

석조기념물 흑색표면층에 있는 염의 특성과 기원

도진영

경주대 문화재학부, 780-210 경북 경주시 효현동 산 42-1

Characteristics and Origin of Salts in the Black Surface Layer of Stone Monuments

Jinyoung Do

School of Cultural Assets, Gyeongju University, San 42-1 Hyohyun-dong Gyeongju Gyeongbuk 780-210, KOREA

초록 석조물에 있는 염들이 암석의 손상에 영향을 끼친다는 것은 잘 알려져 있다. 석조물 표면에 형성된 흑색층에서는 다양한 염이 다량 검출되고 있어 흑색층 내에서의 염의 역할과 또 그 기원에 대한 고찰이 요구되고 있다. 이 논문에서는 독일 베를린에 소재한 역사적인 건물에 사용된 사암과 석회암을 대상으로 염들의 특성을 알아보았다. 염은 원자 흡광분석기와 원자발광분석기 및 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 모든 흑색층에서 가장 대표적인 이온은 Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 으로, 통계처리에 따른 형성 가능한 염은 황산 칼슘이다. 흑색층의 X-선 회절 분석법에서 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 검출되었으므로, 여기에 형성된 황산염은 이수화물 형태임을 알 수 있다. 칼슘의 기원이 사암 흑색층에서는 대기 중의 먼지로, 석회암 흑색층에서는 모암인 것으로 추정되며, 황은 대기 오염물과 보수 시 사용된 모르타르에서 기인한 것으로 보인다.

ABSTRACT It is well known that the salt in stoneworks impact on damage of stone by various methods. Various kind of salt is detected in high content in the black surface layer of stone monuments and it is required about origin and roles of salts on blackening to considerate. In this study have been investigated the characteristics of salt in the black crust of sandstone and limestone which used in historical monuments in Berlin, Germany. Salt was analyzed for cation by Atomic Absorption and Atomic Emission Spectroscopy and for anion by Ion Chromatograph. The representative ions are Ca^{2+} and SO_4^{2-} in all samples and the most obvious combinations was proved in calcium sulfate by statistical methods. Because gypsum was detected by X-ray diffraction analyses in the black crusts, this calcium sulfate was confirmed by 2 hydrate type. The probable origin of Ca is air particle in atmosphere around sandstone and calcite in mother rock in limestone, and that of S is polluted air and mortar which used as conservation works.

1. 서론

실외 석조물 표면에 두텁게 또는 얇게 형성된 흑색층은 일반적으로 비나 눈과 같은 수분과 직접적인 접촉이 없고 농축된 오염물질들이 쌓일 수 있는 석조물부위에서 쉽게 관찰할 수 있다. 천연 암석과 마찬가지로 흑색층 또한 화학적으로 광물학적으로 매우 복잡한 체계를 갖고 있기 때문에 아직까지 그 생성 원인과 메커니즘을 규명하기 위한 많은 노력들이 이루어지고 있는 중이다.^{1,2}

흑색층은 다양한 성분으로 구성되어 있으며 대부분의 경우 여러 형태의 염을 함유하고 있다. 염은 수분이 스며들거나 나오는 석조물 표면에서 많은 양으로 관찰되고 있어, 형성된 염과 암석 내 수분의 이동은 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 공기 중에서 습기에 흡착된 염이 석조물 표면에 침착되거나 내부로 스며들어가는 것을 비롯하여 석조물표면에서 검출되는 염들의 기원은 그 위치나 환경적인 조건에 따라 다양하다. 염과 수분은 암석의 손상에 큰 영향을 끼치는 요소들로, 물에 용해가 되는 염은 특히 다공성 구조의 석조물에 다양한 피해를 입힌다(Table 1).

본 연구에서는 독일 베를린에 소재한 역사적인 건축물(Museumsinsel 박물관섬)들에 사용된 암석을 대상으로 염들의 특성과 기원을 알아보았다. 박물관섬 내에 있는 건축물들은 프로이센제국의

Table 1. Solubility of important salts in water

Compound	Solubility (H ₂ O) g/100 ml	Temperature °C
CaCO ₃	0.016	25
CaCl ₂	75	20
CaCl ₂ · 2H ₂ O	98	0
CaCl ₂ · 6H ₂ O	279	0
Ca(OH) ₂	0.2	0
NaSO ₄	19.08	20
Ca(NO ₃) ₂	121	18
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	266	0
CaSO ₄	0.63	25
CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.204	20
CaSO ₄ · 0.5H ₂ O	0.71	25
MgSO ₄	35.6	20

문화정책에 따라 시행된 큰 사업 중의 하나로 1832년에서부터 1930년에 이르기까지 순차적으로 지어졌다. 2차세계대전 중에 일부분 손상을 받아 전쟁 이후에 수시로, 임시방편적으로 수리되어 왔으며 건축물의 표면에는 여러 손상형태들이 관찰되고 그 중 Fig. 1에서 보는 바와 같이 표면의 흑화현상은 눈에 띄는 특징이다.

건축물 외벽 암석의 표면에 형성된 흑색층을 제거하기 위해 우선 흑색층에 대한 정확한 파악이 필요하였다. 여기서는 흑색층의 여러 구성성분 중 암석에 위해적인 염성분을 분석하고 그 기원을 조사하였으며 또한 이러한 염성분들이 흑색층이 띄고 있는 흑색 또는 어두운색에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

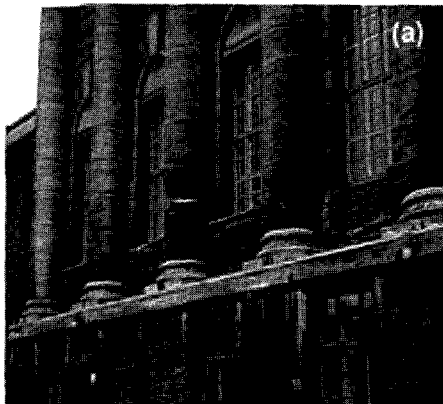


Fig. 1. Historical monuments in Museumsinsel in Berlin, Germany (a) Pergamon Museum, (b) Neues Museum.

2. 시료 및 연구방법

석조건축물의 외벽에 사용된 암석은 백색사암, 적색사암 및 석회암으로 그 성질을 Table 2에 나타내었다. 암석의 주 손상형태는 각질, 부스러짐(사질화) 그리고 표면에 생성된 흑색층으로 특징지을 수 있다(Fig. 2).

시료암석은 박편으로 제작하여 편광현미경 하에서 관찰하였다. 사암에서의 흑색층은 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 20에서 250 μm에 이르는 두께를 보이며 암석 내부로 깊이 침투하였음이 관찰되었고, 석회암의 흑색층은 사암의 흑색층과 비교시 불규칙하고 500 μm 정도로 두껍게 관찰되었는데 암석 내부로 침투하지 않고 주로 표

면에서만 형성되어 있다(Fig. 3(b)).

Neues Museum(NM), Nationalgalerie(NG)와 Pergamon Museum(PM) 표면의 흑색층과 흑색층 바로 3 mm 부분 그리고 내부의 신선한 부위를 각각 채취한 후 분말화하여 증류수에 넣어 녹아 나온 염을 측정하였다. 분석한 시료의 개수는 Table 3에 나타내었다.

석회암은 100 mg, 사암은 500 mg을 겐 후 250 ml의 증류수에 8시간 저어주면서 방치하였으며 가라앉은 것과 물위에 떠있는 것들은 원심 분리 후 여과지로 걸러내었다. 걸러진 용액 중 Cl⁻, NO₃⁻과 SO₄²⁻ 등의 음이온은 CLAS4A 컬럼을 갖춘 이온크로마토그래프(DX-100 Dionex)를 이용하여 분석하였으며, 엘루언트는 1.7 mM

Table 2. Classification and characteristic deterioration type of used stone in monument

Building Name	Rock Name	Original color	Characteristic deterioration type
Neues Museum (NM)	Sachsen Sandstone (white sandstone)	yellowish white	black crust, decomformation
Nationalgalerie (NG)	Nebra Sandstone (red sandstone)	brownish red	black crust, decomformation
Pergamon Museum (PM)	Frank Mushell Limestone	dark gray	black crust, Back weathering due to loss of scale

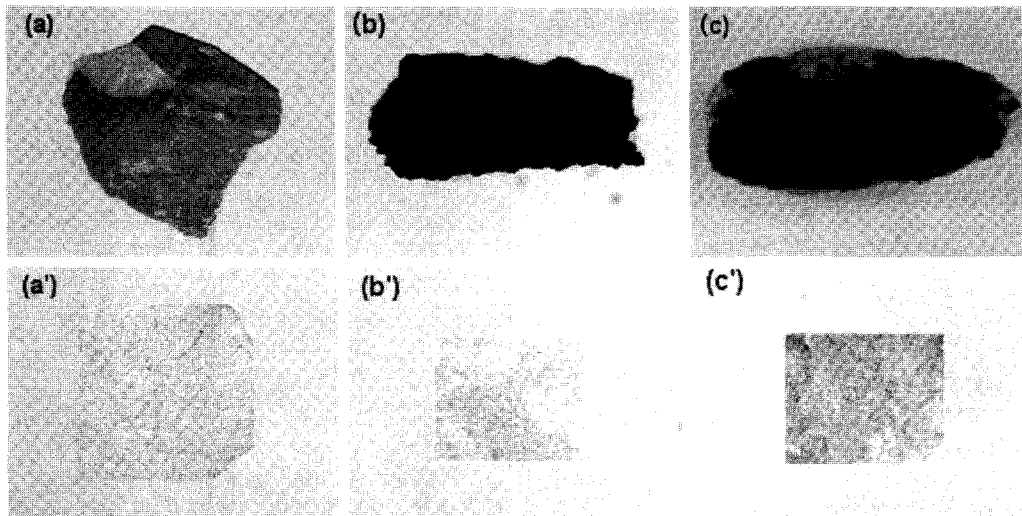


Fig. 2. Analyzed samples and original state of used rocks in monuments. Black crust of (a) white Sandstone, (b) red Sandstone, (c) limestone. Original state of (a') white Sandstone, (b') red Sandstone, (c') limestone.

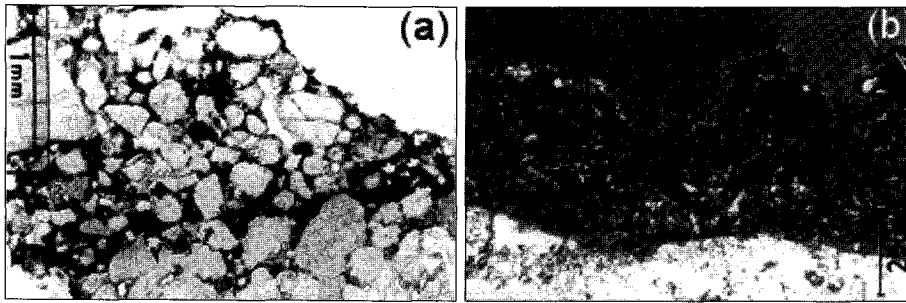


Fig. 3. Black crust in stone surface by polarizing microscope. (a) white sandstone, (b) limestone.

Table 3. Ion concentrations in salt solutions of black surface layer and rocks (in wt.%)

	Sampling part*	No. of samples	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
white sandstone	BS	4	0.030	0.003	0.043	-	-	0.016	0.030	
			-	-	-	-	-	-	-	-
	US	4	0.964	0.079	0.095	0.009	0.008	0.180	2.494	
			0.028	-	-	-	-	-	-	0.010
			0.030	0.002	0.015	0.003	0.004	0.005	0.020	-
			-	-	-	-	-	-	-	-
IN	7	0.015	-	-	-	-	-	0.001		
		-	-	-	-	-	-	-	-	
red sandstone	BS	23	0.030	0.003	0.030	0.004	0.005	0.04	0.06	
			-	-	-	-	-	-	-	-
	US	23	8.380	0.090	0.173	0.04	0.0190	0.229	21.543	
			0.03	0.002	0.02	0.003	0.003	0.006	0.007	
			-	-	-	-	-	-	-	-
			0.128	0.036	0.09	0.024	0.006	0.112	0.334	
IN	8	-	-	0.02	0.002	0.003	0.004	0.005		
		0.032	0.003	0.03	0.006	0.005	0.022	0.021		
limestone	BS	7	2.144	0.011	0.032	0.008	0.005	0.006	3.840	
			-	-	-	-	-	-	-	-
	US	5	15.107	0.025	0.063	0.014	0.101	0.115	20.625	
			1.318	0.008	0.014	-	0.006	0.022	0.248	
			-	-	-	-	-	-	-	-
			2.408	0.025	0.042	0.011	0.016	0.175	3.636	
IN	5	0.725	0.008	-	-	-	-	-		
		-	-	-	-	-	-	-	-	
			0.810	0.03	0.015	0.011	0.006	0.003	0.023	

*BS : Black surface layer, US : Under black surface layer (~3 mm), IN : fresh rock.

NaHCO₃와 12.5 mmol H₂SO₄/1.8 mM Na₂CO₃를 사용하였다. 양이온은 Perkin Elmer 3030 Spectrometer를 이용하여 Ca²⁺와 Mg²⁺은 AAS

(Atomic Absorption Spectroscopy)로, Na⁺과 K⁺은 AES(Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

3. 연구결과

흑색층 중 물에 녹아나온 염들의 이온성분과 그 농도를 Table 3에 정리하였다. Fig. 4에는 흑색층의 염성분이 용출된 용액에서 검출된 이온들의 상관관계를 나타내었고, 검출된 이온들은 그 상관관계 매트릭스와 요소분석법으로 통계처리하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

분석결과 흑색층의 염성분이 용출된 용액속의 가장 대표적인 이온은 암석의 종류에 상관없이

Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 이었다. 내부의 손상되지 않은 부위에서 용출된 용액에서는 SO_4^{2-} 가 0.03 wt.% 이하였으며 흑색층 바로 밑 부분의 용출용액에서도 내부부의 용출용액에서와 유사하거나 약간 더 많은 양의 SO_4^{2-} 이 검출되었다. 전반적으로 암석의 종류와 상관없이 두껍게 형성된 흑색층의 용출용액에서 높은 함량의 SO_4^{2-} 이 검출되었으며, 분석한 석회암과 사암시료들 중 가장 높은 함량을 나타낸 것은 적색사암의 흑색부위의 용출용액으로 21.54 wt.%이다. 석회암의 경우 대부분

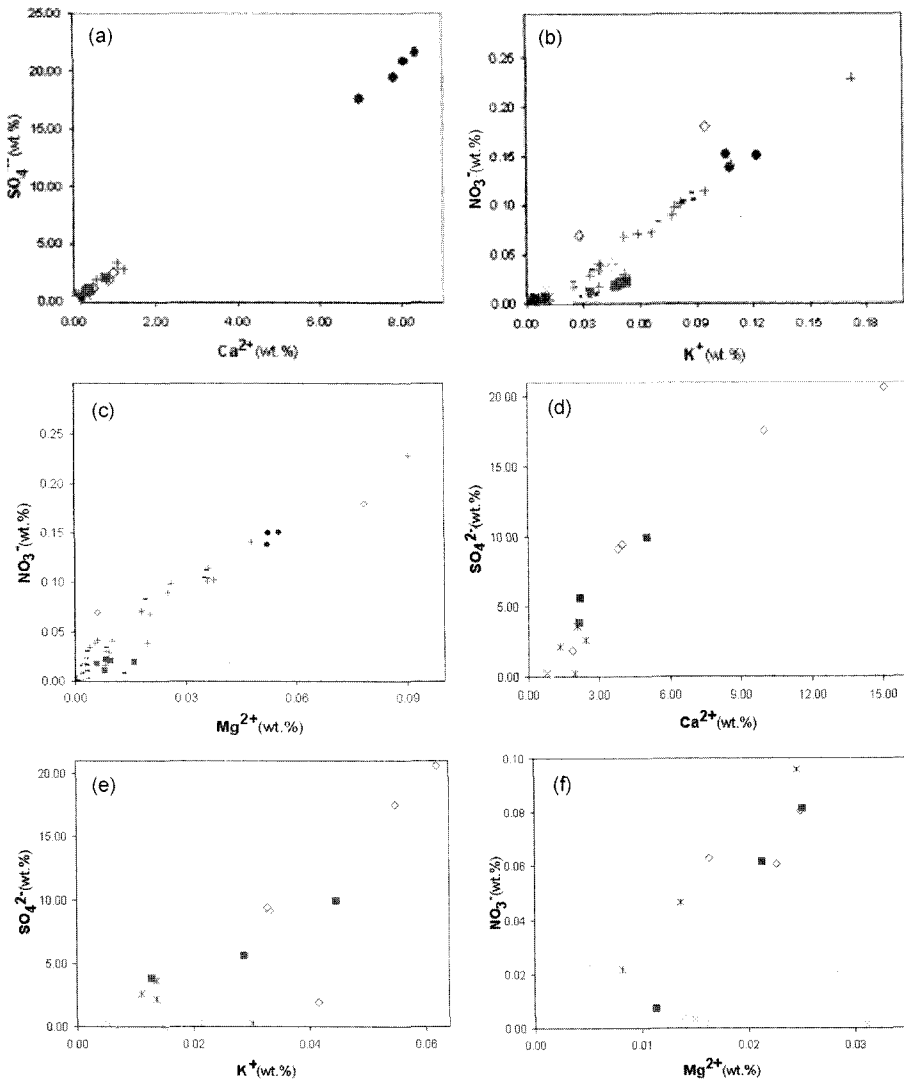


Fig. 4. Correlation diagrams between the ions in sandstone (a-c) and in limestone (d-f).

Table 4. Correlation matrix of ions in salt solutions and the result of factor analysis

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
white sandstone	Ca ²⁺	1.00						
	Mg ²⁺	0.78	1.00					
	K ⁺	0.77	0.89	1.00				
	Na ⁺	0.53	-0.01	0.15	1.00			
	Cl ⁻	0.69	0.14	0.27	0.89	1.00		
	NO ₃ ⁻	0.89	0.50	0.48	0.62	0.75	1.00	
	SO ₄ ²⁻	1.00	0.82	0.80	0.49	0.66	0.85	1.00
Factor 1; Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Factor 2; Na ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻								
red sandstone	Ca ²⁺	1.00						
	Mg ²⁺	0.78	1.00					
	K ⁺	0.77	0.98	1.00				
	Na ⁺	0.53	0.83	0.84	1.00			
	Cl ⁻	0.69	0.23	0.25	0.11	1.00		
	NO ₃ ⁻	0.89	0.98	0.99	0.83	0.24	1.00	
	SO ₄ ²⁻	1.00	0.65	0.61	0.39	0.39	0.62	1.00
Factor 1; Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Factor 2; Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻								
limestone	Ca ²⁺	1.00						
	Mg ²⁺	-0.51	1.00					
	K ⁺	0.77	0.98	1.00				
	Na ⁺	0.80	0.83	0.66	1.00			
	Cl ⁻	0.84	0.23	0.61	0.87	1.00		
	NO ₃ ⁻	0.22	0.98	-0.24	0.16	0.54	1.00	
	SO ₄ ²⁻	0.95	0.65	0.62	0.72	0.68	0.13	1.00
Factor 1; Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻								

의 표면 용출용액에서 높은 함량의 SO₄²⁻가 검출되었다. NO₃⁻의 함량은 대체적으로 검출한계값(0.001%) 근처로 측정되어 매우 적었고, Cl⁻의 함량도 0.001%에서 0.04%의 낮은 값을 나타내었다. 분석된 시료용액들에서 양이온 중에서는 Ca²⁺가 가장 높고 빈번하게 검출되었다. 사암의 흑색층 용출용액에서는 소량에서부터 최고 8.38% 까지 다양한 양의 Ca²⁺가 검출되었다. 사암표면 용출용액에서의 Ca²⁺ 농도는 종종 지배적으로 검출된 음이온 SO₄²⁻ 농도와 밀접한 관계로 나타난다. 석회암의 경우에는 흑색층에서 뿐만 아니라 내부의 손상되지 않은 부위의 용출용액에서도 Ca²⁺가 높은 양으로 검출되었다. Mg²⁺은 대부분 0.01% 이하로 미소량 함유되어 있으며, 원암에 Mg이 함유된 석회암의 경우 내부 용출용액에서 약간 더 높은 양으로 검출되었다. K-장석(KAlSi₃O₈)을 함유하지 않은 백색 사암 내부 용

출 용액에서의 K⁺ 함량은 내부뿐만 아니라 표면 부위 용출용액에서도 검출이 거의 되지 않았다. 반면에 K-장석을 함유한 적색사암의 경우 표면의 용출용액에서 약간 더 많은 양으로(0.02~0.17%) 검출되었는데 이는 장석 내의 K가 상대적으로 쉽게 해리되어 암석표면으로 이동하여 나타난 것으로 생각된다. Na⁺은 다른 양이온들과 마찬가지로 매우 소량 검출되었다.

백색사암의 흑색층 용출용액에서 검출된 Ca²⁺과 SO₄²⁻는 Fig. 4(a)에서 보듯이 매우 밀접한 관계를 나타내고 있으며, 상호간의 관계는 상관관계식 SO₄²⁻ = 2.45 · Ca²⁺ - 0.02로 계산되어 표현된다. 황산칼슘의 이론적인 식이 SO₄²⁻ = 2.40 · Ca²⁺으로 검출된 Ca²⁺과 SO₄²⁻는 서로 결합하여 대부분 석고(Gypsum, CaSO₄ · 2H₂O)나 무수석고(Anhydrite, CaSO₄) 형태의 황산칼슘염을 형성하고 있는 것으로 보인다. 함량이 매우 작기는

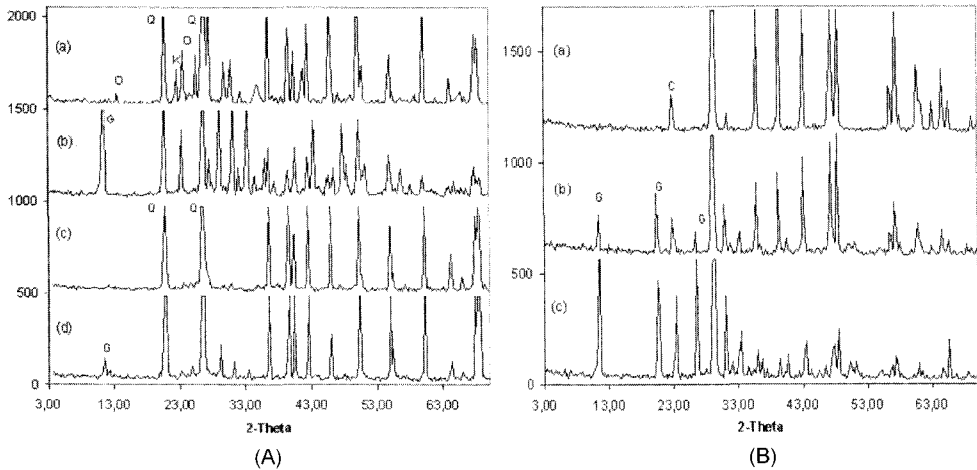


Fig. 5. XRD patterns of black crust samples. (A) Sandstone; (a) original red sandstone, (b) black crust of (a), (c) original white sandstone, (d) black crust of (c). (B) Limestone; (a) original limestone, (b), (c) black crust of (a).

하지만 흑색 표면에서는 NaCl이 존재하는 것으로 추정된다. 요소 분석법에 따르면 백색 사암의 흑색표면 용출용액에서는 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} 와 K^+ 이 첫번째 요소로 나타나 SO_4^{2-} 가 Ca^{2+} 뿐만 아니라 Mg^{2+} 및 K^+ 와도 결합되어 있음을 시사하고 있다. Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 의 상관관계가 적색사암의 흑색층 용출용액에서도 유사하게 관찰되었다. 그 외에 $Mg(NO_3)_2$ 와 KNO_3 의 존재를 암시하는 관계도 보인다. 또는 단순염과 더불어 한 종류의 양이온 또는 여러 종류의 양이온이 음이온과 결합한 다중염이 형성되어 있을 수도 있다. 요소분석법에서도 적색 사암의 흑색층에서 Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 두 이온이 석고(gypsum)나 Anhydrite를 형성하고 있음을 알 수 있다.

석회암의 흑색층 용출용액에서는 $SO_4^{2-} = 2.38 \cdot Ca^{2+} - 1.54$ 의 관계식을 보이며 Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 이 결합되어 있다. 요소분석법에서는 칼슘 황산염 외에 K_2SO_4 등 소량의 다른 황산염나 KCl, $MgCl_2$ 등의 염산염 및 질산염($Mg(NO_3)_2$) 또는 다중염이 형성되어 있을 수 있음을 암시하고 있다.

위의 화학분석법으로는 매우 소량의 염도 검출이 가능하지만 정확한 형태의 염을 밝히기는 어렵다. 이 분석법과 함께 흑색층에 다량으로 존재하는 염의 정확한 동정을 위해 시료를 X-선 회절 분석기로 검사하여 나타난 회절패턴을 Fig.

5에 나타내었다. 사암의 흑색층에서 나타난 주 피크는 석영과 gypsum으로 분석되었고, 석회암의 흑색층에서는 방해석(calcite, $CaCO_3$), 석고(gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)로 분석되어 앞에서의 화학분석에 의해 나타난 결과인 황산칼슘염은 대부분 gypsum임을 알 수 있다.

4. 고찰 및 결론

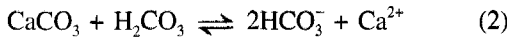
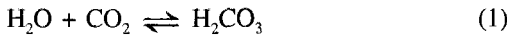
석재에 피해를 주는 염은 근본적으로 황산염, 질산염, 염산염 및 탄산염으로 물에 쉽게 녹는 염의 기원은 석재 자체의 염, 부적당한 건축자재, 환경오염 영향, 부적절한 화학제품 등 매우 다양하다. 석재에 피해를 주는 염의 양이온이 암석 주 구성 광물의 용해나 공극 속에 이미 존재해 있던 용액 등 주로 암석 자체로부터 기인하는 반면, 음이온은 대부분 외부의 영향에 의해 침착되었고, 또한 산성비 등과 같은 오염된 대기는 중요한 음이온의 기원이 되기도 한다.^{3,4}

본 연구에서 사암 흑색층 용출용액에서 높은 함량으로 검출된 Ca^{2+} 과 SO_4^{2-} 의 기원에 대해서는 여러 각도에서 생각해 볼 수 있다. 연구된 사암은 그 자체가 Ca를 매우 소량 함유하기 때문에 높은 함량으로 검출된 Ca^{2+} 의 주된 기원이 될 수는 없다. 사암으로 이루어진 건축물과 석회암으로 이루어진 건축물이 밀접하게 마주보고 위

Table 5. Ion concentrations of water soluble part of atmospheric particles around monuments in water

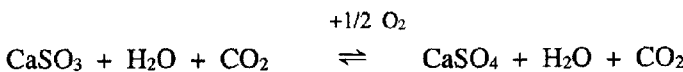
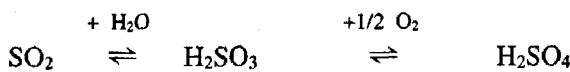
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ng/m ³	2319	217	368	800	1439	5525	11730

치해 있어 이 칼슘은 석회암을 함유한 먼지 등에서 기인하였을 것으로 추정되며, 박물관섬 건축물 주위 공기 중의 부유 먼지를 증류수에 용출시켜 얻은 용액을 측정 한 결과, 높은 함량의 Ca²⁺ 값이 나타나 이 가정을 뒷받침해주고 있다 (Table 5). 공기먼지입자들이 스스로 염을 형성하여 석조물 표면에 흡착되었을 수도 있고, 또 침착한 후 다른 음이온과 결합했을 수도 있다. 원암 또한 양이온의 기원이 될 수 있는데 석회암의 흑색층 용출용액에서 검출된 높은 함량의 Ca²⁺ 경우 아래의 식에 의한 원암의 해리에 의해 형성된 것으로 생각된다.



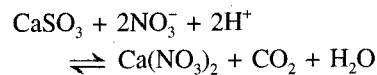
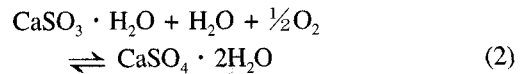
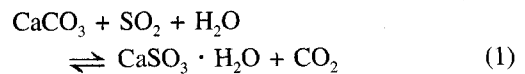
K-장석(KAlSi₃O₈)을 많이 함유하고 있는 적색 사암은 흑색부위에서의 K⁺의 기원이 되는 것으로 추정된다. 또 다른 기원으로는 보수 시에 사용된 CaCO₃와 Ca(OH)₂로 구성된 몰타르로, 산성비에 의해 해리되어 생성된 것으로 추정된다. 이것은 특히 사암과 같은 다공성의 암석에 중요한 영향을 미치는데 이 용액이 많은 공극을 통해 더 잘 흡수되기 때문이다.

SO₄²⁻의 기원은 기체형태의 SO₂ 및 액체 산성비 등의 다양한 외부의 유해한 화학물질들로 생각될 수 있다. 석회암의 풍화산물로 석고(gypsum, CaSO₄ · 2H₂O)가 빈번하게 형성되는데, 아래의 식에서와 같이 석회암의 구성성분인 CaCO₃가 산성비나 대기 중의 SO₂의 산화로부터 생성된 황산염과 반응하여 나타난 결과이다.



그러나 사암의 흑색표면에서 검출된 매우 높은 함량의 황산염은 외부 환경도 배제할 수는 없지만 주로 보수 시에 사용된 물질로 인해 야기된 것으로 생각된다. 황산염은 매우 활성적인 부식물질로서 석조물에 반응하는 것으로 알려져 있다. 보고된 바에 따르면 황산염이 0.1% 이상 함유된 용액은 다공성 구조에 위험을 초래한다.⁵ 질산염은 주위 대기 오염물과 조류 등의 배설물이 석조물의 내부로 스며들어 산화 질산염 박테리아 등이 질산염으로 변화시켜 나타난 것으로 보인다.

모든 시료용액에서 SO₄²⁻에 비하여 NO₃⁻과 Cl⁻은 매우 적게 나타났다. 이것은 NO₃⁻과 Cl⁻을 함유한 염의 높은 용해도 때문에 훨씬 더 쉽게 용해되고 이로써 비와 같은 수분에 의해 암석으로부터 쉽게 제거될 수 있기 때문으로 생각된다. 또한 열역학적인 관점에서 살펴보면 CaSO₃와 SO₂, NO₂의 반응을 비교하였을 때 CaSO₃와 SO₂의 반응 시 나타나는 더 큰 음의 깃스 자유 에너지 값은 SO₂와의 반응이 더 빨리 이루어지고 있음을 의미한다.⁶ 반응속도론의 관점에서 볼 때, 아래의 식과 같이 SO₂와의 반응은 두 단계를 거치면서 안정한 염을 형성하고 있기 때문에 다른 염들에 비해 황산염이 흑색표면에서 더 잘 검출되는 것으로 생각된다.⁷



염과 수분은 암석의 손상에 큰 영향을 끼치는 요소들로, 본 연구에서 주로 검출된 석고와 같

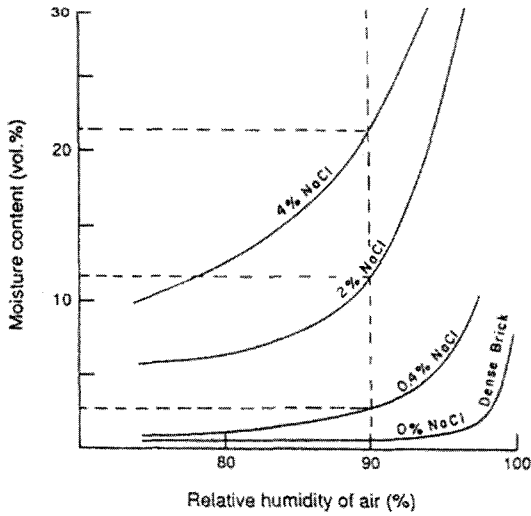


Fig. 6. Hygroscopic moisture in brick as a function of the relative humidity of the air and the salt content of the brick.⁸

이 물에 용해가 되는 염은 다공성 구조의 석조물에 다양한 피해를 입힐 수 있다. 이러한 염의 가장 큰 성질은 흡습성으로서, 공기 중으로부터 석조물 표면에 침착된 염들은 계속하여 공기 중의 습기를 빨아들이는 역할을 하며(Fig. 6), 그

결과 석조물 표면의 습기는 점차로 증가하고 그로 인해 습기가 증가된 부분에서 모세관물흡수가 일어나게 된다.

염의 또 하나의 중요한 성질은 그 용해도로 석조물에 형성된 염들의 서로 다른 용해도는 석조물의 손상을 설명하는데 중요한 단서를 제공하고 있다. 질산염은 그 높은 용해도 때문에 석조물 표면에서 결정화되어 백화(efflorescence) 현상을 야기시키는 반면, 본 연구에서 검출된 석고(gypsum)는 낮은 용해도로 인해 석조물 내부의 공극 안에서도 잘 형성된다. 염이 물에 용해되면 산성과 염기성 pH 값을 보여 암석의 다른 구성 광물들의 용해를 유도하며, 이온교환 과정으로 인해 광물들은 부식될 수 있다.

물에 잘 녹는 염의 위해적인 물리적 작용은 압력이다. Table 6에는 농도와 온도에 따라 생성되는 염들의 결정압을 atm 단위로 정리해 놓은 것이다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 염용액의 경우, 결정화될 때 용질의 실농도비와 포화상태에서 용질의 농도비가 10일 때, 50°C에서 그 결정압이 1110 atm까지 올라가 석조물을 압박하게 된다.

염은 온도와 습도에 따라 무수물에서부터 다양한 개수의 물분자를 함유하는 상태로 있고 이

Table 6. Crystallization Pressure of some Salts⁹

Salt	Chemical formular	Crystallization pressure (atm)			
		C/Cs* = 2		C/Cs = 10	
		0°C	50°C	0°C	50°C
Anhydrite	CaSO_4	335	398	1120	1325
Bischofite	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	119	142	397	470
Dodecahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	67	80	222	264
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	105	125	350	415
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	282	334	938	1110
Halite	NaCl	554	654	1845	2190
Heptahydrate	$\text{NaCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	119	334	365
Hexahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	118	141	395	469
Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	272	324	910	1079
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	72	83	234	277
Natron	$\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	78	92	259	308
Tachydrate	$2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50	59	166	198
Thenardite	Na_2SO_4	292	345	970	1150
Thermonatrite	$\text{NaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	280	333	935	1109

*C; the actual concentration of the solute during crystallization.

Cs; the concentration of the solute at saturation.

Table 7. Hydration Pressure of some Salts (atm)¹⁰

RH (%)	Temperature (°C)			
CaSO ₄ · 1/2H ₂ O to CaSO ₄ · 2H ₂ O				
	0°C	20°C	40°C	60°C
100	2190	1755	1350	926
80	1820	1372	941	511
60	1375	884	422	0
MgSO ₄ · H ₂ O to MgSO ₄ · 6H ₂ O				
	65.3°C			
100	418			
80	13			
MgSO ₄ · 6H ₂ O to MgSO ₄ · 7H ₂ O				
	10°C	20°C	30°C	40°C
100	146	117	92	86
80	115	87	59	39
60	76	45	17	
40	20			
NaCO ₃ · H ₂ O to NaCO ₃ · 7H ₂ O				
	0°C	10°C	20°C	30°C
100	938	770	611	430
80	63	455	284	94
60	243		46	
NaCO ₃ · 7H ₂ O to NaCO ₃ · 10H ₂ O				
	0°C	20°C	40°C	60°C
100	816	669	522	355
80	49	32	160	
60	60			

들은 온도와 습도에 따라 안정한 상태로 변환되어 용액 또는 결정의 형태로 존재하게 된다. 이러한 염들은 다양한 수화물형태로 존재하여 온도와 습도에 따라 달라지기는 하지만 각각 특정한 양의 물분자를 그 결정격자 내에 함유하고, 이 때 수화압이 형성된다. Table 7은 몇몇 염들의 수화압을 atm 단위로 측정된 값들이다. CaSO₄ · 1/2H₂O에서 1.5개의 H₂O가 첨가되어 CaSO₄ · 2H₂O로 변화되는 경우, 상대습도 100%와 0°C 조건에서 2190 atm까지의 높은 수화압이 생성되어 석조물을 압박할 수 있다.

염분석과 광물분석결과 박물관섬 석조물 표면 흑색층의 주 염성분으로 밝혀진 석고(Gypsum, CaSO₄ · 2H₂O)는 이와 같이 다양한 방법으로 암석의 손상에 영향을 끼치고 있다. 그러나 흑화

에 관점을 두어 살펴볼 때, 검출된 석고(Gypsum, CaSO₄ · 2H₂O) 등의 염들은 그 자체가 어두운 색을 띠고 있지는 않아 암석표면층의 흑화에 직접적인 기여를 하지는 못한다. 일반적으로 흑색으로의 변색은 공기오염물질, 유기물, 철과 망간 등 유색광물의 이동과 침착의 현상에서 야기된다. 여기서 분석된 석고와 같은 염들은 자체는 어두운 색을 띠지 않지만, 그 흡습성으로 인하여 공기 중의 모래나 먼지, 부유물질 등 색을 띤 이물질들을 함유한 습기를 흡습하여 석조물의 표면이 유색 또는 흑색을 띠는데 영향을 미치게 되는 것으로 생각된다. 또한 습기에 함유되어 암석의 표면이나 내부로 이동된 염들은 가수분해 및 이온교환 등에 의해 암석의 성분을 용해시킬 수 있는데 이때 용해된 암석의 유색광물이 건조시 표면으로 이동하여 표면을 어둡게 만드는 요인이 된다.

참고문헌

1. Nord, A. and Ericsson, T., Chemical Analysis of Thin Black Layers on Building Stone, *Studies in Conservation*, **38**, p.25-35 (1993).
2. Bulgini, R., Rate of formation of Black crusts on marble. A case study, *Journal of Cultural Heritage*, **1**, p.111-116 (2000).
3. Arnold, A. and Zehner, K., Salt weathering on monuments, *Analytical methodologies for the investigation of damaged stones*, p.14-21, 1990.
4. Riederer, J., Staub-Reinhalt, *Luft*, **33**, 5 (1973).
5. Butterworth, B., *Transaction of the 7th International Ceramic Congress*, London, **2**, p.275-285 (1960).
6. Leysen, L. et al., Air-Pollution-Induced chemical decay of a Sandy-Limestone cathedral in Belgium, *The Science of the Total Environment*, **78**, p.263-287 (1989).
7. Aires-Barros, L., *The Decay of Stonework: Mechanism, Methodology of Study, Weathering and Air Pollution*, p.111-118, 1991.
8. Vos, B.H. and Tammes, E., Flow of water in the liquid phase, *TNO for building materials and building structures*, Rep No B1, Inst. Delft, Hol-

land, p.45 (1969).

9. Winkler, E.M., *Stone in Architecture*, 3ed., p.166, Springer-Verlag, Germany, 1994.
10. Winkler, E.M. and Wilhelm, E.J, Saltburst by

hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **81**(2), p.567-572 (1970).