

화강암의 풍화에 미치는 염분과 산성용액의 영향

손병현[†] · 정종현* · 김현규** · 유정근*** · 이형근****

한서대학교 환경공학과 · *서라벌대학 환경관리과 · **포항공과대학 화학공학과

한서대학교 화학공학과 · *한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

(2004년 12월 1일 접수, 2004년 12월 30일 채택)

Effects of Salts and Acid Solutions on the Weathering of Granite

Byung-Hyun Shon[†] · Jong-Hyeon, Jung* · Hyun-Gyu Kim** · Jeong-Gun Yoo*** · Hyung-Kun Lee****

Department of Environmental Engineering, Hanseo University · *Division of Biotechnology & Health, Serobal College

Department of Chemical Engineering/Institute of Environmental and Energy Technology, Pohang University of Science and Technology (POSTECH) · *Department of Chemical Engineering, Hanseo University

**** Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT : Because the stone cultural properties located outdoors, they have been altered and deteriorated in external appearance due to environmental factors such as acid rain, extreme change in temperature, and salts. Damage to stone cultural properties is accelerated particularly due to recent industrial development and environmental pollution. An experimental study was conducted to evaluate the effect of environmental contaminants on the weathering of granite. And as part of the developing of conservation method, TiO₂ catalyst was prepared and tested. When fresh granite was dipped into the salt and acid solutions, dissolution rate of eight minerals (Si, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Al) are abruptly increased at initial stage of reaction and then increased steadily until 100 cycles. After salt and acid solution experiments, the mineral compositions of the granite surface were lower than that of the fresh granite and density of the weathered granite was steadily decreased from 2.60 g/cm³ to 2.56 g/cm³, but Poissons ratio and absorption ratio were slightly increased. It was expected that stone cultural assets could be weathered by salts and acid rain. In the case of TiO₂ was coated to the granite, the dissolution rate of minerals and absorption ratio of TiO₂ coated granite were decreased. Therefore, the TiO₂ coating method tested in this study considered to be a viable method to assist in the conservation of stone cultural properties from environmental contaminants.

Key Words : Absorption Ratio, Stone Cultural Properties, TiO₂ Coating, Salt and Acid Solutions, Dissolution Rate, Granite

요약 : 대부분의 석조문화재는 외부 환경에 노출되어 있어 외관이 크게 변형되어졌고, 특히 최근의 산업화와 환경오염물질의 영향으로 풍화가 가속화되고 있다. 본 연구에서는 석조문화재의 풍화에 미치는 환경영향을 알아보기 위해 산성용액과 염분용액에 신선한 화강암을 침수한 후 물리·화학적 특성을 조사하였고, 석조문화재 보존 방법의 일환으로 화강암에 TiO₂ 광촉매를 코팅한 후 코팅이 화강암의 풍화에 미치는 영향도 조사하였다. 산성용액과 염분용액에 신선한 화강암을 침수시켰을 때 8가지 광물성분(Si, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Al)의 용출량은 반응초기에 급격히 증가하였고 암석 표면의 구성광물들은 대부분 신선한 화강암(fresh granite)보다 낮은 농도값을 나타내어 산성용액이나 염분용액에 의한 풍화의 영향 정도를 확인할 수 있었다. 실험 전·후의 화강암의 물리적 특성 분석 결과, 강제 풍화시킨 시료의 밀도는 평균 2.55-2.56 g/cm³으로 신선한 화강암(평균밀도는 2.60 g/cm³)에 비해 약간 낮은 값을 보였고 압축강도는 신선한 화강암에 비해 아주 낮았지만 포아송비는 상대적으로 약간 높은 값을 나타내었다. 또한 강제풍화시킨 석재의 흡수율은 0.481~0.836%로서 신선한 화강암에 비해 1.2-2.1배 정도 높게 나타났다. TiO₂ 광촉매를 화강암에 코팅한 후 산성용액과 염분용액에 의한 강제풍화시 광물성분의 용출율과 흡수율 등이 많이 저감되어 석조문화재의 풍화속도를 완화시키는 것으로 나타나 석조문화재의 표면에 TiO₂ 코팅 처리를 하면 석조문화재의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 나타났다.

주제어 : 흡수율, 석조문화재, TiO₂ 코팅, 산과염 용액, 용출율, 화강암

1. 서론

석탑, 석불, 부도, 비석, 당간지주 등 석조문화재는 우리나라 국가 지정 건조물 문화재 중에서 국보의 76.2%, 보물의 41.7%를 차지하고 있다.¹⁾ 이들 석조문화재는 대부분 실

외에 설치되어 있어 자연적인 풍화현상으로 원래의 모습과 형태가 크게 훼손되어 있다. 석조문화재의 주요한 훼손 원인은 빗물, 지하습기, 해수의 염분, 기온변화, 동결융해, 생물식식, 그리고 환경오염물질 등이며, 이들이 동시에 복합적으로 영향을 미친다. 최근에는 산성비, 황산화물, 질소산화물 등의 환경오염물질이 석조문화재의 훼손을 가속화시키고 있어 석조문화재의 보존에 관한 과학적 연구가 시급히 요구되고 있는 실정이다.

[†] Corresponding author
E-mail: bhshon@hanseo.ac.kr
Tel: 041-660-1368

Fax: 041-660-1368

석조문화재의 훼손에 영향을 주는 대기오염물질로는 SOx, NOx, CO₂ 및 에어로졸 등으로서 이들은 지상에 건조된 상태 또는 빗물 및 수분에 녹은 상태로 침적하게 된다. 이와 같은 산성 강하물은 특히 대리석의 풍화를 촉진시키는 것으로 알려지고 있다.²⁾ 산성비는 석조물과 반응하여 구성광물들을 용해하여 점토광물을 침전시키며, 또한 빗물에 용존해 있는 SOx 성분은 장석이 용해되어 생성된 Ca, Mg, Na와 결합하여 황화염(석고 등)을 침전시킨다.³⁾ 석재에 피해를 주는 염은 주로 황산염, 질산염, 염산염, 그리고 탄산염 등이며, 석재 내부로 유입되는 염의 종류에는 석재 자체의 성분, 지하수에 용해된 형태, 해안지방에서는 해수의 분무, 도시환경에서는 겨울철 제설제 그리고 석재표면처리제 등을 통해서 석재로 유입된다. 석재에 피해를 주는 염의 양이온은 주로 암석 자체로부터 기인하는 반면, 음이온은 대부분 외부의 영향에 의해 침착되거나 또는 산성비와 같이 오염된 대기에서 기인한다.⁴⁾

산과 염기의 중화산물인 염은 석조물의 표면에서 많이 관찰되며, 물에 대한 용해도가 커 다공성 석재에 다양한 피해를 입힌다. 석재의 손상을 설명해 줄 수 있는 염의 중요한 성질 중 하나가 용해성으로서 질산염의 높은 용해도는 석재 표면에서의 결정화를 야기시켜 백화(eflorescence)를 생성하며, gypsum은 낮은 용해도로 인해 석재의 공극 안에서 잘 생성된다. 이와 같이 생성된 염분은 결정화 및 수화에 따른 부피팽창, 암석과의 열팽창률의 차이 등으로 석재에 영향을 끼치게 된다. 석재로 침투한 염은 그 용해도 차이와 주위환경의 영향으로 석재의 표면에서 또는 내부로 이동하여 표면 바로 안쪽에서 결정화하게 된다. 이러한 현상에 의해서 석재의 표면은 지지력을 잃고 떨어져 나가게 된다. Correns(1949)는 염의 결정 성장에 따른 압력을 나타내는 식을 (1)과 같이 제안하였으며,⁵⁾ 여기에서 P는 결정성장 압력, R은 기체상수, T는 절대온도, V_s는 염분의 몰체적(mole volume), C는 결정화시 용질의 실제 농도, 그리고 C_s는 포화 용질 농도이다.

$$P = RT/V_s \times \ln(C/C_s) \quad (1)$$

염은 온도와 상대습도의 변화에 따라 흡수 또는 탈수 반응을 하며, 물을 흡수하는 과정에서 부피팽창이 일어나 공극의 벽에 압력을 미치게 된다. Winkler와 Wilhelm(1970)은 수화압력을 계산하는 식을 다음과 같이 제안하였다.⁶⁾ 여기에서 P_h는 수화압력, n은 수화시 필요한 수분의 몰수, V_h는 수화물의 체적, V_a는 수화 전 염분의 체적, P_w는 수증기압, 그리고 P_w은 수화된 염의 증기압이다.

$$P_h = \frac{nRT}{V_h - V_a} * 2.3 \log \frac{P}{P_w} \quad (2)$$

지금까지 석조문화재에 대한 역사학적, 암석학적, 미술학적 및 고고학적 측면에서의 연구는 상당한 성과를 이루었지만, 과학적인 방법을 동원한 대부분의 연구는 일정기간

동안 i)인위적으로 제조한 산성우에 암석 침수실험,^{7,8)} ii)동결융해 반복 실험,^{8,9)} iii)염분의 결정화 실험,^{8,9)} iv)자의선 조사 실험,¹⁰⁾ 유해가스(이산화황과 이산화질소)에 문화재 노출 실험¹¹⁾ 등을 거친 후 주로 암석의 물리적 특성을 분석하여 이들 각각의 단일 인자가 미치는 영향을 분석하였다.

본 연구에서는 석조문화재의 풍화에 미치는 영향인자 중에서 염분과 산성우의 영향을 우선적으로 연구하고자 한다. 이를 위해 석조문화재와 동일 재질의 화강암을 이용하여 인위적으로 제조한 산성우와 염분용액에 신선한 화강암을 침수하여 시간의 경과에 따른 i)화강암 내 광물질의 용액으로의 용출 특성, ii)화강암 구성광물의 변화, 그리고 iii)화강암의 물리적 특성 등을 분석하여 산성우와 염분용액이 석조문화재에 미치는 영향을 고찰해보았다. 또한 장기적으로는 석조문화재의 보존이 연구의 최종 목적이므로 보존방법의 일환으로 sol-gel법을 이용하여 제조한 TiO₂ 코팅 sol을 석조문화재에 코팅하여 광촉매의 코팅이 석조문화재의 보존에 어느 정도 효과적인지도 살펴보았다.

2. 실험재료 및 방법

산성비의 성분에는 황산화물(SOx)에 기인한 황산, 질소산화물(NOx)에 기인한 질산, 염산, 탄산 등이 혼합되어 있는데 보통 산성우에 관한 실험⁸⁾에서는 황산을 사용하여 연속적으로 침수하는 방식이 가장 합리적이라고 생각되어, 본 연구에서도 황산을 사용하여 원하는 산성도(pH 2, pH 4)를 제조한 후 연속적으로 석재를 침수하는 방식을 사용하였다. 본 연구에서는 약 100일 정도 침수실험을 하였으며, 침수를 마친 석재 시료는 즉시 증류수로 산을 제거하여 염이 형성되는 것을 방지하였다.

또한 염분결정화에 의한 강제풍화실험은 24시간 과정, 즉 i)포화염분용액 침수 3시간, ii)오븐건조 3시간, iii)포화염분용액 침수 3시간, iv)대기건조 15시간으로 구성하였다. 이는 염분 결정화 실험에 대한 표준실험법이 아직까지 제시된 바가 없으므로 본 실험의 목적에 맞고 또한 시료가 염분에 충분히 포화되고 건조될 수 있도록 24시간의 반복주기를 구성하였고 10, 20, 30, 40, 50, 60 사이클에 따른 염분용액의 영향정도를 분석하였다. 염의 종류는 해수 중의 대부분의 염을 차지하고 있는 염화나트륨을 사용하였으며, 생성된 염분 결정을 제거하지 않고 계속적으로 성장시키기 위해 과포화염분용액을 사용하였다.

본 연구에서는 석조문화재와 동일 재질의 화강암을 이용하여 인위적으로 제조한 산성우와 염분용액에 신선한 화강암을 침수하여 시간의 경과에 따른 실험시료의 물리, 화학적 특성을 분석하였다. 실험시료의 채취는 경주에 위치한 석재회사에 의뢰하여 국제암반공학회(ISRM, 1981)에서 제안한¹²⁾ 6단계의 기준 중에서 F(Fresh)등급의 화강암 석재를 선택하였다. 시료의 형태는 실험의 특성과 물성분석에 맞게 코어(core)형태와 정육면체 형태를 제작하였으며, 실험 전·후의 암석시료와 용액시료의 화학분석은 기초과학지원연구

원 부산분원과 한서대학교 기술혁신센터에 의뢰하여 유도 결합 플라즈마 방출분광기(ICP, model : ICP-IRIS, Thermo Jerrell Ash사)와 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, model : MLAN 6100, PERKIN ELMER사), 원자흡수분광기(AA, model : AA SCAN 1 and Smith-Hieftie 4000, Thermo Jerrell Ash사), 전자현미경(SEM-EDX, model : JSM-5600), X-선 회절분석기(XRD, model : D/MAX 2200+ULTIMA)를 이용하여 정량분석 하였다. 또한 암석시료의 물리적 특성을 분석하고자 밀도, 흡수율, 압축강도, 포와송비를 측정하였으며, 모든 실험은 한국공업규격 KS-F 2518, 2519(석재의 물리적 시험법)에 준하여 실시하였다.

석조문화재의 보존에 광촉매 코팅이 어느 정도 영향을 미치는지를 규명해 보고자 TiO₂ sol을 제조하여 실험하였는데 그 제조 방법과 순서는 다음과 같다. 적정 몰비로 Titanium isopropoxide 및 Titanium butoxide를 이소프로필 알코올에 분산하여 초음파로 20분간 처리한 후에 5시간 동안 교반기로 혼합한 후, 각각의 유리 용기 속에 있는 Titanium isopropoxide 및 Titanium butoxide에 H₂O, HNO₃, IPA가 혼합된 용액을 첨가한 후에 24시간 동안 혼합하여 TiO₂ sol을 완성하였다. 제조된 TiO₂ sol은 spin coater를 이용하여 원하는 시료에 코팅하였으며, 코팅 상태는 XRD, SEM, UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 평가하였다.

암석 내 구성광물의 용출특성은 8가지 mineral 성분을 대상으로 시료당 12-24회의 측정을 수행한 후 통계적으로 분석하였다. 통계처리는 상자그림(box plots)을 이용하였으며, 상자그림은 수집된 자료를 토대로 중심과 변동에 대한 측도를 병합하여 만들며 주로 분포의 대칭성, 분포의 양 꼬리 부분의 집중도, 대부분의 자료들과 동떨어진 값을 갖는 자료인 이상점들의 유무 등을 해석할 때 많이 사용된다. 상자그림에서 상자의 하한(lower limit)과 상한(upper limit)은 각 자료의 25번째 백분위값(percentile)과 75번째 백분위값을 의미하며, 상자와 연결하는 선을 구레나룻(whisker)이라고 하며, 위구레나룻과 아래구레나룻은 각각 최대값(95번째 백분위값)과 최소값(5번째 백분위값)을 의미한다. 또한 상자안의 굵은 점선을 평균(mean), 실선은 중앙값(median)을 의미하며, 이 중앙값과 구레나룻의 거리가 짧으면 짧을수록 자료점들이 집중되어 있는 것을 의미한다. 또한 상자그림의 위와 아래에 원형 검은 점은 각각 자료의 95 percentile + 1 번째 값과 5 percentile + 1 번째 값을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 코팅 졸 제조

Fig. 1은 본 연구에서 sol-gel 방법으로 제조한 TiO₂의 전자 현미경사진으로서, 1-2 μm의 크기로 비정질의 TiO₂가 생성되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 2는 TiO₂ sol을 취하여 대기 중에서 알코올을 증발시킨 후 시료를 300-500°C에서 열처리한 후 얻어진 시편의 분말 XRD pattern을 나타낸 것으로서, 300°C에서 열처리시 anatase 결정이 석출되기 시작하고 400-

500°C 열처리에서는 anatase 결정이 완전히 성장되어 있음을 알 수 있다. 일반적으로 무정형(amorphous) TiO₂를 400-500°C에서 열처리하여 TiO₂ 광촉매(anatase 결정상의 TiO₂)로 사용하고 있으며, 또한 400-500°C 열처리 범위에서 광촉매 활성이 좋다는 것이 잘 알려져 있다. 본 연구에서 제조한 TiO₂ sol은 코팅 후에 500°C 전·후에서 열처리하면 최적의 anatase 결정이 성장하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 TiO₂ sol을 석영유리 지지체에 스펀코팅을 한 재료와 석영유리의 광투과율을 비교한 결과이다. 석영유리의 경우, 단파장(210 nm) 투과율은 80%이며 광흡수 영역은 200 nm이하를 나타내고 있다. TiO₂ sol을 석영유리 지지체에 스펀코팅을 한 후에 500°C에서 2시간 열처리한 시료의 광투과 특성을 보면 350 nm 부근에서 광흡수가 일어남을 알 수 있다. 또한 석영유리 지지체와 TiO₂가 코팅된 지지체의 투과율(400-800 nm의 파장범위의 투과율)이 다른 것은 지지체 표면에 코팅된 TiO₂ anatase 결정의 굴절율이 높기 때문에 일어나는 현상이다. Fig. 3의 TiO₂ 코팅 재료의 광학적 특성은 TiO₂ anatase 결정분말의 광학적 특성과 잘 일치하고 있음을 알 수 있고, 또한 TiO₂ sol을 석영유리 지지체에 스펀코팅을 한 후 500°C로 열처리한 재료의 표면에 TiO₂ anatase 결정이 잘 성장되어 있음을 나타내고 있다.

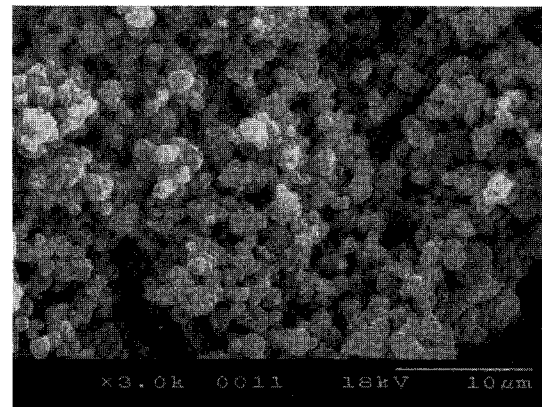


Fig. 1. Scanning electron micrographs of amorphous TiO₂ powders prepared by sol-gel method.

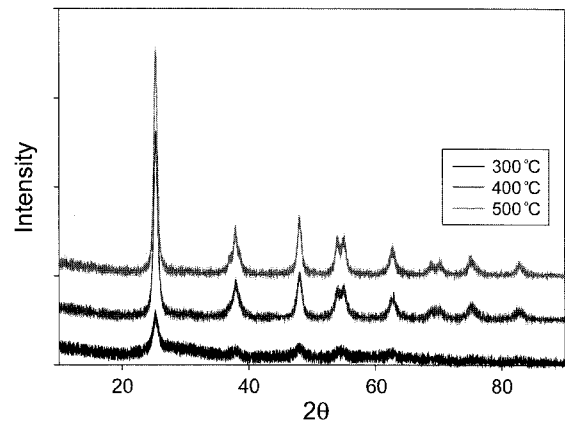


Fig. 2. XRD patterns at room temperature for heat-treated samples of TiO₂.

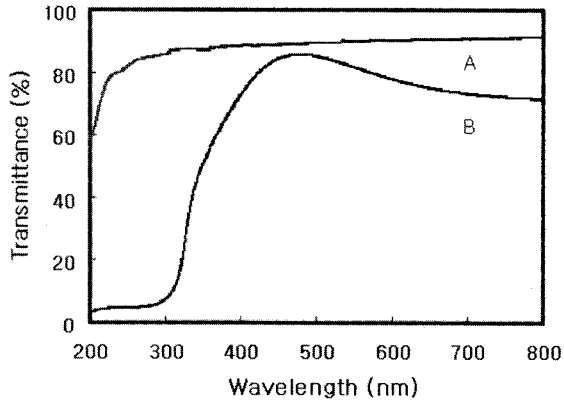


Fig. 3. Optical transmittance spectra for the TiO₂ coated glass and the original glass. (A) quartz glass, (B) quartz glass coated with TiO₂

3.2. 용출 광물 조성 특성

암석의 화학 및 광물학적 풍화는 주로 용해, 수화, 가수분해, 산화환원, 탄산화 및 킬레이트화 작용 등이 있으나, 대부분은 서로 복합적으로 작용하여 암석의 성분, 성질 및 조직을 파괴한다. 수소이온에 의한 가수분해와 수화반응으로 암석의 이차광물을 생성시키는 주요 반응은 (3), (4), (5)과 같이 장석이 고령석이나 견운모 형태로 변화하는 것으로 알려지고 있으며, 특히 화강암류의 풍화는 장석류의 변질에서 시작된다고 김등¹³⁾은 발표하였다.

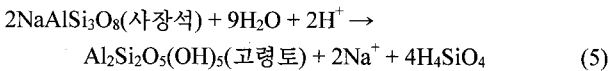
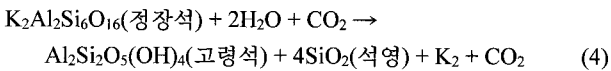
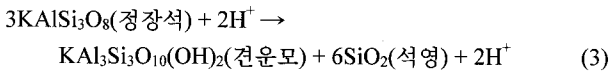


Fig. 4와 5는 pH 2와 pH 4인 산성용액에 암석을 침수시켰을 때 용출되어 나오는 8가지 광물성분(Si, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Al)의 이온농도를 나타낸 것이다. 광물성분의 용출 특성으로는, 대부분의 광물성분이 반응초기에 용출량이 급격히 증가하고 시간의 경과에 따라 용출량이 exponential 곡선을 따라 증가량이 점차 둔화되는 $y = a(1 - e^{-bx})$ 함수 형태를 보였으며, pH 4인 용액에서 철분의 용출은 발견되지 않았다. 또한 칼슘 성분을 제외하고는 대부분의 광물성분의 용출량이 실험 후 약 20일까지는 약간 증가하지만 그 이후에는 증가량이 크게 둔화되는 경향을 보였으며, 이는 비정질 상태로 존재하던 용출이 용이한 광물성분이 반응 초기에 대부분 용출되거나 암석표면의 셋김현상에 의해 용출된 이후부터는 대부분의 광물성분이 용해도가 낮아 용출속도가 급격히 감소하기 때문으로 사료된다. Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이, 산성도가 강할수록 광물성분의 용출속

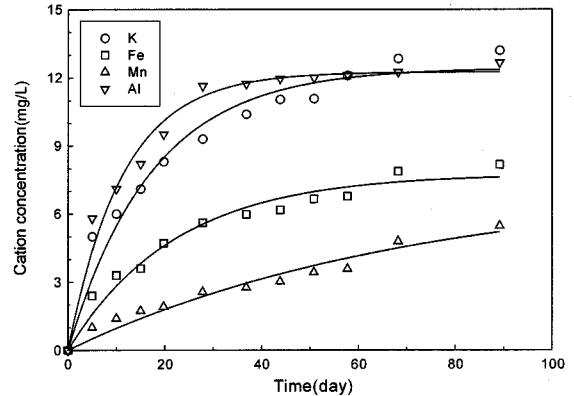
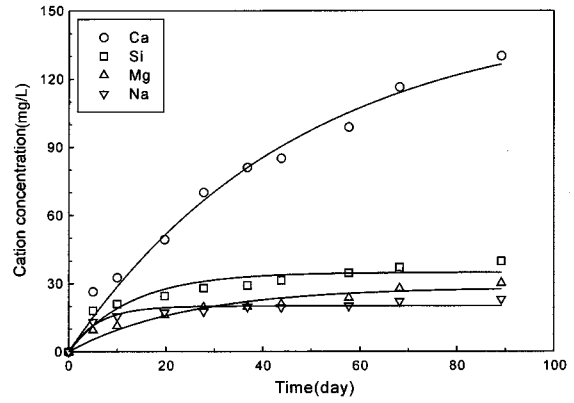


Fig. 4. Cation concentrations of released from granite-water interaction at pH 2.

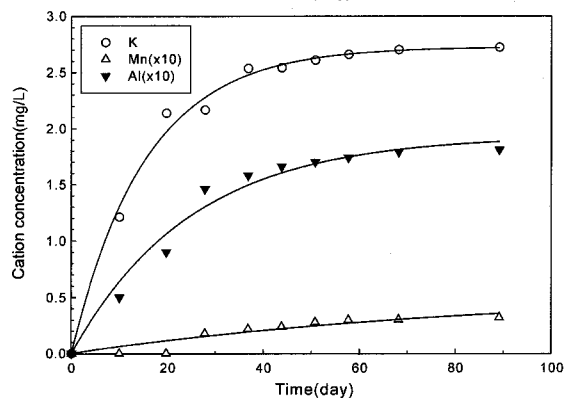
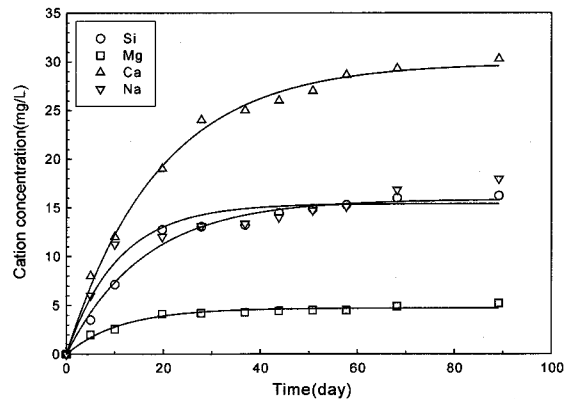


Fig. 5. Cation concentrations of released from granite-water interaction at pH 4.

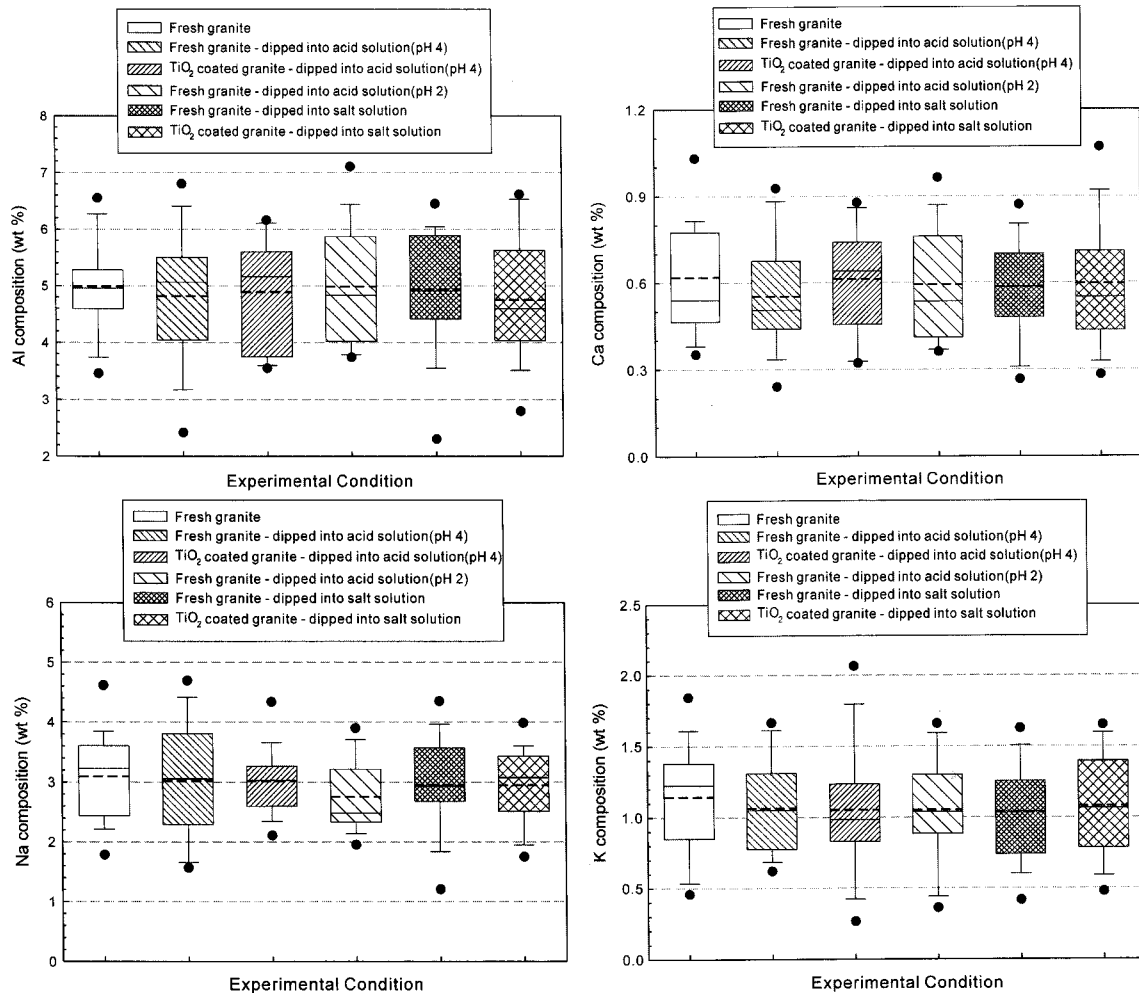


Fig. 6. Change of mineral compositions on the granite surface.

도가 증가함을 알 수 있고 특히 칼슘 성분의 농도가 다른 성분들에 비해 약 4배 이상 높게 나타남을 확인할 수 있다. 이와 같은 양이온의 용출은 대기 중의 산성우에 포함된 음이온성분(SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻)들과 결합하여 석조문화재의 표면에 각종 염(황산염, 마그네슘염, 나트륨염)의 생성기원이 될 수 있으며, 또한 산성도가 높을수록 암석 내 광물성분의 용출량이 증가함을 볼 수 있어 암석시료의 풍화에 산성우가 크게 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

Fig. 6은 산성용액과 염분용액 침수실험 후 암석 표면의 구성성분을 나타낸 것으로서, 침수실험 전 시료(fresh granite), 약 100일간 pH 2인 용액에 침수한 시료, 약 100일간 pH 4인 용액에 침수한 시료(TiO₂로 코팅 한 경우와 코팅하지 않은 경우), 그리고 60회의 염분용액 침수실험 후 시료(TiO₂로 코팅 한 경우와 코팅하지 않은 경우)에 대해 암석 표면에 대한 구성광물의 성분 변화를 상자그림을 이용해서 분석한 결과이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 암석 표면의 구성광물들은 대부분 신선한 화강암(fresh granite)보다 산성용액이나 염분용액에 침수한 후에 분석한 시료에서 낮은 농도값을 보였으며, TiO₂로 코팅 한 경우 TiO₂로 코팅하지 않은 경우보다 대부분의 광물성분 변화율이 적어

산성용액과 염분용액에 기인한 풍화속도를 완화시키는 것으로 나타났다. 산성용액과 염분용액 침수 후 Al, Ca, Na 및 K이온의 함량은 신선한 시료에 비해 낮게 검출되었는데, Ca의 경우 Ca성분을 산이 용해 제거하고 Na의 경우 해리된 Na성분이 물과의 접촉에 의해 용해 제거되며 또한 알루미늄 같은 금속이온을 chelate화하여 시료의 풍화를 가속시키는 것으로 판단된다. 이는 신선한 화강암과 풍화가 진행된 화강암의 일반적인 경향과 일치하는 결과를 얻었다.¹⁴⁾ 신선한 화강암의 알루미늄(Al) 함량은 약 5 wt.% 정도였으나 산성용액이나 염분용액에 침수한 경우 실험 후 화강암 표면의 농도가 감소되는 것을 볼 수 있고, TiO₂ 코팅 영향은 적은 것으로 나타났다. 그러나 Ca, Na, 및 K의 경우 염분용액에 의한 영향보다는 산성용액에 의한 영향이 더 큰 것으로 나타났고 또한 TiO₂ 코팅에 의한 광물성분의 용출 감소에 효과적인 것으로 나타났다.

Fig. 7은 산성용액에 화강암을 침수했을 경우 산성용액으로 광물성분의 용출에 기인한 pH의 변화를 시간에 따라 측정된 결과이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, pH는 exponential 곡선에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 4와 5에서 확인한 8가지 광물성분(Si, Mg, Ca, Na, K,

Fe, Mn, Al)의 용출 특성에 기인한 것으로서 광물질 용출에 따른 pH의 상승 원인은 다음과 같다.¹⁵⁾

석영은 산성용액과 반응하여 실라놀(silanol)을 생성하므로, 아래의 식 (6)과 (7)에 의해 용액의 pH가 상승하게 된다. 또한 식 (8)과 (9)와 같이 알루미늄(aluminol)이 정장석(Orthoclase)과 labradorite의 표면에서 생성되며, 장석류 내에 존재하는 Na, Ca, K 등은 식 (10)과 같이 용액내의 수산화이온과 반응한다. 이렇게 장석류의 표면에서 K, Ca, Na 등이 용출된 빈자리는 즉시 양자나 수소이온이 차지하여 석재의 풍화가 가속된다. 장석류 표면에서의 식 (9)와 (11)의 반응은 pH의 변화를 촉발하며 또한 장석의 용해를 촉진한다.

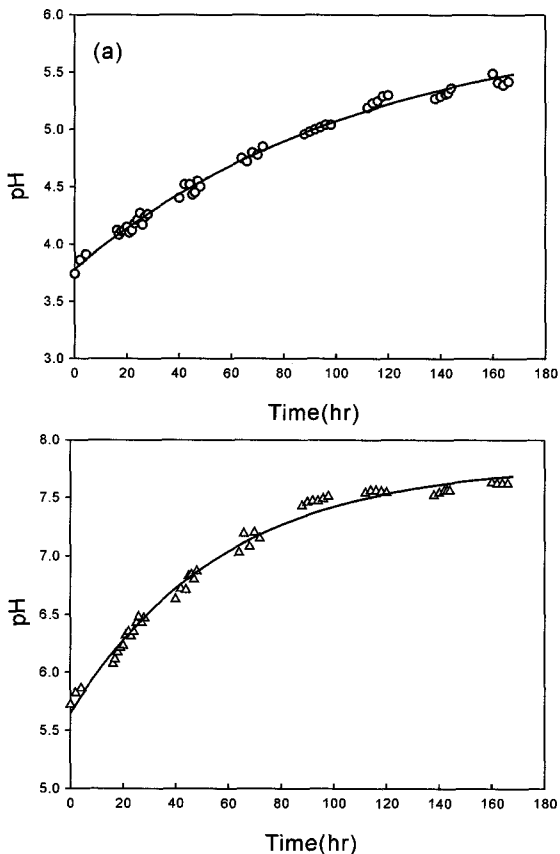
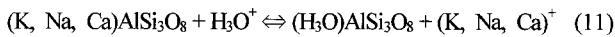
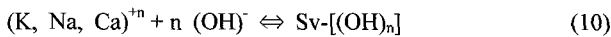
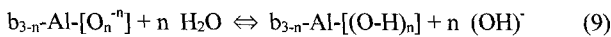
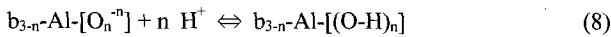
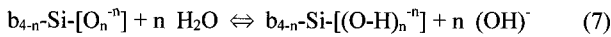
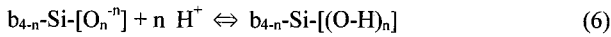
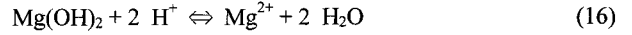
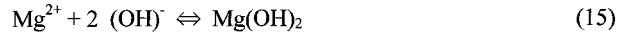
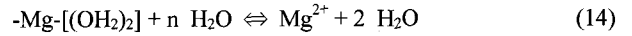
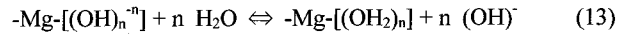
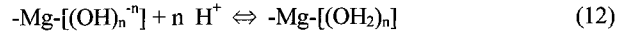
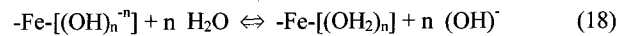
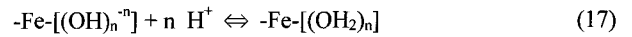


Fig. 7. Variation of the pH values according to the dipping time into the acidic solution.((a) initial pH 3.62, (b) initial pH 5.60)

마그네솔(magnesol)은 다음과 같이 반응하여 용액내의 pH는 식 (12), (13), 그리고 (16)로부터 증가하게 된다.



Biotite(흑운모)내의 ferromol[-Fe-(OH)]은 용액내의 양자와 반응하여 pH를 증가시킨다. 식 (17)에서 n=2일 때 정반응이 진행되어 해리가 일어나고 동시에 방출된 Fe²⁺는 즉시 Fe²⁺로 산화되어 물과 반응하여 Fe(OH)₃를 생성한다.



이와 같이(식 (6)~(20)) 복잡한 chemistry가 작용하여 Fig. 7과 같이 화강암 내의 광물질이 용출되면 용액의 pH가 증가하게 되는 것으로 사료된다.

3.3. 반응 후 화강암의 물리적 특성

인공풍화 석재의 풍화에 따른 암석의 물성변화를 측정하기 위해 실험 전 후의 밀도, 흡수율, 압축강도, 그리고 포와송비를 측정하였으며 Table 1과 같다. 암석과 광물의 밀도는 아주 다양하지만 풍화작용을 받지 않은 일반적인 화강암의 밀도는 2.50-2.81(평균 2.64) g/cm³이며 본 실험에서 사용한 신선한 화강암의 평균밀도는 2.60 g/cm³이었다. 강제 풍화시킨 시료들의 밀도는 평균 2.55-2.56 g/cm³으로 신선한 화강암에 비해 약간 낮은 값을 보였다. 이는 인공적인 풍화에 의해 공극과 절리가 많이 발달하였기 때문으로 사료된다. 이는 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 강제 풍화시킨 시료들의 압축강도는 신선한 화강암에 비해 아주 낮았지만 포와송비는 상대적으로 높은 값을 보여 주었다. 이는 강제풍화로 인해 조암광물의 입자결합이 약해지고 암석의 강도가 낮아졌음을 의미한다.

Fig. 8은 강제인공풍화 석재의 풍화에 따른 석재의 흡수율을 나타낸 것이다. 암석의 흡수율은 공극률과 밀접한 관계가 있는 것으로서, 내부의 수분이 침투하여 포화상태일 때의 함수율을 백분율로 나타낸 것이다. 실험 시료의 함수

Table 1. Physical properties for granite from forced weathered sample

Physical properties	Fresh granite	pH 2 non coating	pH 4 coating	pH 4 non coating	Salt coating	Salt non coating	Normal granite ^{16,17)}
Density (g/cm ³)	2.600	2.550	2.580	2.582	2.560	2.560	2.50-2.81
Absorption ratio(%)	0.392	0.830	0.526	0.616	0.481	0.520	0.34-0.35
Compressive strength (kgf/cm ²)	1,053	683	920	783	967	798	1,470-2,450
Poisson's ratio	0.30	0.37	0.34	0.36	0.33	0.34	0.20-0.30

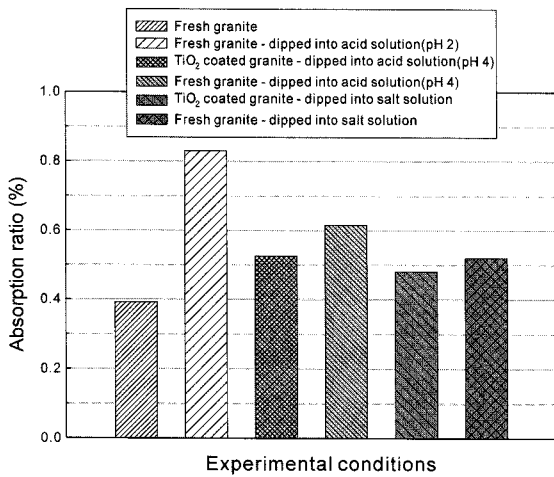


Fig. 8. Comparison of the absorption ratio according to experimental conditions.

율은 0.481-0.836%로서 신선한 화강암에 비해 1.2-2.1배 정도 높아 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. 또한 광촉매 코팅의 영향은, 산성용액에 침수한 경우는 코팅하지 않은 경우보다 약 17% 흡수율의 감소를 보였고 염분용액에 침수한 경우 약 8.2%의 흡수율 감소를 가져와 화강암의 표면에 TiO₂ 코팅 처리를 하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

Fig. 9는 신선한 화강암(a), 염분용액에 40 사이클 침수

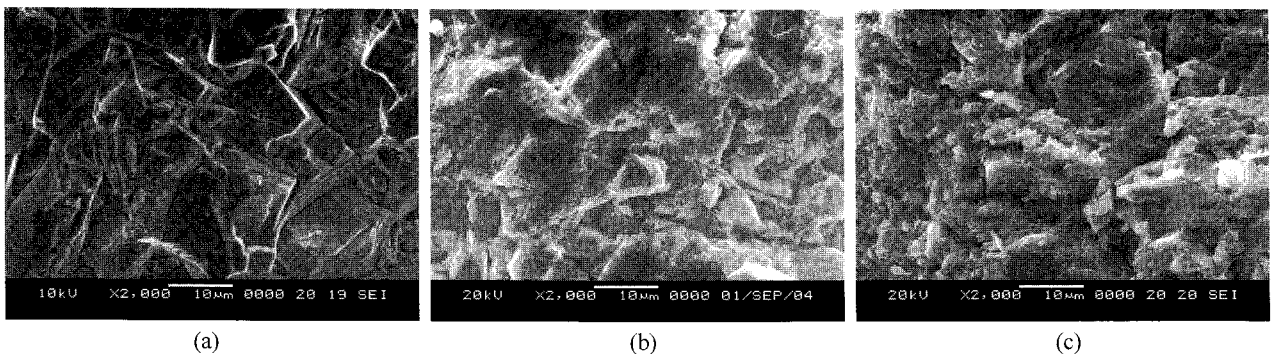


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fresh granite(a), dipped into salt solution(b), and dipped into acid solution(c).

실험 후의 시료(b), 그리고 산성용액에 40일 침수 후 시료(c)의 전자현미경(SEM) 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 신선한 화강암에 비해 결성상이 현저히 분해되어 있음을 확인할 수 있어 화강암의 풍화에 산성용액이나 염분용액이 크게 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 석조문화재의 풍화에 미치는 환경영향을 알아보기 위해 산성용액과 염분용액에 신선한 화강암을 침수한 후 화강암의 물리·화학적 특성을 조사하였고, 또한 석조문화재 보존 방법의 일환으로 화강암에 TiO₂ 광촉매를 코팅한 후 코팅이 화강암의 풍화에 미치는 영향도 조사하였다.

1) Sol-gel 방법으로 제조한 TiO₂ sol은 코팅 후에 500℃ 전·후에서 열처리하면 최적의 anatase 결정이 성장하는 것을 알 수 있었고, TiO₂ 코팅 재료의 광학적 특성은 TiO₂ anatase 결정분말의 광학적 특성과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

2) 산성용액(pH 2와 4)에 신선한 암석을 침수시켰을 때 8가지 광물성분(Si, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Al)의 용출 특성은, 대부분의 광물성분이 반응초기에 용출량이 급격히 증가하고 시간의 경과에 따라 용출량이 지수함수 곡선을 따라 증가량이 점차 둔화되는 $y = a(1 - e^{-bx})$ 함수 형태를 보였으며, 산성도가 강할수록 광물성분의 용출속도가 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 양이온의 용출은 대기 중의 산성우에 포함된 음이온성분(SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻)들과 결합하여 석조문화재의 표면에 각종 염의 생성기원이 되는 것으로 판단된다.

3) 산성용액과 염분용액에 신선한 화강암 침수실험 후 암석 표면의 구성광물들은 대부분 신선한 화강암(fresh granite)보다 산성용액이나 염분용액에 침수한 후에 시료에서 낮은 농도값을 나타내었다. 이는 신선한 화강암과 풍화가 진행된 화강암의 일반적인 경향과 일치하는 결과를 얻었다. 또한 TiO₂로 코팅 한 경우 TiO₂로 코팅하지 않은 경우보다 대부분의 광물성분 변화율이 적어 광촉매 코팅이 산성용액과 염분용액에 기인한 석조문화재의 풍화속도를 완하시키는 것으로 나타났다.

4) 산성용액과 염분용액에 의한 인공풍화 석재의 물리적 특성 측정 결과, 신선한 화강암의 평균밀도는 2.60 g/cm³ 이었고 강제 풍화시킨 시료의 밀도는 평균 2.55-2.56 g/cm³ 으로 신선한 화강암에 비해 약간 낮은 값을 보였다. 이는 인공적인 풍화에 의해 공극과 질리가 많이 발달하였기 때문으로 사료되며, 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. 또한 강제 풍화시킨 시료들의 압축강도는 신선한 화강암에 비해 아주 낮았지만 포아송비는 상대적으로 높은 값을 나타내 강제풍화로 인해 조암광물의 입자결합이 약해지고 압축의 강도가 낮아졌음을 의미한다.

5) 강제인공풍화 석재의 풍화에 따른 석재의 흡수율은 0.481-0.836%로서 신선한 화강암에 비해 1.2-2.1배 정도 높아 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. 또한 산성용액에 대한 광축매 코팅의 영향은 약 17%, 염분용액에 대한 광축매 코팅의 영향은 약 8.2%의 흡수율 감소를 가져와 화강암의 표면에 TiO₂ 코팅 처리를 하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며(KRF-2003- 042-C00002), 이에 감사드립니다.

5. NOMENCLATURE

- P = pressure by crystal growth(atm.)
- R = gas constant of the ideal gas law
- T = absolute temperature(K)
- V_s = molecular volume of the solid salt
- C = actual concentration of the solute during crystallization
- C_s = concentration of the solute at saturation
- Ph = hydration pressure (atm.)
- n = number of moles of water gained during hydration
- V_h = volume of the hydrate (cm³/g-mole of the hydrate salt)
- V_a = volume of the original salt before hydration (cm³/g-mole)
- P_w = vapor pressure of water (mm Hg)
- P_w' = vapor pressure of hydrated salt (mm Hg)

참고문헌

1. 한국문화재 보존과학회, 석조문화재 보존관리 연구(2001).

2. 김사덕, 황진주, 강재일, "대리석 문화재에 대한 산성비의 영향," 한국문화재보존과학회지, 7(19), (1998).

3. Krivacsy, Z., "Study of Humic-like Substances in Fog and Interstitial Aerosol by Size-exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis," *Atmos. Environ.*, **34**, 4273(2000).

4. 도진영, J. Riederer, "석조물 표면의 흑화현상에서 나타나는 염과 그 영향," 대한지질학회 2002년도 춘계 공동 학술발표회 논문집, 306~308(2002).

5. Correns, C. W., "Growth and dissolution of crystals under linear pressure," *Discussions of the Faraday Soc.*, **5**, 267~271(1949).

6. Winkler, E. M. and Wilhelm, E. J., "Saltbrust by hydration pressures in architectural stone urban atmosphere," *Geol. Soc. Am. Bull.*, **81**(2), 567~572(1970).

7. 심규훈, "석조조형물의 화학적 풍화가 미치는 영향: 산성비의 영향," 한서대학교 석사학위논문(2000).

8. 김성수, "인공풍화 실험을 이용한 석재의 공학적 내구성 평가," 서울대학교 석사학위논문(1999).

9. 김근미, "Geotourism 대상지역의 지질공학적 특성 및 장기보존기술," 서울대학교 석사학위논문(2001).

10. 박정기, "충전재 배합에 따른 접착제의 물성(석조문화재를 중심으로)," 한서대학교 석사학위논문(2002).

11. 대한민국 체육부, 박물관내 전시 및 수장 공간의 공조 환경연구(1996).

12. E.T. Brown ed., ISRM(International Society for Rock Mechanics), "Rock characterization testing and monitoring," ISRM Suggested Methods, Pergamon Press(1981).

13. Kim, S. J., Lee, M. S., Kim, W. S., and Lee, S. J., "The change of natural environmental in the Seoul area : environmental mineralogy of the granite weathering," *Journal of the Geological of Society of Korea*, **30**, 284~296(1994).

14. 손병현, 정종현, 김현규, 여환구, 오광중, "화강암의 풍화에 미치는 환경오염물질의 영향(Effects of air pollutants on the weathering of granite)," 2004년 대한환경 공학회 춘계학술연구발표회 논문집, 부산 경성대학교, 1361~1363(2004).

15. 이수재, "남산 화강암의 풍화 현상에 대한 광물-물 반응 연구," 서울대학교 박사학위논문(1996).

16. 김영화, 홍순호, "풍화현상에 수반되는 화강암의 물성 변화에 관한 연구," *광산지질*, **30**, 221~232(1990).

17. Lee, S. G., "Weathering of granite," *Journal of the Geological Society of Korea*, **29**, 396~413(1993).