 분석을 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 실시하였다. 분석기기는 국립문화재연구소에서 운용중인 Panalytical사의 Empyrean X-선 회절분석기가 이용되었으며, 흑연 단색화된 파장(CuK  $\alpha$  = 1.5406 Å)을 사용하였다. 시료를 분석한 측정조건은 40 kV, 40 mA의 출력으로 5-80 ° 2-theta 구간에서 주사간격 0.02 °, 주사시간 1초로 설정하여 연속스캔(continuous scan) 방식으로 회절값을 기록하였다. 이때 슬릿은 Divergence slit 1/4 °, Anti scattering slit 1/2 °로 고정하였다. 원료광물의 주원소 분석을 위한 X-선 형광분석은 부경대학교 공동 실험실습관의 X-선형광분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF-1800, SHIMADZU, Japan)를 이용하였으며 가속전압 및 전류는 40 kV, 70 mA 이었다.

제조 안료의 구성광물을 분석하기 위해 X-선 회절분석을 실시하고, 리트벨트법(Rietveld's method)을 적용하여 정량분석을 수행하였다. 분석기기는 한국지질자원연구원의 PANalytical X'pert3 powder (PANalytical, Netherland)가 이용되었으며, 측정조건은 Generator MPPC 40 kV/30 mmA, Setp size (s) 0.0083, Time per (s) 19.685, Scan speed (도/s) 0.0539이고, 정량분석에 사용한 프로그램은 Siroquant v3.0이다.

**Table 2.** Commercial products

Sample	Mineral	mean size
HM3	Malachite	2.77 $\mu\text{m}$
HM10	Malachite	12.81 $\mu\text{m}$
HM30	Malachite	31.77 $\mu\text{m}$
HA3	Azurite	5.04 $\mu\text{m}$
HA10	Azurite	11.29 $\mu\text{m}$
HA30	Azurite	35.38 $\mu\text{m}$

### 안료제조

전통 안료제조 방법인 수비법을 적용하여 안료를 제조하였다. 분쇄된 시료 약 300 g을 2 L 플라스틱 비커에 넣고 증류수를 채운 후 유리막대를 이용해 잘 저어 충분히 혼합하였다. 혼합 후 일정시간 동안 침전시킨 다음 상등액 1 L를 따라내 별도의 용기에 수집하였다. 시료가 든 비커에 다시 증류수를 채우고 혼합, 침전, 선별의 과정을 반복하였다. 침전시간이 경과한 후 상등액이 투명해지는 시점에서 과정을 종료하였다. 종료 시까지 수집한 상등액이 1단계 선별 안료가 된다. 2단계와 3단계 수비작업은 앞 단계 수비작업 후 남은 침전물을 대상으로 한다. 각 단계에서 적용된 침전시간은 Stokes' law와 예비실험을 통해 결정되었으며, 1단계는 1시간 30분, 2단계는 1분 30초, 3단계는 20초이다.

### 색도측정

안료의 색상은 가공 상태에 따른 입자의 크기 분포에 따라 다르게 나타나며, 안료가 분말 상태로 있을 때와 바인더와 혼합되어 있을 때도 다르게 나타난다. 따라서 정확한 색상 비교를 위해서는 일정한 조건 하에서 색상을 비교할 필요가 있다. KS M ISO 787-1에 따르면 안료의 색상을 비교하기 위해서는 물러를 사용해 일정하게 바인더와 안료를 혼합하고 이를 도포하여 색상을 비교하도록 규정하고 있다. 본 연구에서는 바인더의 영향을 배제하고 안료 자체의 색상을 측정하기 위해 평편하게 만든 안료층을 대상으로 미국 Gardner사의 색차계(spectro-guide, U.S.A)를 이용하여 색도를 측정하였다.

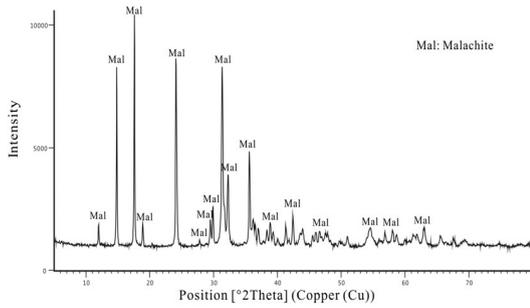


Fig. 2. XRD pattern of malachite.

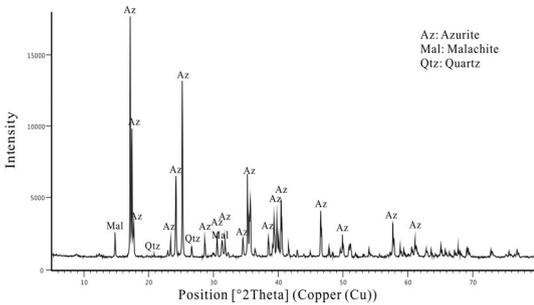


Fig. 3. XRD pattern of azurite.

### 흡유량 측정

흡유량은 안료 100 g을 아마인유로 반죽할 때, 분말상태에서 최초로 한 덩어리(paste)가 될 때까지 소요되는 아마인유의 양을 mL로 나타낸 값이다. 실제 흡유량은 아마인유가 안료의 표면을 둘러싸고 다시 안료 입자간 공간을 채우는데 필요한 아마인유의 양이다. 본 연구에서는 KS M ISO 787-6 (안료와 체질 안료의 일반 시험방법 - 제5부: 흡유량의 측정)에 따라 각 안료의 흡유량을 측정하였다.

### 은폐력 측정

은폐력은 도장 도막을 흑색 및 백색 소지(substrate)에 거의 동일한 두께로 도장하고 이를 건조한 후 흑색과 백색 소지면에서의 반사율의 비율로 측정한다. 본 연구에서는 KS M ISO 2814에 의거 하여 은폐력을 측정하였다. 알야교(봉황, Japan)를 이용해 제조한 10 % 아교수와 안료를 혼합하고 어플리케이터와 자동도공기(QRAMCM-501, Korea)를 사용하여 100 μm 두께로 도포한 후, 약 24시간 동안 자연건조하고 색차계(spectro-guide, U.S.A)

Table 3. Major elements compositions of malachite and azurite raw materials (unit: wt %)

Sample	Malachite	Azurite
CuO	99.01	75.96
SiO <sub>2</sub>	-	14.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.47
MgO	-	0.72
K <sub>2</sub> O	-	0.64
SO <sub>3</sub>	-	0.61
MnO	-	0.49
ZnO	-	0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.9	-
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	-
Total	99.92	100.01

의 은폐율 측정모드를 적용하여 은폐율을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 성분분석

#### 원료광물

XRD 분석결과, 공작석 원석은 대부분 공작석이며, 다른 부수광물이 확인되지 않아 순도가 높은 광석으로 판단된다(Fig. 2). 남동석 원석의 경우, 육안 상으로 청색의 남동석과 녹색의 공작석 및 기타 잡석이 혼재했으며, XRD 분석에서도 남동석 이외에 일부 약한 공작석, 석영(quartz) 피크가 확인되었다(Fig. 3). 펠렛(pellet)을 제작하여 실시한 주 원소 분석결과 공작석 원석은 CuO 함량이 99 wt% 이상이었으나, 남동석 원석은 CuO 75.96 wt%, SiO<sub>2</sub> 14.43 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.52 wt%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.47 wt%로 구리성분 이외 다른 성분이 많이 포함되어 있다(Table 3).

#### 제조 안료

제조된 안료를 대상으로 구성광물을 분석하기 위해 X-선 회절분석을 실시하고(Fig. 4), 구성광물의 정확한 함량을 분석하기 위해 정량분석을 수행하였다. 제조 석록의 경우, 모든 안료에서 공작석 이

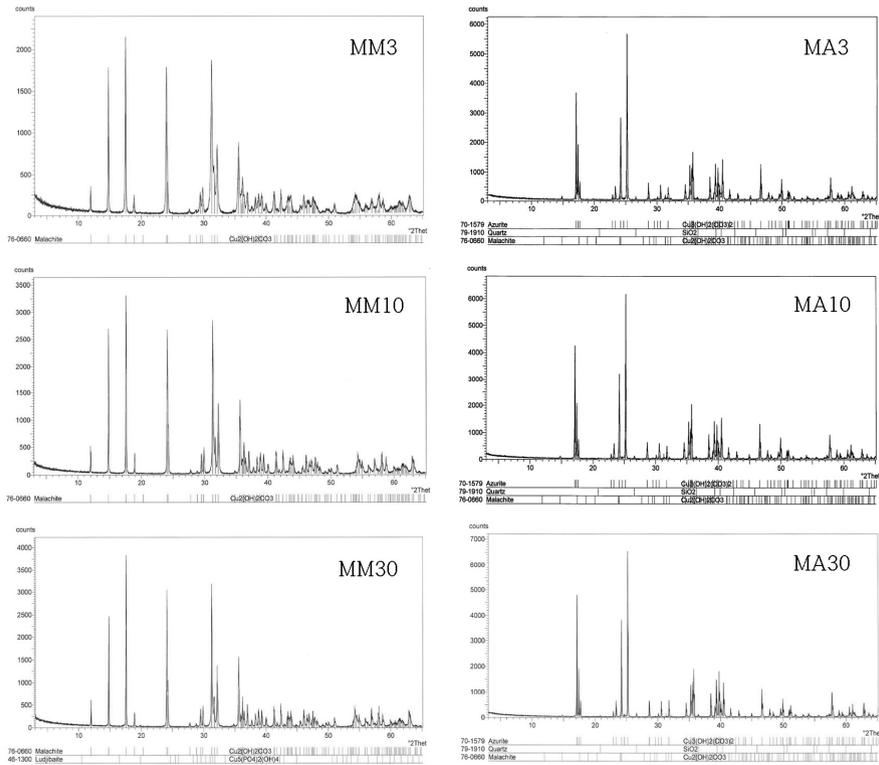


Fig. 4. XRD patterns of manufactured pigments.

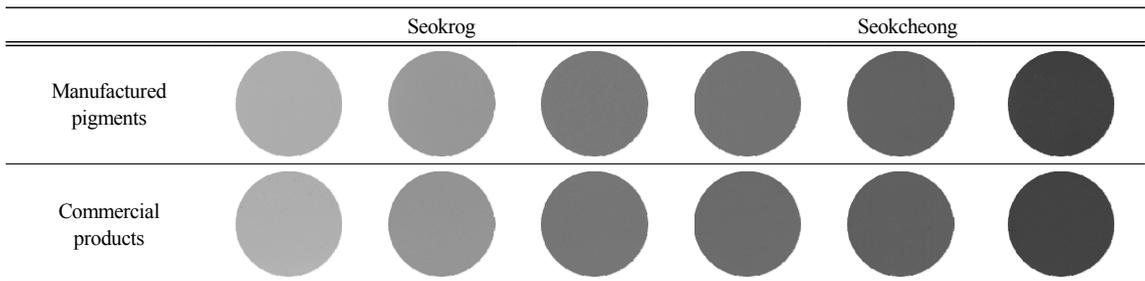


Fig. 5. Color of manufactured and commercial pigments.

외의 불순물이 거의 발견되지 않은 반면, 제조 석청에서는 원료광물의 분석결과에서 검출되었던 공작석(1.6-4.6 %), 석영(1.1-1.4 %) 등의 불순물이 동정되었다(Table 4).

색도

Fig. 5는 제조된 안료와 시판제품의 스캔이미지이다. 시각적으로 보이는 색상을 비교하면 석록의 경우 제조 안료와 시판제품이 거의 유사한 색상으

Table 4. Constituent minerals of manufactured Seokcheong pigments (unit: wt%)

	MA3	MA10	MA30
Azurite	94.3	95.4	97.0
Malachite	4.6	3.2	1.6
Quartz	1.1	1.4	1.4

로 보이는 반면, 석청의 경우, 제조된 안료가 시판 제품에 비해 다소 낮은 채도를 보인다.

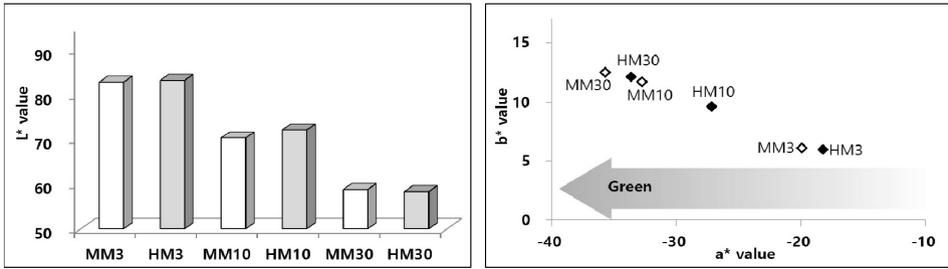


Fig. 6. CIE Lab of Seokrog.

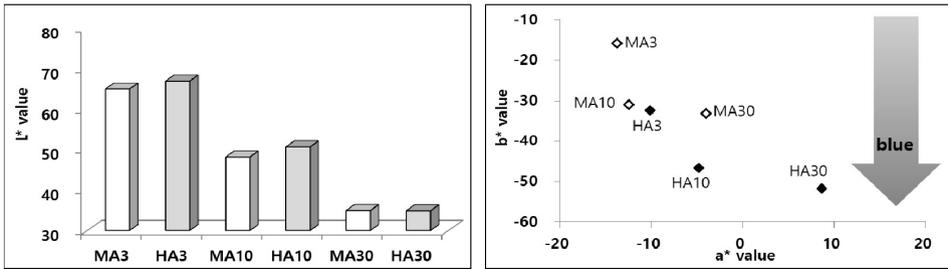


Fig. 7. CIE Lab of Seokcheong.

보다 정확한 색도 분석을 위해 CIE Lab 값을 측정하였다. 석록의 경우,  $L^*$  값 및  $b^*$  값은 매우 유사하게 나타났으나  $a^*$  값에서 다소 차이가 있었다.  $a^*$  값의 경우, “-” 방향으로 값이 커질수록 녹색을 많이 띠는데, 전체적으로 수비단계가 증가할수록, 즉 안료의 평균입도가 증가할수록 짙은 녹색을 띠며, 시판제품에 비해 제조 안료가 상대적으로 짙은 녹색을 나타냈다(Fig. 6). 석청의 경우, 전체적으로 제조안료의 명도가 시판제품에 비해 낮았으며, 푸른색을 나타내는  $b^*$  값 역시 시판제품에 비해 상대적으로 낮아 채도가 낮았다(Fig. 7).

석청의 원료인 남동석 원석의 경우 잡석과 공작석이 섞여 있어서 석청안료 제조를 위해서는 분쇄 과정에서 순수한 남동석만을 선별하는 과정이 필요하다. 실제 석청안료 제조 시 수선별을 통해 비교적 순도가 높은 원료광물을 선별하여 안료를 제조하였지만 결과적으로 제조된 안료에 포함된 불순물이 안료의 색도에 영향을 미친 것으로 판단된다(Table 4).

#### 흡유량

Fig. 8은 제조 석록과 시판 석록의 흡유량을 나타낸다. 전체적으로 평균입도가 증가함에 따라 흡

유량이 증가하는 경향을 보이며, 제조 석록에 비해 시판 석록의 흡유량이 다소 높은 것으로 나타났다. 반면, HM10의 경우, 흡유량이 가장 작고 전체적인 경향과도 다른데, 이는 상대적으로 좁은 입도분포에 기인한 것으로 보인다. 일반적으로 유사한 평균 입도를 가지는 경우, 흡유량은 입도분포가 좁을수록 감소하기 때문이다. 공작석으로 제조한 일본 K사 석록의 흡유량은 전체적으로 약 21-27 mL/100 g 정도로 보고되고 있는데(Park *et al.*, 2015), 본 연구의 제조 석록의 흡유량(22-28 mL/100 g)과 거의 유사한 결과이다. 석청의 경우, 제조안료와 시판안료가 유사한 경향을 보였는데, 전체적으로 제조 석청의 흡유량이 시판 석청에 비해 약간 높으며(Fig. 9), 제조 석청의 색도에 영향을 준 불순물의 함량이 흡유량에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 은폐력

안료의 은폐력은 불투명도, 즉 하지를 덮어 보이지 않게 하는 능력을 말한다. 이러한 특성은 특히, 가칠이나 채색층 위에 덧칠하여 채색하는 단청의 경우 중요한 의미를 갖는다. Fig. 10과 11은 각각 석록과 석청의 은폐력 측정결과이다. 석록의 경우, 제조 석록과 시판 석록 모두 전체적으로 은폐력이

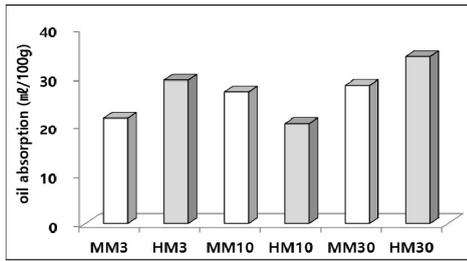


Fig. 8. Oil absorption of Seokrog.

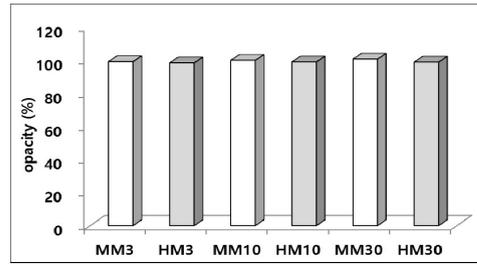


Fig. 10. Opacity of Seokrog.

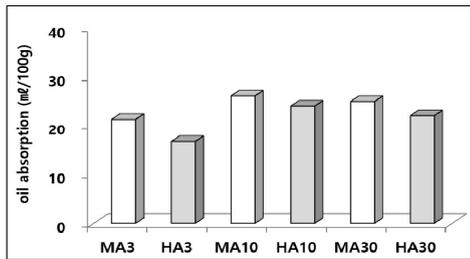


Fig. 9. Oil absorption of Seokcheong.

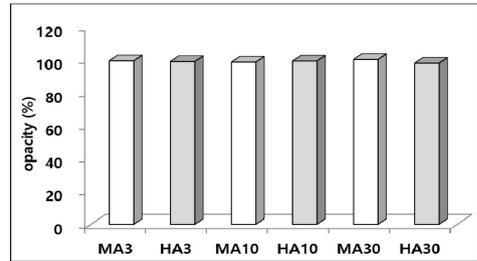


Fig. 11. Opacity of Seokcheong.

98.7 % 이상으로 우수하였으며, 제조 석록의 은폐력이 시판 석록에 비해 약간 높았다. 석청의 경우, 은폐력이 전체적으로 97.6 % 이상으로 높았으며, 석록과 마찬가지로 제조안료의 은폐력이 시판제품에 비해 약간 높다.

## 결 론

전통안료로 알려진 석록과 석청을 제조하기 위해 원료광물인 공작석과 남동석 원석을 확보하고, 주성분과 구성광물을 확인하였다. 안료 제조는 전통방법인 수비법을 적용하여 수행하였으며, 시판제품과 비교를 통해 제조안료의 특성을 분석하였다.

제조한 석록안료는  $L^*$  값이 59-83 정도이고,  $a^*$  값은 -20 이하로서 시판제품에 비해 채도가 약간 높았다. 흡유량은 22-28 mL/100 g이며, 은폐력은 99.2 % 이상이었다. 석청안료의 경우,  $L^*$  값은 35-65 사이이고,  $b^*$  값은 -15 이하여서 시판제품에 비해 상대적으로 채도가 낮았다. 석청 안료의 흡유량은 21-26 mL/100 g이며, 석록안료와 마찬가지로 은폐력이 99.1 % 이상으로 우수하였다. 남동석 원석에 함유된 불순물로 인해 석청안료 제조 시 불순물이 함유될 수 있으며, 함유 불순물이 석청안료의 색도, 흡유량 등의 특성에 영향을 미치는 것으로

판단된다.

채색문화유산의 보수, 복원을 포함해 보다 다양한 분야에서 천연 무기안료의 활용 가능성을 높이기 위해서는 원재료인 천연광물의 수급, 제조방법의 규명 및 제조안료의 품질관리 등 많은 전문분야 연구자들의 노력이 필요하다. 본 연구가 천연 무기안료의 활용가능성을 높이기 위한 기초자료로 활용되기를 기대한다.

## 사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산 조사연구(R&D)사업의 일환으로 이루어졌다.

## REFERENCES

- Do, J.Y. and Jung, J.M. (2018) Mineralogical characteristics and provenance of Cu-bearing green minerals used as traditional pigments, *J. Miner. Soc. Korea*, 31(2), 123-135 (in Korea with English abstract).
- Do, J.Y., Lee, S.J., Kim, S.J., Yun, Y.K., and Ahn, B.C. (2008) Characterization of Noerog, a traditional green mineral pigment, *J. Miner. Soc. Korea*, 21, 271-281 (in Korea with English abstract).

- Gwak, D. (2012) A philological study on traditional pigments applied to the dancheong and bulwha, Hak-Yeon-Mun-Wha-Sa (in Korea).
- Jeong, G.Y., Cho, H.G., and Do, J.Y. (2018) Occurrence and mineralogical properties of green-blue inorganic pigments in Korea, J. Miner. Soc. Korea, 31(1), 33-46 (in Korea with English abstract).
- Lee, J.J., Ahn, J.Y., Yoo, Y.M., Lee, K.M., and Han, M.S. (2017) Diagnosis of coloration status and scientific analysis for pigments to used large buddhist painting (gwaebultaeng) in Tongdosa temple. Journal of Conservation Science, 33, 431-442 (in Korea with English abstract).
- Min, S. (2005) A study on the traditional color materials of Korea, Ph.D. thesis, Dankook University, Seoul, 17-18 (in Korean with English abstract).
- National Research Institute of Cultural Heritage (2017) Investigation and analysis of traditional pigment minerals of Dancheong, National Research Institute of Cultural Heritage, Deajeon, 21-22 (in Korea).
- 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).
- You, K.S. (2013) A Study on paints producing centers supply and demand environment of Choseon dynasty color pigment. Journal of Korean Society of Color Studies, 27, 27-37 (in Korea with English abstract).

---

Received November 16, 2018, Revised November 28, 2018, Accepted November 29, 2018, Associate Editor: Minsu Han