Journal of Conservation Science
Vol. 20, pp 55-65(2007)
Printed in the Republic of Korea

도심에 위치한 석탑 표면 흑색층 내의 원소탄소성분과 그 기원연구

도진영

경주대학교 문화재학부

Studies on Elemental Carbon and Its Origin in Black Surface Layer on Stone Pagoda in Urban Environments

Do Jin-young

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

초 록 석탑 표면 흑화현상에 영향을 끼치는 탄소를 평가하기 위하여 석탑표면의 흑색층을 분석하였다. 원소분석기를 이용하여 총탄소량을 측정하였으며, 원소탄소와 유기탄소는 시료를 산처리하여 탄산염탄소를 제거한 후 OC/EC 탄소분석기를 이용하여 분석하였다. 이들 석탑 표면 흑색시료에서 검출된 원소탄소의 함량은 0.52%로 원소탄소 자체만으로 석탑 표면의 흑화현상을 설명하기에는 충분치 않은 양이나 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 석탑 흑색표면 내 원소탄소의 기원을 살펴보기 위해 석탑주변의 대기미세먼지(PM-10)를 포집하여 성분을 검토하였다. 대기미세먼지 중에서 가장 높은 비율을 차지하고 있는 것은 이온성분으로 38.4%였으며 토양지각성분이 16.6%, 탄소성분이 38.4%로 측정되었다. 대기의 높은 원소탄소함량(13 wt.%)은 석탑 흑색표면에서 검출된 원소탄소의 기원으로 판단된다. 대기중의 토양성분 또한 석탑 흑색표면이 함유하고 있는 규산염광물의 기원으로 추정되며, 석탑표면에 축적되어 표면을 어둡게 하는 역할을 한다.

중심어: 원소탄소, 총탄소, 석탑, 흑화, 미세먼지

ABSTRACT Black surface layers collected from stone pagodas were analyzed to study the effects of carbon compounds on the blackening of stone surface layer. The total amounts of carbon was measured through elemental analyser. Organic and elemental carbon were measured by combustion chromatographic CO_2 determination after elimination of carbonates carbon with acid treatment. The elemental carbon concentration in the black surface layer measured 0.52wt.%. This value is not sufficient to explain the complete blackening of stone surface. To trace the origin of carbon in black surface layer on the stone pagoda, aerosol samples for PM10 were collected at the near sites of the pagoda. The major components of them were soluble ions(42.8wt.%), carbon(38.4 wt.%) and crustal matter(16wt.%). From the high content(13wt.%) of elemental carbon in aerosol can be deduced that it may be a prime origin for the elemental carbon in the black surface layer on the stone pagoda. The crustal matter in aerosol can be also a origin of silicate mineral in black surface layer and plays a important role in the darkening of black surface layer.

Key word : Elemental carbon, Total carbon, Stone pagoda, Blackening, Aerosol

접수 ' 07. 02. 02. / 심사 ' 07. 02. 06.

1. 서 론

석조문화재는 자연환경과 접하면서 화학적, 물리적으로 다양한 반응을 일으켜 변화된다. 특히 외부에 노출된 석조문화재의 표면 중 빗물 등의 수분이 직접 닿지 않는 부위는 대기 중에서 부유한 유기, 무기오염물의 저장소 역할을 한다. 여기에 아황산가스 및 대기분진 등 다양한 대기오염물질이 접촉을 하면서 암석의 표면은 외부 이물질의 부착과 외부원인으로 인해 변화된 원암의 변질산물들로 구성된 손상층을 형성한다. 비의 직접적인 영향권에 있는 부위들은 씻겨 나가고 비가 닿지 않는 부위는 그대로 남으며 비가 간접적으로 닿는 부위는 부분적으로 씻겨지기는 하지만 일부는 남는다. 이러한 작용이 반복되면서 변화층이 두껍게 형성되는 곳, 형성되지 않는 곳과 약간만 형성된 곳으로 차이가 발생하게 된다.

비도심권과는 달리 도심지역에 위치한 석조문화재의 손상을 가속화시키는 주요 원인으로 대기오염과 관련지어 연구한 기존의 연구들은 석조문화재 표면에 형성된 변화층은 흑색을 띄고 석고를 다량 함유하고 있는데 대부분 대기오염의 결과물로 구성되어 있다고 밝히고 있다.[1,2] 또한 대기부유먼지 중 탄산질입자는 넓은 표면적과 중금속을 함유하고 있어서 아황산가스의 산화에 촉매역할을 하는 것으로 보고하고 있으며, 석고결정을 성장시키는 역할을 하여 암석의 손상에 중대한 역할을 하고 있다는 것도 밝히고 있다.[3~5] 우리나라 국보, 보물급의 석조문화재 보존현황을 조사한 "석조문화재보존관리 연구(2001- 2005)"에서도 도심지역의 흑화현상을 보고하였다. 서울에서는 원각사지십층석탑, 경천사십층석탑, 법천사지광국사현묘탑, 거돈사원공국사승묘탑, 영전사지보제존자사리탑을 비롯한 여러 건의 석조문화재에서 흑화현상이 관찰된다고 보고하였으며, 대구(보물 135호 석조부도, 보물 258호 석조부도)와 광주(광주동오층석탑, 광주서오층석탑)에서도 도심중앙에 위치한 석조문화재에서 동일한 상황이 발생되고 있음을 지적하였다.[6~8] 이와 같이 석조문화재 표면의 흑화현상이 문화재 손상의 주된 과정임은 분명한 것으로 파악되며, 흑화부위가 손상의 문제와 더불어 미관의 관점에서도 크게 문제가 되는 부분이기 때문에 그 흑화현상을 규명하는 것은 석조문화재의 보존적인 조치에 필수적인 사항이라고 할 수 있다.

석조문화재 표면에 형성된 흑색층은 다양한 물질로 구성되어 있으며, 일반적으로 흑화라는 표현을 사용하기는 하나 암갈색에 가까운 흑색을 보이고 있어서 미관상의 문제인 이러한 색과 관련된 물질만을 규명하는 것은 쉽지 않다. 흑색층에 대해 연구한 대부분의 연구들은 흑색층의 주구성성분이 "석고"라고 밝히며, 원 석조물에 끼치는 손상에 대해 언급하고 있다.[1,11] 그러나 석고는 흑화부위의 중요한 구성성분이지 흑색을 띠는 성분이 아니기 때문에 석조물의 표면에 형성된 흑화부위의 "흑색" 또는 "흑갈색"을 불러일으키는 성분을 찾는 것이 필요하다. 본 연구에서는 대기오염이 심한 도심에 위치한 석조문화재의 표면이 검게 변화된 점을 주목하여 근대의 산업화이후 다량으로 발생하고 있는 대기오염물질 중 불완전 연소된 탄소함유물질(그을음, soot)을 중심으로 살펴보았다.

그을음은 작고 둥근 입자가 3차원적으로 연결되어 군집되고 형태에 따라 크기는 매우 다양하나(~ 수 ㎛), 1차입자들은 20~30nm의 크기들로 일정하며, 이들은 순수한 그라파이트구조(3nm, Figure 1)의 단위로 구성된 것이 아니라 미량의 다른 성분들을 함유한 3차원적인 구조를 지닌 탄소복합체의 형태이다.[9,10] 그라파이트적인 미세구조 때문에 빛을 강하게 흡수하여 흑색을 띠는 그을음을 흑색 탄소(black carbon, BC)로 일컫기도 하며 원소탄소(elemental carbon, EC)로 부르기도 한다. 기존의 연구들은 대기 중 그을음의 주성분이 탄소인 점을 감안하여 석조물 표면의 탄소연구를 중심으로 진행하였으며, 대부분 원소분석기를 이용한 총탄소(total carbon, TC)농도를 논의하는데 그쳤다.[11]

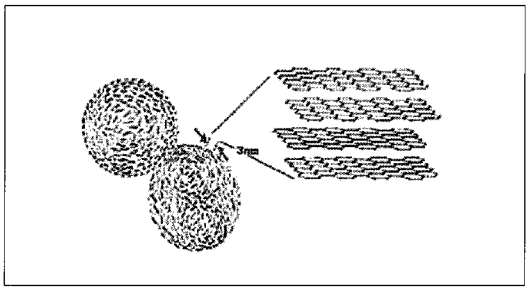


Figure 1. Primary particle of soot.[9]

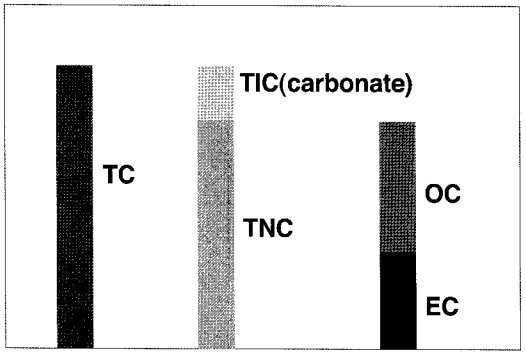
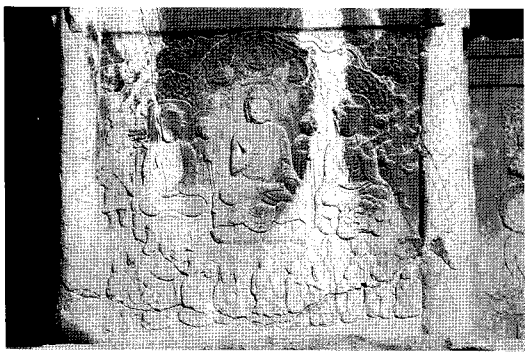


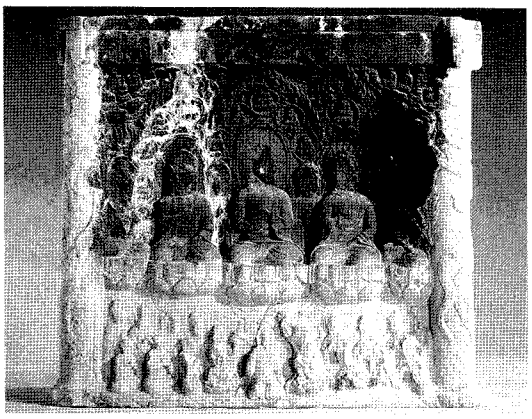
Figure 2. Carbon in the black layer on the stone surface.
Total carbon(TC)=EC(elemental carbon)+OC(organic carbon)+TIC(carbonate carbon).

그러나 Figure 2와 같이 석조문화재 표면에서 존재하는 탄소는 비탄산염탄소와 탄산염탄소로 크게 나누어지며, 비탄산염탄소는 유기화합물을 구성하는 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소로 다시 분리된다.[12] 이 중 석조문화재 표면에서 흑색을 유도하는 탄소는 원소탄소로서 일반적인 탄소측정기로는 특별한 전처리를 거쳐서만이 분리되어 측정된다. 흑색의 원인이 되는 원소탄소는 650°C 이하에서 불활성가스 내에서는 증발되지 않으며 공기 중 또는 산소가스 중에서는 340°C 이하에서도 연소되지 않는다.[13~15] 본 연구에서는 이러한 탄소들의 성질을 고려하여 개발된 탄소분석기를 사용하여 석조문화재 표면 흑색층에 존재하는 원소탄소를 측정하여

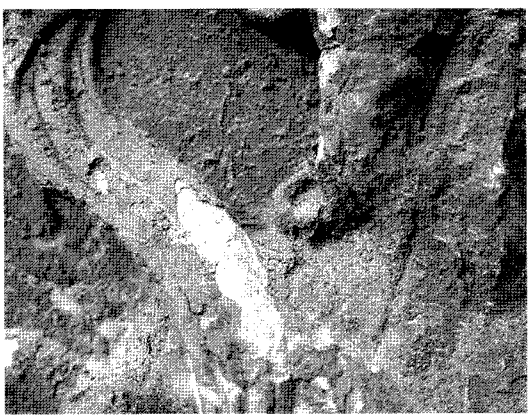


(a)

(b)



(c)



(d)

Figure 3. The black layer on the surface of the Wongaksajisypchungsoektap (10-storied stone pagoda in Wongaksaji)(a,c) and the Gyeongchunsasypchungsoektap (10-storied stone pagoda in Gyeongchunsa)(c,d).
(a),(c) Black layer is developed on the stone surface and in the beyond water's reach. (b),(d) Black layer exfoliate from the stone surface and original stone is severe deteriorated.

흑화의 원인물질로서의 역할을 살펴보고자 하였다.

표면의 흑화현상을 보이는 도심지역의 석조문화재 중 화강암으로 구성된 석조문화재의 표면에서는 흑색이 매우 얇게 형성되어 있어 시료 채취가 어려워, 상대적으로 흑색층이 두텁게 형성된 탄산염광물로 구성된 석조문화재(국보 2호 원각사지십층석탑, 국보 87호 경천사십층석탑, Figure 3) 표면에서 시료를 채취, 연구를 진행하여, 도심지역에 위치한 탄산염암으로 구성된 석조문화재의 표면에서 형성되어 있는 오염물에 대해 화학성분, 광물성분과 미세조직 등을 밝히고 흑색층이 원암에 어떤 영향을 미치는 지를 연구하였다. 최근에 보수되어 실내로 옮겨 전시중인 경천사십층석탑과 종로 탑골공원에서 유리보호각으로 둘러싸인 원각사지십층석탑은 대기오염이 심한 서울의 도심에서 약 30km 거리를 두고 비슷한 주변환경에 놓여 있었기 때문에 흑색을 일으키는 탄소의 기원물질로 추정되는 석조문화재 주변의 대기미세먼지를 포집하여 탄소함량과 기타 함유성분을 측정하여 석탑 흑색층의 성분과 비교분석하였다(Figure 4).

Figure 4. Site environment of Wongaksajisypchungseoktap (arrow indicates protector of pagoda) shows typical urban environment with severe air pollution.

2. 시료처리와 연구방법

원각사지십층석탑과 경천사십층석탑의 표면에서 흑색시료를 채취한 후 건조시키고 분말화한 후 20℃의 데시케이터에서 보관한 후, 원소분석기(EA1110, CE Instrument)를 이용하여 총탄소량을 측정하였다. 시료 중 원소탄소의 원활한 분석을 위하여 흑색부위에 함유되어 있는 탄산염성분을 12.5% 염산용액으로 처리한 후 40-50℃로 가열하여 이산화탄소로 변환시켜 제거시킨 후, 2mg의 흑색시료를 공기중의 대기미세먼지를 포집하는 필터에 포집시켜 NIOSH 5040 TOT법을 이용한 OC/EC 탄소분석기(SunsetNIOSH5040, Sunset Laboratory Inc.)로 분석하였다.

탄소는 1차적으로 유기탄소가 산소가 없는 불활성가스분위기(He)에서 열적으로 탈착시키는 과정에서 측정되며, 그 후에 원소탄소가 산소와 헬륨가스관속에서 연소되는 과정을 통하여 측정된다.

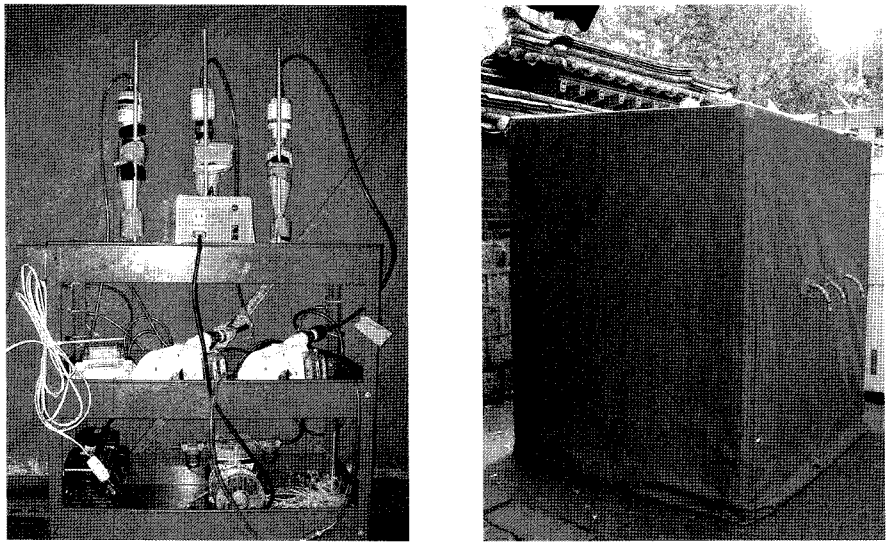
대기미세먼지와 석탑표면의 흑색층과의 관계를 살펴보기 위하여 원각사지십층석탑주변의 대기미세먼지(PM-10)를 2006년 11월 17일에서 18일 양일간 포집하여 성분을 검토하였다.

1) 11월 17일 09:00 - 11월 18일 08:59
2) 11월 18일 09:05 - 11월 19일 09:04

Sampler는 URG사 PM-10 cyclone model URG-2000-30ENB였으며, 유입유량: 16.7 lpm, 포집시간: 24시간, 포집입경: 10㎛ 이하로 3기를 설치하였다. 화학성분분석을 위하여는 Polycarbonate type Costar사 47mm 0.4㎛ pore size Nuclepore filter를, 수용성 이온분석을 위하여 Teflone type Gelman사 47mm Zeflo filter를 장착하였으며 탄소분석에는 Quartz type Whatman사 47mm Microfibre filter를 이용하여 대기미세먼지를 포집하였다(Figure 5). 포집된 미세먼지 중의 탄소성분은 석조문화재 표면흑색부위 내의 탄소를 측정하였던 동종의 탄소분석기를 이용하였으며, 화학성분은 전처리과정을 거친 후 ICP-AES(OPTIMA 4300DV, Perkin Elmer)를, 수용성 이온성분은 ICP-AES(OPTIMA 4300DV, Perkin Elmer)와 이온크로마토그래프(IC, DIONEX사의 DX-500)를 이용하여 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

원각사지십층석탑과 경천사십층석탑 표면에 형성된



(a) (b)

Figure 5. The equipment for ambient air sampling at Tapgol park in Seoul.
(a) PM-10 collectors for chemical component, ion, and carbon analysis. (b) view and location of sampling.

흑색부위에서 채취한 시료를 X선형광분석한 결과 칼슘과 황이 주성분으로 검출되어 방해석($CaCO_3$)으로 이루어진 원암과는 차이를 보였으며, 그 외에 소량의 규산염광물 구성성분이 검출되었다(Table 1). 원소분석기를 이용하여 측정한 총탄소, 황, 질소와 수소농도를 Table 2에 정리하였다. 시료가 함유하고 있는 총탄소의 농도는 1.95%, 황 13.3%, 질소 0.30% 및 수소가 2.14%로 석조문화재 흑색표면이 함유한 탄소농도 값은 유럽에서 연구된 도심지역 석조문화재 흑색표면이 함유한 탄소농도의 전형적인 범위 내에 속하나 소량 쪽에 가깝다.[2] 총탄소성분을 원소탄소, 유기탄소, 탄산염탄소와 비탄산염탄소로 구분하여 Table 3에 나타내었다. 비탄산염 탄소의 농도는 1.62%이며 총탄소의 81%로 매우 높은 비율을 나타내고 있다. 19%를 보이는 낮은 탄산염 탄소의 농도는 대부분 원암의 탄산염기질에서 기인한 것으로 사료되며, 여기에 대기미세분진 중의 탄산염에서 기인한 탄소도 고려해야 하나 기존의 논의에서 매우 미약한 결과로 밝혀져 이 연구에서도 배제하였다.[16]

석탑의 흑색표면시료가 함유하고 있는 원소탄소는 0.52%로 총탄소량의 26%, 비탄산염 탄소의 32%에 해당하며, 유기탄소는 1.10%로 검출되었다. 대기미세먼지 중에서 탄산질(Figure 6) 입자의 형태로 석조문화재 표면에 흡착하는 원소탄소는 석조문화재 표면이 흑색을 띄게 하는데 중요한 역할을 하며, 탄산질입자는 큰 표면적과 중금속을 함유하고 있음으로 인해 아황산가스의 산화에 촉매역할을 하는 것으로 알려져 있다.[3~5] 석탑 흑색표면에서 검출된 0.52%의 원소탄소량은 1% 이상일 때 흑색을 보인다고 발표한 기존의 연구결과에 비추어 볼 때, 그 자체만으로 석탑 표면의 흑색을 야기시키기는 값은 되지 못한다.[17] 석탑이 함유하고 있는 0.52%의 원소탄소를 백색의 석고에 혼합한 후 변화된 색상을 Figure 7에 나타내었다. 흑색으로는 변화되지 않았으나 회색을 띠는 것으로 보아 석탑의 흑색층이 함유하고 있는 원소탄소의 양은 석탑 표면의 흑화에 영향을 미치는 것은 분명해 보인다.

석탑의 흑색층이 함유하고 있는 원소탄소는 구성암석이 함유하지 않는 성분이기 때문에 외부로부터 유입된 것이 분명하여, 그 공급원으로 추정되는 대기미세먼지(PM-10)를 석조문화재 주변에서 포집한 후 촬영한 필터들의 모습을 Figure 8에 나타내었다. 원각사지십층석탑이 위치한 종로탑골공원에서 포집된 공기부유먼지의 총량은 날짜에 따라 아래와 같은 변동을 보였으나, 대기

Table 1. The chemical compositions(wt.%) measured by XRF in bulk samples of damage layers sampled on stone pagodas in urban environments(Seoul)

Sample1	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	L.O.I.	Total
W	0.71	2.06	27.82	35.87	0.55	0.37	32.32	99.7
K	0.35	0.89	33.53	28.47	0.36	0.56	35.64	99.8

W: Wongaksajisypchungseoktap, K: Gyeongchunsasypchungsoektap

Table 2. The elemental concentrations(wt.%) measured by elemental analyser in bulk samples of damage layers sampled on stone pagodas in urban environments(Seoul)

Sample	C	S	N	H
W	1.761	11.34	0.243	2.274
K	2.145	13.33	0.358	2.011
Average	1.953	12.34	0.301	2.142

W: Wongaksajisypchungseoktap, K: Gyeongchunsasypchungsoektap

Table 3. Total, noncarbonate, carbonate, elemental and organic carbon concentrations(wt.%) measured in the black crusts on stone pagodas in urban environments(Seoul)

Sample	Total carbon[a]	Noncarbonate carbon[b]	Carbonate carbon[b]	Elemental carbon[c]	Organic carbon[c]
W	1.76	1.50	0.26	0.45	1.05
K	2.15	1.74	0.41	0.59	1.15
Average	2.00	1.62	0.34	0.52	1.10

W: Wongaksajisypchungseoktap, K: Gyeongchunsasypchungsoektap

a Measured on bulk samples by elemental analyzer

b Calculated values

Noncarbonate carbon=EC+OC,

Carbonate carbon=Total carbon-Noncarbonate carbon

c Measured on treated samples by carbon analyzer

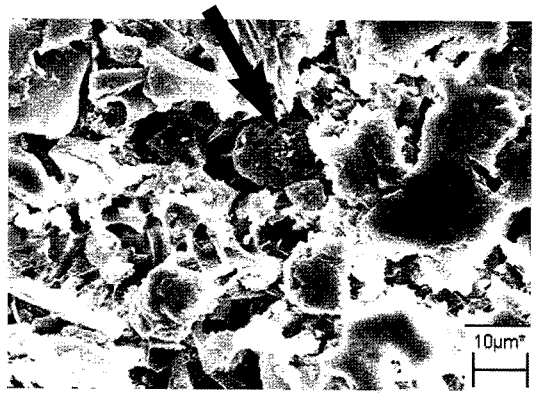


Figure 6. Carbonaceous particles in a black layer on stone pagoda in urban environments(Seoul).

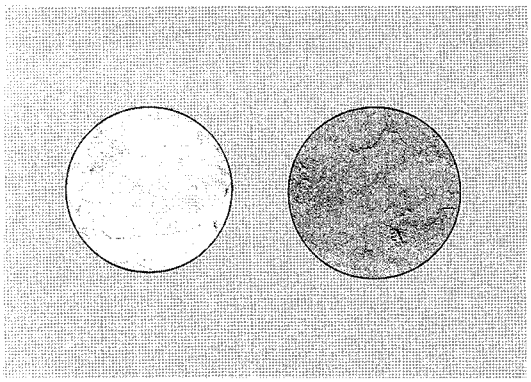


Figure 7. Color of gypsum(left, white) and mixture of 99.48% gypsum and 0.52% elemental carbon(right, grey).

환경기준은 연간 평균치 70㎍/m³ 이하, 24시간 평균치 150㎍/m³로, 본 관측기간 동안 측정된 농도는 서울의 일반적인 오염도(좋지 않은 대기질)로 대표성을 지닌다고 할 수 있다.

1) 11월 17일 09:00 ~ 11월 18일 08:59
   E-1: 72.3 ㎍/m³, C-1: 79.2 ㎍/m³,
   I-1: 76.9 ㎍/m³
2) 11월 18일 09:05 ~ 11월 19일 09:04
   E-2: 108.7 ㎍/m³, C-2: 112.4 ㎍/m³,
   I-2: 110.5 ㎍/m³

Figure 8에서 보는 바와 같이 필터의 표면은 24시간의 미세먼지포집으로 인하여도 검게 변화된 것이 뚜렷하게 관찰된다. 포집한 대기미세먼지의 조성성분을 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 기존분석방법을 참고하여 24시간 동안 2일에 걸쳐 포집한 2개의 필터를 분석한 후 평균하여 대기성분을 해석하였다.[18] 대기미세먼지 중에서 가장 높은 비율을 차지하고 있는 것은 이온성분으로 42.8%였으며 광물성분 16.6%, 탄소성분 38.4%와 기타 2.2%를 보였다.

탄소성분 중에서는 유기탄소가 22.1%로 13.7%를 차지한 원소탄소에 비해 2배 가까운 값으로 검출되었으며 그 절대량은 20.9㎍/m³과 13.0㎍/m³으로 분석되었다 (Table 5). 본 연구의 범위에서 공기 중에 있는 원소탄소의 양과 석조문화재 표면흑화와의 절대적인 상관관계를 파악하기는 어렵지만 대기가 함유하고 있는 원소탄소의 양은 대기먼지가 포집된 필터가 흑색으로 변화되는 것과 유사하게 장기간 대기 속에 위치하고 있는 석조문화재의 표면을 흑화시키는데 큰 역할을 하고 있다고 판단된다. 석조문화재의 표면을 흑화에 영향을 주는 것은 원소탄소뿐만 아니라 철성분, 산화망간과 같은 유색광

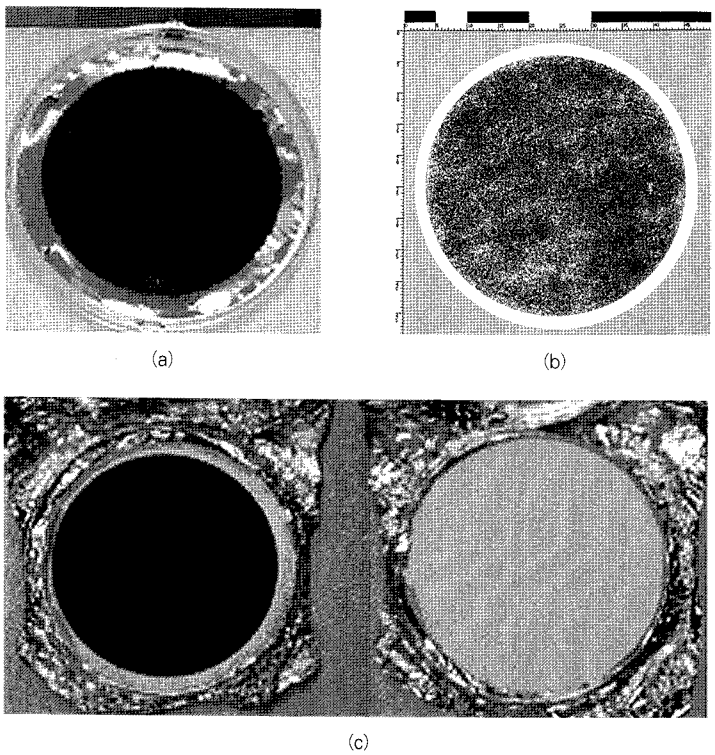


Figure 8. The air fine particle(PM-10) samples collected at Tapgol park in Seoul.
(a) Sample for chemical composition analysis, (b) Sample for water soluble ion analysis,
(c) Sample for carbon analysis(left) and blank(right).

Table 4. Mean concentrations of components in PM-10 samples collected at Tapgol park in Seoul

component	concentration (%)
unknown	2.2
mineral component	16.6
ion(total)	42.8
carbon(total)	38.4

Table 5. Total, elemental and organic carbon concentrations($\mu g/m^3$) in air sample collected from Tapgol park

	TC(in total) ($\mu g/m^3$)	OC ($\mu g/m^3$)	EC ($\mu g/m^3$)
C-1	29.1(76.9)	18.9	11.2
C-2	43.6(112.4)	22.8	14.7
Average	36.4(94.7), 38.4(%)	20.9($\mu g/m^3$) 22.07(%)	13.0($\mu g/m^3$) 13.7(%)

물, 흑색색소를 지닌 미생물체들과 같은 여러 요소가 있기 때문에 흑색층 내에 존재하는 이러한 성분들도 분석해보면 흑화의 원인물질을 더욱 분명하게 규명될 수 있을 것으로 본다.

또한 공기 중에 부유하던 원소탄소가 석탑표면에 흡착되기도 하지만 빗물에 포함되어 석탑에 닿기도 하는 등 석탑의 표면에는 건식이나 습식의 형태로 부착될 수 있다.[19] 석조문화재에서 균열이 발생되어 있는 곳과 빗물이 고이는 곳에서 흑화현상이 더 잘 발달된 것을 살펴볼 수 있는 데, 강우 중의 원소탄소 함량을 분석해보면 더 분명한 결과를 얻을 수 있을 것이다. Table 6에 정리된 부유지각성분에서 기인한 화학성분에서는 규소와 황 성분이 두드러져 검출되었으며, 규산염광물이 미세먼지 중에 상당한 비중으로 차지하고 있음을 알 수 있다. 이러한 성분 또한 석탑의 표면에 흡착되어 축적되면 암갈색을 띄게 되므로, 원소탄소와 더불어 표면 "흑화"의 한 원인으로 볼 수 있다. 또한 앞서 석탑 흑색표면이 함유하고 있는 것으로 밝혀진 규산염광물성분은 탄산염암질 석탑의 원암이 함유하고 있지 않은 성분이기 때문에 대기미세먼지가 함유하고 있는 규산염광물성분이 주 기원으로 볼 수 있다. 황성분은 황산이온과 더불어 석조문화재의 주요 피해요인이므로 이 성분이 석조문화재 주변 대기 중에서 다량 검출되고 있다는 점은 석조문화재의 보존에 우려가 되는 부분이다.

대기미세먼지 성분 중 이온성분은 가장 높은 비율로 함유되었는데 Table 7에서 나타난 바와 같이 음이온 중에서는 질산이온이 16.2$\mu g/m^3$으로 10.1$\mu g/m^3$의 황산이온보다 높게 검출되고 있다. 탄산염광물은 황산이온과 반응하여 석고를 형성하는 것 외에도 질산이온과 반응하면 다음과 같은 반응으로 탄산염광물이 해리된다.

$$CaCO_3 + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Table 6. Concentrations($\mu g/m^3$) of crustal elements in air sample collected from Tapgol park

	TM (in total) ($\mu g/m^3$)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	S	Ti	Mn
E-1	12.4(72.3)	3.3	1.3	1.7	1.6	0.3	0.5	1.4	2.1	0.1	0.1
E-2	17.5(108.7)	4.4	1.4	2.1	2.0	0.7	1.0	0.9	4.7	0.1	0.1
Average	15.0(90.5) 16.6(%)	3.8	1.3	1.9	1.8	0.5	0.7	1.2	3.4	0.1	0.1

Table 7. Ion concentrations($\mu g/m^3$) in air sample collected from Tapgol park

	TI(in total) ($\mu g/m^3$)	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
I-1	34.5(79.2)	3.4	14.0	8.5	0.5	5.5	0.6	0.2	1.9
I-2	46.8(110.5)	4.1	18.5	11.6	0.6	8.8	1.0	0.2	1.9
Average	40.6(94.9) 42.8(%)	3.7	16.2	10.1	0.6	7.1	0.8	0.2	1.9

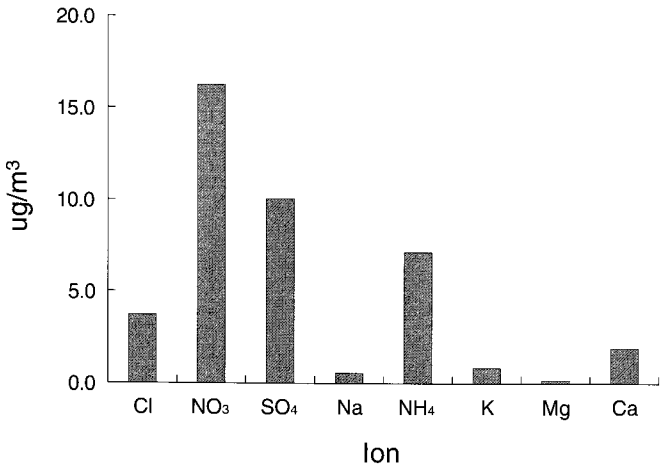


Table 8. Concentrations(wt.%) of the main ions detected in the black surface layer sampled on stone pagodas in urban environments(Seoul)

Sample	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}
W3	29.50	0.02	0.08	0.10	18.53	0.07	0.04
K6	29.46	-	0.04	0.05	12.96	0.02	0.02
K7	33.50	-	0.03	0.04	17.30	0.09	0.01
K8	34.59	-	0.03	0.02	18.46	0.02	0.01

W: Wongaksajisypchungseoktap, K: Gyeongchunsasypchungsoektap

그러나 Table 8과 같이 석조문화재 흑색시료에서는 SO_4^{2-}에 비하여 NO_3^-과 Cl^-이 적게 검출되었다. 이것은 NO_3^-과 Cl^-을 함유한 염이 물에 훨씬 더 쉽게 용해되고 이로써 비 등 수분에 의해 암석으로부터 쉽게 제거될 수 있기 때문으로 생각된다. 열역학적인 관점에서 살펴보면 $CaCO_3$와 SO_2, NO_2의 반응을 비교하였을 때 $CaCO_3$와 SO_2의 반응 시 나타나는 더 큰 음의 값의 깁스 자유에너지 값은 SO_2와의 반응이 더 빨리 이루어지고 있음을 의미한다(-69kcal/mol, -29kcal/mol).[1] 또한 반응속도론의 관점에서 볼 때, 탄산칼슘과 SO_2와의 반응은 두 단계를 거치면서 안정한 염을 형성하고 있기 때문에 다른 염들에 비해 황산염이 흑색표면에서 더 잘 검출되는 것으로 파악된다.[20,21]

$$CaCO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot H_2O + CO_2 \quad (1)$$

$$CaSO_3 \cdot H_2O + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (2)$$

4. 결 론

대기오염이 심한 도심에 위치하고 있던 원각사지십층석탑과 경천사십층석탑 표면에 형성된 흑색부위가 함유

하고 있는 탄소함량을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

흑색부위가 함유하고 있는 총탄소의 농도는 1.95%로 유럽에서 연구된 도심지역 석조문화재 흑색표면의 자료와 비교시, 석탑의 흑색층에서 검출된 탄소농도는 전형적인 유럽의 석조물 흑색층이 함유하고 있는 총탄소량 범위 내에 속하나 소량 쪽에 가까운 값을 보였다. 총탄소 성분 중 암석에서 기인할 수 없는 비탄산염 탄소의 농도는 흑색층의 1.62%를 차지하며, 0.34%의 낮은 탄산염 탄소의 농도는 대부분 원암의 탄산염기질에서 기인한 것으로 판단된다.

석탑의 흑색표면시료가 함유하고 있는 원소탄소는 0.52%로 총탄소량의 26%, 비탄산염 탄소의 32%에 해당되나, 검출된 원소탄소량은 그 자체만으로 흑색을 야기시키기에는 충분치 않으나 중요한 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 석탑의 흑색층이 함유하고 있는 원소탄소의 기원을 살펴보기 위해 석탑 주변에서 대기미세먼지를 포집하여 육안적 관찰과 구성성분분석을 실시한 결과 미세먼지가 석탑의 흑색에 영향을 주고 있음이 확인되었다. 대기미세먼지(PM-10)를 포집한 필터의 표면은 검게 변화되었으며 원소탄소의 비율은 총미세먼지량의 13.7%를 보였다.

이와 같이 대기가 함유하고 있는 높은 원소탄소의 양은 대기먼지가 포집된 필터가 흑색으로 변화되는 것과 유사하게 오랜 시간 대기 속에 위치하고 있는 석조문화재의 표면에 흡착되어 흑색을 띠게 하는 요소가 된다고 판단된다. 대기미세먼지의 성분 가운데 16%를 차지하는 것으로 분석된 토양성분은 석탑 표면 흑화의 또 다른 원인물질일 수 있다. 석탑 흑색표면이 함유하고 있는 규산염광물성분은 석탑의 원암이 함유하고 있지 않은 성분이기 때문에 석탑 주변의 대기미세먼지가 함유하고 있는 규산염광물성분이 석탑의 표면에 침착되어 형성된 것으로 판단된다. 부유하고 있는 토양지각성분이 석탑의 표면에 흡착되어 축적되면 암갈색을 띄게 되므로 원소탄소와 더불어 석탑 표면흑화의 한 원인으로 파악된다.

사사

본 연구는 2006년도 국립문화재연구소 R&D 연구비의 지원 하에 이루어졌으며, 연구를 위하여 대기미세먼지 포집과 원소탄소분석에 도움을 준 경주대학교 환경공학과 김경원교수께 감사드린다.

참고문헌

1. Leysen, L., Roekens, E., Van Grieken, R., "Air-pollution-induced chemical decay of a sandy-limestone cathedral in Belgium" *The Science of the Total Environment*, 78, p263-287, (1989).
2. Sabbioni, C., Zappia, G., Ghedini, N., "Carbon due to atmospheric deposition on stone monuments and historical buildings" *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, p333-340, (1996).
3. Benner, W.H., Brodzinsky, R., Novakov, T., "Oxidation of SO_2 in droplets which contain soot particles" *Atmos. Environ.*, 16, p1333-1339, (1982).
4. Ausset, P., Del Monte, M., Lefevre, R.A., "Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash" *Atmos. Environ.*, 33, p1525-1534, (1999).
5. Baer, N.S., Sabbioni, C., Sors, A. (Eds.), *Science, technology and european cultural heritage*, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1991).
6. 문화재청, *석조문화재보존관리연구*, (2002).
7. 국립문화재연구소, *석조문화재보존관리연구*, (2003).
8. 국립문화재연구소, *석조문화재보존관리연구*, (2004).
9. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, New York, (1998).
10. Blatt, N., *Charakterisierung von Ruβaerosolen durch thermische Analyse*, Diplomarbeit, Institut fuer Meteorologie und Klimaforschung, Karlsruhe Universitaet, (2002).

11. Nord, A., Ericsson, T., "Chemical analysis of thin black layers on building stone" *Studies in Conservation*, 38, p25-35, (1993).
12. Ghedini, N., Gobbi, G., Sabbioni, C., Zappia, G., "Determination of elemental and organic carbon on damaged stone monuments" *Atmos. Environ.*, 34, p4383-4391, (2000).
13. Petzold, A., Niessner, R., "Method comparison study on soot-selective techniques" *Mikrochim. Acta*, 117, p215-237, (1995).
14. Cachier, H., Bremond, M.P., Buat-Menard, P., "Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method" *Tellus*, 41B, p379-390, (1989).
15. Lavanchy, V.M.H., Gaggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U., "Elemental carbon(EC) and black carbon(BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch" *Atmos. Environ.*, 33, p2759-2769. (1999).
16. Noll, W., *Alte Keramiken und ihre Pigmente*, (1991).
17. Pie, K., *Aeolian dust and dusts deposits*, Academic Press, London, (1987).
18. 허윤경, *포항지역 대기 중 미세먼지의 오염특성평가*, 영남대학교 석사학위논문, (2004)
19. Petr Chylek, Kou, L., Johnson, B., Boudala, F., Lesins, G. "Black carbon concentrations in precipitation and near surface air in and near Halifax, Nova Scotia" *Atmos. Environ.*, 33, p2269-2277, (1999).
20. Van Houte, Del Monte, "Kinetics of reactions of $CaCO_3$ with SO_2 and O_2 below 650℃" *J.Chem.Soc.*, Faraday Trans. I:, p1593-1605, (1979).
21. Aires-Barros, L., *The decay of stonework: Mechanism, methodology of study, Weathering and air pollution*, p111-118, (1991).