

토기 및 도자기 유물에 사용되는 보존처리용 세척제의 안정성 평가

박대우¹ | 강현미 | 남병직 | 장성윤
국립문화재연구소 복원기술연구실

Stability Evaluation of Cleaning Agent for Ceramics

Daw Woo Park¹ | Hyun Mi Kang | Byeong Jik Nam | Sung Yoon Jang

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

¹Corresponding Author: ramese@nate.com +82-42-860-9417

초 록 토기 및 도자기 유물의 표면 오염물을 제거하기 위해서는 경우에 따라 화학적 세척과정이 필요하며, 그 과정은 신중하게 이루어져야 한다. 본 연구에서는 화학적 세척제가 토기 및 도자기에 미치는 영향을 평가하기 위해 침적실험을 수행하여 주성분원소의 용출특성에 대해 정량적인 데이터를 제공하고자 하였다. 연질토기는 재질이 약하고 흡수율이 커서 짧은 침적 시간에도 큰 용출특성을 가졌고 강한 산성에 의해서 표면 박락과 색의 변화가 발생했다. 그러나 이러한 색의 변화는 물리적인 특성에는 영향을 미치지 않았다. 경질토기에서는 용출량이 미비하고 강한 산성에 의한 색차변화와 물리적인 변화가 없는 것으로 확인되어, 세척제에 대해 비교적 안정한 것으로 사료된다. 도자기(청자, 백자, 분청사기)에서는 용출량이 미비하여 시료의 안정성에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 하지만 도자기 유물에서는 빙렬이 용출특성에 관여하는 것으로 확인되어 분청사기 같은 빙렬이 발달된 유물에 적용할 시에는 주의가 필요하다.

중심어: 토기 및 도자기, 보존처리용 세척제, 용출특성, 빙렬.

ABSTRACT To do conservation for ceramics, sometimes it needs to clean the ceramics chemically to remove stains on the ceramics, which should be performed with caution. This study will provide quantitative data about the extraction characteristics of major elements from ceramics through the soaking test to evaluate the stability of ceramic cleaning agents. As soft textured pottery(fired at 700°C) had high absorption, it showed higher extraction characteristics in short soaking time. Especially the strong acid among chemical cleaning agents caused the expoliation and the color change on the surface of soft textured pottery. But these color change had no effect on the physical characteristics of soft textured pottery. The hard textured pottery(fired at 1,000°C) is relatively stable in the cleaning agent because it is ascertained the extraction of that was not enough and also it had little chromatic and physical change by strong acid. Porcelains(Celadon, Whiteware and Puncheong ware) was safer than the soft textured pottery due to their low extraction. But it should take precautions to clean the porcelains with lots of cracklewares such like Puncheong ware chemically in connection with the extraction characteristics and their cracklewares.

Key Words : Ceramic, Chemical cleaning agents, Extracting characteristics, Crackleware.

1. 서론

다공질인 토기와 도자기 유물들은 각종 오염물에 노출되어 오랜 세월의 흔적들을 가지게 된다. 유물을 둘러싼 대기오염 물질들이 두꺼운 층을 이루거나, 실제 사용되어진 유물에서는 생활 얼룩 및 기름오염물이 발견되기도 한다. 출토 유물에서는 더욱 다양한 오염물이 발견되는데 토양 속에 존재하는 금속 이온들에 의한 금속염, 철기유물과 함께 매장된 경우에는 철 산화물, 해양 출토 유물에서는 수용성염, 패각, 개흙 및 각종 수생생물, 호기성 황산염 박테리아에 의해서는 검은색의 얼룩 등이 발견된다.

이러한 각종 오염들에 노출된 유물들을 보존처리하기 위해 필요한 과정 중 하나가 세척과정이며, 그 과정은 신중히 다루어져야 하므로 매우 복잡한 문제점을 안고 있다. 특히 육안으로 식별 가능한 오염인자들은 대부분 물리적 방법으로 제거할 수 있지만, 태토 내부에 침투한 것은 화학적 방법으로 제거하는 경우가 많다. 화학적 방법의 사용은 토기와 도자기 유물을 구성하는 주성분 원소들에 영향을 줄 수 있지만 대부분 보존처리자의 테스트에 의존하며, 이에 대한 연구도 미비한 실정이다. 본 연구에서는 실제 유물에서의 적용에 앞서, 토기와 도자기의 제작시편을 보존처리용 세척제에 침적시켜, 이를 구성하는 주성분 이온들의 용출특성에 대해서 정량적인 데이터를 제공하여 보존처리용 세척제를 실제 유물에 적용할 때 안정성 및 적용성에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 연구동향

토기와 도자기에 고착되어 있는 석회성분과 패각을 제거하기 위하여 국내외에서는 EDTA-4Na 5%의 용액(pH 11.5~12.0)¹과 염산 5-10%²를 사용하였는데, 패각과 같은 칼슘성분은 pH가 8.5 이상에서 착화합물이 잘 형성되기 때문이다. 또한 금속 산화물을 제거하기 위한 EDTA-2Na와 구연산의 침적 실험에서는 농도별 0.02~0.04 Wt.%에서 8~10% 이내, 0.06~0.1 Wt.%에서 30~40%의 제거율을 보고한 바 있다³. 스폰지를 사용한 경우는 삼전도비 표면의 페인트 오염물질을 제거하기 위해서 적용 가능한 방법론을 도출한 것⁴ 제외하고는 국내 적용한 사례는 드물다.

국외에서는 안정적인 유약층을 가지는 도자기에서 철 오염물을 제거하기 위해서 과산화수소(표백제; Hydrogen peroxide)가 유용하다고 보고하였으며⁵, 산소 표백제에 의

해 제거되기 어려운 철 산화물의 경우 차오황산나트륨(Sodium dithionite)과 티오황산나트륨(Sodium hyposulfite)으로 우선 처리하여야 하며 그 다음 세척제로 금속이온 봉쇄제인 제삼산인산나트륨(Trisodium phosphate)과 구연산나트륨(Sodium citrate)의 사용을 추천하였다⁶. Susan과 Victoria가 1993년 발표한 “The conservation and restoration of ceramics”에서는 철 산화물을 제거하기 위해서는 인산, 옥살산, 구연산, 아세트산, 전기분해 처리(Electrolytic treatment), 표백제들(Some bleaches) 및 EDTA 같은 금속이온 봉쇄제와 구연산나트륨(Sodium citrate)이 유용하다고 보고하였으며, 구리 산화물을 제거하기 위해서는 암모니아 같은 알칼리와 구연산 같은 산성 세척제를 추천하기도 하였다⁷. 그리고 해저에서 인양된 도자기에서 철 산화물을 제거하기 위해서 수도물(Tap water)에서 세척 후 10% 옥살산에 17시간 침적하여 제거한 바 있으며, 대리석과 석회석으로 만들어진 건물(뉴욕)에서는 철 산화물을 제거하기 위해서 구연산나트륨, EDTA, 옥살산, 구연산 및 구연산나트륨을 사용하였다⁸.

그 외의 참고할 만한 연구 분야는 토양세척법으로, 토양(태토)이라는 기본적인 재질에 대해서 금속이온 및 금속산화물을 제거하기 위해 화학 세척법을 사용하는 점이 토기·도자기의 화학 세척법과 매우 유사하다. 토양세척법에서는 비소와 중금속으로 오염된 토양을 인산, 염산·황산·질산·아세트산과 구연산 등의 산을 이용하여 세척하는 방법⁹, 수산화나트륨 등의 염기를 이용하는 방법¹⁰, 인산칼슘, 염화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨과 과염소산나트륨 등의 염으로 세척하는 방법¹¹, 킬레이트제인 EDTA로 세척하는 방법들이¹² 적용되고 있다. 최근에는 인산, 인산칼륨, 구연산나트륨, 구연산, 아세트산암모늄, 옥살산나트륨, 옥살산, 히드록실아민, 메타중아황산나트륨 및 물의 총 10개의 세척제를 가지고 비소와 중금속의 최적 세척제를 알아보는 실험이 진행되어졌다. 이 중 구연산나트륨, 구연산과 옥살산은 국내외에서 도자기 유물의 금속산화물 세척제로 실제 사용되는 것이다. 이 연구에서는 10개의 세척제 중에서 인산, 구연산, 옥살산 및 메타중아황산나트륨이 상대적으로 세척 효율이 높은 것으로 확인되었는데, 특히 Fe는 1 M 인산과 1 M 옥살산의 세척율이 40.7%와 54.1%로 다소 높은 양이 용출됨을 보고하였다. 또한 확인된 4개 세척제를 대상으로 최적의 농도별·혼합비·반응시간을 알아보기 위한 추가실험에서는 옥살산의 농도는 0.25 M, 혼합비는 1:20 (g:mℓ), 세척시간은 30분이 가장 최적이라고 보고되

었다¹³.

특히 한국지질자원연구원에서는 옥살산(0.5 M)을 이용하여 국산 저품위 고령토에서 철분을 제거하여 품위를 높이는 연구도 진행된 바 있다. 이 연구에서는, 철분(Fe₂O₃)만을 고려할 때 PA급 이상으로 정제할 수 있지만 그에 따라 알루미늄도 상당히 침착되어 내화도가 감소됨을 감안하여 반응온도 80℃에서 옥살산 농도를 0.1 M으로 처리하면 저품위 고령토를 고품위화 할 수 있다고 보고하였다¹⁴.

3. 실험 및 분석방법

본 연구에서는 국내의 연구동향을 참고하여 석회성분과 백자에 사용되는 염산(0.25, 1M)과 EDTA-4Na(5%), 금속오염물 제거에 사용되는 구연산(0.25, 1 M), 옥살산(0.25, 1 M), 인산(0.25, 1 M)과 EDTA-2Na(0.08%) 총 6개의 세척제를 선정하여 제작된 시료의 침적실험을 실시하였다. 선정된 세척제는 각각 Sigma-Aldrich, Merck 및 Junsei 사의 GR등급 이상을 사용하였다.

세척제 농도와 침적시간은 각각의 재질에 맞추어 선정하였다. 토기의 경우 토양세척법과 금속산화물제거를 위한 침적실험에서 보고한 0.25 M¹³과 0.08 Wt.%³으로 각각 110분과 120시간동안 1:20(g/ml)의 무게비로, 자기의 경우 흡수율을 감안하여 1 M의 농도로 48시간동안 1:20(g/ml)의 무게비로 침적실험을 하였다.

토기시편은 연질토기(700℃ 소성)와 경질토기(1,000℃ 소성)로, 도자기시편은 1,250℃의 소성온도로 청자, 백자, 분청사기-A 및 분청사기-B로 구분하여, 경주 인근의 공방에서 각각의 재질별 전통적인 방법으로 전기 가마를 사용하여 제작하였다.¹⁾

제작시편의 흡수율과 부피비중에 대해서 KS L 4008에

1) 시료는 1989년 강경숙의 “한국도자사”에서 언급한 소성온도에 따라 제작하였다. 토기는 점토질의 태토를 섞서 700~800도 정도로, 도기는 섞서 800~1,000도 정도로, 자기는 섞서 1,200~1,400도 정도의 높은 온도로 구운 것으로 규정하고 있어서, 실험에 사용할 제작시료 또한 700℃, 1,000℃, 1,250℃로 세분하여 제작하였다. 또한 1,000℃로 소성한 경우 700℃로 소성된 토기와 흡수율과 공극률이 비슷하게 분석되어, 700℃는 연질토기로 1,000℃는 경질토기로 구분하였다. 도자기류 시편도 청자토, 백자토와 분청사기 태토를 사용하여 1,250℃로 소성하여 제작하였다. 분청사기의 경우에는 화장토의 유무에 따른 용출특성을 확인하기 위해서 화장토를 가지는 않는 분청사기(A)와 화장토를 가지는 분청사기(B)로 구분하였다.

서 규정하는 방법을 이용하여 측정하였다. 측정 장치는 분석용 저울(Weighing machine, 202A, Precisa Switzerland)과 부피비중(Density kit)을 이용하였으며, 시료의 기공 크기 및 기공률은 Hg Porosimeter(Micromeritics Autopore IV, U.S.A.)로 분석하였다. 색차값은 시료를 앞면과 뒷면으로 구분하여 서로 다른 3지점을 표준광원 D65로, 색도계(Spectro-guide, BYK-GARDNER, Germany)로 측정하였다.

광물상의 동정을 위해 MCA 방식을 취하는 미소부 X-선 회절분석기(Micro-area X-ray diffraction system, MAC Science, MXP18VA)를 사용하였다. 사용된 X선은 Cu-Kα선이며, 전압 40 Kv, 전류 60 mA, 주사속도 2° 2θ/min로 조정하였고, 3~70°구간을 X-선 회절분석을 실시하였다. 측정된 데이터는 피크 매칭 프로그램을 이용하여 각 피크를 동정하였다. 주성분원소(Major element)는 X-선 형광분석으로 수행하였다. 시료는 200mesh 이하의 분말 상태로 만들고 110±5℃에서 향량이 될 때까지 건조하여, 용융제인 Lithium tetraborate(Li₂B₄O₇)를 시료에 대해서 5.5배의 비율로 첨가하고 백금도가니에서 1,100℃로 15분간 용융하여 원판형 비드를 만들어 PANalytical社의 MagiX를 이용하였다. 또한 이온 용출함량의 분석은 ICP-MASS(Perkin-Elmer사, ELAN DRC-e)로 분석하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1. 토기

4.1.1. 연질토기

비중은 부피에 대한 상대적 질량을 수치로 표현한 값으로 물질이 지닌 가장 기본적인 물리적인 특성이다. 도자기의 비중은 소성 과정에서 원료광물인 점토가 변화되고 이들 변화에서 흡착수나 결정수, 이온수 등의 탈수반응과 유리질화 되는 과정에서 기공률이 감소되고, 치밀화 되어 비중이 증가하게 된다¹⁵. 또한 비중은 겔보기비중과 부피비중으로 나뉜다. 겔보기 비중이란 물질 표면에 존재하는 기공만을 고려하여 측정된 값이며, 부피비중은 표면 및 내부에 존재하는 기공까지 모두 고려한 값이다^{16,17}.

KS L 4008이 규정하는 방법으로, 제작된 연질토기의 겔기공률(%)은 25.15, 흡수율(%)은 12.89, 겔보기 비중(g/ml)은 2.61, 부피비중(g/ml) 1.95의 평균값이 측정되었다. 하지만 다공성 물질에 수분을 관입시켰을 때 관입된 수은

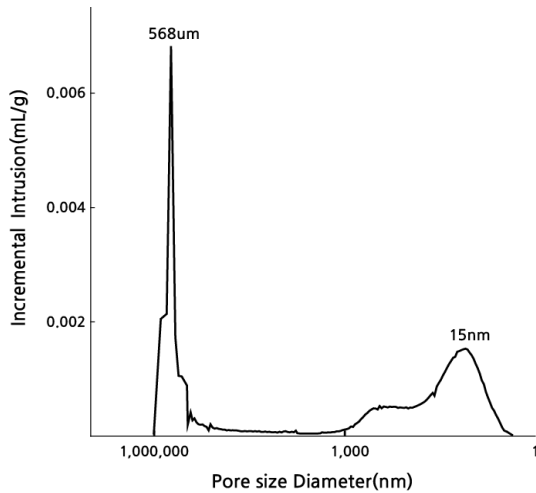


Figure 1. Pore size distribution of pottery samples fired at 700 °C.

의 양과 압력으로 다공성 물질의 기공 크기와 면적, 기공률을 분석하는 Hg Porosimeter 분석에서는 기공률(%)이 16.6, 겔보기 비중(g/ml)은 2.82, 부피비중(g/ml) 2.35로 분석되었다(Figure 1).

연질토기는 제작된 시료 중에서는 가장 높은 흡수율과 공극률을 보여준다. 이는 소성온도가 700 °C로 아직 탈수 반응과 유리질화가 이뤄지는 온도까지 도달하지 않았기 때문이다. 이는 X-선 회절분석(XRD)을 통해서도 확인할 수 있다. XRD 분석법은 결정구조분석으로 분석대상 시료에 대한 성분의 화학원소로서가 아니라 시료 중에 실제로 존재하는 물질 자체와 같은 물질의 동소체를 구별 할 수 있는 분석법이다¹⁸. 또한 도자기 내부에 존재하는 온도지시 광물의 결정생성과 변화를 간접적으로 분석하여 변조온도를 추정할 수 있다. 즉, 태토 내의 실리카(silica)를 가지는 광물이 온도와 조건에 따라 다양한 상변화를 일으켜 생성된 고온성 지시 광물인 물라이트, 트리디마이트와 크리스토팔라이트의 존재여부와 결정도를 이용하고 있다. 소성 온도를 알고 있는 연질토기의 시료에서는 변조온도를 추정하기 보다는 유리질화의 정도를 가늠할 수 있는 척도로 삼을 수 있다. 연질토기의 XRD 분석결과에서는 석영, 미사장석, 알바이트 및 운모가 동정되었고 물라이트는 생성되지 않아 충분한 유리질화가 이뤄지지 않는 것으로 관찰되었다.

주성분원소의 용출특성 결과, Al의 경우 옥살산의 10분에서 110분까지 1.38~17.8 ppm, 구연산에서는 0.92~7.56

ppm, 염산에서는 1.97~27.4 ppm, 인산에서는 0.77~10.3 ppm의 용출특성을 보이며, 용출량은 염산>옥살산>인산>구연산 순으로 관찰되었다(Figure 2-A). XRF(X-선 형광) 분석결과에서는 20.05~20.63 Wt.%의 범위로, 20.25 Wt.%의 평균값을 보여준다. Al₂O₃의 평균함량을 원자무게를 이용하여 환산하면 Al은 10.74 Wt.%이며, ppm으로 환산하면 약 107,400 ppm으로 110분에서 가장 큰 용출특성을 보인 염산에서 Al은 약 0.025 %가 용출되어 나온 것으로 계산될 수 있다. Fe의 경우 옥살산에서 0.41~4.84 ppm, 구연산에서는 0.13~1.3 ppm, 염산에서는 0.13~1.4 ppm, 인산에서는 0.14~1.86 ppm의 용출특성을 보이며, 용출량은 옥살산>인산>염산>구연산 순으로 관찰되었다(Figure 2-B). XRF 분석결과에서는 3.83~3.93 Wt.%의 범위로, 3.87 Wt.%의 평균값을 보여준다. Fe₂O₃의 평균함량을 Fe의 함량으로 환산하면 2.7 Wt.%(27,000 ppm)으로 110분에서 가장 큰 용출특성을 보인 옥살산에서 Fe는 약 0.017 %가 용출되어 나온 것으로 계산될 수 있다. Mg의 경우 옥살산에서 0.28~2.1ppm(110분), 구연산에서는 0.2~0.8 ppm, 염산에서는 0.1~1.34ppm, 인산에서는 0.08~1.08 ppm의 용출특성을 보이며, 용출량은 옥살산>염산>인산>구연산 순으로 관찰되었다(Figure 2-C). XRF 분석결과에서는 0.49~2.08 Wt.%의 범위로, 1.06 Wt.%의 평균값을 보여준다. MgO의 평균함량을 Mg의 함량으로 환산하면 0.63 Wt.%(6,300 ppm)으로 110분에서 가장 큰 용출특성을 보인 옥살산에서 Mg은 약 0.032 %가 용출되어 나온 것으로 계산될 수 있다.

킬레이팅제인 EDTA-2Na 에서 주성분원소의 용출특성을 살펴보면 Al은 1시간에서 120시간까지 0.17~7.5 ppm의 용출특성을 보여준다. 이를 유·무기산과 단순비교하면 킬레이팅제의 120시간은 옥살산의 50분, 염산의 30분, 구연산의 110분과 인산의 80분에 침지한 것과 비슷한 용출특성이다. Fe의 경우 0.05~2.6 ppm의 용출특성을 보여주며, 옥살산의 70분, 염산, 구연산과 인산의 110분 이상에 침지한 것과 비슷한 용출특성이다. 그리고 Mg의 경우 0.07~0.9 ppm의 용출특성을 보여주며, 옥살산의 50분, 염산과 인산의 70분, 구연산의 110분 이상에 침지한 것과 비슷한 용출특성을 보여준다(Figure 2-D). EDTA는 킬레이팅제로 금속이온이 전자 주개로 작용하는 배위자와 결합하여 생성되는 착화합물을 말한다. 즉 세척제로 사용되는 경우 실제의 세척제의 역할보다는 용출되어져 나오는 금속이온들과 착화합물을 형성하여 제거되는 효과를 나타내

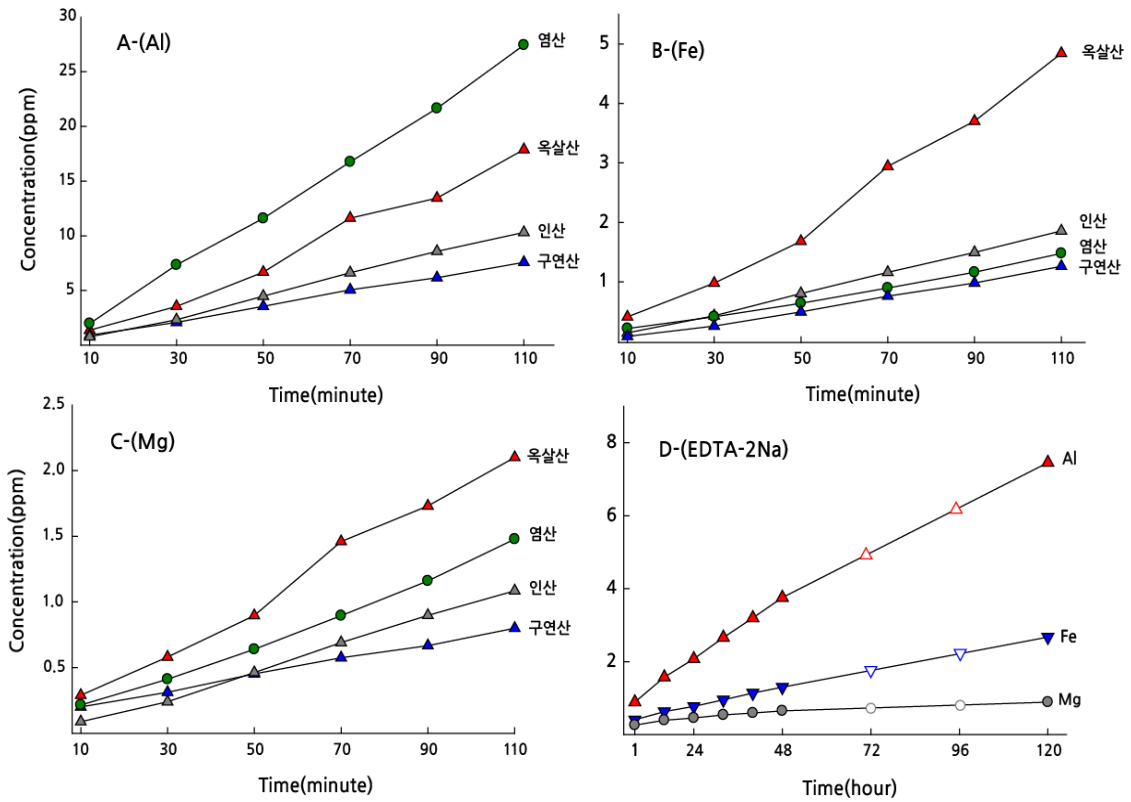


Figure 2. Extraction change of pottery samples fired at 700°C against soaking time.

는 것이다. 그래서 유·무기산보다 긴 침적시간에 비해 낮은 용출효과를 보여주며, 용출율에서는 Al은 0.006 %, Fe은 0.009 %과 Mg는 0.013 %가 확인되었다.

4.1.2. 경질토기

제작된 연질토기의 겉기공률(%)은 18.95, 흡수율(%)은 9.34, 겉보기 비중(g/ml)은 2.52, 부피비중(g/ml) 2.04의 평균값이 측정되었다. Hg Porosimeter 분석에서는 기공률(%)이 9.84, 겉보기 비중(g/ml)은 3.01, 부피비중(g/ml) 2.64로 분석되었다(Figure 3). KS L 4008 규정하는 방법과 Hg Porosimeter 분석치는 차이는 가지지만, 두 측정 모두에서 연질토기보다 경질토기에서 흡수율, 기공률은 감소하였으며, 밀도값은 증가하였다.

경질토기는 소성온도가 1,000°C로 몰라이트를 XRD 분석결과로 확인되었으며, 이로 인해 연질토기보다 낮은 겉기공률과 흡수율을 갖게 되는 것이 사료된다. 경질토기는 연질토기보다 큰 기공크기를 가지는 것으로 확인되지만, 수분이 주입되는 양을 고려한다면, 경질토기에서 기공들

의 분포는 연질토기보다는 낮은 것으로 판단된다.

경질토기는 흡수율이 도자기에 비해 현저하게 높은 점을 감안하여 세척제의 종류, 농도와 침적시간을 연질토기와 똑같이 맞추어 실험하였다. 주성분원소의 용출특성 결과, Al의 경우 옥살산의 110분에서 1.77 ppm으로 가장 큰 용출특성을 보이며, 용출량은 옥살산>염산>인산>구연산 순으로 확인되었다(Figure 4-A). 킬레이트제인 EDTA-2Na에서는 120시간에 1.3 ppm을 넘는 용출량을 보여주었으며(Figure 4-D), 다른 세척제에서는 1 ppm 이하의 용출특성을 보여주고 있다(Figure 4). 환산을 이용한 용출율에서는 0.002% 이하로 확인되었다. 또한 Fe와 Mg에서도 0.02 ppm의 용출특성으로 용출율은 모두 0.001% 이하로 확인되어 용출특성은 없는 것으로 판단된다.

4.1.3. 토기에서의 안정성 평가

연질 및 경질토기의 주성분원소의 함량(XRF)과 침적시간에 따라 실제 용출되는 용출량(ICP-MS)에 의해 확인된 용출율은 매우 미비하였다. 하지만 용출율을 구하기 위한

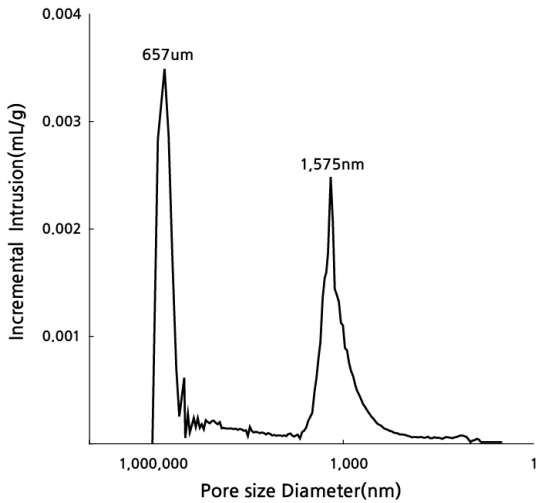


Figure 3. Pore size distribution of pottery samples fired at 1,000°C.

두 가지 분석법은 서로 다른 원리를 이용한 것으로 단순히 용출경향만을 확인할 수 있었고, 이 결과값(용출율)으로

도자기의 내화도에서 안전하다고는 판단할 수는 없을 것이다.

실제 연질토기 중에서 용출특성이 낮았던 구연산에서는 침적 110분 동안에 약한 표면이 박락되는 현상이 발견되었다. 박락된 양은 주성분원소의 용출특성에 영향을 미치지 않아, 가장 심한 박락현상이 나타난 구연산에서 가장 낮은 용출특성으로 확인되었다. 이는 풍화가 이루어져 약한 표면을 가지는 토기 유물에서 세척제를 적용할 때 용출특성에 의한 내화도 감소보다도 박락이 더 큰 피해를 가져올 것으로 사료된다. 그래서 연질토기를 상대로 침적 실험 전후의 흡수율과 비중의 물리적인 변화와 색차값을 통해 시각적인 변화를 확인하였다.

색차값은 일반적으로 L^* , a^* , b^* 값으로 나타내며, 여기서 명도(L^*)는 색의 밝고 어두운 정도를 나타낸다. 측정범위는 0~100으로 표시되며, 50을 기준으로 측정값이 높을수록 희색, 낮을수록 검정색에 가깝다는 것을 의미한다. a^* , b^* 값은 채도이다. 수치 표시는 a^* 가 (+)일수록 적색, (-)일수록 녹색에 가깝고, b^* 가 (+)일수록 황색, (-)일수록 청색에 가깝다는 것을 의미한다. 색도의 평가는 측정결과 값을

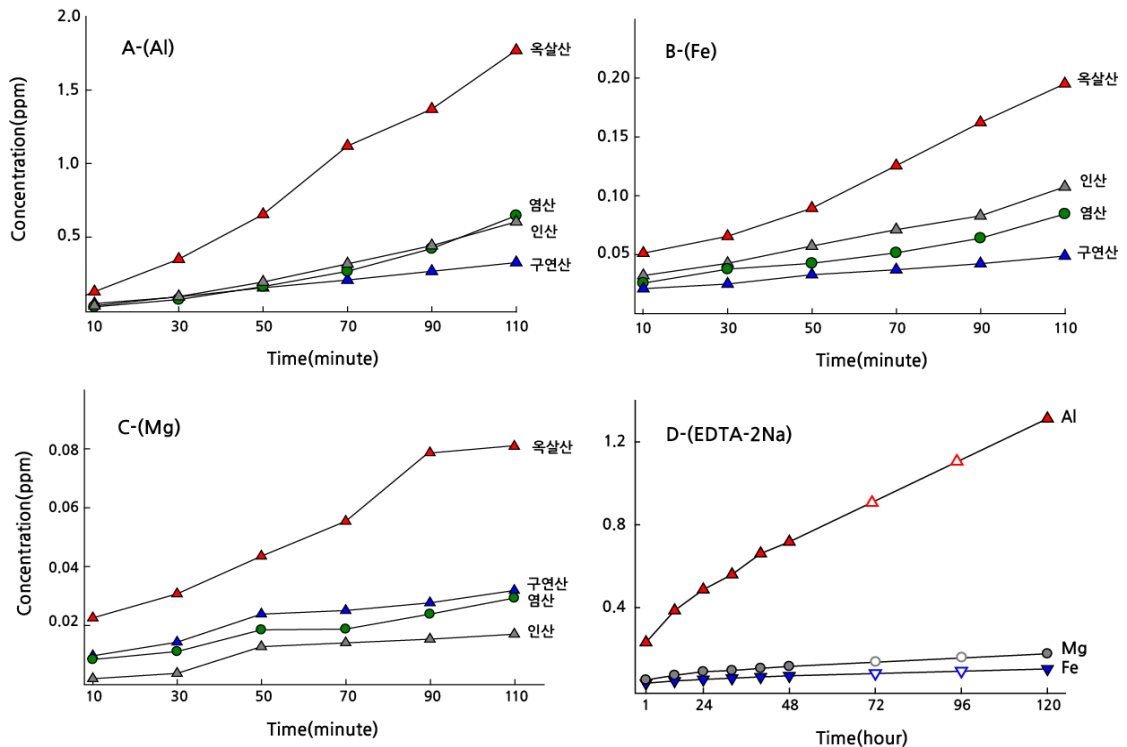


Figure 4. Extraction change of pottery samples fired at 1,000°C against soaking time.

기준으로 ΔE^*_{ab} (색차)으로 판단할 수 있는데, 0~0.5(전문가도 식별불가), 0.5~1.5(비전문가는 식별불가), 1.5~3.0(비전문가도 식별가능), 3.0~6.0(현저한 색차), 6.0~12.0(극히 현저한 색차), 12.0이상(다른 계통의 색)으로 나눌 수 있으며¹⁹, L^* , a^* , b^* 값에 의한 색차(ΔE^*_{ab})의 계산식은 아래와 같다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

ΔL^* , Δa^* , Δb^* 는 각각 KS A 0067에 규정되어 있는 L^* , a^* , b^* 색차값에서 2개의 물체색의 명도지수 L^* , Chromachekness 지수 a^* , b^* 의 차이이다.

연질토기의 세척제 침적 전후의 색차값을 살펴보면, 옥살산의 색차값은 앞면 2.31, 뒷면은 1.39로 앞면은 비전문가도 색 변화를 식별가능한 정도이며, 구연산은 앞면 0.76, 뒷면은 2.99로 뒷면은 현저한 색차값의 변화가 확인되었다.

염산의 앞면은 2.04, 뒷면은 3.08로 앞/뒤면 모두에서 비전문가도 식별가능한 정도의 색변화가 일어났으며, 특히 뒷면은 가장 큰 색차값을 보여주고 있다. 인산의 앞면은 2.60, 뒷면은 2.15로 앞/뒤 모두에서 색 변화를 확인할 수 있었으며, 킬레이팅제인 EDTA의 앞면은 0.66, 뒷면은 1.03으로 비전문가는 식별이 불가능한 색차값이 변화되었다(Figure 5).

유·무기산의 경우에는 거의 대부분에서 일반인도 봤을 때 인지할 정도로 색의 변화가 발생했지만, EDTA의 경우에는 전문가가 봤을 때 인지할 정도의 변화를 일으켰다는 것이다. 이런 유·무기산과 킬레이팅제에서 토기의 색변화 차이는 세척제 제조 당시의 pH 값으로 확인되었다. 옥살산은 pH 0.78(25.7℃), 구연산은 pH 1.50(26.0℃), 염산은

pH 0.72(26.0℃), 인산은 pH 1.46(27.2℃)이며, EDTA-2Na는 pH 4.83(27.2℃)의 값을 가진다. 즉 유·무기산은 강한 산성이 표면박락을 일으켰으며, 곧 색의 변화가 발생된 것으로 사료된다. 하지만 구연산의 뒷면에 비해 앞면의 색 변화가 없는 것을 보면, 강한 산성용액에 의해서만 박락현상이 일어나는 것은 아니고 강한 산성용액이 표면의 약해진 부분을 더욱 약하게 만들어 표면박락이 이루어지고 이는 다시 색차값의 변화를 야기한 것으로 판단된다. 물론 용출에 의한 색변화도 간과할 수는 없겠지만, 앞서 본 구연산의 경우 가장 낮은 용출특성을 보이지만, 큰 색도변화를 일으키는 것으로 보아 용출에 의한 색변화는 미비할 것으로 판단된다.

이러한 표면의 박락이 흡수율과 비중의 변화를 알아보기 위해서 침적 후 시료에 대해서 침적 전에 사용한 방법과 장비를 사용하여 다시 흡수율과 비중의 변화를 확인하였다. 연질토기는 부피비중의 변화는 미비하였으나, 유·무기산에서는 흡수율과 겔기공률이 줄어든 것으로 관찰되었다. 표면의 박락에 의해 흡수율이 변화가 일어났다면, 그 값은 증가하여야 하지만, 모든 값들이 일정한 비율로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 흡수율 측정 시 포화무게를 절 때 실험자의 개인적인 오차가 발생한 것으로, 표면의 박락에 의해 흡수율과 비중의 변화는 오차 범위 내로 변화는 없는 것으로 판단된다(Figure 6).

4.2. 도자기

4.2.1. 청자

제작된 청자태토와 시유시편에 대해서 흡수율과 비중

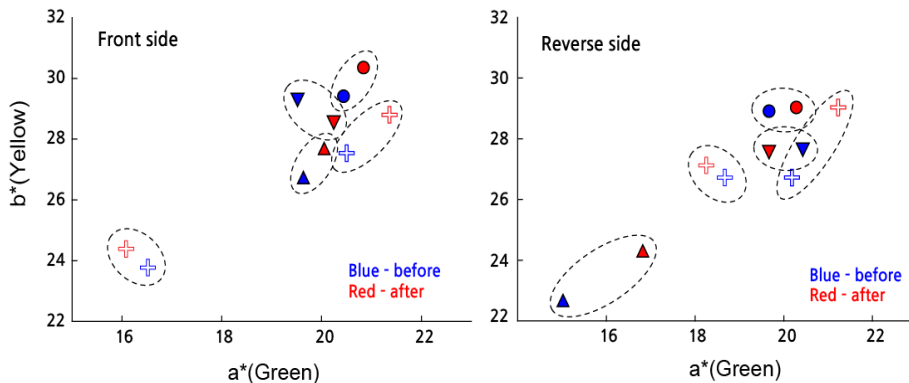


Figure 5. Change of chromaticity for the bodies of pottery samples fired at 700℃ (Triangle up: Citric acid, Triangle down: Oxalic acid, Square: Hydrochloric acid, Circle: Phosphoric acid, Crosshair: EDTA).

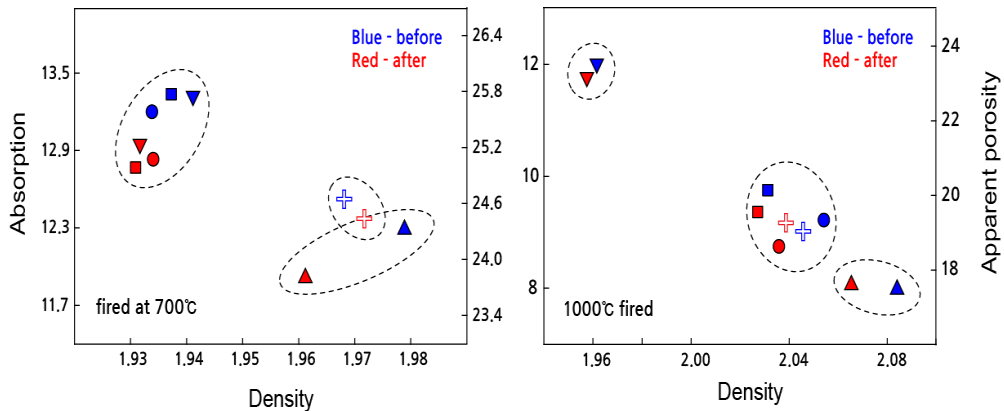


Figure 6. Figure 6. Absorption and density of pottery samples fired at 700 °C (Triangle up: Citric acid, Triangle down: Oxalic acid, Square: Hydrochloric acid Circle: Phosphoric acid, Crosshair: EDTA).

을 측정하였다. KS L 4008 규격에는 시유되지 않은 시료로 규정하고 있지만, 실제 도자기 유물들은 대부분 시유가 되어진 상태로 세척되므로 시유되지 않은 태토시료와 시유된 태토시료 두 가지 모두의 시료에 대해서 흡수율과 부피비중을 측정하였다. 청자태토 시료의 겉기공률(%)은 0.372, 흡수율(%)은 0.156, 겉보기 비중(g/ml)은 2.38, 부피비중(g/ml) 2.37의 평균값이 가지며, 시유된 시료의 겉기공률(%)은 0.292, 흡수율(%)은 0.126, 겉보기 비중(g/ml)은 2.32, 부피비중(g/ml) 2.31의 평균값이 측정되었다. 시유된 부분이 태토보다 유리화가 진행되어 낮은 흡수율을 갖게 되는 것으로 판단되지만, 그 차이는 거의 없는 것으로 확인되었다. 청자태토 시료의 Hg Porosimeter 분석에서는 기공률(%)이 4.53, 겉보기 비중(g/ml)은 2.25, 부피비중(g/ml) 2.35로 분석되었다. KS L 4008에서 규정하는 방법으로 측정한 밀도값과는 비슷한 값을 보여주며, 시료의 기공 크기는 주로 570 μm 과 320 μm 이며, 미세기공은 96 nm로 관찰되었다(Figure 7).

일반적으로 흡수율은 소성온도와 관련이 있는데, 온도의 편차가 적을수록 흡수율이 균일한 자기들이 만들어질 수 있다. 제작된 시료들은 전기 가마를 사용하여 일정한 온도로 규격된 시료들을 만들 수 있었지만, 과거에는 장작 가마를 사용하여 온도의 편차가 심해서, 자기들의 흡수율이 일정하지 않았을 것으로 판단된다. Figure 8에서는 보고 되어진 고려청자의 흡수율과²⁰ 제작된 시료의 흡수율을 비교한 결과, 실제 유물에서는 제작된 시료보다 높은 흡수율이 관찰되었다.

XRD 분석결과에서는 석영 그리고 고온성 지시 광물인

몰라이트와 크리스토팔라이트가 동정되었다. 크리스토팔라이트는 1,470~1,728 °C에서 안전한 광물상으로 1,250 °C 소성온도를 가지는 청자시편에서는 생성되기 어렵다. 하지만 온도구간별 전이에서 크리스토팔라이트의 생성은 번조조건에서 높은 온도만이 아니라, 번조시간이 길면 길수록 내부 물질에 변화를 주는 시간이 길어지므로 1,250 °C에서의 긴 번조시간의 조건에서도 생성될 수 있다²¹. 즉 온도에 대한 조건과 더불어 도자기가 받는 총 에너지(열량)에 의해 낮은 온도에서도 특정 고온성 지시 광물이 생성될 수 있음을 설명할 수 있다.

주성분원소의 용출특성에서는 Al, Fe, Mg 및 Na²) 농도를 확인하였다. Al의 경우 옥살산의 2시간에서 48시간까지 77.1~209.0 ppb, 구연산에서는 61.1~165.1 ppb, 염산에서는 21.7~152.0 ppb으로, 옥살산에서 가장 큰 용출특성을 보인다. 옥살산과 염산의 경우에는 시간에 따라 정비례로 용출량이 증가하는 것으로 관찰되지만, 구연산의 경우 12시간 후에는 용출특성이 감소하는 것으로 확인된다(Figure 9-A).

Fe의 경우 옥살산의 117.2~173.4 ppb, 구연산에서는 47.5~46.2 ppb, 염산에서는 51.5~83.1 ppb으로, 특히 옥살산의 초기 2시간에서 다른 세척제보다 높은 용출특성을 보

2) Na는 오염에 매우 취약하며 유기산내 존재량을 알 수 없기 때문에, 분석 보증서를 가지고 있는 염산에 대해서만 확인하였다. 염산은 Merck 사의 Suprapure 등급으로 보증값은 ≤ 10 ppb이며, 실제 분석값은 ≤ 1 ppb을 갖는다. 또한 탈이온수를 이용하여 만들어진 1M의 염산용액에 대해서도 침지 전에 분석을 실시하여 ≤ 1 ppb 이하 값을 확인한 후 침적실험에 들어갔다.

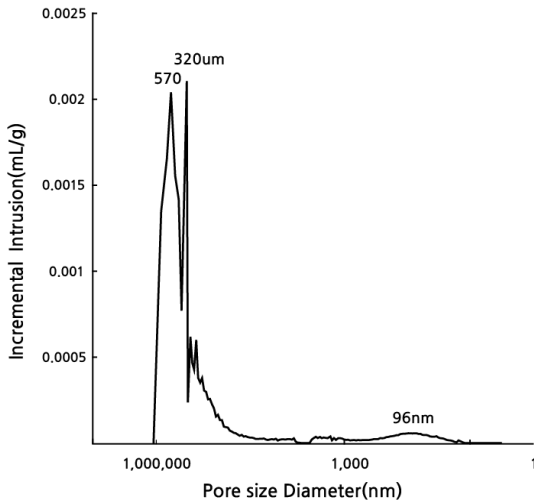


Figure 7. Pore size distribution of celadon.

여준다. 하지만 제조된 1M의 옥살산이 65.1 ppb의 Fe 농도를 가진 것으로 확인되어, 실제 용출되었던 농도는 52.1 ppb으로 다른 세척제와 같은 용출특성을 보여준다. 이러한 현상은 청자뿐만 아니라 백자와 분청사기 모두에서 확인할 수 있다. 그리고 구연산의 경우에는 거의 용출되지 않는 것으로 판단된다(Figure 9-A-1). Mg의 경우 옥살산의 65.6~111.0 ppb, 구연산에서는 11.6~19.5 ppb, 염산에서는 4.1~6.5 ppb으로, Al과 마찬가지로 옥살산에서 가장 큰 용출특성일 보이며, 구연산과 염산에서는 용출특성이 미비하였다. Na 역시 염산에서는 12.3~31.1 ppb으로 용출특성은 미비하였다(Figure 9-A-3)

4.2.2. 분청사기(A)

분청사기(A) 태토시료의 겉기공률(%)은 0.424, 흡수율(%)은 0.183, 겉보기 비중(g/mL)은 2.33, 부피비중(g/mL) 2.32의 평균값이 가지며, 시유된 시료의 겉기공률(%)은 0.381, 흡수율(%)은 0.166, 겉보기 비중(g/mL)은 2.31, 부피비중(g/mL) 2.29의 평균값이 측정되었다. 시유된 시료에서 태토시료보다 흡수율이 더 낮긴 했지만, 그 차이는 미비하였다. 또한 청자보다는 높은 흡수율을 갖는 것으로 확인되었다. 분청사기(A) 태토시료의 Hg Porosimeter 분석에서는 기공률(%)이 9.04, 겉보기 비중(g/mL)은 2.32, 부피비중(g/mL) 2.11로 분석되었다. 시료의 기공크기는 주로 561 μm와 322 μm이며, 미세기공은 1,789 nm로 관찰되었다. 청자태토와 비슷한 기공크기를 가지지만 기공의 분포가 청

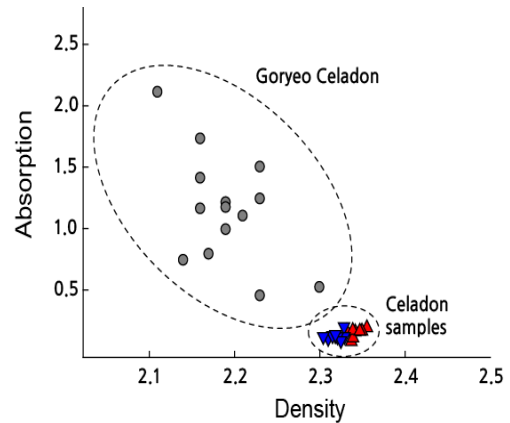


Figure 8. Comparison between Goryeo celadon and celadon samples of absorption.

자보다 많은 것으로 관찰되어 기공률이 큰 것으로 판단된다. 그리고 미세기공은 거의 관찰되지 않았다(Figure 10).

XRD 분석결과에서는 청자와 같이 석영, 몰라이트와 크리스토팔라이트가 동정되었다.

분청사기-A에서 주성분원소인 Al의 경우 옥살산의 2시간에서 48시간까지 88.1~438.9 ppb, 구연산에서는 87.2~282.6 ppb, 염산에서는 41.6~231.4 ppb으로, 옥살산과 염산의 경우에는 시간에 따라 비례해서 용출량이 증가하지만, 구연산은 12시간 이후 증가속도는 감소하는 것으로 확인된다. Fe의 경우 옥살산의 118.2~182.5 ppb, 구연산에서는 45.0~47.6 ppb, 염산에서는 52.4~92.3 ppb으로, 옥살산과 염산에서 용출함량이 소폭 증가하는 경향을 보이지만, 구연산에서는 거의 용출특성이 확인되지 않았다. Mg의 경우 옥살산의 76.4~135.8 ppb, 구연산에서는 11.4~22.8 ppb, 염산에서는 2.4~6.5 ppb으로 Al과 Fe와 마찬가지로 옥살산에서 가장 큰 용출특성을 보이며, 구연산과 염산에서는 용출특성이 미비하였다. Na 역시 염산에서는 17.4~34.6 ppb으로 용출특성은 미비하였다(Figure 9-B). 분청사기(A)는 청자와 비슷한 흡수율을 가지고 있지만 전반적으로 높은 용출특성을 보였다. 특히 Al의 용출함량이 크게 변화되었다.

4.2.3. 분청사기(B)

분청사기(A) 태토시료의 겉기공률(%)은 1.637, 흡수율(%)은 0.715, 겉보기 비중(g/mL)은 2.33, 부피비중(g/mL) 2.29의 평균값이 가지며, 시유된 시료의 겉기공률(%)은 0.819, 흡수율(%)은 0.356, 겉보기 비중(g/mL)은 2.31, 부피비중(g/mL) 2.29의 평균값이 측정되었다. 청자와 분청사

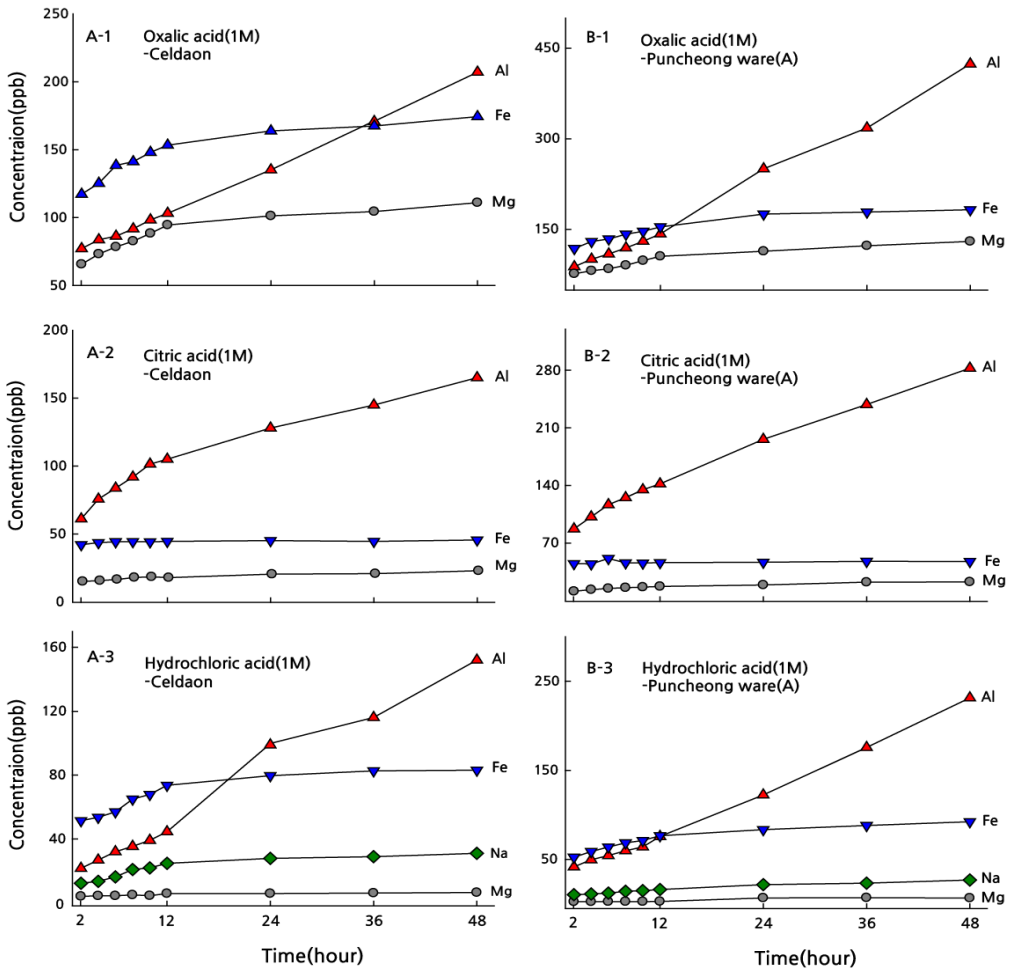


Figure 9. Extraction change of celadon and Puncheon ware(A) samples against soaking time.

기(A)보다 큰 흡수율을 갖는 것을 확인되었지만 밀도값은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 시유된 시료에서 태토시료보다 흡수율이 더 낮아지는 것으로 관찰되며, 이는 시유된 부분이 태토보다 유리화가 진행되어 낮은 흡수율을 갖게 되는 것으로 판단된다.

분청사기(B) 태토시료의 Hg Porosimeter 분석에서는 기공률(%)이 9.84, 겔보기 비중(g/ml)은 2.34, 부피비중(g/ml) 2.11로 분석되었다. 시료의 기공크기는 주로 561 μm와 322 μm이며, 미세기공은 관찰되지 않았다. 분청사기(B)의 기공크기는 분청사기(A) 시료와 같았다. 두 시료는 차이점은 화장토를 가지거나 가지지 않는 것일 뿐, 태토와 소성온도가 같아, 똑같은 기공크기를 갖는 것으로 판단된다. 기공의 크기에는 같았지만 기공의 분포에는 차이점이 관찰되

었다. 분청사기(A)에는 561 μm와 322 μm크기가 비슷한 분포를 갖는다. 그러나 분청사기(B)에서는 561 μm가 322 μm보다 훨씬 많은 분포를 갖는 것으로 관찰된다. 그로 인해 분청사기(B)의 기공률은 분청사기(A) 보다 높은 것으로 관찰되었다. 즉 분청사기(A)와 분청사기(B)의 흡수율과 기공률의 차이는 화장토에 의해 결정되는 것으로 판단된다(Figure 11).

주성분원소의 용출특성 결과, Al의 경우 옥살산의 2시간에서 48시간까지 195.6~776.4 ppb, 구연산에서는 83.8~331.9 ppb, 염산에서는 33.6~402.3 ppb으로, 세척제 모두에서 시간에 따라 비례해서 용출량이 증가하지만, 구연산은 12시간 이후 증가속도는 감소하는 것으로 확인된다. Fe의 경우 옥살산의 121.9~183.2 ppb, 구연산에서는 46.0~

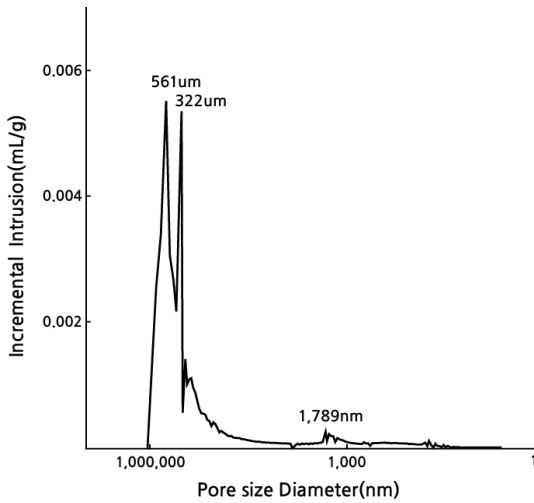


Figure 10. Pore size distribution of Puncheong ware(A).

49.3 ppb, 염산에서는 53.5~102.3 ppb으로, 옥살산과 염산에서 용출함량이 소폭 증가하는 경향을 보이지만, 구연산의 경우에는 거의 용출특성이 확인되지 않았다. Mg의 경우 옥살산의 70.0~125.9 ppb, 구연산에서는 10.3~19.9 ppb, 염산에서는 4.1~11.3 ppb으로 Al과 Fe와 마찬가지로 옥살산에서 가장 큰 용출특성일 보이며, 구연산과 염산에서는 용출특성이 미비하였다. Na 역시 염산에서는 18.0~ 73.0 ppb으로 용출특성은 미비하였다. 특히 분청사기-B 시료가 제작된 도자기 시료 중에서 가장 높은 용출특성을 보여준다(Figure 12-C).

4.2.4. 백자

백자 태토시료의 겉기공률(%)은 0.537, 흡수율(%)은 0.229, 겉보기 비중(g/ml)은 2.36, 부피비중(g/ml) 2.35의 평균값이 가지며, 시유된 시료의 겉기공률(%)은 0.453, 흡수율(%)은 0.187, 겉보기 비중(g/ml)은 2.34, 부피비중(g/ml) 2.33의 평균값이 측정되었다. 청자와 분청사기(A)보다 큰 흡수율을 갖는 것을 확인되었지만 밀도값은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 시유된 시료에서 태토시료보다 흡수율이 더 낮아지는 것으로 관찰되며, 이는 시유된 부분이 태토보다 유리화가 진행되어 낮은 흡수율을 갖게 되는 것으로 판단된다. 청자시료보다 높은 흡수율을 갖는 것으로 측정되었다.

백자태토의 Hg Porosimeter 분석결과, 공극률(%)은 5.61 %, 겉비중(g/ml)은 2.23, 부피비중(g/ml)은 2.37로 KS L 4008에서 규정하는 방법으로 측정된 밀도와 비슷하게 측

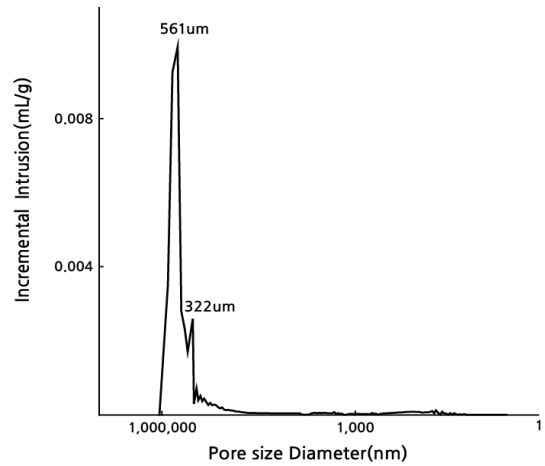


Figure 11. Pore size distribution of Puncheong ware(B).

정되었다. 시료의 기공크기는 주로 676 μm이며, 미세기공은 57 nm로 관찰되었다. 청자태토 보다는 높은 기공크기와 공극률을 보여주는데, 이 또한 청자보다 높은 흡수율을 갖는 것과 일치한다. 하지만 미세기공의 분포에서는 더 작은 기공들이 더 많이 분포하는 것으로 확인되었다(Figure 13).

XRD 분석결과에서는 석영과 몰라이트가 동정되었다. 청자와 같은 1,250℃의 소성온도를 가지지만 청자와 달리 크리스토팔라이트(1,470~1,728℃)가 동정되지 않았다. 또한 백자의 흡수율은 소성시간이 짧아 유리질화에 영향을 받아서, 그 차이는 미비하지만 청자 제작시료보다 더 높은 흡수율을 가졌을 것으로 판단된다.

주성분원소의 용출특성 결과, Al의 경우 옥살산의 2시간에서 48시간까지 36.6~54.1 ppb, 구연산에서는 24.1~42.4 ppb, 염산에서는 11.4~29.9 ppb으로, 시간에 따라 용출량은 증가하는 경향을 보이지만 용출특성은 청자에 비해 극히 미비한 것으로 판단된다. Fe의 경우 옥살산의 122.1~193.7 ppb(48시간), 구연산에서는 42.6~44.9 ppb, 염산에서는 19.1~50.1 ppb으로, 옥살산과 염산은 그 양은 미비하지만 용출함량이 증가하는 경향을 보이지만, 구연산의 경우에는 거의 용출특성이 확인되지 않았다. Mg의 경우 옥살산의 44.2~59.3 ppb, 구연산에서는 8.7~14.3 ppb, 염산에서는 4.1~6.5 ppb으로 용출특성은 미비하였으며, Na 역시 염산에서는 17.4~34.6 ppb으로 용출특성은 미비하였다(Figure 12-D).

4.2.5. 도자기에서의 안정성 평가

옥살산, 구연산과 염산에 침지된 도자기 시료들은 그 용

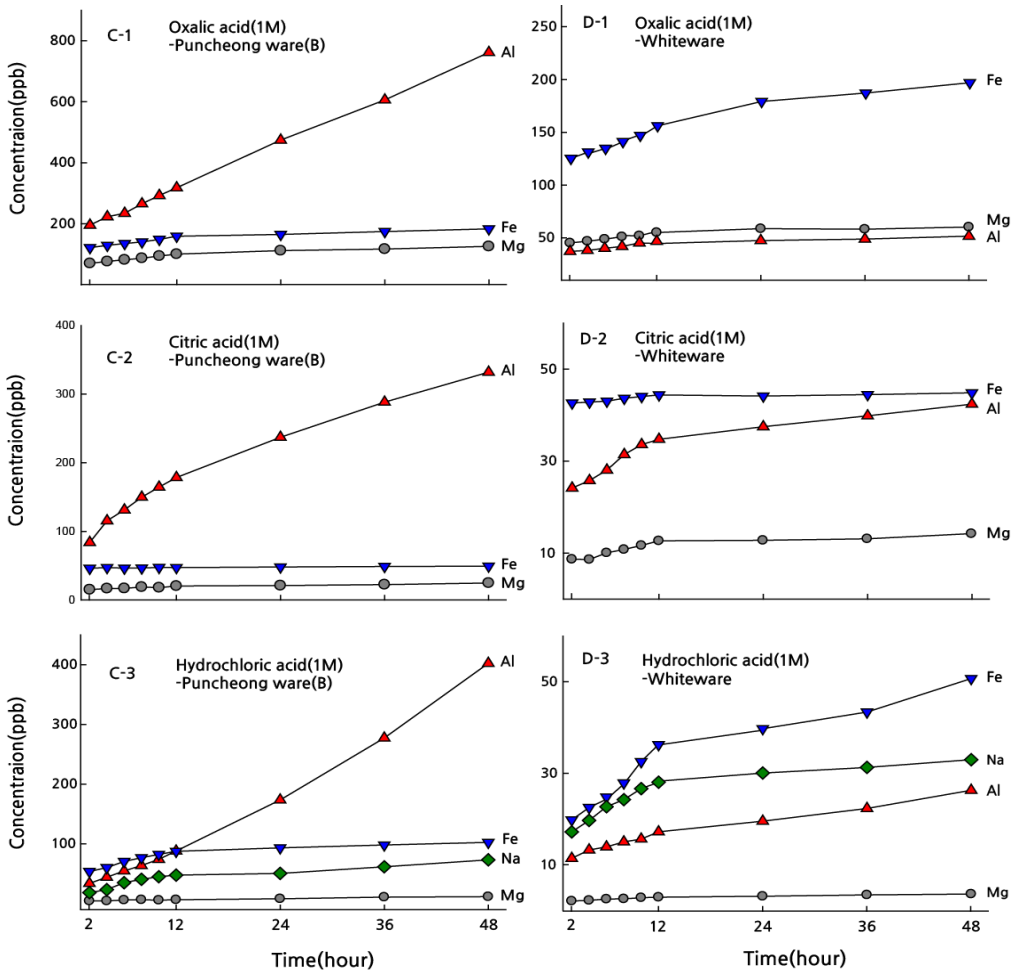


Figure 12. Extraction change of Puncheon ware(B) and Whiteware samples against soaking time.

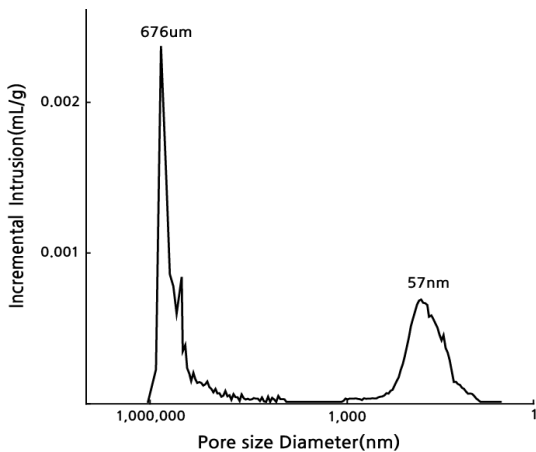


Figure 13. Pore size distribution of Whiteware.

출되는 양은 차이가 있으나 원소별 용출특성은 같았다. Fe, Mg와 Na는 48시간 내에는 용출이 일어나지 않는 것으로 확인되었지만, Al은 가장 큰 용출특성을 보였다. Al의 용출량은 분청사기-B>분청사기-A>청자>백자 순으로 관찰되어, 각각의 도자기 시료에 들어있는 Al₂O₃ 함량에 따라 용출되는 양의 변화를 XRF 분석결과로 비교하였다(Table 1).

앞의 결과들을 종합해보면, 주성분원소의 용출특성은 태토내의 Al의 함유량과 함께 빙렬이 가장 큰 원인 중 하나인 것으로 판단된다. 빙렬의 발달순서는 분청사기(B)>분청사기(A)>청자>백자 순으로 용출특성과 같을 뿐만 아니라 빙렬이 거의 없는 백자의 미비한 용출특성까지 설명해 줄 수 있기 때문이다. 안정성에 대해서도 Al의 용출량이 시간에 따라 증가하지만 그 용출량은 ppb 단위로 용출특성

Table 1. Concentration average of major elements in bodies of ceramic samples.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Celadon	69.9	0.36	22.5	2.60	0.03	0.88	1.12	0.31	2.24	0.06
White	75.0	0.17	19.9	0.93	0.01	0.57	0.45	0.79	2.14	0.02
Puncheon ware(A)	63.5	0.33	26.4	3.87	0.05	1.45	1.53	0.42	2.36	0.05
Puncheon ware(B)	63.9	0.32	26.7	3.82	0.05	0.67	1.56	0.44	2.42	0.05

이 도자기의 내화도에는 영향을 주지 않는 것으로 판단되며, 세척제의 강산 산성에 의한 표면박락이나 색차값은 변화가 없는 것으로 확인되어, 48시간의 침적동안에는 도자기의 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다.

4.3. 보존과학적 고찰

실험에 사용된 시료는 제작시료이다. 제작된 청자는 비교적 잘 만들어져 청자 유물에 비해 낮은 흡수율을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 제작되어진 시료는 풍화도 진행되지 않아서 매우 신선한 상태를 유지한다. 하지만 실제 토기 및 도자기 유물들은 세월의 흔적을 가지면서 풍화가 진행 중인 경우가 많다. 이러한 풍화에 의하여 도기 및 도자기 유물들은 세척제에서의 안정성도 달라질 것으로 생각된다. 후속 연구에서는 풍화된 도·토기 유물 재질에 따른 보존처리용 세척제의 안정성을 평가할 기준을 마련할 예정이다.

5. 결론

보존처리에 사용되는 세척제를 제작된 토기 및 도자기 시료에 사용하였을 때의 안정성을 평가하여, 다음과 같은 결론은 얻을 수 있었다.

1. 소성온도가 700℃인 연질토기의 경우, 유리화가 진행되지 않아 높은 흡수율을 가졌으며, 세척제에 침지되었을 경우에도 가장 높은 용출특성을 보여주었다. Al은 염산에서 가장 높은 용출함량을 보여주며, Fe은 옥살산에서 가장 높은 용출함량을 보여준다. 태토내의 함량과 비교하면 낮은 용출율이지만, 110분의 짧은 침적을 감안한다면 오염물을 제거하기 위해 긴 시간을 침적할 경우에는 안정성에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 그리고 세척제의 pH 또한 큰 영향을 미쳤다. 세척제의 강한 산성에 의해 약한 표면이 박락되는 현상과 색의 변화를 가져왔지만, 물리적인 특성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확

인되었다. 하지만 풍화가 진행 중인 실제 유물에 세척제를 적용 시에는 보존처리자는 세척제의 pH에 대해서도 주의를 기울여야 할 것으로 사료된다.

2. 소성온도가 1,000℃인 경질토기의 경우에는 물라이트가 생성되는 등 유리화가 진행 중인 것으로 확인되었고, 흡수율은 연질토기와 많은 차이를 보이지 않았다. 하지만 용출특성에서는 옥살산 110분에서와 EDTA-2Na 120시간에서만 1ppm 이상 확인되며, 강한 산성에 의한 색차변화와 물리적인 변화가 없는 것으로 확인되어 세척제에 대해 비교적 안정한 것으로 사료된다.
3. 청자, 백자, 분청사기-A 및 분청사기-B의 도자기 시료에서는 48시간 침지동안에 Al의 용출특성만이 확인되었다. 하지만 그 양은 ppb 단위이며, 침적 전후 색차 및 물리적인 변화가 없는 것으로 확인되어 도자기 시료의 안정성에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 주성분원소의 용출특성에 영향을 미치는 것은 도자기의 흡수율과 태토내의 원소의 함유량보다 빙렬의 존재여부가 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

사 사

이 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 문화재보존기술개발연구(R&D)사업인 ‘동산문화재 복원기술 개발’의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 국립중앙박물관, “보존과 복원의 세계 토기·자기”. p9-13, (2007).
2. 국립해양유물전시관, 전라북도, “군산 비안도 해저유적”. p188-191, (2004).
3. 함철희, “도자기 표면 금속오염물 제거에 관한 연구”. *한서대학교 대학원 석사학위논문*, p47-48, (2007).

4. 이주완, “습포제를 이용한 석조문화재의 페인트 오염물 제거방법 연구”. *공주대학교 대학원 석사학위논문*, p65-66, (2009).
5. Cronyn, J.M., 1992, “The elements of archaeological conservation”. Routledge, London, (1992).
6. Henry W.M., Hodges, "In situ-archaeological conservation: proceedings of meetings April, 1886, Mexico". *Institute national de antropologiae historia, Maxico city, Mexico, and the Getty conservation institute, Los Angeles, California*, p114-149, (1987).
7. Susan Buys, Victoria Oakley, "The conservation and restoration of ceramics". *Butterworths-Heinemann*, London, (1993).
8. Frank G. Matero, Alberto A. Tagle, "Cleaning, iron stain removal, and surface repair of architectural marble and crystalline limestone: The metropolitan club". *Juurnal of the America Institute for Conservation*, 34, p49-68, (1995).
9. Tokunaga, S., Hakuta, T., "Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil". *Chemosphere*, 46, p31-38, (2002).
10. Jang, M., Hwang, J.S., Choi, S.I., Park, J.K., "Remediation of arsenic-contaminated soil and washing effluents". *Chemosphere*, 60, p344-354, (2005).
11. Alam, M.G.M., Tokunaga, S., Maekawa, "Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate". *Chemosphere*, 43 p1035-1041, (2001).
12. 김효식, 최상일, “사격장 납 오염토양 복원을 위한 토양 세척시 Hcl과 EDTA의 영향 연구”. *한국지하수토양환경학회*, 13, p60-66, (2008).
13. 김태석, 김명진, “비소와 중금속으로 오염된 광미의 정화: 토양세척에 의한 비소 제거”. *대한환경공학회지*, 30, p808-816, (2008).
14. 김성규, 권경중, 이화영, 오종기, “Oxalic Acid에 의한 국내 저품위 고령토의 탈철에 관한 연구”. *한국자원공학회지(현-한국시스템공학회지)*, 34, p99-104, (1997).
15. 문종수, 최태현, “도자기 공학 1 -기초편”. *두양사*, p183-210, (2003).
16. 한국표준협회, “KS L 4008 -도자기의 흡수율, 부피비중, 겉보기비중 및 겉기공률의 측정방법”. *한국산업규격*, (1996).
17. 오영우, “세라믹스의 분석과 계산”. *경남대학교 출판부*, p33-173
18. 한봉희, “X-선 회절”. *반도출판사*, p496-497, (1999).
19. Commission international de l'Eclairage, “Calorimetry-second edition”. *Publication CIE*, No. 15, (1986).
20. 한민수, “해저인양 고려청자의 산지추정에 관한 과학기술적 연구”. *중앙대학교 대학원 박사학위논문*, p58-63, (2006).
21. 강경인, “강진 삼흥리 요지 E, F지역 토기·청자의 과학적 분석”. *강진 삼흥리 요지, 국립광주박물관*, p388, (2004).