도심지역에 위치한 석조문화재 표면에 함유된 황성분의 기원고찰

도진영

경주대학교 문화재학부, 780-210 경북 경주시 효현동 산 42-1

Studies on the Origin of Sulfates in the Surface Layer of urban stone cultural properites

Jinyoung Do

School of Cultural Assets, Gyeongju University,

San 42-1 Hyohyun-dong Gyeongju Gyeongbuk 780-210, KOREA

1. 서 언

도심지역에 놓인 석조문화재, 특히 방해석이 주구성광물 암석인 석조문화재의 경우는 대기오염물질과 반응하여 심각한 손상을 보이고 있다. 방해석을 주광물로 하는 석조문화재의 원암은 칼슘이 그 구성화학성분인 반면, 이들의 흑색오염부위 주구성화학성분은 황과 칼슘이다. 칼슘성분은 암석자체가 주공급원이 되기도 하며, 외부의 미세먼지가 퇴적되기도 하기 때문에 기원문제가 쉽게 해결될 수 있지만, 황성분의 경우는 원암석에서 검출되지 않기 때문에 그 기원에 대해서는 "외부환경"이라고 하는 큰 범주에서만 추측하고 있는 실정이다. 외부환경이라고 할 때 대기오염물 이외에도 과거 석조문화재를 보수했을 당시에 사용되었던 처리물질의 영향도 간과할 수 없다. 따라서 이 흑색층이 함유하고 있는 황성분의 기원을 찾아내는 것이 흑색층의 생성메카니즘을 밝힐 수 있는 실마리가 될 수 있을 것이며, 차후 흑색층의 생성을 제어할 수 있는 방법도 제시하게 될 것이다.

본 연구에서는 도심지역에서의 대표적인 손상형태를 보이고 있는 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑에 형성되어 있는 흑색표면오염물질을 대상으로 안정동위원소법을 이용하여 흑색오염층이 함유하고 있는 황동위원소비율($\delta^{34}S$)을 측정한 후 그 기원을 알아내고자 하였다.

2. 연 구 방 법

약 30km 거리를 두고 위치했던 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑은 탄산칼슘광물이 주구성성분인 암석으로 이루어져 있다. 경천사십층석탑은 10여년에 걸친 보존처리사업의 일환으로 해체된 석탑의 여러 부위에서 오염층의 시료를 채취하였으며, 신석교체로 인하여 발생된 내부의 원암에서 일부 실험에 필요한 시편을 채취하였고, 원각사지십층석탑에서는 표면의 흑색층을 방위별로 기단부에서 약간량 채취하여 화학성분분석, 수용성염성분분석, 광물성분분석과 본 연구의 주 방법인 황안정동위원소분석을 실시하였다. 안정동위원소는 자연상태에서 일정한 존재비로 분포하나, 특정한 반응을 거치면 그 존재비가 달라지게 되는데, 이 과정은 반정량적으로 일어나서 그 반응과정을 추적할 수 있다. 기기에 의하여 측정된 안정동위원소비는 표준시료를 기준으로 한 상대값을 아래의 식과 같이 국제표준시료와의 비교값인 델타값으로 표시한다.

$$\delta(‰) = \frac{(\text{Heavier /Lighter isotope})_{\text{sample}} - (\text{Heavier/Lighter isotope})_{\text{standard}}}{(\text{Heavier/Lighter isotope})_{\text{standard}}} \times 1{,}000$$

본 연구 중 황성분의 황동위원소분석은 시료를 Yanaglsawa and Sakai(1983)에 따라 처리한 후 혼합가스로부터 순수한 SO_2 가스를 분리하여 시행하였다. 분석기기는 한국기초과학지원연구원(Korea Basic Science Institute)의 영국 Micromass Limited사의 제품(Optima 모델)인 안정동위원소 질량분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer)로 분석정밀도는 약 ±0.2‰ 이다.

표 1. 석탑 표면오염물내의 수용성 이온성분

시료	채취위치와 특성	SO_4^{2-}(wt.%)	Ca^{2+}(wt.%)	SO_4^{2-}/Ca^{2+}
경3	남, 3층 옥개받침, 흑색층	0.285	0.201	1.42
경6	동, 3층 옥개받침, 흑색층, 표면이 백색물질로 얇게 덮임	0.295	0.130	2.27
경7	동, 3층 옥개받침, 시멘트몰탈	0.335	0.173	1.94
경8	북, 3층 옥개받침, 흑색층	0.346	0.185	1.87
경10	내부의 신선한 원석	-	0.007	-

3. 연구 결과와 고찰

경천사십층석탑과 원각사지십층석탑으로부터 채취한 시료들을 분석한 몇몇 자료들을 그림 1에 도시하였다. 흑색층이 원암의 표면에 뚜렷한 층을 이루며 두텁게 형성되어 있으며, 제거시 표면의 원암층이 얇게 동반이탈되는 양상이 방해석구성 암석의 오염층에서 나타나는 전형적인 형태로 관찰된다. 흑색층을 현미경으로 확대하여 살펴본 결과, 투명하거나 백색인 입자와 흑색을 띄는 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 손상되지 않은 원암의 주구성광물은 방해석으로 분석되었으며, 주 구성화학성분 또한 Ca임이 밝혀졌다. 두 석탑 오염층의 주구성광물은 집섬이며, 미량의 석영이 검출되고 있어서, 원암과는 큰 차이를 보이고 있다. 표면오염층이 수분과 닿았을 때 용해되어 나오는 수용성염들을 알아보기 위해 측정한 이온성분들의 결과(표1)는 집섬이 실온의 증류수 100ml에 녹을 수 있는 0.2g과 거의 가깝게 검출되었다. 이들 두 석탑들의 공통된 오염현상인 표면흑색층에서의 위와 같은 기존의 분석방법에 의한 결과를 살펴보면 두 석탑의 오염물질이 별반 차이를 나타내지 않고 동일한 양상을 보이고 있다.

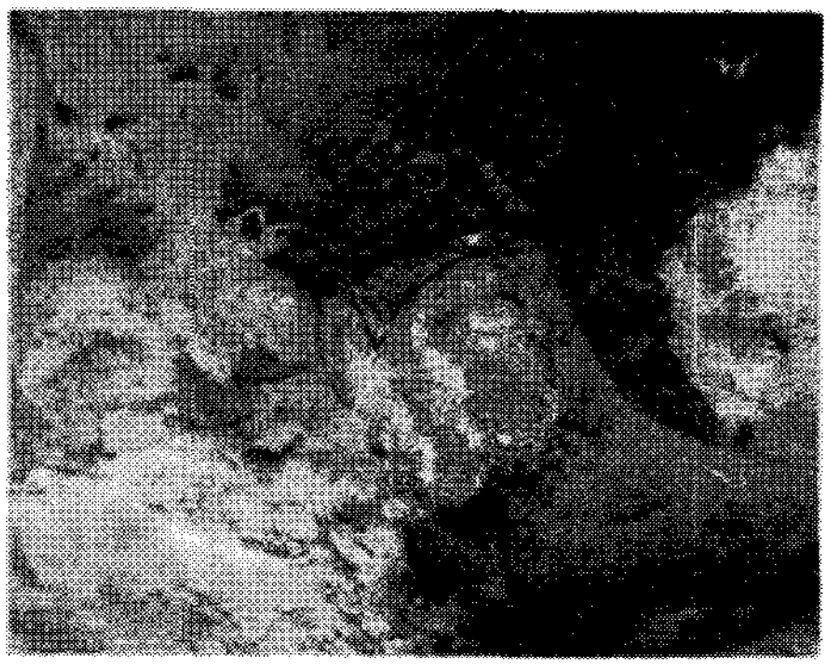
그러나 이번 연구에서 시도하여본 황안정동위원소분석결과에 따르면, 두 석탑의 표면오염물이 차이가 있음을 보여준다(표 2). 경천사십층석탑의 흑색오염층에서의 $\delta^{34}S$ 값이 -4.3~-2.6(‰)으로 나온 반면, 원각사지십층석탑의 흑색오염층에서는 -0.2~1.7(‰)로 경천사십층석탑에서보다 큰 값으로 측정되었다. 경천사십층석탑의 흑색오염층도 그 형성부위에 따라 몰탈표면층, 몰탈주변 원석표면층, 몰탈의 영향권에 들지 않는 원석의 표면층으로 분류하여 살펴보면, 그 값에서 차이가 난다. 원암이 0, 신선한 내부의 몰탈에서 -4.1(‰), 몰탈표면의 흑색층이 -4.2(‰) 근방의 값을, 경5시료와 같이 몰탈의 영향을 받은 것이 확인되는 몰탈주변 원암표면의 흑색층에서는 -4.0(‰), 그리고 몰탈과는 관련없는 부위의 흑색층에서는 -2.6(‰)의 상대적으로 커진 값을 보여, 보수물질이 $\delta^{34}S$ 값의 차이에 영향을 주는 것으로 판단된다. 시멘트보수물질를 이용한 보수흔적이 뚜렷이 확인되는 경천사십층석탑의 경우와는 달리 보수물질을 육안으로 볼 수 없었던 원각사지십층석탑에서는 남측의 시료에서 1.6~1.7(‰), 그 외의 시료들에서는 -0.2~-0.1(‰)을 보여 차이를 보여주었다. 어찌됐던 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑의 $\delta^{34}S$ 값은 다른 양상을 보이고 있는데, 이 차이가 보수물질에 의해 나타난 결과인지, 주변환경요인이 달라 그런 것인지에 대해서는 석탑주변 대기를 통한 연구가 더 이루어져야 확인이 가능할 것이다. 여러 문헌에서 발표된 석조물 표면흑색오염층의 $\delta^{34}S$ 값이 표 3에 정리되어 있는데, 다양한 지역에서 조사한 결과값들은 모두 차이가 있다. 또한 이 수치들과 위 석탑오염물들과도 차이를 보인다. 이는 황성분의 기원이 지역적인 여건에 따라 다르다는 것을 의미한다.

표 2. 석탑 표면오염물의 $\delta^{34}S$ 값

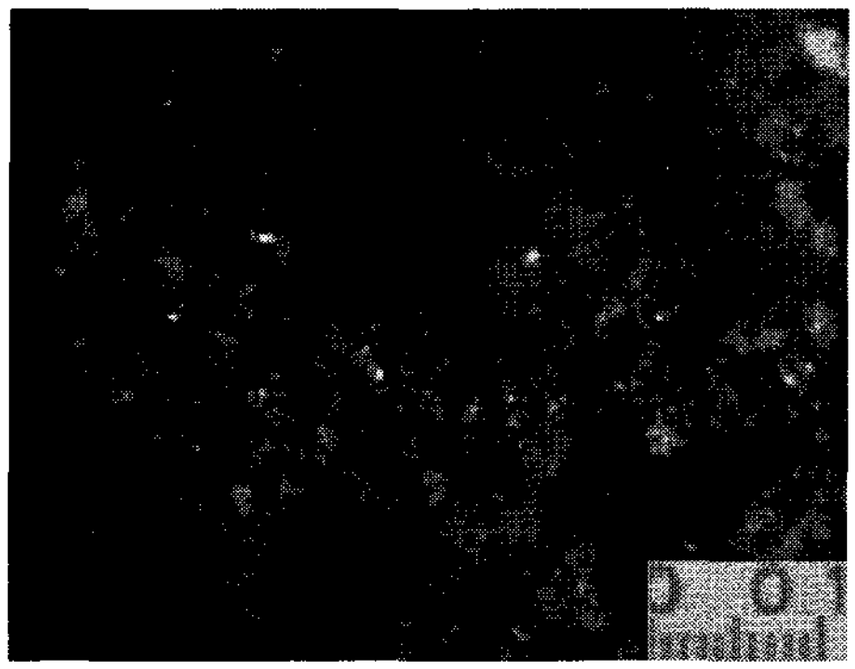
석탑명	시료명	채취위치와 특성	$\delta^{34}S$(‰)
경천사십층석탑	경3	남, 3층 옥개받침, 흑색층	-4.2
	경5	남, 3층 옥개받침, 흑색층, 표면이 매끄럽지 못함. 시멘트몰탈 주변에서 형성됨.	-4.0
	경7	동, 3층 옥개받침, 시멘트몰탈	-4.1
	경8	북, 3층 옥개받침, 흑색층	-4.3
	경10	내부원석	0
	경14	몰탈표면의 흑색부위	-4.2
	경15	원석표면의 흑색부위(몰탈의 영향권이 아닌곳)	-2.6
원각사지십층석탑	원1	동, 기단부 토양시료	0
	원2	남, 2층탑신, 흑색층	1.7
	원3	남서, 3층탑신, 흑색층	-0.2
	원4	북, 3층탑신, 흑색층	-0.1
	원5	남, 1층탑신, 흑회색	1.6
	원6	보호각내 토양	0
	원7	동남, 먼지	0.2

표 3. 문헌에서 조사된 석조물의 표면오염층에서의 $\delta^{34}S$ 값.

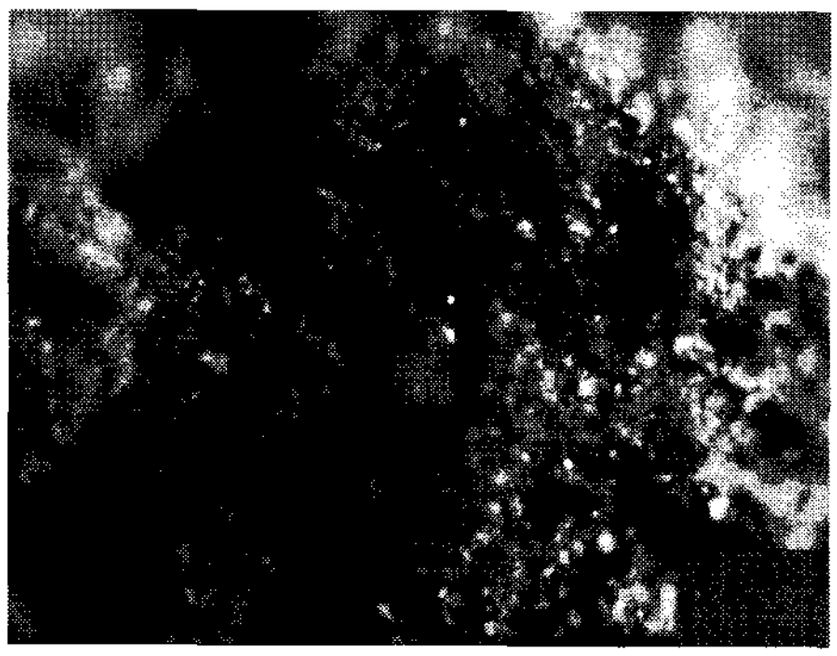
City	$\delta^{34}S$	Reference
Venedig	+4.6 ~ +5.6	Longinelli & Bartelloni 1978
Prague	+1.8 ~ +4.5	Buzek et. al. 1991
Salt Lake City	-0.6 ~ +1.8	Dequasie & Gray 1970
Antwerpen	-7.9 ~ +0.8	Torfs et. al. 1997
Stockholm	+6.0 ~ +14	Nord and Tronner 1995
Cambridge	+4.0 ~ +6.8	Pye and Schiavon 1989



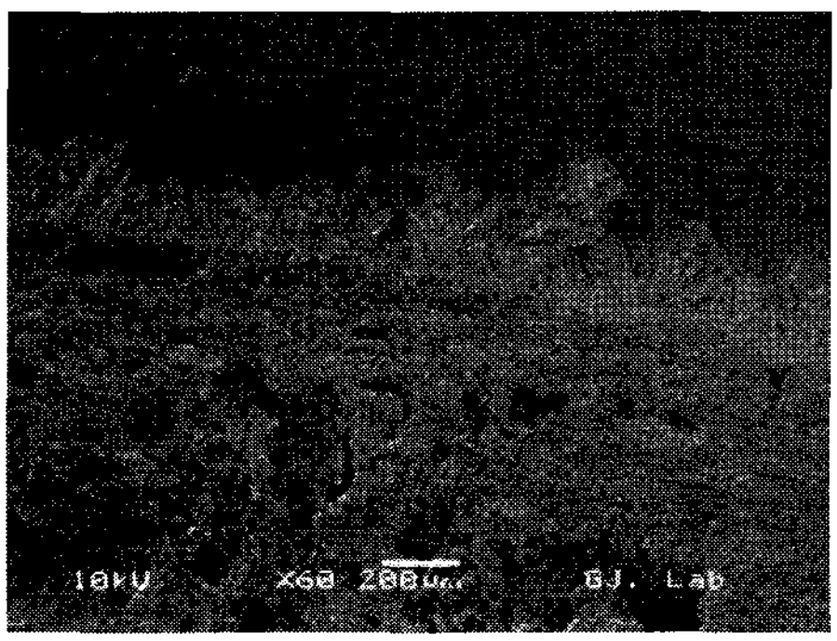
(a)



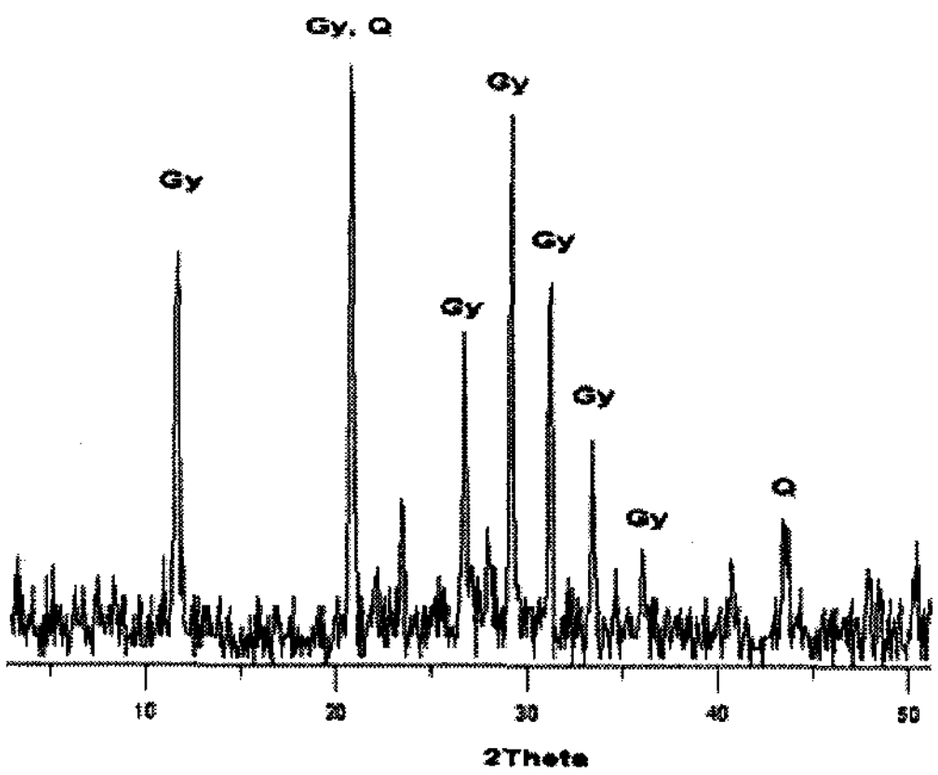
(b)



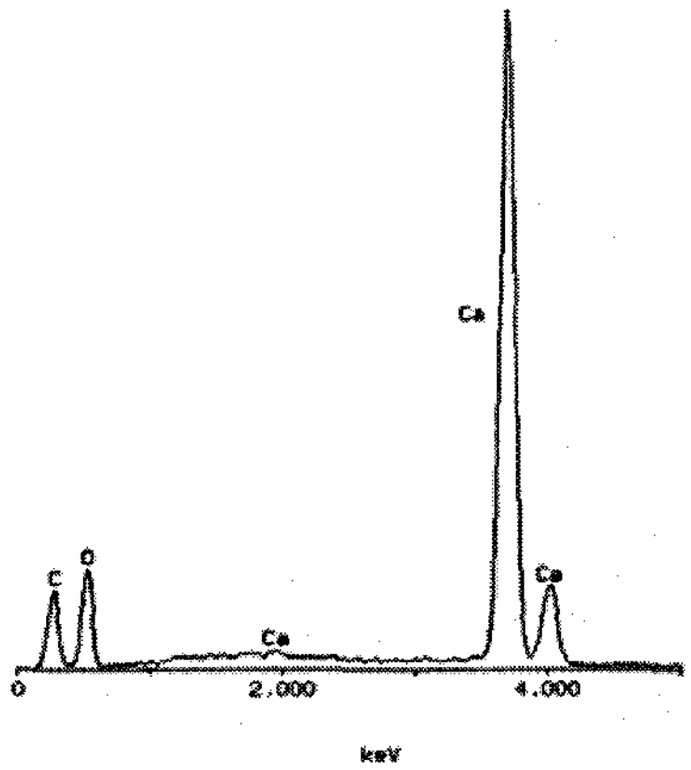
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 1. 원각사지십층석탑과 경천사십층석탑의 분석자료.

(a) 경천사십층석탑오염층 현황 , (b) (a)의 실체현미경사진, (c) 원각사지십층석탑오염층의 실체현미경사진, (d) 경천사십층석탑오염부위의 전자현미경사진, (e) 경천사십층석탑오염층의 구성광물 (f) 경천사십층석탑 원암의 화학성분.

4. 결 론

황안정동위원소 분석법에 의해 거의 비슷한 주변환경에서 위치하고 있던 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑의 표면오염물 생성원인이 다를 수 있음을 분석결과 나타났다. 원각사지십층석탑과 경천사십층석탑 표면오염물 중의 $\delta^{34}S$ 값은 차이를 보였다. 몰탈로 많은 부위 수리되었던 경천사십층석탑은 실외에 위치하면서 대기환경과의 반응으로 몰탈에 함유되어 있던 성분들이 용해되었으며, 표면흑색오염층 중 황성분은 몰탈 중의 $\delta^{34}S$ 값과 유사함을 보여, 그 용해된 성분 중에 들어있는 황이 주 기원물질로 판단된다.

5. 참 고 문 헌

1. Yanaglsawa, F. and Sakai, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements, Anal. Chem., 55, 985-987.
2. Werner Klemm and Heiner Siedel, (2002) Evaluation of the origin of Sulphate compounds in building stone by sulphur isotope ratio, Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, 205, 419-429.
3. Buzek, F., Sramek, J., (1991) Sulfur isotopes in the study of stone monument conservation, Studies in Conservation, 30, 171-176.
4. Longinelli & Bartelloni, (1978) Atmospheric pollution in Venice, Italy as indication by isotopic analyses, Water, Air and Soil Polltion, 10, 335-341.
5. Torfs, K., Van Grieken, R., Buzek, F., (1997) Use of stable isotope measurements to evaluate the origin of sulphur in gypsum layers on limestone buildings, Environmental Science and Technology, 31, 2650-2655
6. Dequasie & Gray, (1970) Stable isotopes applied to pollution studies, American Laboratory, 2, 19-27
7. Nord and Tronner, (1995) Effect of acid rain on sandstone, Water, Air and Soil Polltion, 85, 2719-2724.
8. Pye and Schiavon, (1989) Cause of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios, Nature, 342, 663-664.