

익산 미륵사지 서탑의 이차적 무기오염물질과 세정효과

이동식*·이찬희**·양희제*·김기남*·김사덕***

*국립문화재연구소 미륵사지석탑보수정비사업단

공주대학교 문화재보존과학과, *국립문화재연구소 보존과학연구실

Secondary Inorganic Pollutant and Cleaning Effects of the West Stone Pagoda at the Mireuksaji Temple Site, Korea

Dong Sik Lee*, Chan Hee Lee**, Hee Jae Yang*,
Ki Nam Kim* and Sa Duk Kim***

**Iksan Mireuksaji Stone Pagoda Conservation Team, National Research
Institute of Cultural Properties, Iksan 570-911, Korea.*

***Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National
University, Kongju 314-701, Korea*

****Department of Conservation Sciences, National Research Institute of Cultural
Properties, Daejeon 305-380, Korea*

1. 서 언

익산 미륵사지는 금마에서 함열 방향으로 3km 정도 떨어진 미륵산 남쪽기슭 아래 정북에서 23° 서쪽으로 기운 자리에 있다. 행정구역상 위치는 전라북도 익산시 금마면 기양리 104 번지이며 사적 제150호로 지정되어 있다. 사지 내의 석탑은 1962년에 국보 제11호로 지정된 석조문화재로서 백제 무왕대(AD 600~641)에 미륵사와 함께 창건된 것으로 알려져 있다. 이 탑은 국내 최대, 최고의 건축문화재로서 아주 단단한 화강암으로 구성되었다.

그러나 오랜 세월 동안 훼손과 풍화작용을 받아 원암의 형태를 잃어가고 있다. 현재의 형태는 선인들에 의해 몇 차례 수리 및 개축작업을 하면서 6층 일부까지만 남아있던 것을, 1915년 일제 강점기 때 콘크리트를 타설하여 보강을 하였으나 상당부분 변형을 초래하였다. 따라서 역사적인 문화유산을 보존하기 위해 1998년 구조안전진단

을 실시하였고, 문화재위원회에서 해체보수가 결정됨에 따라 국립문화재연구소에서 2001년부터 해체를 시작하여 현재 1층 부분만 남겨두고 있다.

현재 부재의 실측조사와 보존 상태조사 등의 해체조사를 진행하고 있으며 서탑의 유구 보존방안을 확립하기 위해 여러 가지 조사연구가 병행되고 있다. 지금까지 해체된 서탑 구성부재의 표면을 정밀하게 관찰한 결과, 대부분 이차적인 오염에 의해 다양한 암색을 띠고 있었으며 표면풍화와 침전물질의 피각에 의해 원암의 조직과 색상이 변색되어 있었다(그림 1).

산출상태		변색정도			현황
산화현상				1. 전면 황갈색, 콘크리트 2. 전면 암갈색, 30mm 3. 표면 흑화현상, 암갈색	시어도 환경의 영향권 내 전면 부분적, 반경 형태. 균열대나 절리면에서 관찰
	MRS-1	MRS-2	MRS-3		
	흑화현상				
MRS-4		MRS-5	MRS-6		
황색토					7. 연면 황갈색, 절곡면 전면 8. 전면 황토색, 파손이 심함 9. 전면 황토색, 연면 흑화색
	MRS-7	MRS-8	MRS-9		
	석회질류물				
MRS-10		MRS-11	MRS-12		
콘크리트					13. 전면 콘크리트, 부재 상면 불량 14. 전면과 상면 일부 콘크리트 상면 15. 연 풍양해 콘크리트 피복
	MRS-13	MRS-14	MRS-15		
	황변현상				
MRS-16		MRS-17	MRS-18		

그림 1. 미륵사지 서탑의 부재에 나타난 대표적인 이차무기오염물의 산출상태.

이 연구에서는 미륵사지 서탑의 부재표면에 생성되어 있는 이차적 무기오염 현상을 성인적 유형에 따라 세분화하였으며, 토양오염공정시험법에 따라 표준 교반법을 적용하여 용해실험을 실시하였다. 실험을 통하여 얻은 시료는 오염물질의 종류와 산출상태 및 오염종을 세분하여 정성 및 정량분석 하였다. 이 결과를 가지고 미륵사지 석탑의 표면에 부착된 가용성 오염종을 규명하고 세정방법과 세정효과 등을 검토하여 표면 세정제의 보존과학적 적용성을 고찰하였다.

2. 산출상태 및 연구방법

미륵사지 석탑에서 산출되는 암석은 아주 단단한 화강암내지 화강섬록암으로 구성되어 있으나 풍화과정을 거치면서 표면 전단면에 차별적인 이차적 무기오염물질이 발생되었다. 이 이차오염물에 대한 훼손지도를 작성한 결과, 산화는 외면석과 적심석 부분에서 나타나는데 대기와 직접적으로 접촉하는 표면에 국한적으로 변색되었다. 주로 황갈색, 흑갈색 및 적갈색으로 나타난다.

흑화 부분은 탑 전체 부재에서 쉽게 관찰되는데 외면석의 경우 낙수 권역 범위 내에서 검게 변색되었다. 특히 옥개석 내림마루의 바닥을 중심으로 흑색층이 관찰되나 유기물에 의한 것으로 물리적인 방법으로 제거가 가능하다. 적심석의 경우 부재 면보다는 가장자리를 중심으로 변색이 심하다. 또한 흑색층 위에서 회색을 띄는 층이 있는데 이는 콘크리트에 발생된 가스가 침적되어 발생된 것으로 판단된다. 적층토의 경우 적심석과 외면부재의 안쪽에 위치한 표면에서 주로 관찰되는데 대체적으로 흙과 잡석을 접하면 위에 놓아 부재간의 이격이 없도록 수평을 맞추기 위해 사용되었기 때문에 부재 표면은 황갈색 계통으로 변색되어 있다.

콘크리트나 백화현상은 일체강점기 때 탑을 보수하는 과정에서 발생된 것으로 콘크리트 범위 내에서 백화현상이 관찰된다. 콘크리트의 보수형태를 보면 반파된 2층 이상 서남측면 전면과 북측면 일부에 콘크리트를 채워 탑의 형태를 유지하였다. 또한 파손 이탈된 부분의 성형처리와 부재 사이, 외면 부재의 후면에 채움 형태로 보수하였다. 황변현상은 직접적으로 자연환경에 노출된 외면 부재에서 누렇게 변색되어 있거나 황갈색 계통을 띠고 있다. 이 현상은 면석이나 기둥 부재에서 잘 관찰되는데 특히 중첩 박리 및 박락이 심한 부분을 중심으로 훼손이 심하다.

따라서 이차적 무기오염현상을 보이는 부분을 중심으로 오염종을 규명하기 위해 대표성을 갖도록 부재편을 선택하였다. 시료에 대한 분석은 화학분석, X-선회절분석(XRD), 편광현미경, 전자현미경(SEM)을 실시하였다. 화학분석은 유도결합 아르곤 플라즈마 질량분석기(ICP-AES, MS)와 중성자 활성분석기(INNA)를 이용하여 미량원소와 희토류 원소를 정량분석 하였다. 또한 수용성 오염물질 분석은 표면적과 중량을 고려하여 시편을 제작하고 용매제 pH 6.2와 5.0 교반수에 1/2, 1, 2, 3, 5 시간동안 함침하여 채수한 다음 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)와 이온크로마토그래프(IC)를 이용하여 분석하였다.

3. 수용성 오염물질 분석

합침하여 채수된 시료를 이용하여 물리적 성질 4종류, 음이온 6원소, 양이온 24원소를 분석한 자료를 검토한 결과 온도 및 Eh는 pH 5.0 용매제에서 약간 높으나 pH 및 EC는 pH 6.2 용매제에서 높게 나타났다. 또한 pH에 대한 상관도를 도식한 결과 용매제와 상관없이 Eh는 서로 명확한 정의 관계를 EC는 부의 상관도를 가지나 온도는 특별한 상관도를 보여주지 않았다.

용존 음이온을 보면, pH 6.2 용매제 보다 pH 5.0 용매제를 사용한 시료에서 높은 함량값을 가지나 F⁻는 pH 5.0 용매제에서 높게 나타났다. 모든 시료에서 Br⁻ 및 PO₄³⁻은 검출한계 미만으로 분석되었고 주로 안정적으로 검출된 이온은 Cl⁻와 SO₄²⁻이다. 주성분인 양이온의 경우는 보편적으로 pH 5.0 용매제가 pH 6.2 용매제를 사용한 것보다 많은 이온이 유리되어 높게 부화되었으나 Si²⁺ 이온은 pH 6.2 용매제에서 높게 나타났다. 따라서 용존 양이온과 pH는 어떤 상관도를 가지고 있는지 검토하고자 그림 2와 같이 도식화하였다.

정의 상관도를 가지고 있고 중성수에서 비교적 많은 이온이 유리되는 원소는 Al³⁺, As²⁺, Ca²⁺, Cr²⁺, Feⁿ⁺, K⁺, Si²⁺, Sr²⁺, Rb²⁺ 등이다. 일부 시료에서는 정의 상관도를 갖고 있으나 일부 시료에서는 용매제 선택에 따라 일정범위 내에서 이원화된 사다리 형으로 검출되는 이온은 Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Co²⁺, Mo²⁺, Uⁿ⁺ 등이다. 또한 부의 상관도를 갖는 이온은 Ni²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺ 등이며, pH와 무관한 이온은 Cu²⁺, Pb²⁺, Se²⁺, Sn²⁺, Vⁿ⁺ 등이 있다.

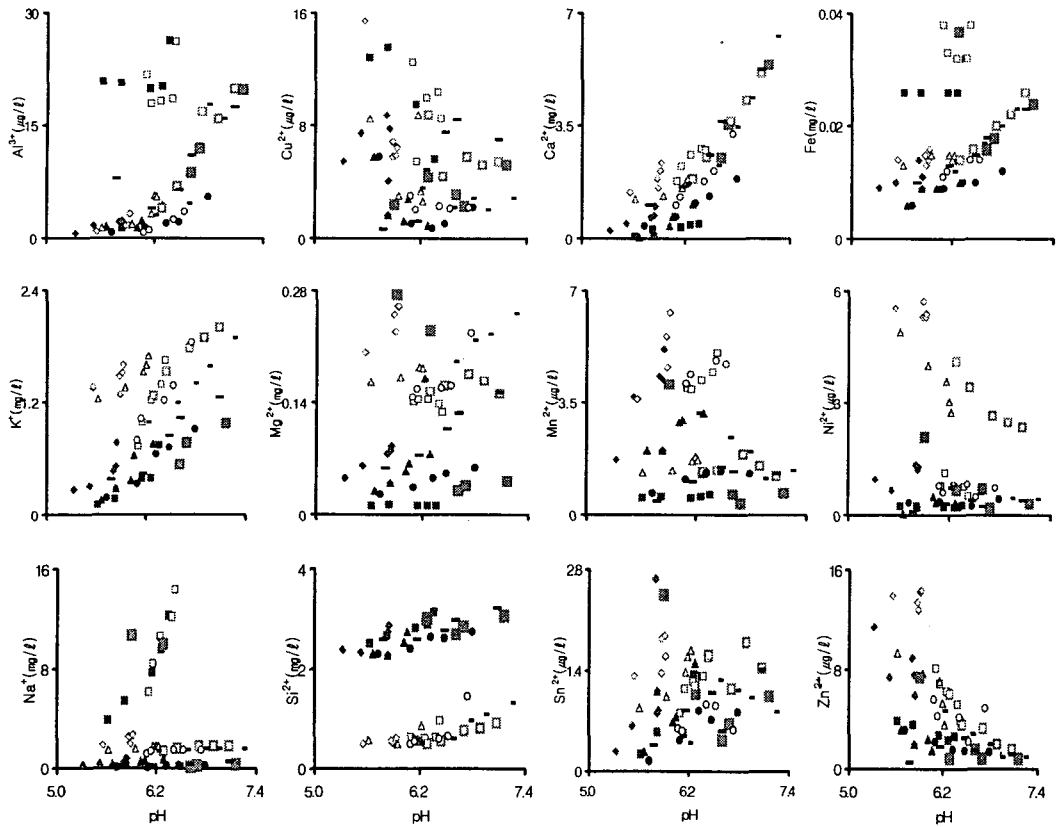


그림 2. 무기오염물질의 교반실험을 통해 정량분석한 수용성 용존 양이온과 pH의 상관도. MRS-3;(■,□), MRS-6;(◆,◇), MRS-7;(▲,△), MRS-11;(■,□), MRS-14;(—,—), MRS-16;(●,○), pH 6.2 H₂O;(■, ◆, ▲, ■, —, ●), pH 5.0 H₂O;(□, ◇, △, □, —, ○).

4. 세정효과

석탑 표면에 발생된 오염물질 시료를 용매제(pH 6.2 및 5.0 교반수)에 각각 함침하여 가장 이상적인 반응시간(1/2, 1, 2, 3, 5h)을 검토하였다. 모든 시료는 pH 5.0 교반수에서 용출함량이 좋았으며, 반응시간이 증가될수록 용출되어지는 이온함량도 증가하는 경향을 가지고 있었다. 개별 이온의 경우 최초 30분 내에 반응하는 이온(Ba²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Vⁿ⁺, Zn²⁺)도 관찰되었다. 그러나 백화된 석회잔류물 시료는 pH 6.2 용매제에서 반응성이 뛰어났다.

또한 반응시간에 대한 변화율도 큰 편차를 보이고 있는데 최초 30분에서 용출능력이 가장 좋다가 1~2 시간 정도에서 급격히 감소한 다음 다시 증가되는 국자형 검출곡선을 갖는다. 각 시료에서 용출함량이 높은 주 이온으로는 Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{n+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Si^{2+} 등이며, 특히 Si^{2+} 이온의 경우 pH 5.0 용매제보다 pH 6.2 용매제에서 용출능력이 좋다. 음이온의 경우는 검출한계 미만이거나 불안정하게 검출되는 경우가 많은데, 비교적 안정된 검출을 보이는 이온은 Cl^- 와 SO_4^{2-} 이다.

각 시료별 세정효과를 보았을 때 초기 30분 이내에 오염원이 용매에 쉽게 유리되는 이온으로는 Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+} , V^{n+} , Zn^{2+} 등이며, 30분 또는 5시간 때 높은 함량을 갖는 이온은 As^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{n+} , Mg^{2+} , Si^{2+} , Sr^{2+} 등이다. K^+ 은 침지시간이 길수록 용출함량이 높아진다. 시료별 용출 용이성을 보면 적층토와 콘크리트 및 황변변색을 일으킨 시료는 다른 시료에 비해 침지시간을 충분히 증가시켜 주면 특정이온을 세정하는데 효과가 있다.

석회잔류물에 의해 오염된 시료는 pH 6.2 용매제를 선택할 시 침지시간을 짧게 하고 pH 5.0 용매제를 선택할 때는 약간 침지시간을 길게 하면 특정이온을 제거할 수 있다. 산화나 흑화시료 또한 최초 30분 내에 반응하는 이온이 많았으나 석회잔류물 시료보다 시간적으로 유동적인 경향이 있다. 따라서 세정할 시료의 선택과 오염원의 화학적 성분 등을 고려하여 어떠한 용매제를 선택하여 어떤 방법으로 세정할 것인가를 미리 수립하는 보존방안을 강구해야 할 것이다.

5. 결 언

1. 익산 미륵사지 서탑의 구성암석은 담회색의 중립질 화강암이나 부분적으로 반상조석을 갖는다. 대부분 조암광물은 풍화를 받아 성장누대 조직 및 쌍정 또는 입자경계면에 이차적인 점토광물이 생성되었거나 벽개면을 따라 철-망간 수산화물과 녹니석으로 교대되었다. 그러나 표면의 무기오염물이 조암광물의 내부조직까지 영향을 주지는 않았다.

2. 전암 화학조성의 SiO_2 함량은 64.15~74.90 wt.%로 전형적인 흑운모 화강암의 조성을 가지고 있다. 또한 풍화지수(CIA)는 47.32~62.86으로 비교적 높은 풍화도를 보였는데 가장 높은 시료는 산화 및 흑화이고, 다음으로 적층토 및 콘크리트이며 황변시료는 평균이며, 가장 양호한 것은 석회잔류물 시료이다.

3. 세정에 따른 오염원소의 거동 특성을 분석한 결과, 특징적으로 부화된 원소는 다음과 같다. 산화대에서는 Fe, Cu, SO_4 이 흑화대에서는 Cd, Co, Mn, Ni, Zn, NO_3 가

적층토는 Ba, Si, Zn, Cl이 백화대에서는 Ca, K, Rb, Se, Sn, Sr이 황변은 Mn, Rb, Si 등이다.

4. 전암시료의 세정효과는 용매제와 무관하게 반응시간이 길수록 검출함량이 증가하는 반면에 석회잔류물 시료는 초기 반응성이 좋은 특성을 가지고 있다. 대부분의 시료에서 가장 이상적인 세정시간은 60분 이내에서 오염종이 부화되면서 pH가 높아지는 경향이 있다.

5. 이 오염현상 중 산화(적화), 흑화, 황변현상은 광물 조직까지 훼손되어 인위적인 제거가 불가능 하고, 적층토와 석회잔류물 및 백화현상은 석재 표면에 한정되어 있어 비교적 쉽게 제거될 것으로 판단된다.

6. 무기오염물질의 효과적인 세정방법은 모든 오염종에 건식세정과 증류수 세정이 선행되어야 할 것이며, 산화 및 황변현상은 물리적 및 화학적으로 세정효과가 거의 없을 것으로 추정된다. 그러나 흑화, 적화 및 백화현상은 부분적으로 세정이 가능하며 세정제 도포는 수차례 반복처리 하면 효과가 있을 것으로 판단된다.