

암석 표면의 흑화현상에 대한 화학성분적 고찰

도진영 · J. Riederer*

서울대학교 지구환경과학부 · 석조문화재 보존과학연구회,
서울시 관악구 신림동 산 56-1

*Rathgen Forschungslabor, Schloss-Str.1a, 14059, Berlin, Germany

Chemical Analysis of Black Crust on Stone

Jinyoung Do and Josef Riederer*

Stone Conservation Science Laboratory, School of Earth and Environmental Science,
Seoul National University, Silim-dong, Kwanak-ku, Seoul, 151-742, Korea

*Rathgen Forschungslabor, Schloss-Str.1a, 14059, Berlin, Germany

Abstract

암석이 화학적으로 매우 불균일하기 때문에 암석에 있어서 자연적인 풍화와 인위적인 오염에서 기인한 손상을 구별짓는다는 것은 간단하지 않다. 석재의 화학적인 풍화는 스며든 빗물이나 오염먼지 등에 의해 생성된 물질의 농도변화로 표현되어 진다. 특히 벽면 표면의 두터운 검은 외각과 얇은 검은 막은 미관상으로 뿐만 아니라 암석 자체에도 큰 손상을 끼친다. 일반적으로 이런 검은 물질들은 비 등의 수분과 직접적인 접촉이 없고, 농축된 오염물질들이 쉽게 쌓일 수 있는 곳에서 찾아볼 수 있다. 천연 암석과 마찬가지로 검게 손상된 층 또한 화학적으로 매우 복잡한 체계를 갖고 있어 그 생성 원인과 메커니즘을 규명하는 것이 어려운 일이다. 이 흑색 층은 일반적으로 공기오염물질, 유기물, 철과 망간등의 유색광물의 이동과 침착의 현상에서 생성될 수 있다. 건물들의 외벽에 사용된 여러 종류의 사암과 석회암, 인조석의 표면에는 여러 풍화 손상 형태가 나타나고 있다. 특히 표면에 있는 검은 막의 성질을 알아보기 위해 화학성분을 주성분과 미량성분으로 나누어 측정하였고, 화학적인 특징을 예측하기 위해서 분석자료를 여러 통계적인 방법으로 처리하였다.

1. 서론

암석에 있어서 자연적인 풍화와 인위적인 오염에서 기인한 손상을 구별짓는다는 것은 암석이 화학적으로 매우 불균일하기 때문에 간단하지 않다[Cammenga, 1996].

석재의 화학적인 풍화는 스며든 빗물이나 오염먼지 등에 의해 생성된 물질의 농도변화로 표현되어진다. 특히 벽면 표면의 두터운 검은 외각과 얇은 검은 막은 미관상으로 뿐만

아니라 암석 자체에도 큰 손상을 끼친다. 일반적으로 이런 검은 물질들은 비 등의 수분과 직접적인 접촉이 없고, 농축된 오염물질들이 쉽게 쌓일 수 있는 곳에서 찾아볼 수 있다.

천연 암석과 마찬가지로 검게 손상된 층 또한 화학적으로 매우 복잡한 체계를 갖고 있어 [Hocker, 1988] 그 생성 원인과 메커니즘을 규명하는 것이 어려운 일이다. 이 흑색 층은 일반적으로 공기오염물질, 유기물, 철과 망간등의 유색광물의 이동과 침착의 현상에서 생성될 수 있다 [Leysen *et al.*, 1989]. 건물들의 외벽에 사용된 여러 종류의 사암과 석회암, 인조석의 표면에는 여러 풍화 손상 형태가 나타나고 있다. 특히 표면에 있는 검은 막의 성질을 알아보기 위해 화학성분을 주성분과 미량성분으로 나누어 측정하였고, 화학적인 특징을 예측하기 위해서 분석자료를 여러 통계적인 방법으로 처리하였다.

2. 연구 방법

에너지분산-XRF(ED-XRF)과 파장분산-XRF(WD-XRF)를 이용하여 상대적으로 덜 소모적인 전처리과정을 통해 여러 성분을 정량적으로 측정하였다. 매 시료 암석을 손상된 표면 부위, 표면 아래층(1~2 mm), 신선한 내부부위 등 3부위로 나누어 측정하였다. 분말화한 시료를 1000 °C에서 한시간 태운 후, loss on ignition을 wt.%로 측정했다. 표준 시료를 이용해서 같은 방법으로 측정한 후 정량 분석을 보정하였다. 분말화한 시료와 용제(Lithiumborate)를 5대 1로 섞고 녹인 후 비트로 만들어 WD-XRF로 측정하였다. ED-XRF 로는 약 50 mg의 분말시료를 접착물질을 이용해서 압축한 펠렛으로 측정하였다. WD-XRF는 Philips 1100 기종을 사용하였고, ED-XRF는 Silberanode를 갖춘 Nieder-Leistungs-Rontgenrohre, 액체질소로 식혀진 Si(Li) detector 를 갖춘 옥스포드 ED 2000 기종을 이용하였다. 얻어진 스펙트럼은 Oxford XpertEase Software를 이용하여 분석하였다. ED-XRF 분석결과는 표준시료 및 WD-XRF 결과로 보정을 하였다.

3. 분석 결과

3.1. 백색 사암

1) 신선한 내부 부위

분석결과 건물에 사용된 백색 사암 1의 신선한 부위는 높은 규산질의 사암임을 알 수 있다(SiO_2 -함량 > 97 wt.%). 백색 사암 2의 신선한 부위 시료는 Al_2O_3 , K_2O 와 SiO_2 함량이 차이를 보인 두가지 종류로 분류되었다. 한 종류는 높은 규산질 사암이고, 다른 한 부류

는 알루미늄, 칼륨 함유의 사암이다. 심한 풍화로 인해 내부부위에서까지 높은 SO_3 성분이 나타나는 등의 약간의 성분변화를 나타내었다. 백색 사암 3의 내부시료에서는 다른 시료에 비해 약간 높은 함량의 Al_2O_3 와 K_2O 가 특징적으로 나타났다. 미량원소에서는 Ba의 함량이 다른 시료들에서 보다 특징적으로 높게 나타났다.

2) 풍화 손상된 부위

신선한 내부부위에 비해 흑색 표면층에 있어서의 화학성분은 뚜렷한 경향을 보이면서 변화함을 보였다. 거의 모든 시료에서 신선한 내부부위 보다 흑색 표면층에서 CaO와 SO_3 의 농도가 월등히 높음이 입증되었다. 또한 Fe_2O_3 , MgO, Al_2O_3 농도 또한 약간씩 더 높게 나타났다. 미량성분에서는 Ba 함량이 일반적으로 약간 높게 나타났다. 특히 백색사암 1에서는 Zn와 Pb가 다른 모든 시료와 비교시 특성적으로 더 높게 나타났다.

3.2. 적색 사암

1) 신선한 내부 부위

적색 사암에서는 높은 알루미늄과(3.30~6.92%) 칼륨이(3.29~4.72%) 특징적이다. 시료의 채취 위치에 따라 Al_2O_3 , K_2O 와 Fe_2O_3 함량이 차이를 보이며 검출되었다. 화학분석결과로 보았을 때 다양한 종류의 적색 사암이 사용된 것으로 추측된다. 적색사암이 다양한 적색을 띠어도 불구하고 철함량은 산화물의 형태로 0.14~0.35%가 측정됨으로서 큰 차이를 보이지 않았다. 미량성분으로는 높은 Ba 함량이 측정되었다.

2) 풍화 손상된 부위

손상된 흑색 표면층에서는 일반적으로 SiO_2 , K_2O 와 Al_2O_3 함량이 신선한 내부부위와 비교시 월등한 감소를 보였고 미량성분으로는 Pb, Zn와 Sr 약간의 증가를 보였다.

두꺼운 흑색 외각과 얇은 흑색막의 화학성분은 뚜렷한 차이를 나타내었다. 두꺼운 흑색 외각의 주성분에서는 얇은 흑색막에 비해 SiO_2 , Al_2O_3 와 K_2O 를 제외한 다른 성분들은 SO_3 , CaO와 Fe_2O_3 함량은 특히 더 높게 - 모두 더 높게 측정되었다. 얇은 흑색막에서는 신선한 내부시료에 비해서 약간 더 높은 SO_3 , CaO와 Fe_2O_3 함량이 측정되었다. 남동쪽에서 채취한 시료(NG-SE)와 북서쪽에서 채취한 시료(NG-NW)의 화학성분이 상이하게 검출되었다. 남동쪽 시료에서는 특히 Pb와 Zn 함량이 높게, 북서쪽 시료에서는 Sr이 높게 측정되었다.

3) 풍화 손상층 아래층

흑색 표면 아래 1~2 mm 층의 화학분석결과에서도 신선한 내부 시료와는 약간의 변화를 나타내었는데, 이곳까지도 손상의 영향이 있었음을 알 수 있다.

3.3. 무셀 석회암

1) 신선한 내부 부위

신선한 석회암 내부시료에서 주성분은 칼슘이다(> 53%). 분석된 석회암은 또한 높은 농도의 MgO(약 0.5%)와 SiO₂(약 1.4%)도 함유하고 있다. 미량 성분중에서는 Zn, Sr과 Ba 이 신선한 내부 부위 뿐만 아니라 풍화 손상된 부위에서도 주목할만한 양이 검출되었다.

신선한 내부부위에서 보다는 적은 양이긴 하지만 흑색부위에서도 일반적으로 높은 함량의 CaO이 검출되었다 (34.43~49.93%). 그러나 이 칼슘의 농도는 사암에 형성된 흑색층에 (15.91%) 비해 월등히 높은 농도이다. 이 분석결과로부터 흑색층 중의 칼슘성분은 내부부위의 석회석으로부터도 많이 기인했음을 알 수 있다. 이 흑색층에서는 또한 매우 높은 함량의 SO₃ 이 검출되었다(3.02~19.98%). Pb가 미량성분으로 내부 부위 보다 약간 더 높게 검출되었고 다른 성분들은 별 변화를 나타내지 않았다.

2) 풍화 손상층 아래층

사암 흑색부위의 아래층과는 달리 석회암 흑색부위의 아래층에서는 철, Ti와 Pb를(이 성분들의 함량은 신선한 내부부위와 유사) 제외한 나머지 화학성분에서는 농도가 적기는 하지만 풍화 손상된 부위에서의 경향과 거의 유사함을 보였다. 이로서 표면층 아래에까지 풍화의 영향을 받았음을 알 수 있다.

4. 흑색물질의 기원 및 토의

화학성분들 간의 상관관계를 이해하고, 흑색부위의 구성물질의 기원을 알아보기 위해서 시료들의 주성분과 미량성분의 결과들을 SPSS 프로그램을 이용한 선형 correlation 분석, enrichment 요소분석법 등 통계학적인 방법을 이용하여 분석하였다.

사암의 흑색부위에서 검출된 CaO와 SO₃ 함량의 관계는 $SO_3 = 1.75 \cdot CaO - 0.02$ ($r = 0.81$) 식으로 나타낼 수 있다. 이 식에서 볼 때 이 두 성분은 Calciumsulfate를 형성하고 있는 것으로 보인다. 그러나 여기서 보여지는 SO₃와 CaO의 비는 순수한 Calciumsulfate에서(SO₃/CaO = 1.428) 보여지는 비에 비교하여 매우 높다. 초과된 SO₃는 다른 양이온과 결합한 형태로 존재할 수 있으나, 상관관계 분석법에서는 별다른 상관관계를 보이는 양이온은 없었다.

석회암의 흑색 부위에서 SO₃와 Fe₂O₃ 사이에는 매우 뚜렷한 직선의 상관관계가 보여졌다 ($r = 0.9$). 또한 Al₂O₃, SiO₂, SO₃, K₂O, Fe₂O₃ 들도 밀접한 상관관계를 가지고 있다.

사암 흑색부위 구성물질의 기원을 알아보기 위하여 Si을 지시원소로 아래와 같은 식에 의해 enrichment factor를 계산하였다.

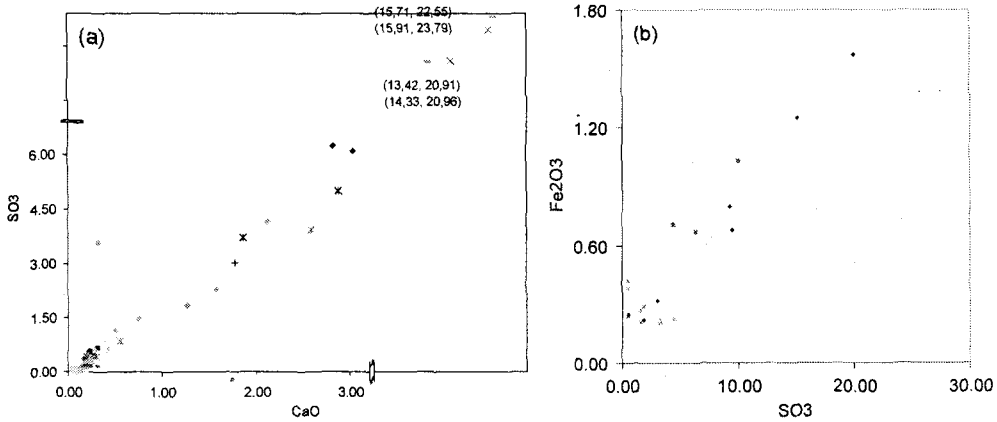


그림 1. 흑색부위 구성 성분들간의 상관관계, (a) 사암; CaO-SO₃, (b) 석회암; SO₃-Fe₂O₃.

$$EF_{\text{Sandstone}} = \frac{(X/Si)_{\text{흑색부위}}}{(X/Si)_{\text{사암}}} \quad (1)$$

EF: Enrichment factor

X, Si: 분석된 원소들과 지시원소(Si)의 농도

흑색부위에서 측정된 CaO와 SO₃는 크게 enrichment 되었다. 특히 높은 CaO 함량은 내부 사암에서(< 0.3%) 기인하였다고 하기에는 너무나도 큰 값이다. 흑색부위 바로 아래층에서 (1~2 mm) 보여지는 CaO 함량도 내부부위에 비해 적지 않았고, 오히려 약간 증가된 값을 보임으로서 내부로부터 이동하지 않았음을 알 수 있다. 흑색부위에서 보여지는 높은 함량의 Ca는 calcite를 함유한 먼지나 가정이나 공장에서의 연료의 연소에 의해 생성되는 탄소물질이 내포하고 있는 Ca이 많이 포함된 공기입자 등 외부물질들이 enrichment되어 나타난 결과라고 보여진다. 그림 2에서 보듯이 SO₃는 다른 성분에 비해 가장 크게 enrichment 되었음을 알 수 있다. 사암의 내부부위도 이 성분의 함량이 매우 낮기 때문에(< 0.2%) 공기오염에(기체상태에서의 SO₂ 분해, 비 등에 의한 SO₄²⁻의 eintrag) 의해 표면에 흡착되어 나타난 외부의 영향으로 생각된다. 에어졸과 모르타르등 접합물질도 이 두 성분의 기원이 될 수 있다.

Fe₂O₃는 CaO와 SO₃에 비해 적게 enrichment 되었다. 이 성분은 사암자체에서(0.001~0.6 wt.%) 수분의 이동에 따라 내부에서 표면으로 이동된다고 보고되고 있다. 암석중의 철은 흑운모등과 같은 광물내에 주로 존재하며 암석이 풍화되면 분해된다. 이때 자유롭게 된 철용액이 표면으로 이동하고 이곳에서 물의 증발에 의해 철성분만 남게 되는 것이다. 그러나 연구대상의 암석들은 철 함량이 매우 낮으며, Biotit등 철을 제공할 수 있는 광물들이 아주 소량 존재하는 것으로 관찰되어, 암석 내부에서 보다는 도시의, 산업의 공기오염이 우선

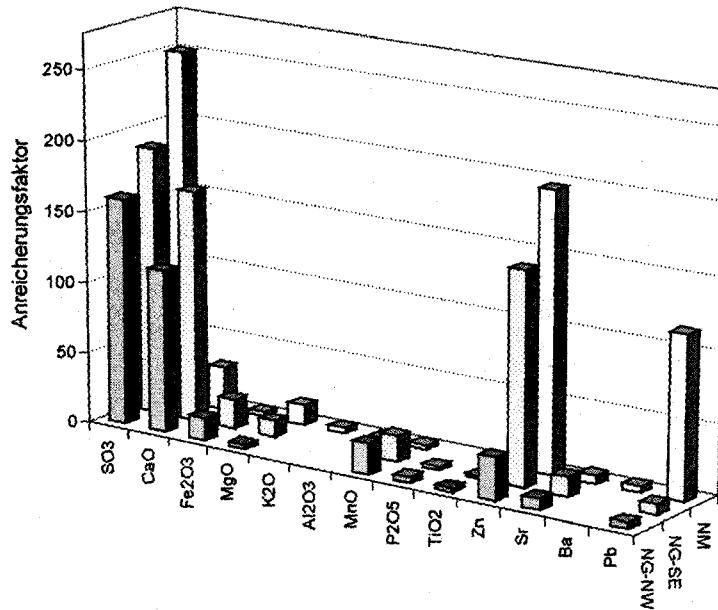


그림 2. 사암의 흑색부위에서 측정된 성분들의 Enrichment factor.

적인 원인으로 생각된다.

Al₂O₃와 SiO₂은 약간 enrichment 된 것을 알 수 있다. 사암중의 Si, Al는 풍화되면서 관여된 것일 수도 있지만 Al, Al 함유 공기먼지에서 유래되었음을 배제할 수는 없다. 실제 채집한 공기먼지의 분석 결과 높은 함량의 Si가 먼지 중에 있음이 보고되어 있다.

위 결과에서 보듯이 사암의 표면에서 나타나는 흑색부위의 구성물질은 사암 내부와는 다른 특징을 보이며 주로 외부의 물질로부터 기인된 것으로 보인다. 외부의 물질들이 사암의 공극을 통하여 내부로 어느 정도까지 이동하고 그곳에서 수분에 의해 암석과 반응하는 것으로 생각된다.

사암에서와 마찬가지로 석회암의 흑색부위의 구성성분의 기원을 알아보기 위하여 Ti를 지시원소로 아래와 같은 식에 의하여 enrichment factor를 구하였다.

$$EF_{\text{석회암}} = \frac{(X/Ti)_{\text{흑색부위}}}{(X/Ti)_{\text{석회암}}} \quad (2)$$

EF: Enrichment factor

X, Ti: 분석된 원소들과 지시원소(Ti)의 농도

석회암 부위의 높은 Ca함량은 외부 물질의 기여도 배제할 수 없지만, 대부분 석회암 그 자체에서 기인한 것으로 생각된다. S가 크게 enrichment된 것을 볼 수 있는데 사암에서와

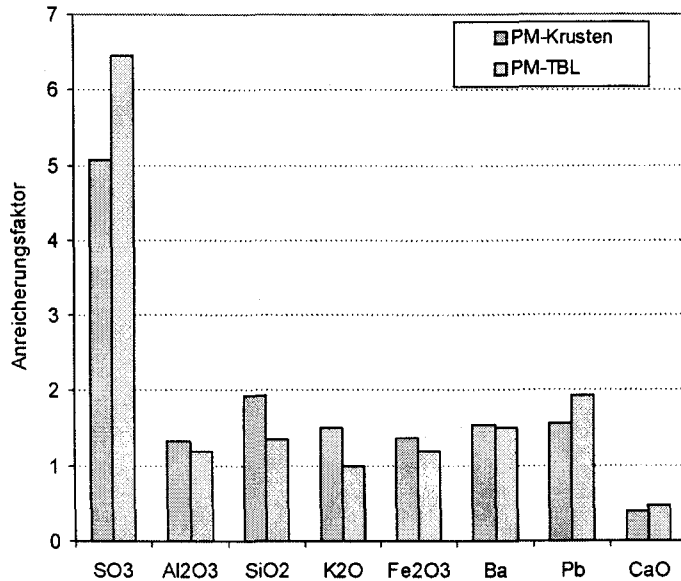


그림 3. 석회암의 흑색부위에서 측정된 성분들의 Enrichment factor.

마찬가지로 검사한 시료들 자체가 S를 거의 함유하고 있지 않기 때문에, 흑색부위에서 검출된 S는 외부의 영향으로 생각된다. S의 기원은 기체 상태의 SO₂-Deposition, 수용액 상태의 SO₄²⁻, Aerosole 등으로 간주된다.

그림 3에서 SiO₂, K₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃가 뚜렷하게 enrichment 된 것을 볼 수 있다. 이 성분들도 외부의 영향이라고 볼 수 있다.

Trace element 분석에서는 각기 다양한 결과를 보여주었고, 대부분 공기 오염에서 기인한 것이다. 공기중의 부유금속은 대부분 먼지 입자에 흡착되어 존재하고 있다. 검출된 Trace element의 종류와 양에 있어서 상이한 결과는 전반적인 주위환경에서 기인한 것 이라기 보다는 국소적인 시료 채취 장소, 즉 굴뚝근처, 사용된 금속 주위 등에 따라 달라짐을 보였다.

석회암의 흑색부위의 구성물질은 사암의 흑색부위와 비교시 높은 CaO 함량과 SO₃ 함량이 주목할 만하다. 석회암의 주 구성물질인 CaCO₃가 외부의 환경과 반응하여 분해되고, 이 때 Ca가 외부에서 들어온 S와 반응하여 사암에서보다 더 많은 calciumsulfate를 생성한 것으로 보인다.

참고문헌

- Abraham, H.-J., Diekmann, H., Luftverschmutzung in Berlin im Jahr 1993, *Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz*, Luftg te-Me netz Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin 20, 1996.
- Aires-Barros, L., The Decay of Stonework: Mechanism, Methodology of Study, *Weathering and Air Pollution*, 1991, S.111-118.
- Alessandrini, G., Toniolo, L., Cariatì, F., A Black Paint on the Facade of a Renaissance Building in Bergamo, Italy, *Studies in Conservation*, 41, 1996, S.193-204.
- Begonha, A., Sequeira Braga, M., Black crusts and thin black layers in granitic monuments: Their Characterization and The Role of Air Pollution, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.371-375.
- Cammenga, H., Daum, J. *et al.*, *Bauchemie*, Verlag Vieweg, 1996.
- Del Monte, M., Sabbioni, C., Vittori, O., Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles, *The Science of the Total Environment*, 36, 1984, S.369-376.
- Fassina, V., Environmental Pollution in relation to Stone Decay, *Air Pollution and Conservation*, 1988, S.133-173.
- Hocker H., Bedeutung molekularer Untersuchungen für die Ursachenforschung in der Steinerzsetzung, *Bautenschutz und Bausanierung*, 1988, So.H., S. 87-91.
- Leysen, L. *et al.*, Air-Pollution-Induced chemical decay of a Sandy-Limestone cathedral in Belgium, *The Science of the Total Environment*, 78, 1989, 263-287.
- Riederer, J., Staub-Reinhalt, *Luft*, 33, 1973.
- Roekens, E., Leysen, L., van Grieken, R., Chemical Characterization of Weathering Crust and Run-off Water for a Deteriorated Limestone Cathedral, 2. *Int. Kolloquium*, 1986, S.487-489.
- Sabbioni, C., Zappia, G., Ghedini, N., Carbon due to atmospheric depositon on stone monuments and historical buildings, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.333-340
- Smith, B., Weathering of granite in a polluted environment, *Alteration of Granites and Similar Rocks Used as Building Materials*, 1993, S. 159-162.
- Vargas, M., Maqueda, C., Franquelo, M., Chemical Analysis of Granites from Quarries and Monument, *Environmental protection and conservation of the European cultural heritage*, 1996, S.53-59.
- Zappia, G. *et al.*, Non-carbonate carbon content on black and white areas of damaged stone monuments, *Atmospheric Environment*, vol. 27A, No. 7, 1993, S.1117-1121.