

## 석조물 표면의 흑화현상 고찰 - 흑색층의 구성광물 및 흑색에 영향을 끼치는 기타성분

도진영

서울대학교 지구환경과학부 · 석조문화재보존과학연구소(hdji2000@yahoo.co.kr)

### 1. 서론

석조문화재 표면의 흑화현상은 주로 비 등의 수분과 직접적인 접촉이 없고 농축된 오염 물질들이 쉽게 쌓일 수 있는 곳에서 찾아볼 수 있다. 암석과 마찬가지로 검게 손상된 층 또한 광물학적 및 화학적으로 매우 복잡한 체계를 갖고 있어 그 생성 원인과 메커니즘을 규명하는 것은 간단하지 않다. 이 흑색층은 일반적으로 공기오염물질, 유기물, 철과 망간 등의 유색광물의 이동과 침착의 현상에서 생성될 수 있다 [Leysen et al., 1989]. 흑화부위는 여러 종류의 광물과 염분 등 다양한 성분으로 구성되어있다. 염은 수분이 스며들거나 나오는 석조물 표면에서 많은 양이 관찰되며, 물에 잘 용해되는 염은 다공성 구조의 석재에 다양한 피해작용을 입힌다. 염들은 공기 중에서 습기의 형태로 석재 안으로 스며들어 흡습성 작용을 하여 석재 안의 습기는 증가하고 그로 인해 습기가 증가된 부분에서 모세관 물흡수가 일어난다. 다양한 염들의 각각의 다른 용해도는 석재의 손상을 잘 설명해주며 염용액은 다른 광물들의 용해를 유도하고, 이온교환 과정으로 광물들을 부식시킨다. 염용액이 결정화될 때의 결정압과 무수물에서부터 물분자를 다양하게 함유하는 상태의 염의 용해와 결정과정에서 생성되는 수화압은 석재에 압박을 가해 물리적 손상을 일으키게된다.

본 연구에서는 독일 베를린 Museumsinsel 건물에 사용된 사암과 석회암의 표면에 형성된 흑색층에서 나타나는 여러 성분들 중에서 위대한 염성분과 광물성분을 알아보고 그 기원을 논의하였으며 나아가 이러한 성분들이 흑화현상에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자 하였다.

### 2. 연구 방법

건물의벽에 사용된 백색사암, 적색사암 및 석회암 표면의 흑색부위를 채취하였다. 염성분 분석을 위해서 시료를 분말화하여 증류수에 넣어 녹아 나온 염의 이온성분을 측정하였다. 석회암은 100mg, 사암은 500mg을 쟀 후 250ml의 증류수에 8시간 저어주면서 방치하였다. 가라앉은 것과 물위에 떠있는 것들은 원심분리 후 여과지로 걸러내었다. 걸러진 용액 중  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ 과  $SO_4^{2-}$  등의 음이온은 이온크로마토그래프 (DX-100 Dionex)를 이용하였으며, 양이온은 Perkin Elmer 3030 Spectrometer를 이용하여  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$ 은 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)로,  $Na^+$ 과  $K^+$ 은 AES(Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하였다. 광물성분과 조직분석을 위해 XRD, FT-IR, 편광현미경, 전자현미경으로 분석, 관찰하였다.

### 3. 분석 결과

#### 1) 흑색층의 염성분

측정결과 흑색표면에서의 가장 대표적인 이온은  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 이었다. 전반적으로 사암, 석회암 등 암석의 종류에 상관없이 심하게 손상된 몇몇의 crust 시료에서는 다른 시료에 비해 월등히 높은, 17.53 %에서 21.54%에 이르는, 높은 함량의  $SO_4^{2-}$ 이 검

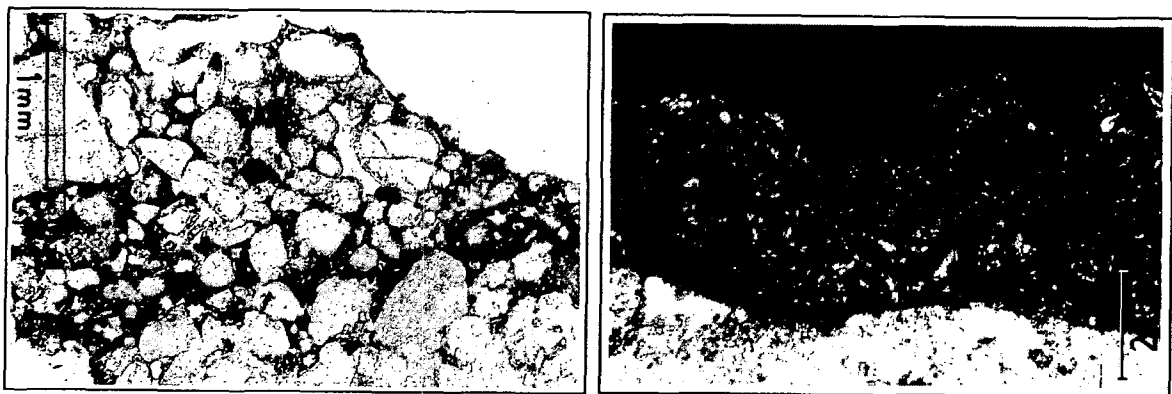
출되었다. 사암의 흑색부위와 석회암 흑색부위를 비교하여 볼 때 사암은 3.37 %, 석회암에서는 9.45% 로 각각 나타나, 석회암의 흑색부위가 더 많은  $SO_4^{2-}$ 를 함유하고 있다.  $NO_3^-$ 의 함량은 몇시료를 제외하고는 대체적으로 검출한계값(0.001%) 근처로 측정되어 매우 적었고,  $Cl^-$ 의 함량도 0.001% 에서 0.10%의 낮은 값을 보였다.

측정된 시료들에서 양이온 중에서는  $Ca^{2+}$ 가 가장 높고 빈번하게 검출되었다. 사암의 흑색표면부위에서는 소량에서부터 두터운 흑색층에서의 최고 8.38% 까지 다양한 양의  $Ca^{2+}$ 가 검출되었다. 석회암의 경우에는 표면에서 뿐만 아니라 내부의 손상되지 않은 부위에서도  $Ca^{2+}$ 가 높은 양으로 검출되었다.  $Mg^{2+}$ 은 대부분 미소량 함유되어 있으며, 원암에 Mg이 함유된 석회암의 경우 흑색부위에서도 약간 더 높은 양으로 검출되었다. K-Feldspar를 함유하지 않은 백색 사암 내부에서의  $K^+$  함량은 내부뿐만 아니라 표면부위에서도 검출이 거의 되지 않은 반면 K-Feldspar를 함유한 적색사암의 경우, 표면에서 약간 더 많은 양으로 검출되었다.  $Na^+$ 은 매우 소량 검출되었다.

## 2) 흑색층의 광물성분과 조직

암석의 표면에 형성되어 있는 흑색층은 사암과 석회암의 경우 다른 형태로 관찰되었는데 사암의 흑색층 부근에서는 매우 느슨한 조직을 가진 손상층이 관찰되었으며 이 흑색층은 20에서 250  $\mu m$  에 이르는 두께를 보였고 암석의 내부로까지 침투된 것이 관찰되었다. 사암의 흑색층과 비교시 석회암의 흑색층은 불규칙하며 500 $\mu m$  정도로 두껍게 관찰되었는데 이 흑색층은 주로 표면에만 국한하여 형성되어 있다.

이 흑색층은 극히 작은 크기의 광물입자를 함유하고 있어서 편광현미경으로는 석영을 제외한 다른 광물의 감정이 매우 어려우나 전자현미경으로 다양한 형태의 gypsum이 형성되어 있음을 알 수 있다. x선 회절분석에 따른 흑색층의 구성광물은 사암의 경우 주광물은 석영, gypsum이고 소량의 정장석이 분석되었으며, 석회암의 흑색부위에서는 calcite, gypsum으로 분석되었다. FT-IR에 의한 분석으로는 소량의 nitrate가 함유된 것을 알 수 있다. 화학분석에서 3.0% 이상으로 높게 검출된 철성분은 -흑색에 큰영향을 주는- 크기가 매우 작든지 또는 결정화가 잘되어 있지 않아서인지 XRD로는 분석되지 않았다.



(a) Sandstone

(b) Limestone

Fig 1. Black layer in the surface of Sandstone and Limestone

#### 4. 흑색층 구성물질의 기원 및 흑색에 미치는 영향

사암의 흑색표면에서 검출된  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 사암과 석회암의 흑색층 모두에서 gypsum이 주 염성분으로 나타났다. 사암 흑색표면에서 높은 함량으로 검출된  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원에 대해서는 여러 각도에서 생각해볼 수 있다. 연구된 사암은 그 자체가 Ca를 매우 소량 함유하기 때문에 높은 함량으로 검출된  $\text{Ca}^{2+}$ 의 주된 기원이 될 수는 없다. 석회암을 함유한 먼지 등에서 기인하였을 것으로 추정되며 공기중의 부유먼지를 측정된 결과 나타난 높은 함량의  $\text{Ca}^{2+}$ 값이 이 가정을 뒷받침해주고 있다[1]. 공기먼지입자가 스스로 염을 형성하여 석조물 표면에 흡착되었을 수도 있고 또 침착한 후 다른 음이온과 결합했을 수도 있다. 원암 또한 양이온의 기원이 될 수 있는데 석회암의 흑색표면에서 검출된 높은 함량의  $\text{Ca}^{2+}$ 경우 주로 원암의 해리에 의해 형성된 것으로 생각된다. K-Feldspar를 많이 함유하고 있는 적색사암은 장석 내의 K+가 상대적으로 쉽게 해리되어 암석표면으로 이동하여 흑색부위에서의 K+의 주 기원이 되는 것으로 추정된다. 또 다른 기원으로는  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Ca(OH)}_2$ 로 구성된 몰타르로, 산성비에 의해 해리되어 생성된 것으로 추정된다. 이것은 특히 사암과 같은 다공성의 암석에 중요한 영향을 미치는데 이 용액이 많은 공극을 통해 더 잘 흡수되기 때문이다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원은 기체형태의  $\text{SO}_2$  및 산성비 등의 다양한 외부의 유해한 화학물질들로 생각될 수 있다. 석회암의 풍화산물로  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 빈번하게 형성되는데 이는  $\text{CaCO}_3$ 가 산성비나 대기중의  $\text{SO}_2$ 의 산화로부터 생성된 sulfate와 반응하여 나타난 결과이다. 사암의 흑색층에서의  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 상관지수  $r=0.99$ 의 뚜렷한 상관관계식  $\text{SO}_4^{2-}=2.45 \cdot \text{Ca}^{2+}-0.02$ 으로 나타나,  $\text{SO}_4^{2-}=2.40 \cdot \text{Ca}^{2+}$ 의 calciumsulfate 이론적인 식으로 간주어 볼 때, 검출된  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 서로 결합하여 대부분 gypsum( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )이나 anhydrit( $\text{CaSO}_4$ ) 등의 calciumsulfate를 형성하고 있는 것으로 보인다. 그러나 사암의 흑색표면에서 검출된 매우 높은 함량의 황산염은 외부 환경도 배제할 수는 없지만 주로 보수 시에 사용된 물질로 인해 야기된 것으로 생각된다.

석회암의 흑색층에서는 사암의 흑색부위와 비교시 더 높은  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$  함량이 주목할 만하다. 석회암의 주 구성물질인  $\text{CaCO}_3$ 가 외부의 환경과 반응하여 분해되어 생성된  $\text{Ca}^{2+}$ 가 외부에서 들어온  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 반응하여 사암에서보다 더 많은 calciumsulfate를 생성한 것으로 보인다.

흑색층을 이루고 있는 광물들의 크기가 매우 다양함은 이 광물들이 공기먼지 등의 부유물의 침착에 의한, 즉 외부의 영향에서 기인하였음을 추측하게 한다.

연구결과 흑색표면에 주로 생성되었을 것으로 추정되는 집섬(gypsum)등의 염들은 그 흡습성과 흡착성으로 공기 중의 모래나 먼지, 부유물질 등 색을 띤 이물질 및 광물들과 접촉하여 석조문화재의 표면이 유색 또는 흑색을 띠는데 영향을 미치는 것으로 보인다.

#### 5. 참고문헌

1. Abraham, H.-J., Diekmann, H., Luftverschmutzung in Berlin im Jahr 1993, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Luftgüte-Meßnetz Informationsreihe zur Luftreinhaltung in Berlin 20, 1996.
2. Alessandrini, G., Toniolo, L., Cariati, F., A Black Paint on the Facade of a Renaissance Building in Bergamo, Italy, Studies in Conservation, 41, 1996, S.193-204.
3. 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.

4. Cammenga, H., Daum, J. et al., *Bauchemie*, Verlag Vieweg, 1996.
5. 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.
6. Fassina, V., *Environmental Pollution in relation to Stone Decay*, *Air Pollution and Conservation*, 1988, S.133-173.
7. Hocker H., *Bedeutung molekularer Untersuchungen für die Ursachenforschung in der Steinzerstoerung*, *Bautenschutz und Bausanierung*, 1988, So.H., S. 87-91.
8. 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.
9. Riederer, J., *Staub-Reinhalt*, *Luft*, 33, 1973.
10. Sabbioni, C., Zappia, G., Ghedini, N., *Carbon due to atmospheric deposition on stone monuments and historical buildings*, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, S.333-340
11. Smith, B., *Weathering of granite in a polluted environment*, *Alteration of Granites and Similar Rocks Used as Building Materials*, 1993, S. 159-162.