

## 도심지역에 위치한 탄산염암 석탑 표면에 형성된 흑색층의 특성과 그 기원

### Characteristics of the Black Surface Layer on Carbonate Stone Pagoda in Urban Area and Its Origin

도진영(Jin Young Do)<sup>1,\*</sup> · 김정진(Jeong Jin Kim)<sup>2</sup> · 조현구(Hyen Goo Cho)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>경주대학교 문화재학부

(School of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju 780-712, Korea)

<sup>2</sup>안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

<sup>3</sup>경상대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

**요약**: 도심에 위치한 탄산염암 석조문화재는 주로 대기 오염으로 인하여 흑색층이 형성되어 있으며 심하게 손상되어 있는 상태이다. XRF, XRD, SEM 등의 분석을 통하여 도심에 위치한 석탑 표면에 형성된 흑색층의 화학조성, 구성광물, 미세조직에 대해 연구하였다. 또한 흑색층이 원암에 끼치는 영향을 밝히고, 나아가 안정황동위원소분석법을 적용하여 흑색층 내에 함유되어 있는 황성분의 기원을 밝혔다. 석탑 원암의 구성광물은 방해석이지만 흑색층은 석고와 소량의 석영을 포함하고 있다. 흑색층을 구성하는 다량의 석고는 석탑 내부에 균열을 생성시키는 원인 물질이며, 흑색층과 원암의 경계면은 흑색을 띠는 것은 아니지만 그 특성이 흑색층과 유사하여 대기오염 물질을 쉽게 흡착하여 후화될 수 있다는 것을 보여주었다. 안정황동위원소분석 결과 흑색층에 함유되어 있는 황의 주 기원이 다를 수 있음이 밝혀졌다.

**주요어**: 탄산칼슘, 석조문화재, 흑색층, 대기오염, 안정황동위원소, 석고, 후화

**ABSTRACT**: Calcium carbonate stone deterioration has been intensified in urban area, mainly due to the action of atmospheric pollutant. Samples from the black surface layer were examined under petrographic and scanning electron microscope, coupled with energy dispersive X-ray analyser. X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis was also carried out for chemical composition and mineral phase analysis, respectively. Moreover, sulphur isotope ratio was measured, in order to identify the origin of sulphate compounds in the black surface layer. Optical and electronic petrographic analysis indicated that gypsum and quartz were contained in the black surface layer and led to microcracks. Microstructure and chemical composition analysis showed that the interface between black layer and original stone is not black but its characteristic is similar to black layer. The results indicated that during deterioration process the black layer can be expanded gradually into the interface by adsorption of

\*교신저자: hdjy@kju.ac.kr

atmospheric pollutants. The sulphur isotope analysis demonstrates that there are different origins of the sulphur component in black surface layer.

**Key words** : calcium carbonate, surface black layer, atmospheric pollutant, stable sulphur isotope, gypsum, stone deterioration

## 서 론

탄산염광물로 구성된 석회암이나 대리암으로 제작된 석조문화재는 규산염광물로 구성된 화강암에 비해 대기오염의 영향을 많이 받는다. 탄산염암은 연료의 연소과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이 황산과 질산으로 변화하여 생성되는 산성비에 취약한 특성을 나타낸다. 산과 반응한 표면은 공극구조가 발달된 황산염광물인 석고로 변화되고, 대기오염물질 중 미세한 먼지와 그을음 등의 형태인 고체상 또는 액체상의 미립자들은 암석의 표면에 형성된 흡습성과 흡착성이 큰 석고에 흡착되어 석탑의 표면을 흑색으로 변화시킨다.

최근에 보수되어 실내로 옮겨 전시중인 경천사십층석탑과 종로 탑골공원에서 유리보호각으로 둘러싸인 원각사지십층석탑은 대기오염이 심한 서울의 도심한복판에 위치한 탄산염광물로 구성된 석조문화재로 약 30 km 거리를 두고 비슷한 환경에 놓여 있었다(그림 1). 현재의 보존상황이 암시하듯이 두 석조문화재는 손상상태가 심각하여 자연 환경에서는 보존·관리될 수 없는 상태에 처해 있었다.

이 두 석탑에서 나타나는 주된 현상은 구성암석의 표면에서 관찰되는 흑화현상으로 이는 석탑의 손상을 언급하기 전에 미관상으로 가장 큰 문제가 되며, 표면 흑색층은 얇게 피복된 것에서부터 1 mm 이상 두껍게 형성되어 원암에 심각한 변화를 가져온 것도 관찰된다(그림 2). 두 석조문화재의 표면에 형성된 흑색층의 주구성성분은 황과 칼슘이다(표 1).

흑색층의 칼슘성분은 원암자체가 주공급원이나 황성분은 원암에서 검출되지 않기 때문에 그 기원에 대해서는 대기오염물질을 비롯한 ‘외부의 영향’이라고 하는 큰 범주에서만 추측하고 있다. 석탑의 표면은 석고뿐만 아니라 육안으로 잘 관찰되지 않는 여러 형태의 수용성 염을 함유하고 있다. 염은 흡수한 습기에 의해 용해되면서 산성 혹은 염기성을 나타내며, 암석내의

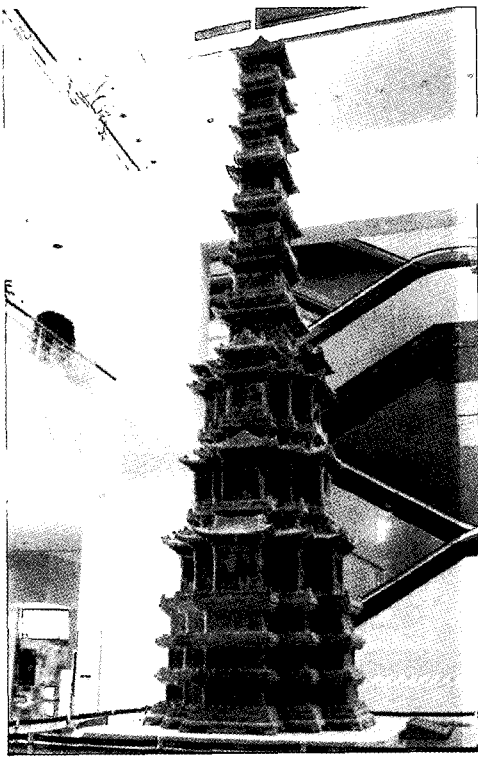
광물을 용해시키거나 이온 치환과정에서 원암을 풍화시켜 석조문화재를 손상시키게 된다. 또한 수용성 염에 의해 나타나는 결정압(crystallisation pressure)이나 수화압(hydration pressure)과 같은 물리적 작용도 구성암석의 손상에 큰 영향을 미치는 요소이다. 대기오염입자에는 많은 광물성분들이 함유되어 있는데 그 중 점토광물들의 비중이 높다(Abraham and Diekmann, 1996). 수분에 의해 암석의 내부로 유입된 대기오염물질의 점토광물은 수분에 의해 팽창되고 그 팽창압에 의해 암석구조가 압박을 받게 되며, 건습의 반복작용은 팽창과 수축의 반복을 일으켜 암석을 손상시키게 된다(Brattli and Broch, 1995).

본 연구에서는 심각한 흑화현상을 보이고 있는 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑을 대상으로 도심지역에 위치한 탄산염암으로 구성된 석조문화재의 표면에 형성되어 있는 오염물에 대해 화학성분, 광물성분과 미세조직 등을 밝히고 흑색층이 원암에 어떤 영향을 미치는지를 연구하였다. 또한 안정동위원소법으로 흑색오염층이 함유하고 있는 황동위원소비율( $\delta^{34}\text{S}$ )을 측정하여 단지 ‘외부의 영향’이라 추측하고 있던 황성분의 기원에 대한 예비실험의 결과를 발표하고자 한다. 이 흑색층이 함유하고 있는 황성분의 기원을 찾아내는 것은 흑색층의 생성메커니즘을 밝힐 수 있는 실마리가 될 수 있으며 차후 흑색층의 생성을 제어할 수 있는 방법을 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

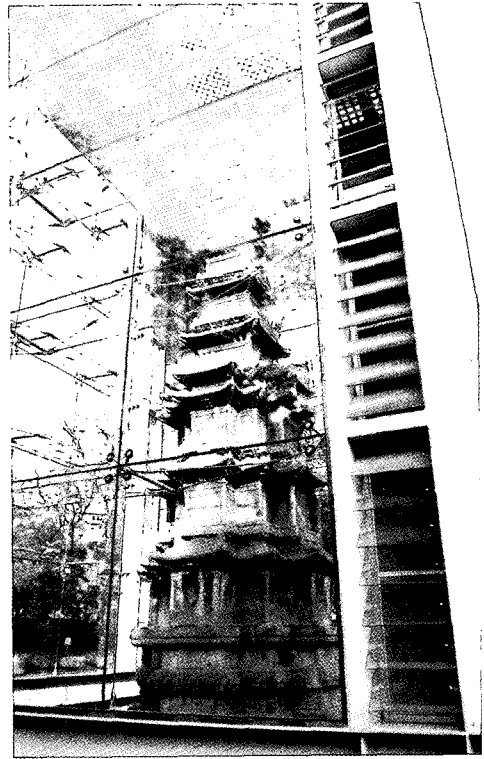
## 연구대상 및 방법

### 연구대상

경천사십층석탑이 도심 한가운데 놓여지게 된 지는 불과 77여년으로, 본래는 1348년 건립되어 개성 경천사지에 있던 것을 일제강점기에 일본으로 반출되었다가 1918년에 반환되어 경복궁 근정전 회랑에서 40여 년간 해체된 상태

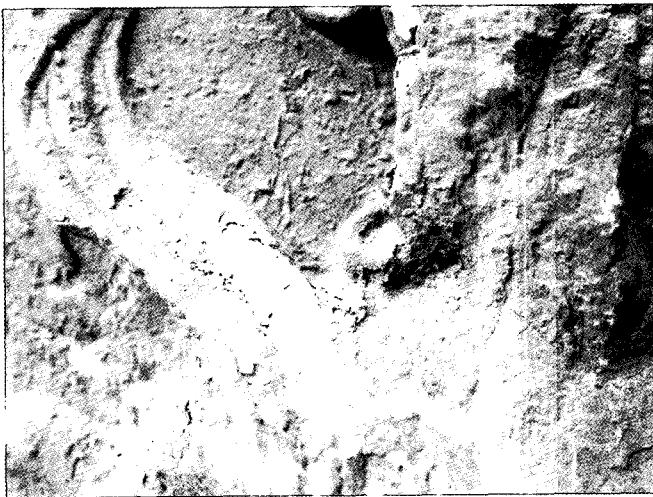


(a)



(b)

**Fig. 1.** The present image of two pagodas. (a) Gyeongchunsasypchungsoektap(10-storied Stone Pagoda in Gyeongchunsa) located indoor, (b) Wongaksagisypchungsoektap (10-storied Stone Pagoda in Wongaksa site) covered with glass shelter.



(a)



(b)

**Fig. 2.** The polluted black layers on the stone surface. (a) Black surface layer on Gyeongchunsasypchungsoektap (b) Black surface layer on Wongaksagisypchungsoektap.

**Table 1.** Chemical compositions of the pagoda samples measured by XRF

|       |   | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | CaO   | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | MnO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | L.O.I. | Total |
|-------|---|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------------------|------------------|------|--------------------------------|--------|-------|
| fresh | G | -                 | 0.31 | 0.15                           | 0.25             | 0.09                          | -               | 55.48 | 0.07             | 0.06             | 0.05 | 0.18                           | 43.28  | 99.92 |
| rock  | W | -                 | 0.57 | 0.23                           | 0.48             | 0.06                          | -               | 55.09 | 0.03             | 0.05             | 0.05 | 0.22                           | 42.81  | 99.59 |
| black | G | 1.52              | 1.57 | 2.36                           | 2.90             | 0.07                          | 36.11           | 23.85 | 0.12             | 0.06             | 0.03 | 1.22                           | 29.95  | 99.76 |
| layer | W | 1.37              | 1.42 | 2.19                           | 3.44             | 0.08                          | 35.32           | 22.56 | 0.02             | 0.06             | 0.04 | 0.95                           | 31.58  | 99.03 |

G : Gyeongchunsasypchungsoektap, W : Wongaksagisypchungsoektap

로 방치된 후 1960년 경복궁 건춘전 앞에 복원되었다. 일끈으로의 무단 반출 이전에 이미 석탑 기단부의 많은 부재들이 파손되거나 탑신 조각면이 훼손되어 있었다고 전해지며 해체와 운반과정에서 훼손현상이 더욱 심화되어 1960년 조립시 훼손된 부분은 시멘트몰탈로 부분적으로 보완되었다. 1995년 석탑에 발생되고 있는 심각한 풍화현상과 대기오염에 따른 산성비 등의 문제점도 노출되어 이 석탑은 해체하여 보존처리 과정 후 2005년 국립중앙박물관 실내에 복원되었다. 경천사십층석탑의 구성석재는 해백합 줄기, 유공층, 방추층 및 산호 등 생물 껍데기 또는 파편으로 이루어져 있는 담회색의 세립질 석회암으로 주 구성광물은 방해석이다(김사덕과 이상현, 1995).

약 30 km 거리를 두고 비슷한 주변환경에 놓인 원각사지십층석탑은 경천사십층석탑보다 120여년 늦은 1465년 건립되어 540여년 동안 현탑골공원 자리에 위치해 있다. 김사덕과 이상현(1995)에 의하여 밝혀진 구성암석은 담회색, 백색 또는 담갈색의 결정질 석회암 또는 대리암이며, 부분적으로 편암이 얇게 협재되어 있는 탄산칼슘광물이 주성분인 이 석탑은 1999년 표면이 산성비 등에 의한 풍화작용으로 퇴락현상이 진행되고, 조류의 배설물로 산화작용이 촉진되어 유리보호각을 건립하였으며 이후로 그 안에 놓여 있다. 유리보호각 하단에는 통풍구가 설치되어 있어 외부의 공기가 들어갈 수 있으며, 이로 인해 석탑의 표면에는 그림 2b에서 보는 바와 같이 부유먼지가 덮히는 문제가 발생하여 2004년 석탑의 표면먼지를 흡입기로 빨아내는 작업을 거쳤다.

연구방법

경천사십층석탑은 10여년에 걸친 보존처리사업의 일환으로 해체된 석탑의 여러 부위에서 오염층의 시료를 채취하였으며, 신석교체로 인하여 발생된 내부의 원암에서 일부 실험에 필요한 시편을 채취하였다. 원각사지십층석탑에서는 표면에 생성된 흑색층을 방위별로 기단부에서 약간량을 채취하였다. 원암과 흑색층에 대하여 X-선형광분석기를 이용하여 화학분석을 하였으며, X-선회절분석을 통하여 구성광물의 정성분석을 실시하였다. 주사전자현미경과 실체현미경을 이용하여 원암과 흑색층에 대한 미세구조를 관찰하였으며, 황의 기원을 살펴보기 위해 황안정동위원소분석을 실시하였다.

안정동위원소는 자연상태에서 일정한 존재비로 분포하나 특정한 반응을 거치면 그 존재비가 달라지게 되는데 이 과정은 반정량적으로 일어나서 그 반응과정을 추적할 수 있으며, 측정한 안정동위원소비는 표준시료를 기준으로 한 상대값을 아래의 식과 같이 국제표준시료와의 비교값인 델타값으로 표시한다(Klemm, W., Siedel, H., 1999).

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

황성분의 황동위원소분석은 시료를 Yanagisawa and Sakai (1983)에 따라 처리한 후 혼합가스로부터 순수한 SO<sub>2</sub> 가스를 분리하여 시행하였다. 이용한 분석기기는 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소 질량분석기(Micromass UK Limited)로 분석정밀도는 약 ±0.2 %이다. 황성분의 함량이 0.01% 이하의 시료에 대해서

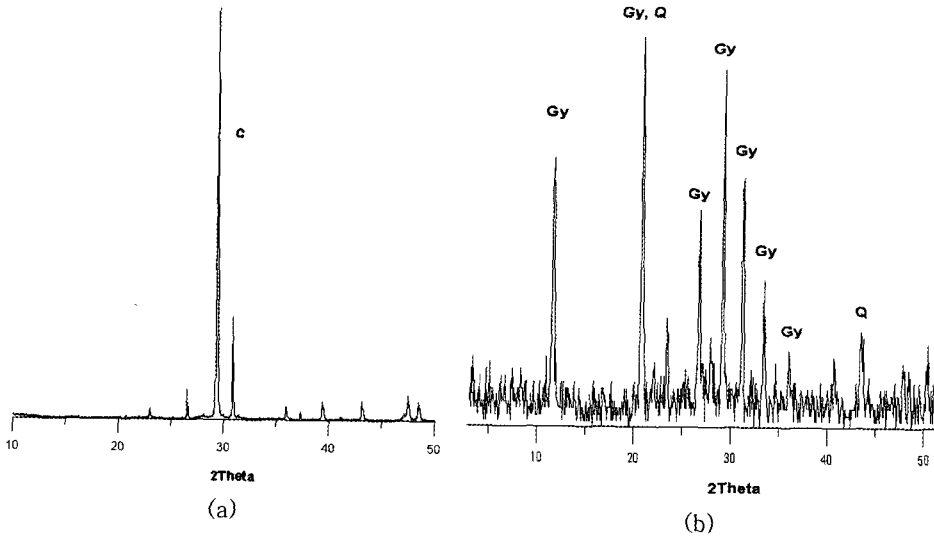


Fig. 3. XRD patterns of powder samples of Gyeongchunsasypchungsoektap. (a) showing calcite in fresh inner parts. (b) showing mainly gypsum and quartz in black surface layer.

는 분말시료 10 g을 ESCHKA 혼합물( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{MgO} = 1:3$ )과 1:3 비율로 섞어 오븐에서 단계적으로  $800^\circ\text{C}$ 로 가열한 후  $\text{BaSO}_4$ 로 침전시켰으며, 흑색층 시료 몇점은 0.5 g을 칭량하여 sada 추출법에 의해 황산염을 시료로부터 분리한 후 질량분석기(Finnigan MAT사)로 분석하였다.

### 연구 결과 및 고찰

경천사십층석탑의 손상되지 않은 원암의 주 화학성분은 Ca이며 약간의 Mg, Si, Fe를 포함하고 있다. 흑색층은 대부분 Ca와 S이지만 상당량의 Na, Mg, Al, Si Fe 등을 포함하고 있어 원암과는 다른 화학조성을 나타낸다(Table 1).

X-선회절분석 결과 원암의 주 구성광물은 방해석이지만 흑색층은 석고와 소량의 석영(그림 3)을 포함하고 있어 두 시료는 완전히 다른 광물조성을 나타낸다. 원각사지십층석탑으로부터는 내부의 신선한 원암을 채취할 수 없어 흑색층 아래의 비교적 신선한 부위를 채취하여 분석한 결과 경천사십층석탑과 비슷한 특성을 가지고 있다는 것을 확인하였다.

실체현미경하에서 관찰한 결과 흑색층과 원암사이에는 미백색의 뿌연 경계면이 발달되어 있으며 표면과 평행한 큰 균열이 발달되어 있어 박리가 발생할 가능성을 보이고 있다(그림

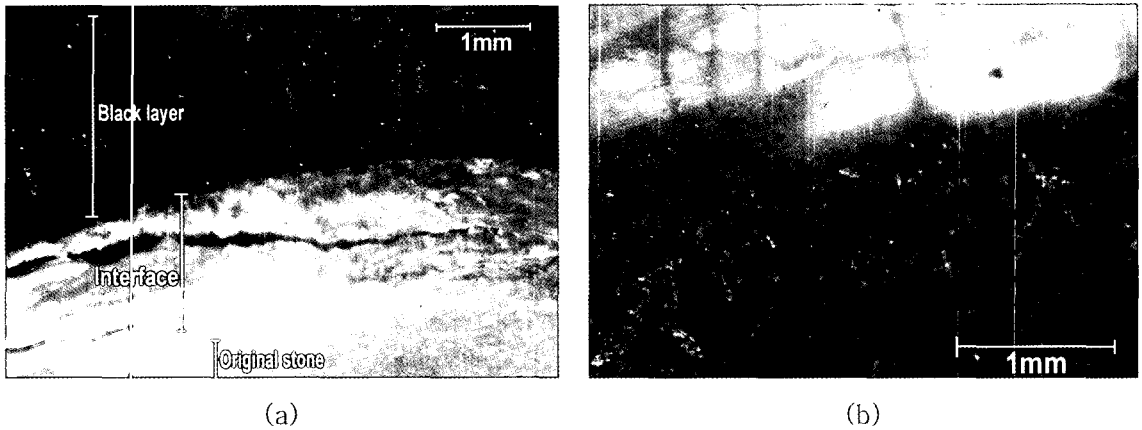
4a). 경계면에는 표면과 평행한 미세한 균열뿐만 아니라 표면에 수직인 미세균열이 잘 발달하고 있으며, 경계면 내부로 흑색층이 생성된 경우에는 경계면 주변이 회색의 원암과는 달리 백색 또는 미백색을 띄고 있다(그림 4b).

전자현미경하에서 흑색층을 관찰한 그림 5a의 화살표가 가리키는 지점과 같이 흑색층과 경계면 사이에는 미세한 틈이 발달되어 있으며, 이 부분에서 손상이 진행된다 하더라도 회색오염층만이 분리될 것으로 예상된다. 그러나 경계면의 미세조직은 신선한 원암의 미세조직과 다른 특징을 가지고 있으며(그림 5b, c), 석고가 형성되어 있는 것으로 보아 흑색으로 변화되지는 않았으나 흑색층의 성분과 유사한 화학조성을 나타낸다(표 2). 이는 경계면과 흑색층 사이에 균열이 발달되어 있어 흑색층만이 분리될 것이라는 예측과는 다른 결과이다. 원암과 흑색층 사이에 균열이 발달하여 흑색층만 분리되어도 남은 경계면이 이물질들을 흡착시키는 성질과 수분을 흡수하는 성질이 뛰어나고 공극이 발달되어 있는 석고성분이 대부분이기 때문에 흑색층은 쉽게 형성될 수 있다. 이와 같은 현상이 반복적으로 발생하게 되면 결과적으로 손상의 규모는 점점 더 커지게 된다.

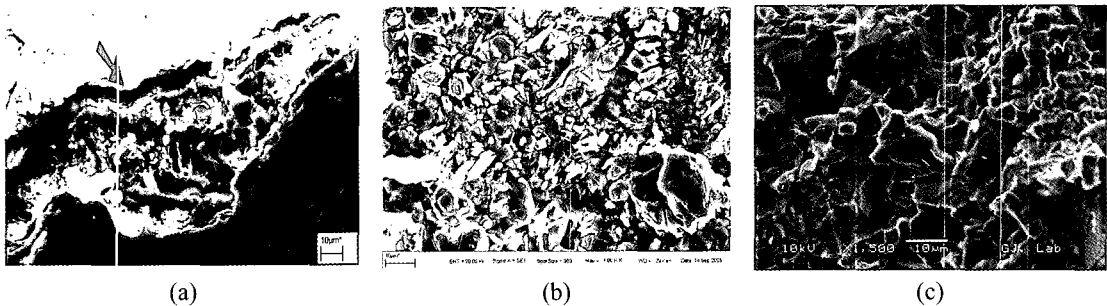
이들 원각사지십층석탑과 경천사십층석탑에 대한 X-선형광분석, X-선회절분석, 전자현미경

**Table 2.** Chemical compositions of the fresh stone and the interface between the black layer and the fresh stone of Gyeongchunsasypchungsoektap measured by EDX

|             | Na     | Mg   | Al   | Si   | S     | Cl | P | K    | Ca    | Ti | Mn | Fe |
|-------------|--------|------|------|------|-------|----|---|------|-------|----|----|----|
|             | (wt.%) |      |      |      |       |    |   |      |       |    |    |    |
| interface   | 0.44   | 0.13 | 0.5  | 1.05 | 13.62 |    |   | 0.39 | 32.32 |    |    |    |
| fresh stone |        |      | 0.34 | 0.15 |       |    |   |      | 47.12 |    |    |    |



**Fig. 4.** Optical microscopic features of the fresh stone and the interface between the black layer and the fresh stone of Gyeongchunsasypchungsoektap. (a) obvious distinction between the black layer, interface and fresh stone(parallel cracks to the surface, developed in the interlayer) (b) fine perpendicular cracks developed on the surface and penetrating the black layer into the interface.

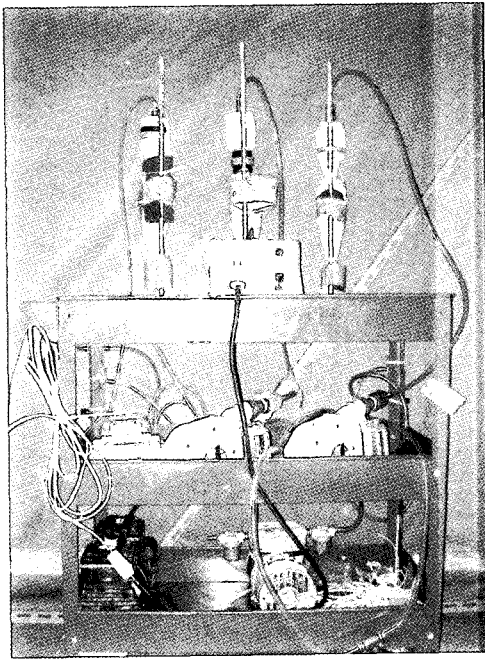


**Fig. 5.** SEM image of the fresh stone of Gyeongchunsasypchungsoektap and the interface between the black layer and the fresh stone. (a) cracks developed between the black layer and the interface, (b) microstructure of the interface, (c) microstructure of the fresh stone.

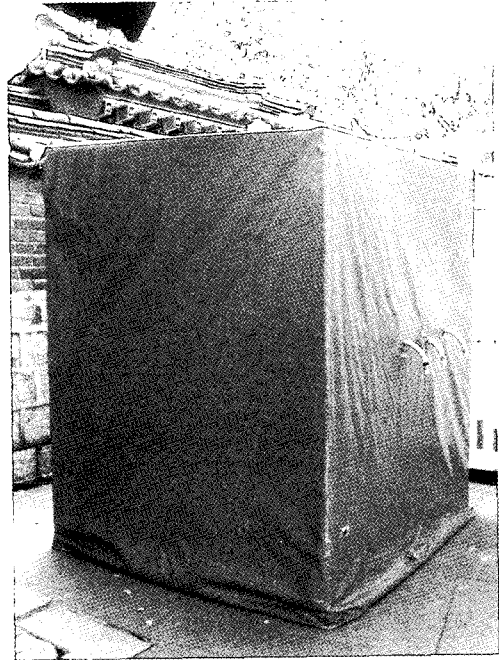
등의 분석방법에서 석탑의 손상현상인 흑색층의 생성에 대한 뚜렷한 차이점을 발견할 수 없었다. 그러나 이번 연구에서 시도한 황안정동위원소분석 결과에 따르면 두 석탑의 흑색층이 차이가 있음을 보여주었다. 경천사십층석탑의

표면 흑색층에서의  $\delta^{34}\text{S}$  값이  $-4.3\sim 2.6(\%)$ 으로 나온 반면, 원각사지십층석탑의 흑색층에서는  $-0.2\sim 1.7(\%)$ 로 경천사십층석탑에서보다 큰 값으로 측정되었다(표 3, 그림 7). 경천사십층석탑의 흑색 오염층도 그 형성부위에 따라 몰탈

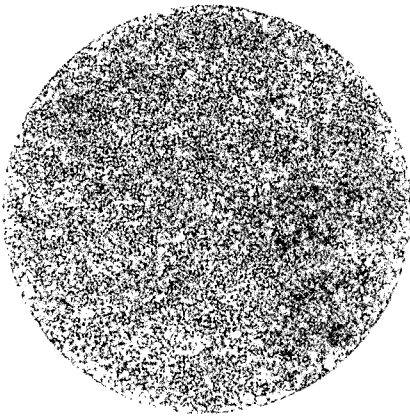
도심지역에 위치한 탄산염암 석탑 표면에 형성된 흑색층의 특성과 그 기원



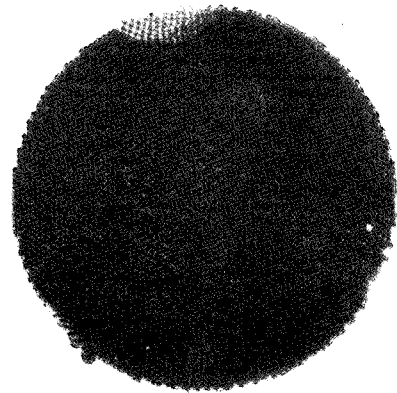
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 6.** The equipment for air dust collection and air dust samples collected at Tapgol park in Seoul. (a) 3 air dust collectors, (b) setting up the collector nearby the pagoda, (c) air dust sample for chemical composition analysis, (d) air dust sample for water soluble ion analysis.

표면층, 몰탈주변 원석표면층, 몰탈의 영향권에 들지 않는 원석의 표면층으로 분류하여 살펴보면  $\delta^{34}\text{S}$  값에서 차이가 난다. 시멘트몰탈에서 -4.1(%), 시멘트몰탈표면의 흑색층이 약

-4.2(%의 값을, g5시료와 같이 몰탈의 영향을 받은 것이 확인되는 몰탈주변 원암표면의 흑색층에서는 -4.0(%), 그리고 몰탈과는 관련없는 부위의 흑색층에서는 -2.6(%의 상대적으로 커

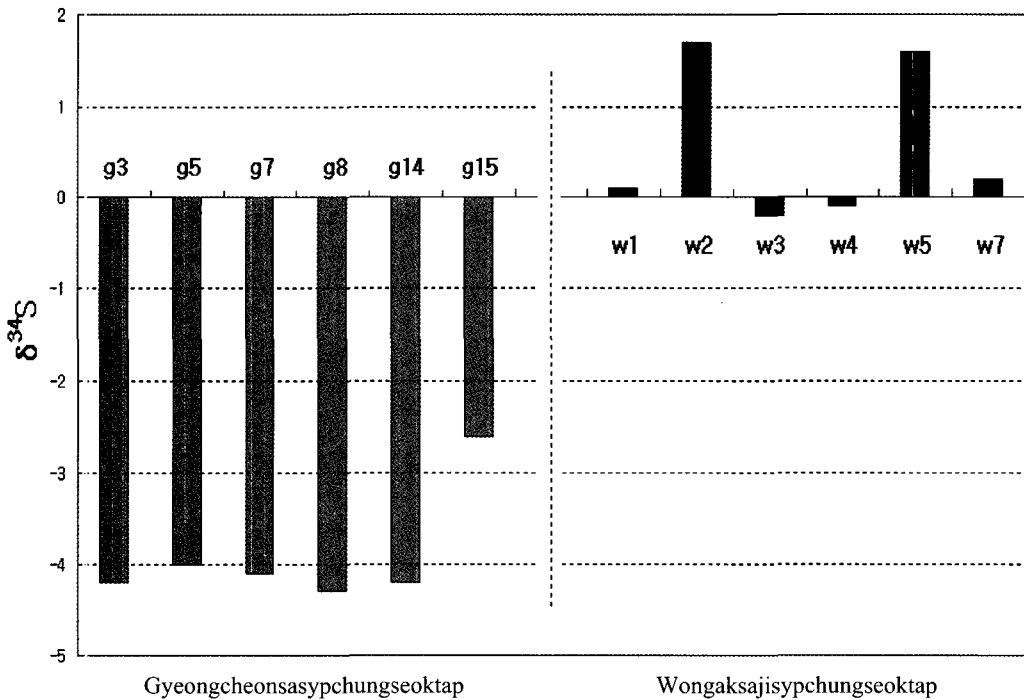
**Table 3.**  $\delta^{34}\text{S}$  values of the black surface layers on the pagodas

| Pagoda name | Sample name | Sampling location and sample's characteristics                         | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) |
|-------------|-------------|--|---------------------------|
| G           | g3          | South, third roof stone, black layer on the stone                      | -4.2                      |
|             | g5          | South, third roof stone, black layer on the stone nearby cement mortar | -4.0                      |
|             | g7          | East, third roof stone, cement mortar                                  | -4.1                      |
|             | g8*         | North, third roof stone, black layer on the stone                      | -4.3                      |
|             | g14*        | West, black layer on the cement mortar                                 | -4.2                      |
|             | g15         | West, black layer on the stone   | -2.6                      |
| W           | w1**        | East, prop area, whitish zone under the black layer                    | 0.1                       |
|             | w2          | South, second body, black layer on the stone                           | 1.7                       |
|             | w3          | Southwest, third body, black layer on the stone                        | -0.2                      |
|             | w4          | North, third body, black layer on the stone                            | -0.1                      |
|             | w5          | South, first body, black layer on the stone                            | 1.6                       |
|             | w7          | Eastsouth, dust on the black layer                                     | 0.2                       |

G : Gyeongchunsasypchungsoektap, W : Wongaksajisypchungsoektap

\* : data from Finnigan MAT Mass spectrometer after treatment with classic Soda extraction

\*\* : data from Finnigan MAT Mass spectrometer after treatment with ESCHKA mix



**Fig. 7.**  $\delta^{34}\text{S}$  values (in ‰) of the surface layers on the pagodas.

진 값을 보여 보수 시멘트몰탈이  $\delta^{34}\text{S}$  값의 차이에 영향을 주는 것으로 판단된다. 시멘트 보

수물질을 이용한 보수흔적이 뚜렷이 확인되는 경천사십층석탑의 경우와는 달리 보수물질을



육안으로 볼 수 없었던 원각사지십층석탑에서는 남측의 시료에서 1.6~1.7(%), 남서, 북, 동남 시료들에서는 -0.2~+0.2(%)을 보여 경천사십층석탑의 흑색층과는 차이를 보여주었다. 기존의 연구자들에 의하면 황안정동위원소분석법으로 밝혀진 황의 기원이 지역적인 특성을 보이는 경향이 있다고 하였으나 두 석탑은 동일한 지역에 놓여 있었기 때문에 지역적인 특성으로 인한 차이는 구별하기 어렵다고 본다 (Klemm and Siedel, 2002; Torfs *et al.*, 1997). 이처럼 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑의  $\delta^{34}\text{S}$  값은 다른 양상을 보이고 있는데 석탑들이 위치한 주변환경이 유사했던 점을 감안하면 두 석탑 흑색층내 황의 기원이 동일하지 않다고 판단할 수 있다. 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑의 큰 차이라고 한다면 경천사십층석탑에 보수시 대량의 시멘트물탈을 사용한 것인데, 위에서 살펴본 바와 같이  $\delta^{34}\text{S}$  값이 시멘트물탈과 큰 관련성을 나타내는 것으로 보아 경천사십층석탑 흑색층 내의 석고 형성에는 '외부의 영향'이 있었던 것은 분명하나 대기오염에서 기인한 황성분보다는 시멘트물탈에서 기인한 황성분이 더 크게 기여했다고 판단된다. 원각사지십층석탑 흑색층 내 황성분에 대해서 현재로서는 이전의 대기오염물질이 그 기원이라고 할 수 없으며 더 자세한 출처를 밝히는 연구는 아직 진행중에 있다. 이를 위하여 일차적으로 석탑이 위치한 탑골공원에서 대기부유먼지를 그림 6과 같이 2일에 걸쳐 포집하여 측정된 부유먼지중의 황의 농도만을 언급하면  $1.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 이 값과 석탑 표면의 황성분 값과의 관계를 직접적으로 연관시킬 수는 없지만 차후 더 많은 공기시료를 확보하여  $\delta^{34}\text{S}$  값을 분석한다면 그 상관관계가 파악될 것으로 본다.

이와 같이 황의 기원이 대기오염물질만이 아니라 보수물질 등 다른 요인이 작용하고 있는 경우에는 도심의 공기가 개선되어 대기중의 황성분이 감소하더라도 황성분이 충분하게 공급될 수 있기 때문에 탄산칼슘으로 구성된 암석의 표면에서는 여전히 석고의 형성이 용이해질 수밖에 없으며, 이러한 현상은 도심지역뿐만 아니라 대기의 오염상태가 심각하지 않는 곳에서도 발생할 수 있다. 이 같은 연구결과는 수분과 반응하여 황성분이 용출될 수 있는 보수물질은 석조문화재, 특히 탄산칼슘으로 구성된 석조문

화재에는 사용하지 않아야 함을 의미하는 것이며, 기존에 사용되었던 것들도 가급적이면 제거하고 무해한 물질로 대체하는 것이 장기적인 보존방안이다. 빗물과 같은 액상의 수분이 보수물질에 직접적으로 닿지 않게 하는 것도 손상의 진행속도를 늦추는 한 방법이 되겠지만 기체 상태로 암석의 표면에 접하기도 하므로 완전한 대책이라고 하기는 어렵다.

## 결론

대기오염이 심각한 도심지역에 위치한 석조문화재의 손상을 탄산칼슘으로 구성된 경천사십층석탑과 원각사지십층석탑을 통해 연구함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

두 석탑의 주된 손상현상은 암석의 표면에 형성된 흑색층이며, 흑색층이 함유하고 있는 높은 함량의 석고는 수용성염으로 원암과 화학적으로 반응하여 원암을 용해시키기도 하며, 물리적으로 암석에 장력을 유발시켜 암석 내부에 균열을 형성하여 흑색층을 이탈시키는 역할을 담당한다. 흑색층과 원암사이에는 석고가 형성되어 있는 미백색의 경계면이 발달되어 있으며 이 부위는 흑색으로 변화되지는 않았으나 화학성분과 광물성분 분석 결과 흑색층과 유사한 결과를 얻었다. 따라서 흑색층이 분리되어 떨어져 나갔다 하더라도 남은 경계면은 석고성분이 대부분이기 때문에 흑색층은 다시 쉽게 형성될 것이므로 석탑의 손상 규모가 점점 커지게 될 것으로 판단된다. 원각사지십층석탑과 경천사십층석탑 표면오염물 중의  $\delta^{34}\text{S}$  값은 차이를 보였는데 시멘트물탈로 많은 부위 수리되었던 경천사십층석탑 흑색층 내의  $\delta^{34}\text{S}$  값은 시멘트물탈 중의  $\delta^{34}\text{S}$  값과 유사함을 보여 시멘트물탈이 황의 주 기원물질로 판단된다.

원각사지십층석탑과 경천사십층석탑에 생성된 흑색층은 미관상의 이유뿐만이 아니라 석탑의 보존적인 측면에서도 흑색층을 제거해야 하며, 이후에 암석 표면에 석고가 형성되는 것을 억제시켜야 한다.

## 사사

본 연구는 2006년도 국립문화재연구소 R&D 사업 지원에 의해 이루어졌다.

참 고 문 헌

- Abraham, H.-J. and Diekmann, H. (1996) Luftverschmutzung in Berlin im Jahr 1993, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, Luftgüte-Meßnetz (BLUME), Berlin, 55p.
- Brattli, B. and Broch, E. (1995) Stability problems in water tunnels caused by expandable minerals: Swelling pressure measurements and mineralogical analysis, *Engineering Geology*, 39, 151-169.
- Klemm, W. and Siedel, H. (1999) Schwefelisotopenanalyse von bauschädlichen Sulfatsalzen an historischen Bauwerken, *Wissenschaftliche Mitteilungen, Technische Universität Bergakademie Freiberg Institut für Geologie*, 8, 9.
- Klemm, W. and Siedel, H. (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.
- Torfs, K., Van Grieken, R., and 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.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, 55, 985-987.
- 김사덕, 이상현 (1995) 대리석 석탑 및 석탑과 유사 재질에 대한 암석조사. *보존과학연구*, 16, 145-151.

---

2006년 12월 2일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.