

## 석조문화재 표면흑화 부위에 존재하는 철화합물의 동정

### Identification of Iron Compounds in Black Surface Layer of Stone Monuments

도진영 (Jinyoung Do)\*

경주대학교 문화재학부, 경상북도 경주시 효현동 산42-1  
(Cultural Assets, Gyeongju University, San 42-1, Hyohyeon-dong, Gyeongju 780-712, Korea)

요약 : 석조문화재 표면에 형성된 흑화부위는 미적인 면에서 뿐만 아니라 문화재 자체에도 손상을 끼치기 때문에 많은 문제가 되고 있다. 이러한 흑화부위는 종종 많은 량의 철화합물을 함유하고 있어서, 다른 요소들과 함께 철화합물도 암석 표면의 흑화현상에 영향을 끼치는 것으로 추정되고 있다. 독일 베를린 시에 있는 석조문화재(Museumsinsel) 내의 표면에서 시료를 채취한 후 함유 철의 이온상태와 화학성분을 결정하기 위하여 뫼스bauer 분광분석법을 사용하였다. 사용된 암석의 원상태와 흑화부위의 분말시료에 대한 광물학적 및 화학적 분석을 X-선회절법과 X-선형광법으로 각각 시행하였다. 형성된 철성분의 기원은 흑화부위의 제거 등 석조문화재의 보존처리에 중요한 단서를 제공하기 때문에, 철을 다량 함유하고 있는 적색 사암에서 형성된 흑화부위와 매우 소량 함유하고 있는 백색사암의 표면에 형성된 흑화부위를 비교하였다. 연구 결과 백색사암 흑화부위에서는 주변 환경물질에서 기인한 철성분이, 적색사암 흑화부위에서는 원암에서 보여지는 철성분이 주성분으로 추정되었다. 적색사암에 있어서는 흑화부위를 제거한 이후에라도 흑화의 주원인인 철성분이 계속해서 모암의 내부로부터 표면으로 이동될 수 있기 때문에, 제거 이외의 보존처리법이 더 연구되어야한다.

주요어 : 흑화현상, 철화합물, 뫼스bauer 분광분석, 철의 기원

**ABSTRACT** : Blackening on stone monuments is serious problem, because it is not only aesthetically unattractive, but also an important process in stone deterioration. Black surface layers contain often a large amounts of iron compound. Therefore it is assumed that besides another elements the iron have influence on blackening of surface. After the samples of black surface layers were collected from the stone monuments (Museumsinsel) in Berlin, Germany, especially in this study has been used Mössbauer spectroscopy in order to determine the valence and chemical composition of iron. Mineralogical and chemical analyses were carried out X-ray diffractometry and X-ray fluorescence method on the black surface layer's samples and original stone samples. The origin of Iron compound in the black surface provides the important clue for the conservation work of stone monuments, like removing of black surface. To find it, black surface layer on white sandstone -it contains very small amount of iron compound- was compared with that on the red sandstone (Fe

\*교신저자: hdjy@kju.ac.kr

contains very small amount of iron compound- was compared with that on the red sandstone (Fe abundant). As a results, it is assumed that the iron in black layer on white sandstone is originated mainly from a surrounding environmental material and for the iron in black layer on the red sandstone is responsible the original stone. Even if black surface layer was removed from the red sandstone, some other conservation method should be studied beyond removing of black surface layer, because the iron can move continuously from the inner zone of original stone to surface area.

**Key words** : blackening, iron compound, Mössbauer spectroscopy, origin of iron

## 서론

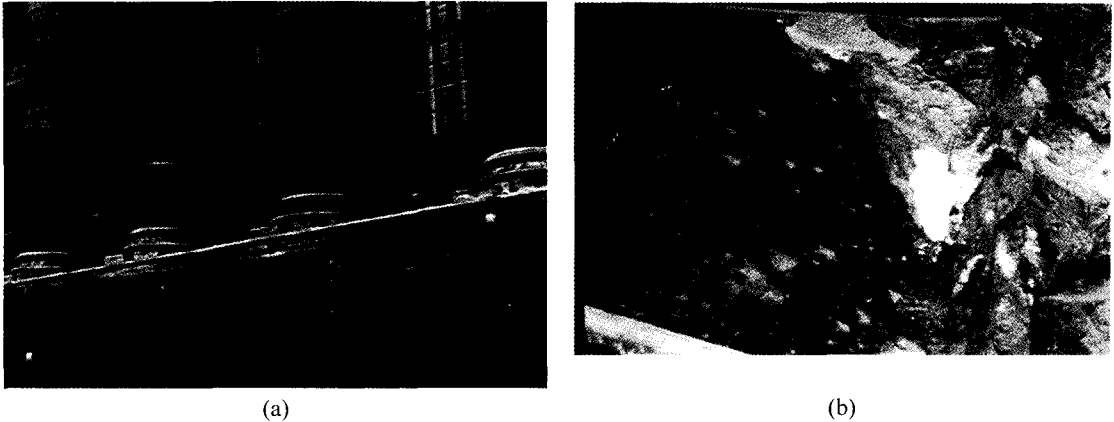
석조문화재 표면에 나타나는 흑화현상은 외관상의 문제점뿐만 아니라 암석자체의 손상에도 밀접한 관련이 있어, 이것의 생성 원인과 기원에 대하여 여러 학문분야에서 흑화부위의 화학 성분, 광물성분 및 서식 생물 등과 관련된 연구가 다양하게 진행되고 있다(Nord and Ericsson, 1993; Leysen, *et al.*, 1989; Bulgini, 2000; Krumbein, 1991). 흑화현상을 야기시키는 일반적인 요인으로는 무기성분인 공기부유입자(먼지입자, 분진, 자동차배기물), 유기성분의 공기부유물질(식물, 포자) 및 생물체 등이 거론되고 있으며, 흑화는 이러한 것들이 단독 또는 복합적으로 어우러져 나타난 결과로 볼 수 있다.

이와 같은 사실 외에 일반적으로 석조문화재의 흑화부위에서 나타나고 있는 특이한 점은 철성분의 함량으로, 흑화되지 않은 표면층이나 내부의 손상되지 않은 부위에 비해서 흑화부위에서는 월등히 높은 함량으로 분석되고 있다. 이러한 철성분은 암석의 철을 함유한 광물로부터 기인할 수도 있으나 대기의 오염물로부터도 유래된 것일 수 있다. 일반적으로 대기는 0.0001 wt.% 미만의 철을 함유하고 있으나, 대기부유물질은 1.0~5.0 wt.%의 철성분을 함유한다. 이러한 대기부유물질 중의 철성분은 대부분 토양으로부터 유래된 것으로 추정되고 있다(Mahieu, *et al.*, 1976). 이러한 외부적인 요인 이외에도 적철석, 마그헤마이트(maghemite) 및 자철석과 같은 암석자체가 가지고 있는 철함유 광물이 암석내로 스며든 수분에 의해 용해되고 수분의 증발됨에 따라 표면으로 이동하여 나타날 수 있다. 암석 중에 조색광물이나 색소의 함량이 1% 미만으로 존재해도 흑색 또는 어두운 색이 나타나는 것으로 알려져 있어(Grassegger, 1994), 화합물의 상태에 따라 적색과 흑색을 띠는 철은

석조문화재의 흑화현상에 다른 물질과 더불어 큰 영향을 끼치는 것으로 여겨지고 있다. 철이 흑화현상에 미치는 중요성을 인식한 Nord와 Ericsson과 같은 연구자들에 의해 흑화부위가 함유하고 있는 철성분이 X-선 회절분석과 라만 분광법 등 여러 분석 방법으로 연구되었지만 흑색부위에 함유된 철화합물의 상태를 알아내지는 못하였다(Nord and Ericsson, 1993). 기존의 이러한 분석법에 의해서는 흑색부위에 함유된 철화합물이 다만 대부분 비정질 내지는 미정질 상태로 존재하는 것으로 짐작되었을 뿐이다.

본 연구에서는 독일 베를린에 소재한 석조기념물(Museumsinsel, 박물관섬)들에 사용된 암석을 대상으로 이들 암석의 표면에 형성된 흑화부위 내의 철성분이 흑화에 미치는 영향에 대해 알아보고자 하였다. 박물관섬 내에 있는 건축물들은 프로이센제국의 문화정책에 따라 시행된 큰 사업 중의 하나로 1832년에서부터 1930년에 이르기까지 순차적으로 지어졌다. 2차 세계대전 중에 일부분 손상을 받아 전쟁 이후에 수시로, 임시방편적으로 수리를 행하여 왔으며 건축물의 표면에는 여러 손상형태들이 관찰되고 그 중 그림 1에서 보는 바와 같이 표면의 흑화현상은 눈에 띄는 특징이다.

흑화부위의 구성물질 중 암흑색에 영향을 미치는 성분을 밝히기 위해서 탄소분석과 유기물 분석이 철성분 분석과 더불어 병행되었으나 본고에서는 흑화부위 중의 철의 기원과 암흑색에 미치는 영향을 중심으로 언급하고자한다. 철화합물의 기원을 알아보기 위해 원암이 철을 거의 함유하고 있지 않은 백색사암과 철을 함유하고 있는 적색사암에서 형성된 흑색부위를 대상하였으며, 기존의 연구방법과 더불어 철화합물의 상태를 더욱 정확하게 살펴볼 수 있는 피스바우어 분광분석법을 이용하여 흑색부위에 존재하는 철화합물을 동정하였다. 이러한 철화합물이 어떠한



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

한 상태로 흑화부위에 존재하고 있는지, 어디에서 기인되었는지가 확인된다면 석조문화재 표면흑화부위의 제거법과 제거 이후 수행될 표면보존처리방법에 기본 자료로 사용될 수 있을 것으로 본다.

### 연구방법

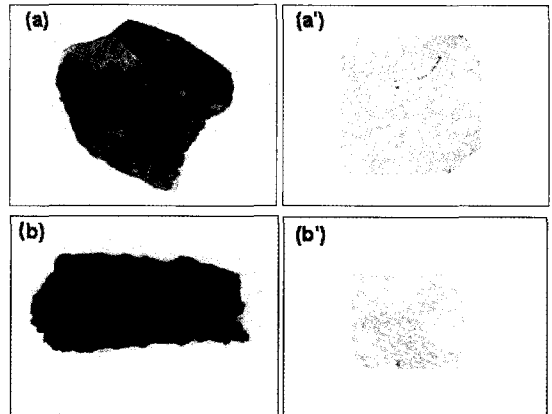
#### 대상시료

독일 베를린에 소재한 석조기념물(Museumsinsel, 박물관섬)들에 사용된 암석의 표면에 형성된 흑화부위, 흑화부위 바로 아래부위 및 내부의 손상되지 않은 부위를 채취한 후 분석을 시행하였다(Fig. 2). 연구된 석조건축물의 외벽에 사용된 암석은 백색사암과 적색사암으로 그 성질을 표 1에 나타내었다.

#### 시료처리 및 분석방법

표면의 흑화부위를 메스와 드릴로 채취한 시료를 분말화한 후 X-선 회절분석기와 X선 형광분석기를 이용하여 광물조성과 화학성분 분석을 실시하였다(Table 2).

더욱 정밀한 철성분의 분석을 위해서는 시료를 Naucpibor Leningrad사의  $Fe^{57}$  투과 피스바우어 분광기를 사용하여 실온에서 수행하였다. 피스바우어 분광법으로 분석을 수행하기 위해서는 대상 시료의 철함량이 최소 4 atom.%가 되



**Fig. 2.** Analysed samples and original state of used rocks. Black crust of (a) white sandstone (b) red sandstone, Original state of (a') white sandstone (b') red sandstone.

어야 한다. 그러나 대상 흑화부위시료가 함유하고 있는 철함량은 산화물상태로 약 2 wt.% 정도로 측정되어, 실제현미경하에서 흑화부위 중의 석영을 비롯하여 흑색이나 암흑색을 띄지 않는 광물을 제거한 후 분석을 시행하였다. 방사선원의 방사능(activity)은 약 1.5 GBq이며, 100 mg의 분말시료를 면적 1.6 cm<sup>2</sup>의 원판으로 제작하여 마이라(Mylar) 판위에 올려놓고 측정하였다. 512 채널을 가진 다중채널분석기에서 일정한 가속모드로 시그널을 받은 후  $\alpha$ -Fe 표준물질과 비교하여 이성(원자)핵이동(isomeric shift)을 계산하였다. 얻어진 스펙트럼은 최소제곱법(Least-

**Table 1.** Classification and characteristic deterioration type of used stone in monument

| Building Name           | Rock Name                              | Original color  | Characteristic deterioration type |
|-------------------------|--|-----------------|-----------------------------------|
| Neues Museum<br>(NM)    | Sachsen Sandstone<br>(white sandstone) | yellowish white | black crust.<br>deconformation    |
| Nationalgalerie<br>(NG) | Nebra Sandstone<br>(red sandstone)     | brownish red    | black crust.<br>deconformation    |

**Table 2.** Results of measurements of the samples

| Rock name       | Sample                         | XRD                                   | XRF (wt.%)  |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------|---|
| white sandstone | original rock                  | quartz                                | SiO <sub>2</sub> : 97.46, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.12 |
|                 | bulk black layer               | quartz, gypsum, orthoclase, kaolinite | SiO <sub>2</sub> : 81.51, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.43 |
|                 | after remove the light mineral | quartz, gypsum, orthoclase, kaolinite | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5.78                           |
| red sandstone   | original rock                  | quartz, orthoclase                    | SiO <sub>2</sub> : 87.77, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.35 |
|                 | bulk black layer               | quartz, gypsum, orthoclase            | SiO <sub>2</sub> : 51.35, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.63 |
|                 | after remove the light mineral | quartz, gypsum, orthoclase            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 6.33                           |

squares)을 통한 로렌즈변환에 의해 다중선(multiplets)으로 맞추었다.

### 결과와 토론

측정된 피스바우어 스펙트럼은 컴퓨터 프로그램을 이용하여 명확한 형태로 시각화한 후 스펙트럼의 커브로부터 얻어진 파라미터들을 표 3에 나타내었다. 얻어진 커브가 기존의 특정광물 또는 풍화산물과 비교하였을 때 정확하게 일치하지는 못했으나, 측정된 스펙트럼에서 의미있는 자료는 얻을 수 있었다.

#### 백색사암의 흑색부위

원암이 철성분을 거의 함유하지 않은(0.12 wt.%) 백색사암의 흑색부위에서(시료처리 전 0.43 wt.%, 시료처리 후 6.33 wt.%) 나타나는 피스바우어 스펙트럼을 그림 3에 표시하였다.

백색사암의 흑색부위의 스펙트럼은 크게 3가지 종류의 이중선(doublet, IS,  $\delta$ )으로 분리되었다. 2.34 mm/s의 사중극자 갈라짐(quadrupole splitting, QS,  $\Delta E_q$ )과 1.34 mm/s의 이성(원자)핵 이동 값을 갖는 하나의 작은 이중선이 보이는데, 이는 고스핀(high spin) Fe<sup>2+</sup> 화합물에서 기

인한 것이다. Fe<sup>2+</sup> 부분스펙트럼의 면적으로부터 이 Fe<sup>2+</sup> 화합물이 시료 전체 철함량의 약 3.24%에 해당하는 것으로 계산된다. 대상 석조 문화재의 표면에 있는 Fe(II)의 주 원천으로는 그 스펙트럼의 파라미터 값으로부터 전형적인 토양 또는 점토광물로 추정할 수 있다. 2가 철, Fe(II)의 산화력은 충분히 알려져 있으나, 실리케이트와 같은 안정적인 배열을 가진 물질과 결합한 철화합물, 즉 암석과 광물의 주 구성 성분으로서의 철화합물은 매우 안정적일 수 있다.

위의 작은 이중선 커브와 더불어 두개의 겹쳐지는 이중선이 나타나는데, 한 이중선은 QS=0.52 mm/s, IS=0.35 mm/s 값을 보이며, 다른 하나는 QS=0.77 mm/s과 IS=0.32 mm/s 값을 나타냈다. 이 두 이중선은 모두 상자기성(paramagnetic) 또는 초상자기성(superparamagnetic)의 3가 철, Fe(III)에 부합되며, 높은 값으로 측정된 사중극자 갈라짐 값은 단지 약하게 나타나는 결정구조를 암시한다(Murad, *et al.*, 1987). 이 스펙트럼에서 측정되어진 파라미터에 부합되는 Fe(III) 화합물들은 표 4에 나타난 이와 유사한 파라미터를 가진 비정질 철산화물, ferrihydrite, Fe-oxyhydroxide (FeOOH) 및 토양과 실리케이트 물질에서 발견된 철(III) 가수분해 고분자물질(hydrolysis polymers)로 추정할 수 있다.

**Table 3.** Values of Mössbauer parameters found by fitting of measurements on powders from black surface layer on sandstone

| Sample  | Spectra             | Parameters                              |   |                                 |                     |
|---|---------------------|---|---|---------------------------------|---------------------|
|   |                     | Isomer shift<br>( $\delta/Fe$ )<br>mm/s | Quadrupole<br>splitting ( $\Delta Eq$ )<br>mm/s | Peak width ( $\Gamma$ )<br>mm/s | Area(%)             |
| white sandstone<br>3D<br>-6 ~ 6 mm/s  | D-I ( $Fe^{3+}$ )   | 0.346                                   | 0.519   | 0.323                           | 29.63               |
|   | D-II ( $Fe^{3+}$ )  | 0.328                                   | 0.773   | 0.717                           | 67.09               |
|   | D-III ( $Fe^{2+}$ ) | 1.343                                   | 2.344   | 0.400                           | 3.27                |
| red sandstone-1<br>3D.1S<br>-10 ~ 10 mm/s   | D-I ( $Fe^{2+}$ )   | 1.064                                   | 2.637   | 0.357                           | 18.009              |
|   | D-II ( $Fe^{2+}$ )  | 1.068                                   | 2.034   | 0.421                           | 11.971              |
|   | D-III ( $Fe^{3+}$ ) | 0.297                                   | 0.719   | 0.653                           | 59.061              |
|   | sextet              | 0.276                                   | -0.052  | 0.937                           | 10.96<br>(H: 489.9) |
| red sandstone-2<br>3D.1S<br>-10 ~ 10 mm/s   | D-I ( $Fe^{2+}$ )   | 1.061                                   | 2.633   | 0.387                           | 15.794              |
|   | D-II ( $Fe^{2+}$ )  | 1.070                                   | 2.005   | 0.480                           | 13.830              |
|   | D-III ( $Fe^{3+}$ ) | 0.309                                   | 0.746   | 0.684                           | 59.703              |
|   | sextet              | 0.266                                   | -0.078  | 0.608                           | 10.67<br>(H: 484.2) |
| red sandstone<br>(under surface layer to<br>Inner zone).<br>3D. 1S<br>-10 ~ 10 mm/s | D-I ( $Fe^{2+}$ )   | 1.064                                   | 2.617   | 0.394                           | 21.61               |
|   | D-II ( $Fe^{2+}$ )  | 1.054                                   | 1.963   | 0.401                           | 7.73                |
|   | D-III ( $Fe^{3+}$ ) | 0.307                                   | 0.700   | 0.640                           | 60.64               |
|   | sextet              | 0.231                                   | -0.040  | 0.647                           | 10.00<br>(H: 485.7) |

$\delta/Fe$  : isomeric shift referred to metallic iron in its  $\alpha$ -modification.

$\Delta Eq$  : splitting caused by action of an electric field gradient on the Quadrupole moment of the excited  $^{57}Fe$ -nucleus.

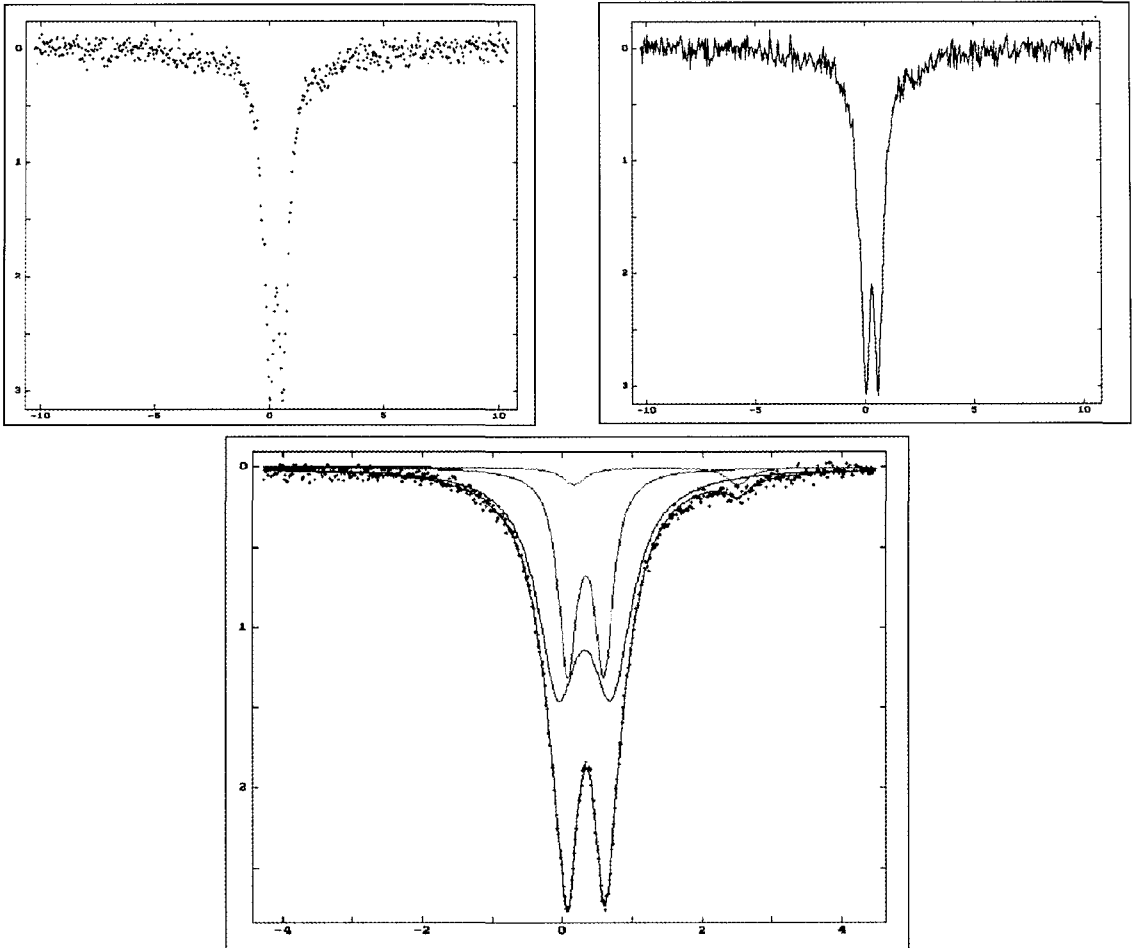
$\Gamma$  : width of signal measured at half of its height.

Ferrihydrite( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$  또는  $Fe_2O_3 \cdot 1.8H_2O$ )는 하나의 무질서하게 정립된, 물분자를 함유하는 철산화물로, 일반적으로  $Fe^{3+}$  용액의 급격한 수화작용에 의해 만들어지며, 또한 직접 자철석으로 변화될 수 있다. 풍화과정 속에서 철은 분해되어 용액 내에서 수용성  $Fe^{2+}$ 과, 또는  $Fe^{3+}$ 으로 형성된다. 적절한 pH와 산화환원 조건에서  $Fe^{2+}$ 는 쉽게  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 로서의  $Fe^{3+}$ 으로 산화된다. 이들 이온은  $H^+$ 이 주어지면  $[Fe(H_2O)5OH]^{2+}$ 와  $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ 의 가수분해 착화합물을 형성할 수 있는데, 이는 이합체(dimer)  $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$  (줄여서  $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ )를 만들 수 있다. 수화작용이 급히 일어나면 침철석과 비슷한 성질을 지닌 고분자가 형성되고, 수화가 보통의 주변온도에서 천천히 형성되고 또 ferrihydrite 용해물질이 과도하지 않을 때, 가수분해 착화합물이 우선적으로 형성된다(Murad and Johnston, 1987).

자성적(magnetic) 스펙트럼(육중선)에 대한 것

을 살펴보기 위해, 측정 원상태의 스펙트럼과 선으로 그려진 스펙트럼을 그림 3(a), (b)에 함께 나타내었다. 측정된 스펙트럼에서 자성적인 육중선 부분은 분리하기가 어려웠다. 실온에서 자기성으로 정렬된 입자의 크기가 100 Å 보다 작을 경우, 자성은 자성 모멘트의 이완에 의해서 사라지고, 즉 피스바우어 스펙트럼의 수명(life time)이 이완시간(relaxation time)을 초과하여 스펙트럼은 단지 상자성 구조만이 나타나는데 이러한 성질을 초상자기성이라고 한다. 측정된 스펙트럼은 이러한 초상자기성 현상을 보이고 있으며, 이를 통해서, 연구된 흑색부위 중에 존재하는 철화합물의 입자크기가 매우 작을 것이라고 추정할 수 있다.

Mahieu *et al.* (1987)에 의해 실시된 공기부유 물질이 함유하고 있는 철화합물의 연구에서 주목되는 결과가 있다. 본 연구대상의 석조문화재가 있는 주위 환경과 유사한 벨기에 도시지역, 엔트베르프에서 채취한 공기부유물질의 피스바



**Fig. 3.** Mössbauer Spectrum of the black surface layer of the white sandstone, recorded at 295 K (room temperature). (a) raw spectrum (b) raw spectrum with line (c) fitted spectrum.

우어 스펙트럼의 패턴은 본연구의 백색사암 흑화부위에서 측정된 스펙트럼과 유사하였다. IS=1.12 mm/s, QS=2.09 mm/s인  $Fe^{2+}$  이중선, IS=0.18 mm/s, QS=0.63 mm/s인 상자기성의  $Fe^{3+}$ 와 IS=0.12 mm/s, H=502HOe로 계산되는 한개의 육중선으로 구성되어 있는 이 스펙트럼은 일반적인 도심지역의 공기부유물질에서 보여지는 것이다. 이 스펙트럼에서 나타난 큰  $\Gamma$  값은 이 공기부유물질이 특히  $Fe_2O_3$ 와  $Fe_3O_4$ 에서 기인한 매우 복잡한 혼합물임을 보여주는 것으로, 철화합물의 기원은 주변의 토양과 인위적인 자동차 배기물임을 밝혔다(Mahieu, *et al.*, 1976).

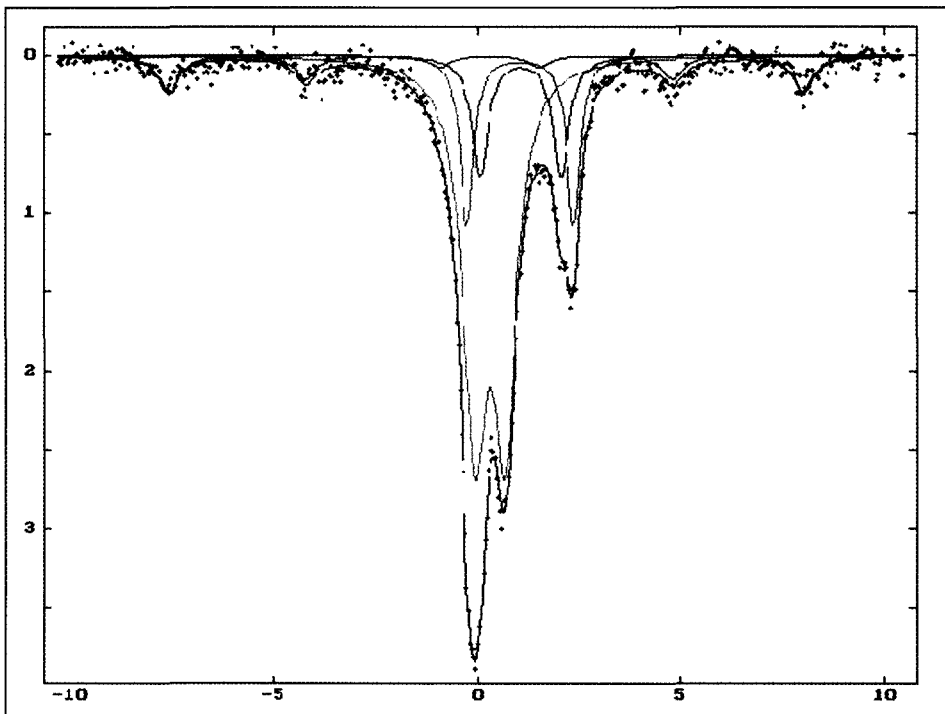
적색사암의 표면에 형성된 흑화부위

실내온도에서 측정된 적색사암의 표면에 형성된 흑화부위에서의 뫼스bauer 스펙트럼은 흑화부위의 바로 아래 암석부위 및 내부의 손상되지 않은 암석부위에서의 스펙트럼과 거의 동일한 패턴을 보였다. 이 스펙트럼들은 두개의  $Fe^{2+}$ -이중선(IS: 1.12 mm/s, QS: 2.09 mm/s), 한개의 상자기성의  $Fe^{3+}$ (IS: 0.18 mm/s, QS: 0.63 mm/s) 그리고 한개의 육중선(IS: 0.12 mm/s, H: 502HOe)으로 구성되어 있다.

이 두개의 고스핀  $Fe^{2+}$  이중선 중에서, 보다 강한 강도를 지닌  $Fe^{2+}$  이중선은 IS=1.06 mm/s, QS=2.62~2.64 mm/s 및  $\Gamma$ =0.36~0.39 mm/s 값

**Table 4.** Parameters of Mössbauer Spectrum of iron hydrolysis polymers (Johnston and Murad, 1987)

| MW fraction               | Species              | Singlets/doublets (R.T.) |              | Sextets (78 K) |              | $B_{hf\Gamma}$ |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
|                           |                      | $\delta/F$               | $\Delta E_q$ | $\delta/F$     | $\Delta E_q$ |                |
| 1 k~10 k                  | Polymer              | 0.37                     | 0.51         |                |              |                |
|                           |                      | 0.36                     | 0.84         |                |              |                |
| 50 k~100 k                | Polymer,<br>Goethite | 0.37                     | 0.51         | 0.49           | -0.24        | 48.6           |
|                           |                      | 0.36                     | 0.88         |                |              |                |
| 100 k~300 k               | Polymer,<br>Goethite | 0.37                     | 0.52         | 0.48           | -0.24        | 48.6           |
|                           |                      | 0.34                     | 0.91         |                |              |                |
| Ferrihydrite              |                      | 0.36                     | 0.50         | 0.48           | -0.10        | 45.1           |
|                           |                      | 0.35                     | 0.83         |                |              |                |
| Microcrystalline goethite |                      | 0.37                     | 0.68         | 0.44           | -0.24        | 49.5           |



**Fig 4.** Mössbauer Spectrum of the black surface layer of the red sandstone, recorded at 295 K (room temperature).

을 보인다. 이런 파라미터는 녹니석과 녹니석이 많이 함유된 퇴적물이 함유하고 있는  $Fe^{2+}$ 와 명확하게 일치한다.

$\delta=1.05\sim 1.07$  mm/s,  $E_q=1.96\sim 2.03$  mm/s 및  $\Gamma=0.40\sim 0.48$  mm/s를 갖는 두 번째의  $Fe^{2+}$  이중선은 능철석의 그 값들과 유사하다. 능철석의 원색은 대부분 황색에서 황갈색, 또한 회색이지만, 풍화된 것은 갈색에서 갈흑색을 띤다. 퇴적

암에서 능철석은 산화물질과의 상호작용 동안에 불안정한 광물로서 나타나며, 자연적으로는 수분의 영향 하에서 침철석으로 변화할 수 있다 (Murad and Johnston, 1987).

$Fe^{3+}$  이중선은  $\delta=0.30\sim 0.31$  mm/s,  $E_q=0.70\sim 0.75$  mm/s 및  $\Gamma=0.64\sim 0.68$  mm/s 값으로 계산되었다. 이 파라미터는 점토광물, 녹니석 그리고 다른 실리케이트 광물의 팔면체 구조에 존재

하는 고스핀  $Fe^{3+}$ 에서 전형적으로 보여지는 값들이다. 이 외에도 앞서 언급한 비정질 철산화물, Fe-hydroxide 또는  $Fe(OH)_3$ 와 같은 젤들에서 기인한 것일 수 있다.

스펙트럼에서 육중선은 아주 작게 형성되어 여러 상으로의 분리는 불가능하였으며, 초미세 영역(hyperfine field)의  $484 \sim 490$ HOe,  $\delta=0.23 \sim 0.28$  mm/s,  $\Delta E_q=-0.04 \sim (-0.08)$  mm/s 및  $\Gamma=0.61 \sim 0.94$  mm/s 값을 얻었다. 이 파라미터들의 값은  $Fe_3O_4$ 의 두 육중선 파라미터의 중간 값에 해당하는 것으로 측정된 스펙트럼에 형성된 육중선은 분리가 안된  $Fe_3O_4$ 로 여겨진다. 이  $Fe_3O_4$ 는  $([Fe(II)]^{[4]}[Fe(III)]_2^{[6]}O_4$  내지  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) 역스피넬 구조를 갖는데 이것의 존재는 거의 모든 기원 암석에 있어 나타나는 검은색에 공동의 책임이 있는 것이다.

### 결론

백색사암에 형성된 흑색부위에서 나타나는 스펙트럼의 패턴은 적색사암에서의 것과는 다르게 나타났다. 전자는 소량의 2가 철( $Fe^{2+}$ )의 이중선 한 개와 두 개의 3가 철( $Fe^{3+}$ ) 이중선으로 구성되었으나, 자기적인 육중선의 흔적은 찾아볼 수 없다. 반면에, 후자에서는 자기적인 육중선의 상이 명확하게 존재하고 있다. 스펙트럼에서 초상자기성 상의 육중선은 적은 넓이와 강도로 인해 문제의 소지가 있는 것은 사실이다. 넓이는 자기영역의 파동뿐만(입자크기 효과) 아니라 그 구성 화합물에 따라서 달라진다(Mørup, 1987). 구성화합물이 다양함으로 인해 다양한 이성(원자)핵 이동과 사중극자 갈라짐이 나타날 수 있고, 작은 입자크기로 인해 표면효과가 나타날 수 있다. 측정된 스펙트럼에서 보여지는 상자기성의 이중선은, 상자기성이라는 성질이 중요한 것이 아니라, 입자크기가 자기적인 갈라짐이 이루어지지 않을 정도로 작을 수 있음을 암시하는 것이다.

본 연구결과에 의해서 백색사암 흑색부위 중의 ferrihydrite와 철 가수분해성 고분자물질로 추정되는 철화합물은 적갈색에서 흑갈색을 띤다. 그러나 이런 철화합물에 소량의  $Fe^{2+}$  물질의 존재만으로도 이 물질들은 흑색을 띄게 된다. 적색 사암의 흑색부위, 흑색부위의 바로 아래부위 및 내부의 신선한 부위에서 모두  $Fe^{2+}$ 가 주

요성분으로 나타났을 뿐 아니라, 또한 명백한 자성의 육중선이 발견되었다. 이 자성 육중선의 파라미터들은  $Fe_3O_4$ 의 두 육중선에서 나타나는 파라미터 값의 중간 값으로, 입자크기가 매우 작아 갈라지지 못한 자철석에 의해 나타난 것으로 추정되며 이 물질은 흑색을 강하게 하는 주된 원인이다.

흑색부위에서 확인된 철화합물은 석재의 종류에 따라 다르게 나타났다. 적색사암 흑색부위 경우에는 흑색부위, 흑색부위 바로 아래부위 및 신선한 내부부위의 측정에서 유사한 결과가 나타나 암석자체에 존재하는 고유한 철성분이 주 기원으로 추정되는 반면에, 백색사암 흑색부위의 철성분은 외적인 요인이 작용하여, 즉 공기 부유물들이 암석의 표면에 퇴적되어 함유된 것으로 추정된다.

위에서 얻어진 결과로부터 백색사암의 흑색부위는 제거한 후 먼지와 같은 이물질의 침착을 제어할 수 있도록 보존처리를 시행하면 될 것이나 적색사암의 표면에 형성된 흑색부위는 흑색의 주원인의 한가지로 고려되고 있는 철성분이 암석의 내부로부터 기인한 것이므로 단순한 흑색부위의 제거만으로 그 보존처리가 충분치 않을 것임을 알 수 있다. 수분이 스며들어 내부의 철성분을 용해시키고 반복된 수분의 증발과 흡습으로 암석의 표면에는 철성분이 계속해서 쌓일 수 있으므로 '제거' 그 이상의 대책을 강구하여야만 한다.

### 사사

피스마우어 분광분석의 측정과 해석을 도와준 독일 베를린 공대 지질학과의 Abs-Wrumbach 교수님께 감사드립니다.

### 참고문헌

- Bulgini, R. (2000) Rate of formation of Black crusts on marble. *Journal of Cultural Heritage*, 1, 111-116.
- Grassegger, G. (1994) Die Verwitterung von Natursteinen an Bauten und Baudenkmälern. *Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege*, Ebner Verlag Ulm, 433-489.
- Johnston, J. and Murad, E. (1987) Industrial Application of the Mössbauer Effect, *Mössbauer Spectros-*



- copy-Applied to Inorganic chemistry, 3, 565p.
- Krumbein, W. (1991) Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu Krusten und Verfärbungen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten. Jahrb. aus dem Forschungsprogramm Steinerfall Steinkonservierung, 4, 215-229.
- Leysen, L., Roekens, E., and van Grieken, R. (1989) Air-Pollution-Induced chemical decay of a Sandy-Limestone cathedral in Belgium. The Science of the Total Environment, 78, 263- 287.
- Mahieu, B., Ladriere, J. and Desaedeleer, G. (1976) Mössbauer Spectroscopy of Airborne Particulate Matter. Journal de Physique, Colloque C6, 12, 37, 837-848.
- Mørup, S. (1987) Mössbauer Effect Studies of Microcrystalline Materials. Mössbauer Spectroscopy-Applied to Inorganic chemistry, 2, 89-123.
- Murad, E. and Johnston, H. H. (1987) Iron Oxides and Oxyhydroxides, Mössbauer Spectroscopy-Applied to Inorganic chemistry, 3, 507-582.
- Nord, A. and Ericsson, T. (1993) Chemical Analysis of Thin Black Layers on Building Stone. Studies in Conservation, 38, 25-35.
- 
- 2004년 2월 26일 원고접수, 2004년 3월 15일 게재승인.