

산성비에 의한 경주남산지역 석조문화재의 손상 임상연구

Modeling Study on Deterioration of Stone Monuments in the Gyeongju Namsan Mountain by Acid Rain

도진영 (Jin Young Do)^{1,*} · 최기주 (Gi Joo Choi)² · 조현구 (Hyen Goo Cho)³

¹경주대학교 문화재학부

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

²강원대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

³경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 경주남산화강암과 보수물질인 시멘트모탈에 다양한 산성도를 지닌 인공강우를 적용한 후 변화되는 양상을 통해 경주지역 석조문화재의 산성비에 의한 손상을 예측하였다. 2005년 경주지역 강우의 산성도가 pH 4.93~6.39로 측정되어, 이를 토대로 pH 4.0, pH 5.6, pH 8.0의 인공강우를 제작하여 시편에 적용하였으며, 인공풍화시험을 병행하여 시험을 가속화하였다. 경주남산화강암과 반응한 pH 5.6와 pH 8.0 강우는 중성으로 변화하였으며, 강우적용 시험 후 시편의 무게는 감소하였다. 경주남산화강암의 수용성 이온성분이 인공강우 적용 후 시험전에 비해 높게 검출되었으며, 이는 구성광물의 용해에서 주로 기인된 것으로 보인다. 강우에 의해 이탈된 광물성분은 주로 석영, 정장석과 사장석으로 산성비에 의해 바탕의 석기부위가 용해되고, 이로 인해 광물입자들이 이탈하는 것으로 보인다. 석조문화재 보수물질인 시멘트모탈은 산성비뿐만 아니라 알칼리성 강우에 의해서도 수용성 이온성분으로 용해되었다.

주요어 : 경주남산화강암, 석조문화재, 산성비, 손상, 시멘트모탈

ABSTRACT : The deteriorations of stone monuments located in Gyeongju area are predicted in a modeling study. Artificial rain and accelerated weathering test are here applied to the Gyeongju Namsan granite and cement mortar. They are reacted with pH 4.0, pH 8.0 and pH 5.6 rain, respectively. The two former values are the limited acidity values in the Gyeongju (the acidity of rain of the Gyeongju were pH 4.93~6.39 in 2005) and the latter is the limited acidity of acid rain. The rains of pH 5.6 and pH 8.0 reach close to a value of pH 7.0 after the reaction with the Gyeongju Namsan granite. After application of the artificial rain and weathering test, the weight of specimens were reduced and the contents of soluble ions in the specimens were increased. These results are attributable to solution of minerals in the specimens. At first, the microlithic have dissolved in ground from the reaction with acid rain. And then mainly quartz, plagioclase and orthoclase bound by the microlithic are disintegrated. The cement mortars are dissolved after the reaction with not only acid but alkali rain. The concentrations of ions in the dissolved cement mortar are higher than those in granite.

*교신저자: hdjy@kju.ac.kr

Key words : Gyeongju Namsan granite, stone monument, acid rain, deterioration, cement mortar

서 론

석조문화재의 손상은 화학적, 물리적, 생물학적 및 기계적 원인 등에 의해 단독 또는 복합적으로 다양한 형태를 보이며 발생된다(김수진, 2003). 손상이 상당히 진행된 석조문화재의 진단 및 과학적, 기술적 조치에 대한 연구는 국내외적으로 여러 분야에서 다양하게 진행되고 있으나, 이러한 보존연구는 석조문화재 자체의 손상상태와 손상된 부위를 수리 복원하는 부분에 집중하고 있다(이상헌, 2006; 이정은 외, 2006). 그러나 손상이 일어나게 된 근본적인 원인을 함께 연구하여 그 문제점을 차단하지 않는 현재와 같은 보존연구는 부분적이고, 단기적이어서 반복적인 손상을 불러일으키는 결과를 보인다(도진영, 2006).

석조문화재의 보존사업이 우선 시작된 유럽에서는 산업화가 시작된 이후 급격하게 나타난 석조물의 손상이 문화재로서의 가치손실을 차지하고서라도 실제로 사람이 살고 있는 건물들에서 발생하였기 때문에 현실적인 문제로서 심각하게 다루어지게 되어 원인규명 및 보존방법 등에 있어서 많은 발전이 이루어졌다. 산업화의 주된 역산물이 환경오염이며, 이로 인한 강우의 산성화가 심화되어 석조물에 심한 손상을 야기시키며 연구결과 도출되어 환경개선 및 석조물의 보호조치가 후속작업으로 대대적으로 시행되었다(Coote *et al.*, 1989; Haneef *et al.*, 1992; Grossi, 1995; Nord and Tronner, 1995; Smith, 1993).

석조문화재가 많은 경주에는 비도심지역인 경주남산을 비롯한 야외에서 오랜시간 주변환경과 반응하고 있는 석조물들이 위치하고 있으며, 여러 연구에서 이들의 보존상태가 양호하지 못하다는 결과를 보고하고 있다(도진영, 2005a). 제작된 지 천년에서 천오백년에 이르는 경주지역 석조문화재는 야외에 있었다더라도 그 재질의 특성상 다른 종류의 문화재에 비해서는 손상정도가 덜하여 보존에 관한 필요성이 대두되지는 않았다. 1970년대 경주개발사업이 진행되면서 시행된 보수작업에서 무너지고 손상정도가 심한 석조문화재는 그 당시의 보수물질인 시멘트모탈과 강회 등으로 대대적으로 처리되었으며, 1990년대에는 예폭시수지를 비롯한 합성수지가 보수에 사용되었다.

그러나 보수·보존처리작업 후에도 석조문화재는 정서적으로 야외에 있는 것이 당연한 것으로 여겨져 왔기 때문에 별다른 후속조치 없이 거의 모든 문화재들이 그 후 40년 동안 부분적인 수리에만 그치고 있다(도진영, 2005b). 손상상태가 매우 심각한 월성골굴마애여래좌상(보물 581호), 단석산신선사마애불상군(국보 제199호)과 배리삼존불(보물 제63호)에는 유리 보호각과 목조 보호각을 설치하여 직접적인 빗물을 막는 조치를 취하기도 하였다.

보호시설의 설치는 수분이 가장 큰 손상의 원인임을 고려하여 행해진 조치였으며, 그 외 환경적인 요인이 관여되지는 않았다. 이러한 이유는 “경주지역”이라는 환경적 위치가 청정지역이라는 대전제가 있었기 때문이다. 그러나 1960년 이후 경주를 둘러싼 포항, 울산, 대구지역에 대단위 산업단지가 조성되었으며, 최근에는 경주시 자체에도 산업시설이 설치되어 경주지역의 환경에도 변화가 생겼으며, 환경오염을 걱정하는 목소리들이 높아지고 있다(Kim *et al.*, 2008). 더구나 경주지역의 문화재를 대표한다고 할 수 있는 야외에 위치한 수많은 석조문화재들이 오염된 환경에 노출되어 있으며, 환경오염의 대명사인 산성비로 인하여 손상이 예상된다는 연구결과가 발표되고 있다(정종현 외, 2008).

이러한 연구들은 기존에 환경요소, 즉 강우만을 측정하여 산성도로 인하여 문화재에 영향을 줄 것이라는 예측성 연구, 또는 석조문화재에서 나타난 훼손형태만으로 산성비의 영향을 추정하는 연구로서 산성비와 석조문화재 손상 간의 직접적인 상관관계를 밝히지는 못하였다. 그러므로 실제로 경주지역의 강우가 어느 정도의 산성도를 나타내는 지에 대한 연구가 필요하며 이러한 비에 의해 어떠한 형태의 풍화가, 또 어떠한 경로로 손상이 일어나는지에 대한 연구의 필요성이 대두되었다.

따라서 본 연구에서는 우선 경주지역 강우의 산성도를 측정하여 이와 동일한 산성도를 띠는 인공비를 제작하고, 경주지역 석조문화재에 주로 이용된 경주남산화강암에 적용하는 임상연구를 통하여, 산성비에 의해 발생하는 경주지역 석조문화재의 손상을 직접적으로 확인하며 그 손상메

Table 1. Climatic program for artificial weathering test (Gyeongju area)

	Seg 1	Seg 2	Seg 3	Seg 4	Seg 5	Seg 6	Seg 7	Seg 8
Characteristics of section	up	stay	up	stay	down	stay	down	stay
Temperature. (°C)	25	25	30	30	25	25	-3	-3
Rel. humidity (%)	70	70	90	90	70	70	0	0
Running time (hour)	2	4	2	4	2	4	2	4
Starting point (time)	22:00	0:00	04:00	06:00	10:00	12:00	16:00	18:00
Raining point (time)	10:30 ~ 12:30							

커니즘을 도출하고자 한다.

연구 방법

경주지역 강우의 산성도와 구성성분을 조사하기 위하여 경주시내권과 포항에 근접한 경주지역에 강우포집장치를 설치하여 산성도와 성분측정을 위한 초기 강우와 후기 강우를 채취하였다. pH meter를 이용하여 강우의 산성도를 측정하였으며 이온성분분석을 위하여 이온크로마토그래피법을 이용하였다.

산성비가 석조문화재에 끼치는 영향을 알아보기 위하여 경주지역 강우의 산성도와 함유이온성분을 바탕으로 다양한 산성도의 강우를 제작하여, 경주지역 석조문화재 대표적인 구성 화강암인 경주남산화강암(알칼리장석화강암)에 적용하고, 경주지역 온습도변화를 적용한 인공풍화시험을 거쳐 그 풍화형태를 관찰하였다. 이와 더불어 경주지역 석조문화재의 보수에 대량으로 사용되었던 시멘트모탈이 산성비에 의해 손상되는 양상과 암석의 손상에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 시멘트모탈을 시료로 제작하여 검토하였다.

산성도를 맞춘 인공강우를 큰 크기(2 × 5 × 10 cm)와 작은 크기(2 × 2 × 0.5 cm)로 제작된 시편 3개씩에 적용하였다. 주사기를 이용하여 시료가 충분히 젖을 수 있는 일정량의 강우를 적용하였다.

산성비에 의한 암석의 변화를 짧은 시간 안에 관찰하기 위하여 온습도변화에 의한 인공풍화시험을 거쳐 시험을 가속화하였으며, 인공풍화만을 3회를 실시한 후 인공강우와 인공풍화 동시적용 3회 순으로 하여 인공풍화시험을 총 85회 시행하였다. 인공풍화시험에 적용된 온도와 습도는 경주지역에서 측정된 데이터를 기반으로 하였으며, 그 기상프로그램은 표 1에 나타내었다.

시편들을 각 시험방법을 적용하기 전, 중간, 이

후의 무게를 측정하여 그 변화값을 조사하였으며, 색차계(CM-2600d, Japan)를 이용하여 색도변화를 측정하였다. 초음파측정기를(PUNDIT Plus with exponential probe TX-RX) 이용하여 시험적용 전후 시료의 초음파속도변화를 조사하고 이 값을 일축압축강도로 환산하여 강도의 변화를 살펴보았다.

강우와 인공풍화시험 적용 후 시편의 구성광물조성과 화학조성 변화를 조사하기 위하여 시험전과 후에 X-선회절분석법을(포항가속기, 8C2 고분해능 분말회절 빔라인) 이용하여 시편의 구성광물조성을 분석하였으며, 이온크로마토그래피법으로 시편에 함유된 이온성분을 분석하였다. 산성비에 의해 암석으로부터 이탈된 입자의 광물조성을 살펴보기 위하여 X-선회절분석법으로 조사하였다. 더불어 시험편과 반응한 후 변화된 인공강우의 산성도와 성분변화를 조사하여 인공강우로 인한 시편의 변화를 연구하였다.

연구 결과

경주지역 강우의 산성도와 구성이온성분

인공강우 제작을 위해서 경주시내와 감포에서 강우를 포집하여 그 산성도와 구성이온성분을 측정하였으며 그 결과를 표 2와 3에 나타내었다.

경주지역에서 포집한 강우의 산성도는 2005년에 시내권에서는 pH 4.93 ~ 5.90, 감포에서는 pH 5.62 ~ 6.39에 이르렀다. 강우는 나중강우에 비해 초기강우가 조금 더 강한 산성을 띠는 것으로 측정되었으며, 약산성을 띠고는 있으나 산성비의 임계값인 pH 5.6 이하의 값을 보이기도 하므로 경주지역이 산성비 영향권에 있다고 할 수 있다. 따라서 인공강우의 산성도를 임계산성비의 pH 5.6, 그보다 산도가 센 pH 4.0, 그리고 약알칼리

Table 2. Acidity of rain in the Gyeongju area

Downtown		Gampo	
Date	pH (initial/end)	Date	pH (initial/end)
2005.8.2	5.18 / 5.90	2005.8.19	5.66 / 6.11
2005.8.19	5.09 / 5.20	2005.8.22	5.94
2005.8.22	5.10	2005.8.24	6.01 / 6.38
2005.8.24	5.20	2005.9.5	6.02 / 6.39
2005.9.5	5.25	2005.9.21	5.82 / 5.91
2005.9.9	5.05	2005.9.22	5.62
2005.9.10	4.93	2005.9.23	5.98
2005.9.21	5.24 / 5.44	2005.10.3	6.01
		2005.10.4	6.39
2005	4.93~5.90	2005	5.62~6.39

Table 3. Ion contents in rain of the Gyeongju area (ppm)

Date	Anions		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		
	Location	Downtown	Gampo	Downtown	Gampo	Downtown	Gampo		
2005.2		13.4	2.74	0.66	2.99	1.91	3.28		
2005.3		27.8~74.1	2.65	~2.09	2.18	~4.00	2.96		
2005.4		2.01~31.4	18.81	1.64~4.42	3.30	-	4.96		
2005.6		~37.4	10.06	~3.95	1.46	4.43	2.58		
2005.7		13.31	53.53	1.81	2.91	-	9.35		
2005.8		1.94	20.81	8.36	1.26	11.27	8.87		
		~74.1	~53.53	~8.36	~3.30	~11.27	~9.35		
Cations		Na ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
2005.2		2.14	4.09	0.42	0.84	0.13	0.27	1.42	1.31
2005.3		1.72	4.56	0.34	1.39	0.11	0.35	1.41	1.76
2005.4		2.56	18.33	0.66	1.01	0.05	1.79	0.48	1.67
2005.6		2.34	5.38	0.30	0.54	0.35	0.45	1.07	0.41
2005.7		4.30	36.47	0.31	1.91	0.41	3.78	1.14	2.84
2005.8		1.64	14.26	0.15	0.69	0.13	1.47	0.37	0.77
		~4.30	~36.47	~0.66	~1.91	~0.41	~3.78	~1.42	~2.84

성인 pH 8.0 등 경주지역의 석조문화재가 접할 수 있는 산성비를 제작하였다. 측정된 경주지역 강우의 구성이온성분을 바탕으로 인공강우의 이온성분을 구성하였으며 측정값의 최대값을 기준으로 제작하였다(표 4).

인공강우의 산도변화 및 이온성분변화

제작한 인공강우의 초기 산성도는 pH 4.0, pH 5.6와 pH 8.0이며, 시편 적용과정에서 변화된 강우의 산성도를 표 5에 나타내었다.

경주남산화강암(G1)과 반응한 pH 4.0의 강우는 30회 인공풍화 후에 pH 5.91로 변화하여 알칼리

성을 띠는 화강암에 의해 산성도가 약해졌고, 60회를 거친 후에는 약간 더 약화되었다. 반면에 85회 후에는 60회까지 보다 급격하게 산도가 증가하여 초기산도와 유사하게 변화하였다. pH 5.6 강우의 30회까지의 변화값은 중성에 이르렀으며, 85회에는 pH 7.01의 중성값을 보였다. 반면 pH 8.0의 약알칼리성 강우는 정도의 차이는 있지만 모든 시편과 반응하여 중성화되는 경향을 보이고 있다. pH 5.6, pH 8.0의 강우가 규산암질암석과 반응하였을 때 중성으로 변화했다는 것은 의미있는 결과이다. 암석이 강우를 중화시키는 능력을 지녔다고 해석할 수 있으며, 이와 같은 연구결과 는 산성비 또는 알칼리성비가 암석의 알칼리 구

Table 4. Ion contents in the artificial rain (in ppm)

Acidity		Anion			
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
pH 4.0		57.959	6.592	13.054	
pH 5.6		58.128	7.494	12.501	
pH 8.0		52.995	7.796	12.442	
Acidity		Cation			
		Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺
pH 4.0		45.689	0.459	0.809	0.036
pH 5.6		50.861	0.858	0.294	0.001
pH 8.0		47.301	1.010	0.304	0.005

Table 5. Acidity (pH) change of the artificial rain after reaction with tested samples

Sample	pH	Cycle of artificial weathering test			
		0	0~30	30~60	6085
Gyeongju	pH 4.0	4.00	5.91	6.09	4.19
Namsan granite (G1)	pH 5.6	5.60	6.84	6.24	7.01
	pH 8.0	8.00	7.14	7.45	7.16
Cement mortar (Ce)	pH 4.0	4.00	7.56	7.56	7.74
	pH 8.0	5.60	7.67	7.77	7.86
	pH 5.6	8.00	7.71	7.92	7.90

성성분, 또는 산성성분과 반응하여 중화되는 것으로, 결국 암석의 구성성분이 용해되었음을 의미한다(Kim *et al.*, 2000).

시멘트몰탈과(Ce) 반응한 산성비도 산성도에 관계없이 중성으로 변화하였는데 이 또한 산성비가 시멘트몰탈과 반응하여 용해될 수 있는 성분이 풍부하여 나타난 결과로 해석된다. 시멘트몰탈이 약알칼리성비와 반응하였을 때에는 미미한 산도변화를 보였다.

시편과 반응한 인공강우의 산성도에 변화가 있었으며, 그 구성이온성분에도 변화가 있음이 측정결과 밝혀졌다. 경주남산화강암과 반응한 강우의 이온성분은 정도의 차이는 있지만 함유량에 변화를 보였다(그림 1). 가장 큰 변화를 보인 성분은 Na⁺로, pH 4.0 강우와 30회 인공풍화를 거친 후에 적용된 인공강우 성분의 2배에 이르는 양으로 증가하였다가 풍화회수가 증가하면서 약간 감소하기는 하였지만 초기산성비에 비해 큰 값을 보였다. 반면에 pH 5.6과 반응하였을 때는 회수가 거듭될수록 지속적으로 증가하였으며, 약알칼리성 강우에서는 초기에 급격히 증가하였다가 차츰 감소하는 결과를 보인다. pH 4.0 강우 내 Ca²⁺이나, K⁺, Mg²⁺의 함량도 처음 산성비에 비해 월등히 증가하고 있으며, 이러한 성분들은 pH

5.6 강우와 반응에서보다 더 많이 검출되고 있다. 즉 Na을 함유하고 있는 광물은 산성도가 강한 비뿐만 아니라 약산성의 비와도 반응하여 쉽게 해리되는 것으로 보이며, Ca을 함유한 광물은 산성이 강한 비에 더 많이 용해되는 것으로 해석된다. K은 pH 5.6 강우에서 더 많이 검출되는 것으로 보아 약산성에 취약한 광물에서 기원한 것으로 보인다. 주목되는 것은 pH 8.0 강우로 암석과 반응한 초기에 다량의 Na⁺, Ca²⁺, K⁺ 증가가 일어난 것이다. 즉 약알칼리성 강우는 경주남산화강암과 반응하여 초기에는 산성비보다 더 심각하게 암석의 구성성분을 용해시킴을 의미이며, 반응이 진행될수록 용해되는 정도는 산성비에 비해 낮아짐을 지시한다. 암석시편에 적용된 후의 강우 음이온변화는 Cl⁻에서 큰 변화를 보이며, 암석의 수용성이온성분 분석결과와 비교하였을 때 암석의 구성성분의 용해에서 비롯된 것임을 알 수 있다. 산성도에 상관없이 강우를 적용한 시편에서 인공풍화시험만 적용된 것에 비해 높은 량 해리되어 나왔으며, 변화량은 pH 8.0 강우에서 가장 컸다.

시멘트와 반응한 인공강우의 함유성분 변화는 크다(그림 2). 산성도가 큰 강우와 접촉시에 Na⁺을 비롯하여 모든 양이온의 변화가 극적으로 변화하고 있음이 확인되며, 약산성 강우와의 반응

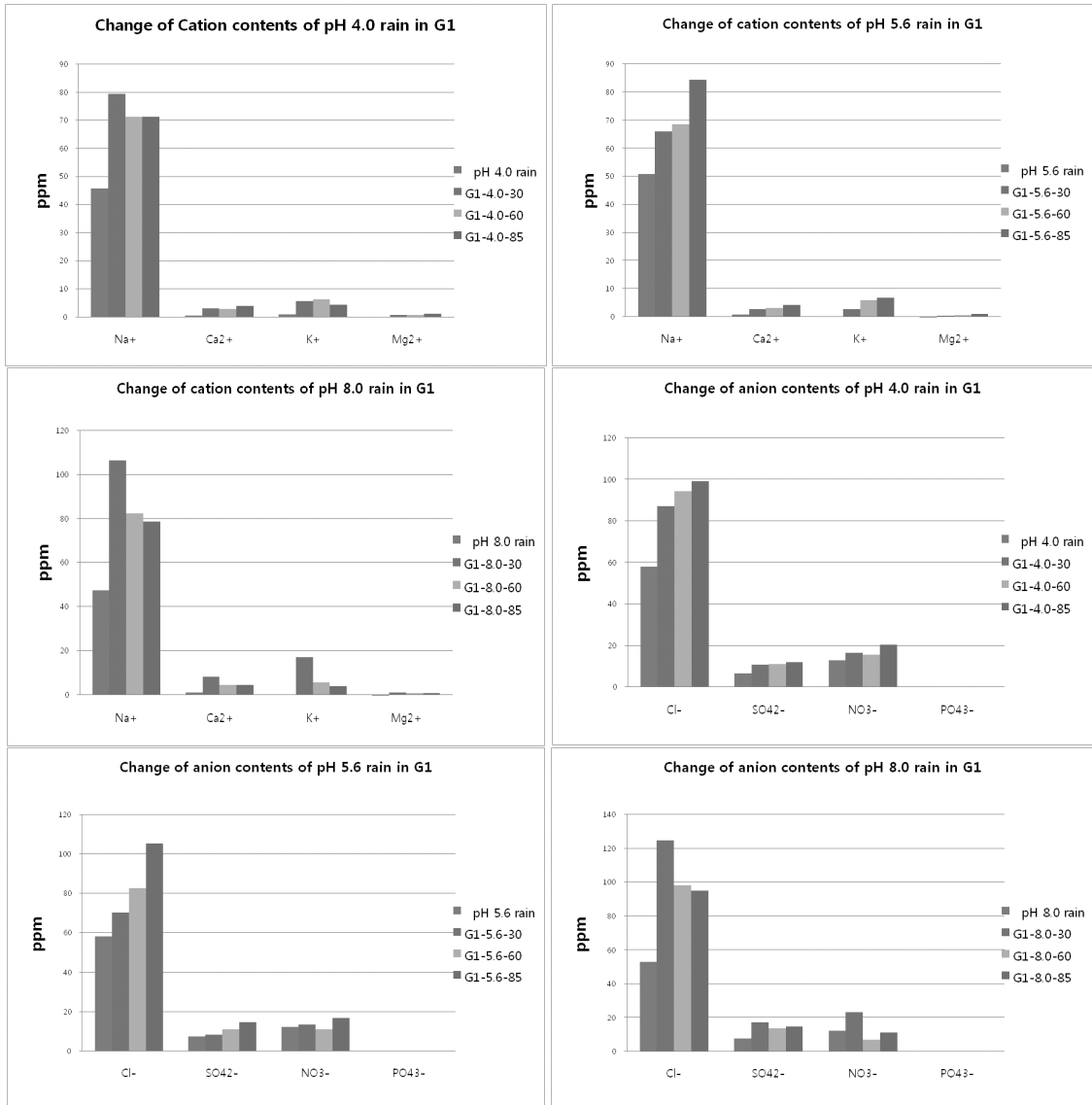


Fig. 1. Change of ion contents of the artificial rain after reaction with Gyeongju Namsan Granite (G1) specimens.

에 의해서도 지속적으로 용해되는 결과를 보였다. Ca^{2+} 의 변화는 시험회수가 증가할수록 약간씩 감소한 반면 K^{+} 는 일률적인 결과를 보이지 않았다. 약산성 경우와 반응하였을 때 약 100배의 증가를 보였는데 여기에 대해서는 조금 더 연구를 진행한 후에 해석을 내리는 것이 바람직할 듯하다. 약알칼리성 경우의 구성성분은 큰 변화를 보였는데 시간이 지날수록 그 정도는 적어졌다. 경우에 녹아나온 이온성분의 함량으로 보아, 시멘트모탈의 경우 약산성 경우와 접촉하였을 때 보

다 오히려 더 용해가 크게 일어나는 것으로 판단된다.

인공강우와 인공풍화에 따른 시편의 변화

무게변화와 함수율변화

인공강우와 인공풍화시험을 진행하는 동안 시편의 무게변화를 조사하여 그림 3에 나타내었다. 인공강우를 주입하고 온습도의 변화가 있는 인공풍화를 거친 후 시료를 완전히 건조한 후 쟈 무

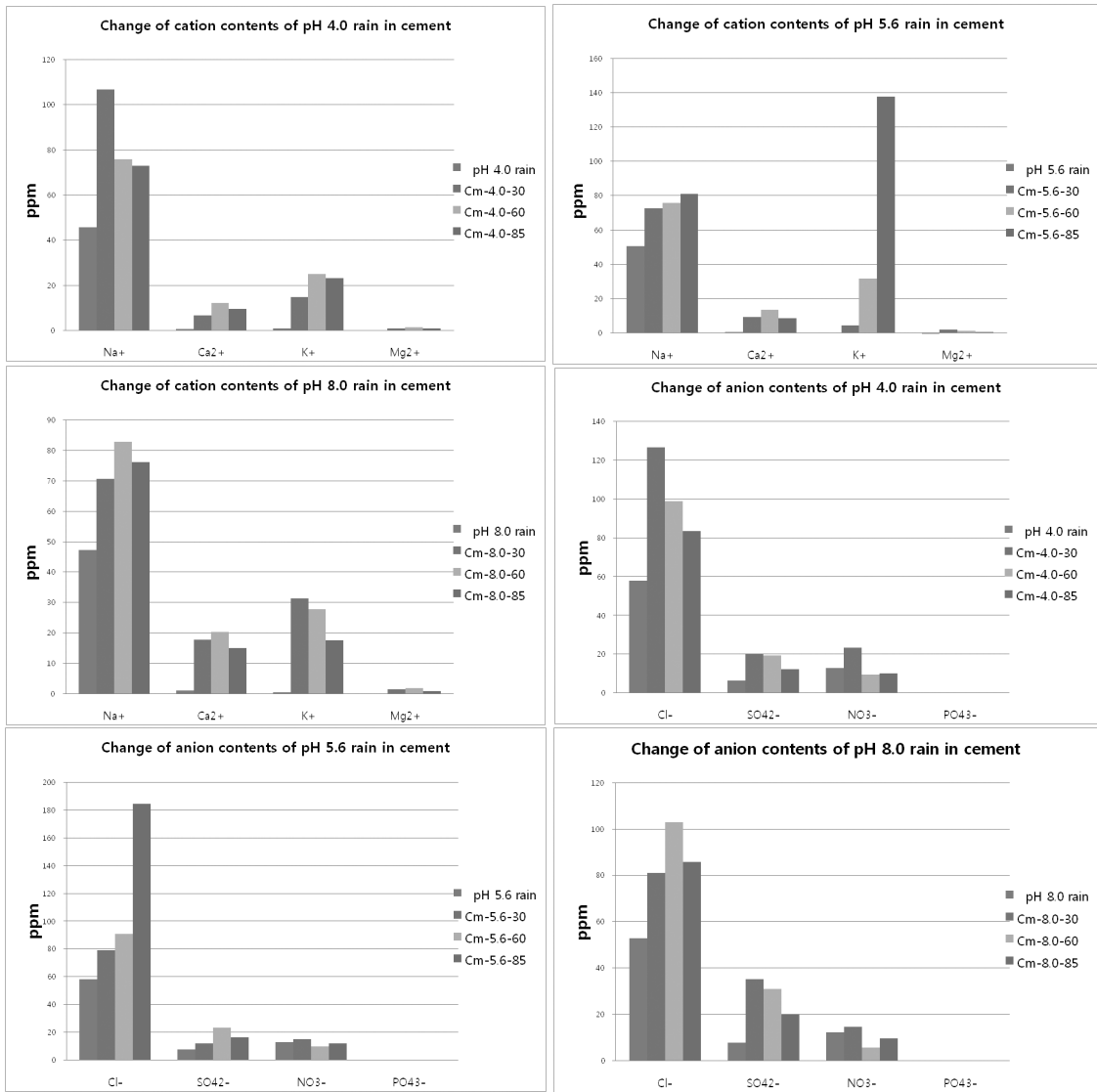


Fig. 2. Change of ion concentrations of the artificial rain after reaction with cement mortar specimens.

게는 초기무게에 비해 줄었다. 시험 후 큰 무게변화를 보인 시편은 시멘트몰탈로, 감소율로 보면 산성비에서보다 약알칼리성 강우에서 더 용해된 것으로 나타났다. 경주남산화강암은 소량 감소한 것으로 분석되었다. 강우와 반응시키지 않고 인공산화시험만을 거친 시편들의 무게감소가 가장 적은 것으로 나타났는데 강우에 용해되어 씻겨나가지 않고 변화된 성분이 암석에 부착된 상태로 있기 때문으로 해석된다.

85회 시험을 마친 후 측정된 시편의 함수율은

경주남산화강암과 시멘트몰탈시료에서 모두 변화를 보였다(그림 3). 경주남산화강암에서의 변화는 적었으나 pH 4.0 강우와 반응한 시편의 함수율이 약간 더 큰 값을 보였다(10.5 wt.% 증가). 반면에 시험후 시멘트몰탈시료의 함수율은 크게 증가한 것으로 나타났으며, pH 5.6 강우와 반응한 후 31 wt.% 증가하여 가장 큰 변화를 보였다. pH 8.0 강우와 반응하였을 때 pH 4.0 강우보다 더 큰 증가를 보여 시멘트몰탈은 약알칼리성 강우에 의해 더 많이 용해될 수 있음을 알 수 있다.

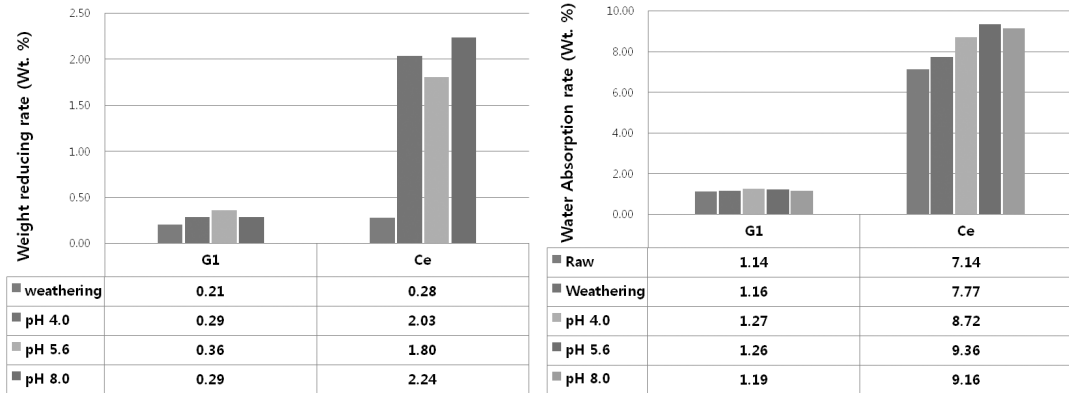


Fig. 3. Weight reducing rate and water absorption rate of the specimens after weathering with/without artificial rain.

Table 6. Color change of the specimens after application of the artificial rain and artificial weathering test

	G1			Ce		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Law	76.42	1.88	8.33	57.01	0.87	8.45
w	77.20	1.80	7.41	59.18	1.65	10.85
△E (difference)		1.20			3.32	
Law	56.27	1.35	5.34	60.90	0.08	5.16
pH 4.0	63.67	2.04	9.17	59.21	0.05	5.64
△E (difference)		4.86			1.58	
Law	76.44	1.06	4.80	60.66	0.83	8.75
pH 5.6	70.69	1.02	3.20	57.75	1.63	10.49
△E (difference)		5.97			3.48	
Law	74.18	2.79	12.75	60.74	0.41	6.62
pH 8.0	74.00	2.00	11.09	58.38	1.38	8.93
△E (difference)		1.84			3.45	

색상변화

인공강우와 인공풍화에 따른 시편의 색상변화를 색차계로 측정하여 표 6에 나타내었다. 측정의 오류를 피하기 위해 측정지점을 표시해두고 방향과 모든 측정조건을 동일하게 준 다음 처리전 후 측정하였다. 표시된 L*a*b* 색차표에서 L*는 명도를, a*, b*는 색의 방향을 의미한다. a*는 red, -a*는 green, b*는 yellow, -b*는 blue 표시하는 것으로, 각 방향으로 수치가 커지면 색도의 증가를, 0에 가까울수록 무채색을 의미한다.

인공풍화시험만을 거친 경주남산화강암시편과 원시편간에도 색차는 났다. 그러나 이 차이 값은 크지 않았으며, 증가된 L*값으로 보았을 때 시험 후 약간 밝아졌다고 할 수 있다. 강우처리를 한 시편들은 오히려 어두워진 것으로 측정되었으며,

육안으로도 감지가 될 정도이다. 남산화강암은 산성비에 의해 어두워지는 방향으로의 색상 변화가 뚜렷이 감지되었으며, 약알칼리성 경우에는 거의 색상변화가 없다. 강우에 의해 이탈된 구성 광물의 빈공간으로 인해 색도는 밝아지는 것이 일반적이거나, 색상이 어두워졌다는 것은 산성비에 의해 이탈된 성분이 밝은 색을 띠는 광물임을 암시한다.

시멘트모탈 시료에서는 암석시료들과 다른 양상을 보인다. 인공풍화만을 거친 시료와 원시료의 색차가 이미 3.32를 보임으로써 육안으로도 식별이 될 정도이며, 측정된 L* 값의 변화량은 색상이 밝은 쪽으로 변화하였음을 지시한다. 그러나 강우와 반응한 후에는 모든 시료의 색상이 약간 더 어두워진 것으로 측정되어, 이는 산성비뿐만이

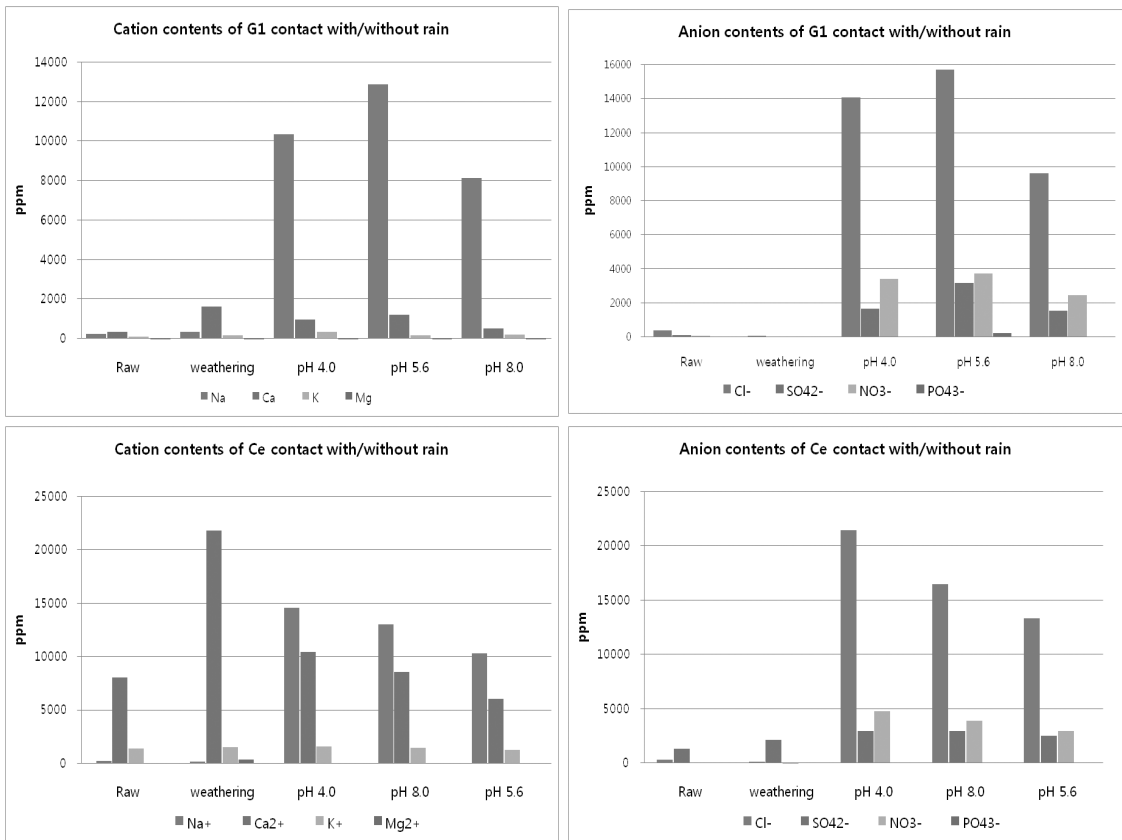


Fig. 4. Change of water soluble ion concentrations of the specimens after applications of the artificial rain and weathering (ppm).

아니라 알칼리성 경우에 의해서도 시멘트모탈의 구성성분 중 밝은 색상성분이 용해되어 빠져나가 나타난 것으로 볼 수 있다.

수용성 이온성분변화

인공강우와 인공풍화시험을 거친 시편들이 함유하는 수용성 이온성분들을 분석하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 원암시료와 시험을 마친 시료들을 분쇄한 후 증류수에 넣어 녹아나오는 이온성분을 분석한 결과, 경주남산화강암 원암에 비해 강우를 접한 시편들의 이온성분은 월등히 높게 나왔다. 강우를 적용하는 과정에서 강우 함유성분이 시편에 주입된 영향도 있겠지만 시편 구성광물의 용해에서 기인된 성분이 클 것으로 보인다. 경주남산화강암 원암이나 인공풍화만을 거친 시편에서의 이온성분에 비해 산성비가 적용된 시편에서 월등히 더 높게 검출되어 산성비에

의해 암석 구성성분의 변화가 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 검출되는 음이온들은 강우가 함유하고 있던 것들로 보이며, 강우처리과정에서 암석 내부에 들어간 것으로 추측된다.

시멘트모탈은 인공강우와 인공풍화에 의해 큰 이온성분의 변화를 나타내고 있다. 산성비이거나 약알칼리성 강우이거나 상관없이 많은 이온들이 용해되어 검출되고 있다. 시멘트모탈 원시편 자체도 많은 이온성분이 용해되고 있어서 이것이 강우에 의한 것인지 자체의 성질일 것인지는 분명치 않지만 강우를 적용하지 않고 인공풍화만을 시킨 시편들과 비교해보면 어느 정도 파악은 된다. 인공풍화를 거친 시료들의 이온함유량이 상당히 높다. 강우를 적용시킨 시편에서는 용해된 구성성분이 강우에 의해 이미 시편으로부터 빠져나갔기 때문에 인공풍화만을 거친 시료에 비해 부분적으로 낮은 이온함유량을 보인 것으로 생각

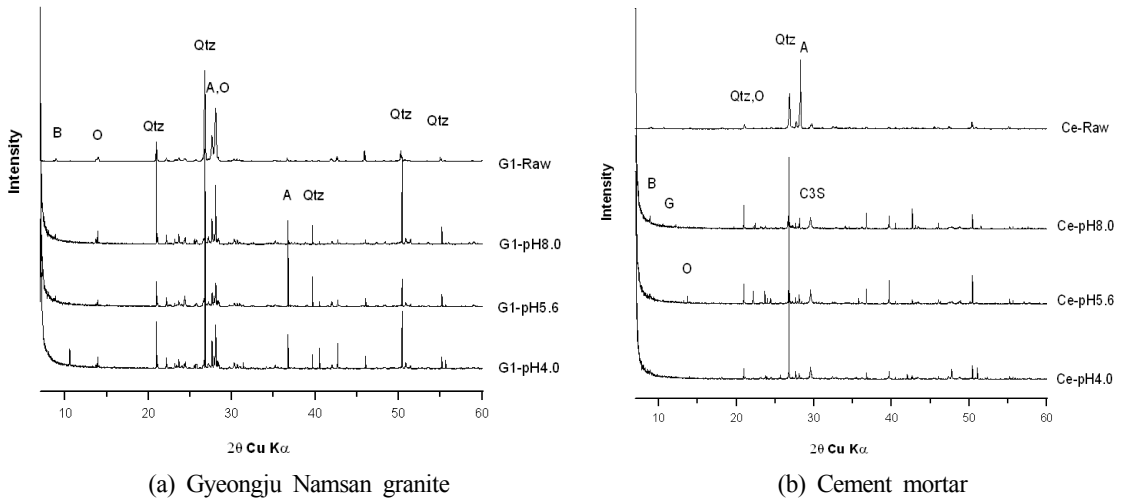


Fig. 5. X-ray powder diffraction pattern of the specimens reaction with the artificial rain (Qtz : quartz, A: albite, O: orthoclase, B; biotite, C3S; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, G; gypsum).

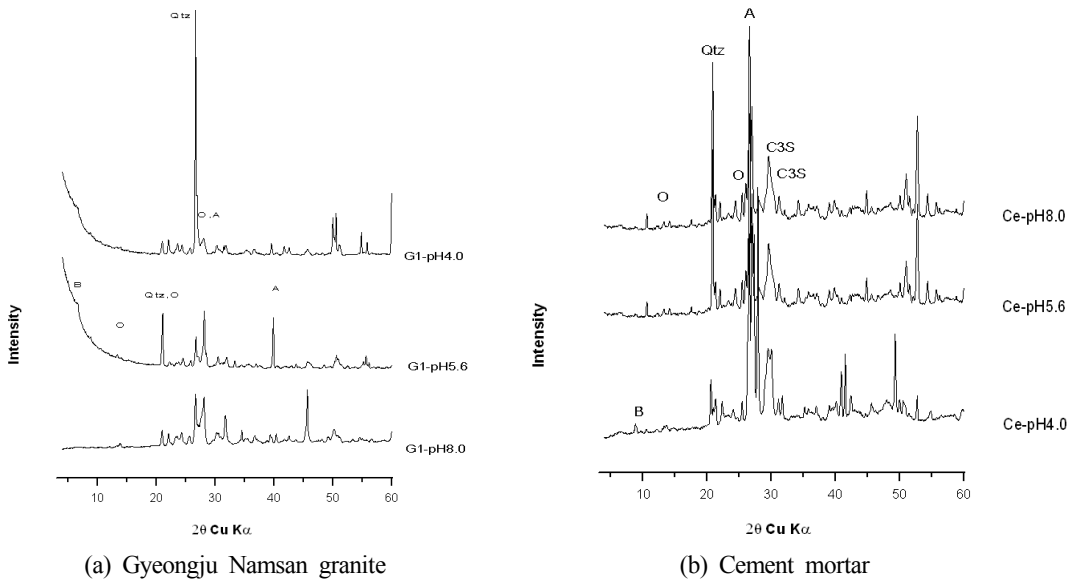


Fig. 6. X-ray powder diffraction pattern of the deposits in the artificial rain react with the specimens (Qtz : quartz, A: albite, O: orthoclase, B; biotite, C3S; calcium silicate, G; gypsum).

되며, 검출된 결과로부터 온습도의 변화만으로도 암석의 손상이 적지 않게 발생할 수 있음을 알 수 있다.

광물조성변화

인공강우와 인공풍화시험에 따른 암석의 광물 조성변화를 살펴보기 위하여 광물조성분석을 x-

선회절분석을 통해 실시하였다(그림 5). 경주남산 화강암의 구성광물은 석영과 정장석, 사장석이 주성분이며, 흑운모가 소량 함유되어 있는 것으로 분석되었다. 85회동안의 인공풍화시험과 강우가 처리된 시편의 광물조성의 변화는 미미하다. 시멘트모탈의 주구성광물은 사장석, 정장석, 석영과 규산삼석회($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)로 소량의 석고, 흑운

모를 함유하는데, 인공강우와 인공풍화시험에 의해 가장석성분이 감소되어 나타나고 있다.

인공강우와 인공풍화시험에 의해 시편에서 분리된 입자의 광물조성을 미소부 X-선회절분석기를 통해 분석하였다(그림 6). 경주남산화강암이 pH 4.0 강우와 반응했을 때의 주 이탈 광물은 석영이며 정장석, 사장석과 흑운모가 소량 검출되었다. pH 5.6와 pH 8.0에 의해서는 장석류가 석영보다 더 많이 탈락된 것으로 보인다.

시멘트모탈의 탈락물질은 강우의 pH에 따라 다르게 분석되었다. pH 4.0 강우와 반응한 후에는 사장석, 규산삼석회, 석영, 방해석, 흑운모 및 석고 등 다양한 광물들이 이탈된 것으로 파악되었으며, pH 5.6 강우와의 반응에서는 석영, 정장석과 규산삼석회의 이탈이 있는 것으로 분석되었다. 산성강우에 비해 pH 8.0의 약알칼리성 강우에 의해서 규산삼석회의 이탈이 더 많이 발생되는 것으로 나타났다.

강도변화

인공강우와 인공풍화에 따른 시편의 강도변화를 살펴보기 위하여 비파괴법인 초음파속도를 측정 후 아래의 경험식에 대입하여 일축압축강도를 추정하였다.

$$\text{경험식 1: } Co = 66.039 \exp^{(0.000578598xVp)}$$

$$\text{경험식 2: } Co = 82.23 \exp^{(0.000422xVp)}$$

시편의 초음파속도를 가로, 세로, 높이 방향에서 10회 측정하여 그 평균값과 위의 경험식으로 환산한 추정압축강도를 표 7에 나타내었다.

인공강우와 인공풍화를 거친 경주남산화강암의 초음파속도는 뚜렷한 변화를 보였다고 하기 어렵다. 불균일성의 암석을 측정한 초음파값 자체의 변동폭이 크기도 하며, 초음파의 변화를 보일 만큼 암석의 변화는 별로 없었다고도 할 수 있으나, 경주남산화강암의 경우 pH 4.0 강우와 반응한 후 약간의 감소를 보였다. 불균일한 내부구조를 지닌 시멘트모탈의 초음파측정결과도 산성이 강한 강우와 반응한 시료의 강도변화가 가장 큰 것으로 나타나고 있으며, 약알칼리성 강우와 접촉한 시편의 강도도 적지만 감소된 값으로 계산되었다. 그러나 내부로까지 영향을 미치기에는 시험기간이 아직 충분치 않아서 차후 더 확보된 값으로 비교하여야 할 것으로 보인다.

시험을 거친 경주남산화강암의 초음파속도에 의해 추정된 압축강도는 초음파속도변화값 보다 더 적은 변화값을 보였으며, 산성이 강한 강우와 접촉했던 시편들에서 조차도 압축강도의 변화는 아주 미미하였다. 반면에 시멘트모탈의 압축강도는 산성이 강한 강우와 반응한 후 뚜렷한 변화를 보였다.

결 론

경주남산화강암으로 구성된 석조문화재와 보수물질로 사용된 시멘트모탈의 산성비에 의한 풍화형태 및 손상 메커니즘 규명을 위하여 인공강우와 인공풍화시험을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 경주지역에서 포집한 강우의 산성도는 2005년에 시내권에서는 pH 4.93~5.90, 울산권에서는 pH 5.62~6.39에 이르는 약산성을 띠고 있으나 산성비의 임계값인 pH 5.6 이하의 값을 보이기도 하므로 경주지역은 산성비 영향권에 있다고 할 수 있다.

2) 경주남산화강암과 보수물질인 시멘트모탈을 인공강우와 인공풍화시험을 85회 진행시킨 결과, 암석과 반응한 약산성비와 약알칼리성비는 중성으로 변화하였다. 강우의 중화는 암석 구성성분의 용해에 의해 일어난 것으로 판단되며, 산성비에 의해 시멘트모탈은 쉽게 용해되는 것으로 밝혀졌는데 산성과 반응할 성분이 풍부한 점과 시멘트모탈의 큰 공극율이 그 효과를 배가시키는 것으로 보인다.

3) 인공강우와 인공풍화시험을 진행하는 동안 시멘트모탈이 가장 큰 무게변화를 보였으며 산성비에서보다 약알칼리성 강우에서 더 감소되었으며, 경주남산화강암은 약간 줄었다.

4) 인공강우와 인공풍화를 거친 경주남산화강암의 초음파속도는 뚜렷한 변화를 나타내지 못하였으며, pH 4.0 강우와 반응한 후 약간의 감소를 보였다. 불균일한 내부구조를 지닌 시멘트모탈의 초음파측정결과도 산성이 강한 강우와 반응한 시료의 강도변화가 가장 큰 것으로 나타나고 있으며, 약알칼리성 강우와 접촉한 시편의 강도도 적지만 감소된 값으로 계산되었다. 그러나 내부로까지 영향을 미치기에는 시험기간이 아직 충분치 않아서 차후 더 확보된 값으로 비교하여야 할 것으로 보인다.

5) 석조문화재 보수물질인 시멘트모탈은 강우

Table 7. Change of ultrasonic velocity and estimated uniaxial compressive strength of the specimens after application of the artificial weathering test and rain

Sample	pH of rain	Measuring site	Avg. ultrasonic velocity (m/sec)	Estimated avg. uniaxial compressive strength (kg/cm ²)	
				Equation 1	Equation 2
Gyeongju Namsan granite (G1)	Raw	Width	2185	233.7	206.7
		Length	2571	292.4	243.4
		Height	2627	301.9	249.1
	Weathering	Width	2177	232.7	206.0
		Length	2552	289.2	241.4
		Height	2662	308.2	252.9
	pH 4.0	Width	2175	232.4	205.9
		Length	2567	291.6	242.9
		Height	2620	300.8	248.5
	pH 5.6	Width	2180	233.1	206.3
		Length	2497	280.1	235.9
		Height	2667	309.1	253.5
	pH 8.0	Width	2119	225.0	201.1
		Length	2627	301.9	249.1
		Height	2719	318.4	259.0
Cement mortar (Ce)	Raw	Width	2563.0	291.0	242.5
		Length	2627.0	301.9	249.2
		Height	3105.0	398.1	304.9
	Weathering	Width	2558.0	290.1	242.0
		Length	2552.0	289.1	241.4
		Height	3086.0	393.8	302.4
	pH 4.0	Width	2546.0	288.1	240.8
		Length	2441.0	271.1	230.4
		Height	3085.8	393.7	302.4
	pH 5.6	Width	2538.0	286.8	240.0
		Length	2552.0	289.1	241.4
		Height	3105.1	398.2	304.9
	pH 8.0	Width	2496.0	279.9	235.8
		Length	2546.0	288.1	240.8
		Height	3035.0	382.3	296.0

에 의해 용해된 성분이 보수의 원목적과는 달리 역효과를 보일 것으로 판단된다. 시멘트모탈 내부로 유입된 강우에 의해 구성성분이 용해되고 이온성분이 강우에 함유되어 흘러내리면서 석조 문화재 구성암석을 거쳐 내려오면 이 용해된 성분이 석조문화재의 내부로 재유입되어 암석 구성 광물의 해리를 촉진하기 때문이다.

6) 인공강우와 인공풍화시험을 거친 시편들이 함유하는 수용성 이온성분들을 분석한 결과, 처리된 시료에 비해 강우를 접한 시편들에서 월등히 높은 이온성분이 검출되었으며, 이는 구성광

물의 용해에서 주로 기인된 것으로 보인다.

7) 인공강우와 인공풍화를 거친 암석들의 광물 조성의 변화를 X-선 회절분석으로 구분하지 못하였다. 인공강우에 의해 암석으로부터 이탈된 광물은 주로 사장석, 정장석과 석영이다. 이로써 산성비에 의해 바탕의 석기부위가 용해되고, 이로 인해 광물입자들이 이탈하는 것으로 볼 수 있다.

사 사

본 연구는 2008년도 국립문화재연구소 보존과학

R&D사업 지원에 의해 진행되었으며, 이에 감사드린다. 더불어 포항가속기 8C2 고분해능 분말회절 빔라인 사 용을 허가해준 포항가속기연구소에 감사드린다.

참고문헌

- 김수진 (2003) 옥외 석조문화재 보존에 있어서 사이트 환경 관리의 중요성. 한국문화재보존과학회 제18회 학술대회논문집, 17-23.
- 도진영 (2005a) 분황사석탑 구성 화강암의 훼손현상. 보존과학회지. 17(1), 73-82.
- 도진영 (2005b) 서악리삼층석탑에 형성된 표면오염물 질의 특징과 그 제거방안연구. 경주문화연구 제7집, 47-64.
- 도진영 (2006) 석조문화재의 손상에 미치는 보수처리 제의 영향. 경주문화연구 제8집, 29-44.
- 이상현 (2006) 나주동문외석당간 구성암석의 암석학적 특징과 훼손양상. 보존과학회지, 19(1), 57-66.
- 이정은, 이찬희, 이명성 (2006) 경주 분황사석탑의 풍 화훼손도 평가와 보존과학적 진단. 보존과학회지, 19(1), 19-32.
- 정중현, 정민호, 손병현 (2008) 경주지역 석조문화재 풍화훼손 특성. 신라문화, 제30집, 243-272.
- Coote, A., Lewry, A., and Yates, T. (1989) Acid Deposition and Building Materials, In: Acid Deposition, JWS.Longhurst, Hrsg.(eds), 265-286.
- Grossi, G.M., Murrary M., and Butlin, R.N. (1995) Response of porous building stone to acid deposition. Water, air and soil pollution, 85, 2713-2718.
- Haneef, S., Dickinson, C., and Johnson, J. (1992) Simulation of the Degradation of coupled Stones by Artificial acid Rain. Studies in Conservation, 37, 105-112.
- Kim, K.Y., Do, J.Y, Kim, Y.J., Youn, M., and Ryu., J (2008) Measurement of Submicron Aerosols in the Urban Area of Seoul and in the National Park Area of Gyeongju Using PIXE Analysis. Journal of Korean Physical Society, 52(3), 896-903.
- Kim, S.J., Chang, S.J., and Lee, S.J. (2000) Silicate mineral-water reactions and their environmental implications. Proceeding of the 9th International Congress on Applied Mineralogy, Vol. 2, Balkema, 583-586.
- Nord, A.G. and Tronner, K. (1995) Effect of acid rain on sandstone: The royal palace and the riddarholm church, stockholm. Water, air and soil pollution, 85, 2719-2724.
- Smith, B., Magee, R., and Whalley, W. (1993) Weathering of granite in a polluted environment,: Budapest. In: VICENTE-HERNANDEZ A, MOLINO BALLESTEROS E AND RIVES-ARNAU V (eds), Alteration of Granites and Similar Rocks used as building Materials, 159-162.

접수일(2009년 2월 17일), 수정일(1차 : 2009년 3월 16일), 게재확정일(2009년 3월 16일)