

## 탄산염질 암석으로 구성된 석조문화재의 산성비에 의한 손상 연구

### Study on Deterioration of Stone Monuments Constructed with Carbonate Rock by Acid Rain

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

<sup>1</sup>경주대학교 문화재학부

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

<sup>2</sup>경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

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

요약 : 탄산염질 암석으로 건조된 석조문화재의 산성비에 따른 손상을 예측하기 위하여 백운암질 대리암 시편에 pH 4.0, pH 5.6 및 pH 6.85 인공강우와 인공풍화시험을 적용하였다. 모든 산성도의 강우는 대리암과 반응 후 중성부근으로 변화하였다. 대리암과 반응한 후 모든 산성도의 강우에서  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 의 함량이 두 배 이상 증가하였으며 탈이온수에서의 이온함량도 산성수에서와 유사하다. pH 4.0 강우와 반응한 대리암 시편의 무게가 시험 매회  $0.00037 \text{ kg/m}^2$  감소할 것으로 예측되며, 이는 한계산성비 pH 5.6에 비해 약 1.4배, 중성강우에 비해 약 3.1배, 그리고 인공풍화시험만 거친 시편에 비해서는 3.7배 큰 값이다. 일축압축강도는 pH 4.0 강우에서 시험 매회  $0.2468 \text{ kg/cm}^2$ 가 감소되며 강우에 접하지 않았을 때보다 2배 크다. pH 5.6과 pH 6.85 강우에서는 강도감소율이 각각 0.1791, 0.1280  $\text{kg/cm}^2$ 로 도출되어 강우의 산성도가 강할수록 대리암의 강도는 약화됨이 예측되었다. 강우에 의해 대리암으로부터 이탈된 광물은 백운석과 소량의 방해석이다.

주요어 : 탄산염질 암석, 백운암질 대리암, 석조문화재, 산성비, 인공풍화시험

**ABSTRACT** : The artificial rain (pH 4.0, pH 5.6 and pH 6.85) and weathering simulation test are applied in dolomitic marble for the prediction of deterioration of the stone monuments constructed with carbonate rock by acid rain. pH of the applied rain all increase to about neutral pH after reaction of marble. The contents of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  have increased more than twofold in two acid rain and deionized neutral rain after reaction of marble. The weight of marble is expected to decrease  $0.00037 \text{ kg/m}^2$  each test cycle by pH 4.0 rain. This weight reduction rate of marble is 1.4 and 3.1 times more in pH 5.6 and pH 6.85 rain respectively, and 3.7 times more in only artificial weathering test. The compressive strength of marble is expected to decrease  $0.2468$ ,  $0.1791$  and  $0.1280 \text{ kg/cm}^2$  per test cycle with pH 4.0, pH 5.6 and pH 6.85 rain, respectively. These results mean that more acidic rain more enfeeble the strength of marble. Dolomite and small amount of calcite are precipitated in the rains after reaction of marble.

**Key words** : carbonate rock, dolomitic marble, stone monument, acid rain, weathering simulation

\*Corresponding author: +82-55-772-1474, E-mail: hgcho@gnu.ac.kr

## 서 론

산업화가 진행되면서 대두된 중요한 문제점 중 하나가 산성비(acid rain)이다. 일반적으로 산성비라고 통칭되고 있으나 산성비는 비의 형태뿐만 아니라 눈, 안개 등 여러 상태로 나타나는 것을 모두 포함한다. 산성비의 피해는 여러 분야에서 보고되고 있으나, 그 특성상 야외에 위치한 것이 주 피해 대상이다.

산성비에 의한 피해 연구는 세계 각국에서 오래 전부터 해오고 있으며, 야외 석조물 유산이 많은 서구에서는 특히 석조물 유산에서 관찰되는 손상 양상을 산성비와 연관시키는 연구가 활발히 진행되어 왔다(Butlin *et al.*, 1995; Coote *et al.*, 1989; Haneef *et al.*, 1992). 서구의 석조물 유산은 건축물과 그 부속물들로서 이들은 대부분 석회암이나 대리암 등 산성비에 취약한 탄산염질 암석으로 이루어져 있고 200년이 넘는 산업화 과정에서 발생한 산성비와의 오랜 반응에 의해 심각한 손상이 드러났기 때문이다.

우리나라에서도 산성비와 그 피해에 관한 연구가 다방면에서 진행되었으며, 문화재 분야에서도 많은 관심을 가지고 진행되고 있다. 최근에 환경학자들에 의해 제기된 산성비에 의한 석조문화재의 피해 추정 등에 의하여 많은 관심이 쏠리고 있다. 우리나라의 석조문화재는 주로 탑, 불상 등의 불교문화재로 야외에 위치하고 있으나 화강암 등의 규산염질 암석이 주 구성석재이기 때문에 탄산염질 암석에 비해 상대적으로 산성비에 덜 취약한 것으로 여겨져 왔다. 그리고 서구에 비해 상대적으로 산업화 기간이 짧으며, 더욱 야외에 위치한 석조문화재들이 주로 주변 대기환경이 양호한 비도심지역에 분포하기 때문에 이러한 의문이 제기되기 전까지는 석조문화재의 손상을 굳이 산성비와 연관 짓지 않았던 것이 사실이다.

그러나 2000년도에 들어 비도심지역이라고 할 수 있는 경주에도 산성비가 내리기 때문에 야외에 있는 많은 석조문화재들이 손상될 수 있다는 연구결과가 발표된 이후(Lee, 2000; 2002; Jung *et al.*, 2008), 국립문화재연구소에서는 2008년도부터 2010년까지 3년간 국가 R&D 연구과제로서 산성비에 의한 석조문화재의 손상연구를 진행하였다. 이 연구과제는 경주의 석조문화재를 중심으로 진행되어 규산염질 암석이 연구대상으로서 시행되었으며 그 결과는 일차적으로 보고된 바 있다(Do *et al.*, 2009;

Do and Cho, 2010). 이 연구를 통하여 경주지역 석조문화재의 피해를 살펴보기 위해 규산염질 암석에 20개월 동안 경주지역 강우의 산성도를 기준한 산성비를 반응시키고 인공풍화시험을 병행하였을 때 산성비와의 반응으로 인한 암석의 변화는 미미하다는 결론이 도출되었다.

경주지역뿐만 아니라 우리나라 전 지역 강수의 산성도는 2008년도에 연평균 pH 4.9, 지역별로는 pH 4.5~6.1를 보여 산성비의 기준인 pH 5.6 이하인 산성비 영역에 속하는 지역이 많다(표 1, Ministry of Environment Korea, 2009). 문화재청에 의하면 전국 국가지정 석조문화재의 구성암석은 화강암이 약 56%으로 집계되어 규산암질 암석을 대상으로 한 위의 연구과제에 해당한다. 그러나 구성암석 중에는 소량이지만 하나 석회암, 대리암 등의 탄산염질 암석이 각각 약 2%를 차지하며(Cultural Heritage Administration of Korea, 2001; 2002; 2003; 2004; 2005), 그중 대리암으로 건조된 국보 2호 원각사지 십층석탑과 국보 86호 경천사 십층석탑은 서울 도심 최중심에 위치하지만, 여주 신륵사 다층석탑(보물 225호), 신륵사 대장각기비(보물 230호) 등과 같이 비도심에 위치한 것들도 있기에 탄산염질 암석을 대상으로 한 산성비의 영향 연구도 필요하다.

본 연구에서는 탄산염질 암석으로 건조되어 야외에 위치하는 석조문화재가 현재와 같은 산성 강우 조건 하에서 어떻게 변화할 것인지를 살펴보기 위해서 위에서 실시한 규산염질 암석과 동일한 조건 하에서 대리암을 대상으로 실험을 실시하였다. 경주지역 강우의 산성도를 지닌 강우, 청정한 강우, 그리고 산성 강우를 세립질의 회백색 대리암 시편에 적용한 후 온습도변화를 이용한 인공풍화시험을 수행하여 손상을 가속화하였다. 강우 적용에 따른 암석 시편의 강도 변화와 무게 변화를 통하여 손상도를 예측하였으며, 암석과 반응한 강우의 산성도 변화로부터 간접적으로 암석의 변화를 추정하였다.

## 연구 방법

2005년도에 측정된 경주지역 강우의 산성도와 함유이온 성분을 바탕으로 유사한 범위의 pH 5.6 강우를 제조하여 세립질의 회백색 대리암 시료에 적용하고, 경주지역 온습도변화를 적용한 인공풍화시험을 거쳐 손상을 가속화하였다.

적용한 강우의 산성도, 함유이온 성분과 함량, 반

**Table 1.** Annual Average Acidity (pH Value) of Rainfall in Korea (Ministry of Environment Korea, 2009)

	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Seoul	4.9	5.0	4.8	4.7	5.0	4.8	4.5	4.4	4.7	4.8	4.8
Busan	4.7	4.8	4.9	5.0	6.2	4.9	5.0	4.8	5.7	5.5	4.8
Daegu	5.4	5.6	5.8	6.0	5.6	4.8	5.3	5.3	5.5	5.6	4.8
Inchon	4.4	4.6	5.0	4.7	4.8	4.7	4.7	4.5	5.4	4.8	4.9
Gwangju	4.8	5.2	5.2	5.0	5.1	5.0	5.2	4.8	5.2	4.9	5.3
Daejeon	4.7	5.0	4.7	4.9	5.1	4.7	4.8	4.6	4.8	4.7	4.7
Ulsan	4.9	5.0	5.0	5.1	-	-	5.0	5.2	5.0	5.2	4.7

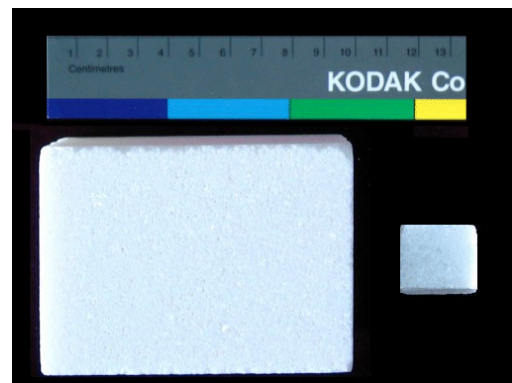
응량, 시편 및 인공풍화시험 관련 등 실험 방법 전반은 기존에 발표된 논문에서 수록되어 있으며 그 내용을 요약하면 다음과 같다(Do *et al.*, 2009; Do and Cho, 2010).

적용 강우는 pH 4.0, 5.6, 6.85, 8.0이며, pH 6.85 강우는 이온을 함유하지 않은 탈이온수(J.T. Baker 사, 구매 시 초기산도는 pH 7.0이었으나 개봉 후 6.85로 변화, 공기 중의 이산화탄소가 용해된 것으로 보임)이고 나머지는 실제 강우 함유 이온종 및 그 함량과 유사한 범위에서 제조된 강우이다. 시편은 실험내용에 따라 큰 크기(2 × 5 × 10 cm)와 작은 크기(2 × 2 × 0.5 cm)로 제작하였으며 시편당 3개씩 동일한 실험을 적용하여 얻어진 결과의 평균값을 취하였다(그림 1). 큰 크기의 시료에는 15 mL, 작은 크기의 시료에는 2 mL의 인공강우를 각각 적용하였다.

자연 상태에서는 강우뿐만 아니라 다른 요소들도 암석의 손상에 영향을 끼치며, 그중 운습도는 가장 중요한 요인이다. 그래서 본 연구에서는 산성비 적용과 더불어 인공풍화시험을 병행하여 산성비 자체의 반응요소를 살펴보고자 인공풍화시험만을 적용한 시편과 인공풍화와 산성비를 함께 적용한 시편의 결과를 비교하였으며 시험 횟수를 총 300회에 걸쳐 시행하였다.

암석시편과 반응한 후 변화된 인공강우의 pH 변화를 측정하여 인공강우가 암석에 미치는 영향을 확인하였다. 그리고 암석시편과 반응한 후 변화된 인공강우의 이온성분 변화를 측정하여 인공강우가 암석의 용해에 미치는 영향을 확인하였다. 이온 성분 변화는 이온 크로마토그래피(Ion Chromatograph : Dionex IC 2000, USA)를 이용하여 측정하였다.

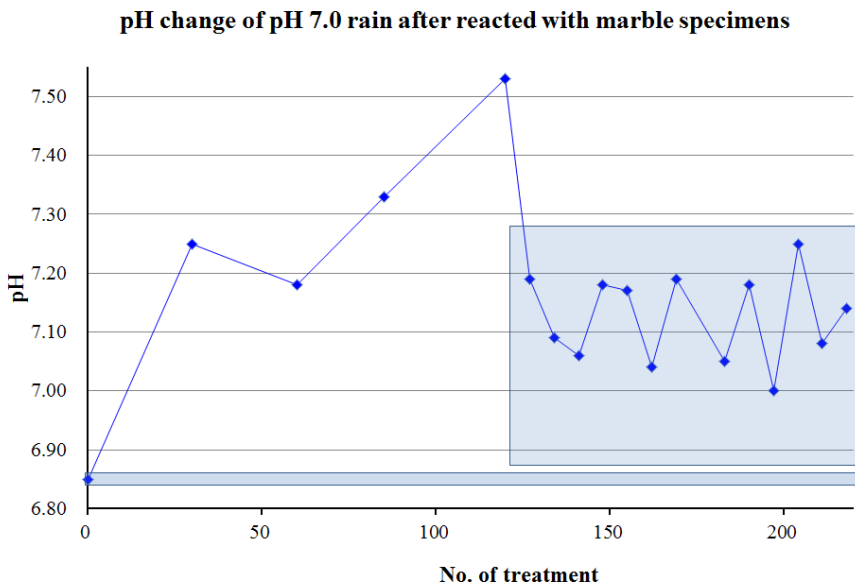
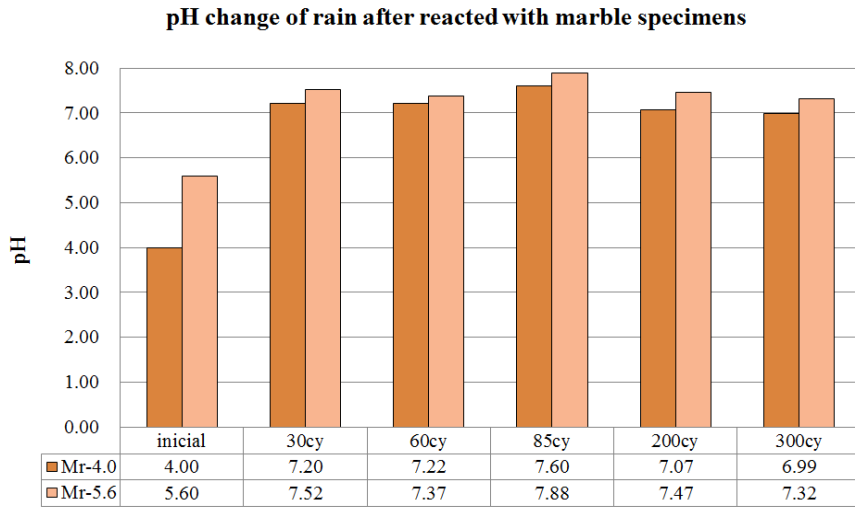
강우와의 반응에 따른 암석시편의 변화를 측정하였다. 시험에 따른 시편의 무게변화를 측정하여 강



**Fig. 1.** Marble samples tested in this study (large size : 2 × 5 × 10 cm, small size : 2 × 2 × 0.5 cm).

우와의 반응에 의한 암석의 무게손실량을 외삽법으로 예측하였다. 시험에 따른 강도변화를 살펴보기 위해 암석시편의 초음파전달속도를 가로, 세로, 높이 방향에서 10회 측정하여 그 평균값을 구하고 환산식에 대입하여 일축압축강도를 추정(초음파탐상기로 측정, PUNDIT plus, 실험진행 중으로 파괴 분석법으로의 측정은 불가함)하였다. 변화된 일축 압축강도값으로 강우와의 반응에 따른 암석의 약화 정도를 예측하였다.

강우와 인공풍화시험 적용 후 시편으로부터 이탈된 부분의 화학조성과 광물조성을 조사하기 위하여 XRF (Shimadzu XRF-1700 Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer)와 X-선회절분석법(포항가속기, 8C2 고분해능 분말회절 빔라인)을 이용하였다.



**Fig. 2.** Acidity (pH) change of artificial rain after reaction with marble samples.

**연구 결과**

**인공강우의 산도변화 및 이온성분변화**

대리암 시편과 반응한 인공강우의 pH 변화 제작한 인공강우의 초기 산성도는 pH 4.0, 5.6, 6.85이다. 강우를 대리암 시편에 적용한 후 흘러내린 강우를 모은 후 즉시 pH를 측정하여 반응 전 강우의 pH와 비교하였다.

300회 시험 후 대리암 시편과 반응한 강우의 산성도는 모두 변화하였다(그림 2). 실험이 종료된 300회 후 pH 4.0, 5.6 강우는 대리암과 반응 후 각각 pH 6.99와 7.32로, pH 6.85 강우는 218회 시험 후 7.14로 변화되었다. 산성도가 강한 pH 4.0 강우는 30회 시험 후 7.20, 60회 시험 후 7.22, 85회 시험 후 7.60으로 약간씩 증가하는 경향을 보이다가 200회 시험 후에는 7.07, 300회 시험 후에는 6.99로 낮아지는 결과를 보였다. 산성비 한계값인 pH 5.6 강

**Table 2.** Change of Ion Contents in Artificial Rain After Reaction with Marble Specimens (ppm)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH 4.0 rain	16.3	0.0	0.6	1.0	8.3	46.1	4.3
Mr pH 4.0~300*	16.5	0.5	3.7	2.4	7.5	43.5	3.7
pH 5.6 rain	15.4	0.2	1.0	1.2	8.0	43.3	3.8
Mr pH 5.6~300*	16.2	0.7	3.7	2.7	9.6	42.2	3.4
pH 6.85 rain	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	-
Mr pH 6.85~218**	1.4	0.4	2.7	2.6	0.1	0.1	-

\* Number of treatment : 300 cycle

\*\* Number of treatment : 218 cycle

우는 30회 후에 7.52, 60회 후에 7.37로 증가하다가, 85회에서 7.88로 증가, 200회에서 7.47, 300회에서 7.32로 감소하여 산도의 변화시점이 pH 4.0 강우와는 달랐으며, 전체적으로 시편과 반응한 후 변화된 강우의 산도수치는 pH 4.0에서 보다 높다. 탈이온수인 pH 6.85 강우는 30회 반응 후 7.25으로 높아졌으며 시험 횟수가 증가하면서 강우의 산도변화는 pH 7.25에서 7.0 사이에서 거의 주기적으로 증가와 감소를 반복하는 양상을 나타낸다.

#### 대리암 시편과 반응한 강우의 함유이온 성분 변화

대리암 시편과 반응한 인공강우의 함유이온 성분에는 변화가 있다(표 2). 인공강우의 함유이온 성분 중 큰 변화를 보인 것은 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>로 모든 산도의 강우에서 증가하였다. Ca<sup>2+</sup>는 pH 4.0 강우에서는 원함유량 보다 1.4 ppm 증가, pH 5.6에서는 1.5 ppm, pH 6.85에서는 2.6 ppm 증가하였다. 그러나 시험 종료 후 산성도에 상관없이 대리암과 반응한 강우 속의 Ca<sup>2+</sup> 함량은 2.4~2.7 ppm으로 큰 차이를 보이지 않았다.

Mg<sup>2+</sup>의 변화량은 pH 4.0 강우에서는 원함유량 보다 3.1 ppm 증가, pH 5.6에서는 2.7 ppm, pH 6.85에서는 2.3 ppm 증가하였다. 시험 종료 후 대리암과 반응한 산성강우 속의 Ca<sup>2+</sup> 함량은 3.7 ppm이었으며, pH 6.85 탈이온 강우에서는 2.7 ppm으로 산성강우보다는 약간 낮은 값을 보였다. Na<sup>+</sup>은 pH 4.0 강우 원함유량보다 0.2 ppm 증가하였으며, pH 5.6과 pH 6.85에서는 각각 0.8 ppm, 1.2 ppm 증가하였다.

대리암 시편과 반응한 탈이온수인 pH 6.85에서 이온량이 증가한 것은 이온을 함유하고 있지 않은

강우도 암석과 화학반응을 하여 대리암 중의 양이온 성분이 빠져나오게 한다는 것을 보여주며, 이온을 함유하고 있는 강우에 비해 암석과 반응하여 오히려 더 많은 Ca<sup>2+</sup>을 해리시키는 결과가 도출된 점이 주목되는 부분이다.

#### 인공강우와 인공풍화 시험에 따른 대리암 시편의 변화

##### 강우와의 반응으로 인한 대리암 시편의 무게 변화

강우와 인공풍화 가속화시험에 따른 대리암 시편의 무게감소율과 그 경향을 그림 3에 표현하였다.

인공풍화시험만을 300회 거친 대리암 시편에서는  $y = -0.00010 \times (r^2 = 0.98)$  무게감소식이 도출되었다. 즉, 대리암이 산성비 등 강우와 직접적인 접촉없는 풍화만을 받을 경우 매회 0.00010 kg/m<sup>2</sup>의 무게 감소가 발생할 것으로 예상된다는 뜻이다. pH 4.0의 강우와 인공풍화시험을 거친 후에는  $y = -0.00037 \times (r^2 = 0.95)$ 로 예측식이 도출되어, 매회 0.00037 kg/m<sup>2</sup>의 무게변화가 나타나 강우에 접하지 않았을 때보다 무게가 약 3.7배로 줄어든다. pH 5.6 강우와 인공풍화시험에서는  $y = -0.00026 \times (r^2 = 0.96)$  매회 0.00026 kg/m<sup>2</sup>의 감소가 예측되어 pH 4.0 강우에서 보다는 적은 무게감소량이 예측된다. 탈이온수인 pH 6.85 강우와 반응한 시편에서의 무게감소는  $y = -0.00012 \times (r^2 = 0.93)$ 로 도출되어 이온함유 산성강우에 비해서는 감소율이 낮았으나 인공풍화만 실시한 시편에서보다는 약간 더 큰 것으로 예측되었다.

대리암 시편의 무게감소는 (pH 4.0 강우 + weathering) ≅ (pH 5.6 강우 + weathering) > (pH 6.85

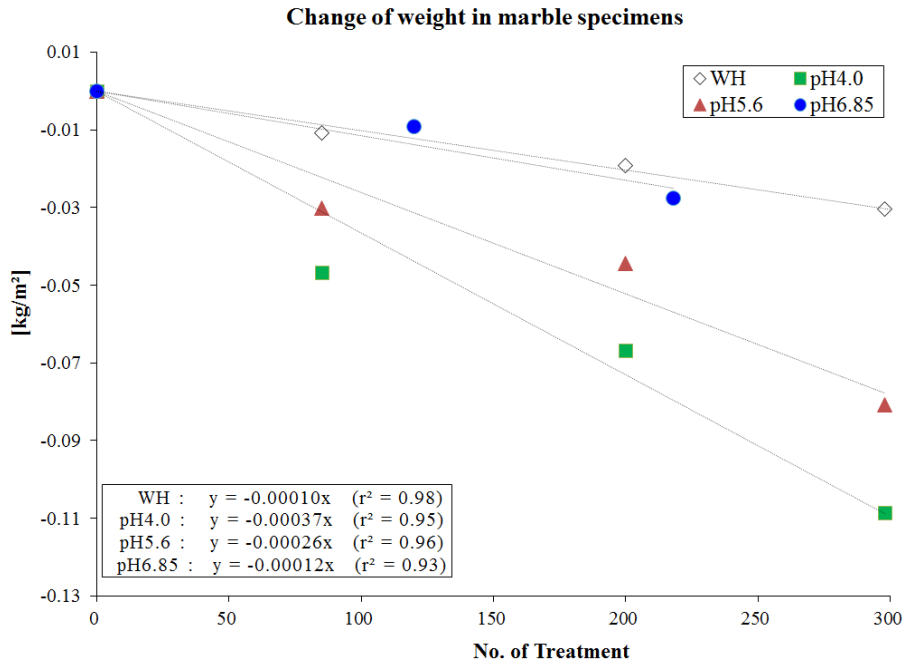


Fig. 3. Weight reducing rates and fit equations of marble specimens reaction with artificial rain.

강우 + weathering) > weathering 순으로 예측되었다.

강우와의 반응으로 인한 암석시편의 일축압 축강도변화

인공강우적용과 인공풍화시험을 300회 거친 대리암 시편을 대상으로 초음파측정기를 사용하여 초음파통과시간을 가로, 세로, 높이 방향에서 10회씩 측정하고 그 평균값으로 아래의 경험식(Kim, 2007)에 따라 추정압축강도를 산출하였다. 초음파속도 측정은 측정하는 사람과 접촉매질, 표면상태에 따라 변화가 크기 때문에 측정오차를 최소화하기 위해 동일 시험자가 측정을 실시하였으며, 시편 제작 시 표면을 매끄럽게 처리하여 프로브와의 접촉면이 균일하게 하였고, 접촉매질은 따로 사용하지 않았다.

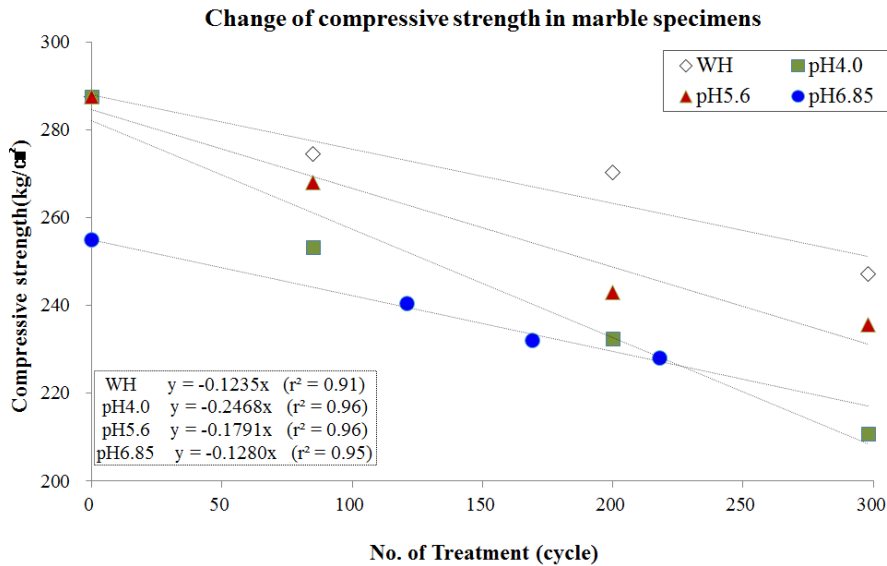
경험식 :  $C_0 = 66.039 \times \exp^{(0.000578598 \times V_p)}$   
 ( $C_0$  : 일축압축강도,  $V_p$  초음파 P파 속도)

강우처리와 인공풍화시험이 진행됨에 따라 대리암 시료의 일축압축강도에도 변화를 보였다. 그림 4는 강우적용과 인공풍화시험 횟수에 따라 예측되는 대리암의 강도감소식과 함께 그 경향을 표현한

것이다. 대리암이 인공풍화시험만을 적용받은 경우  $y = -0.1235 \times (r^2 = 0.91)$ 로 식이 도출되어, 처리 매 회당  $0.1235 \text{ kg/cm}^2$ 의 강도감소가 발생할 것으로 예측된다. pH 4.0의 강우와 인공풍화시험을 거친 경우에는  $y = -0.2468 \times (r^2 = 0.96)$ 이며, 매회  $0.2468 \text{ kg/cm}^2$ 의 변화가 나타나 강우에 접하지 않았을 때 보다 강도감소율이 2배에 이른다. pH 5.6 강우에서는  $y = -0.1791 \times (r^2 = 0.96)$ 로 매회  $0.1791 \text{ kg/cm}^2$  강도의 감소가 예측된다. 그리고 탈이온 pH 6.85 강우에서는  $y = -0.1280 \times (r^2 = 0.95)$ 로 도출되어 매회  $0.128 \text{ kg/cm}^2$ 의 감소가 예측된다. 인공풍화시험만을 거친 시편과 pH 6.85 강우가 적용된 시편의 강도감소량은 유사하며, 산성강우를 거친 시편의 강도 감소예측량은 이보다 높다.

강우와의 반응으로 대리암 시편에서 이탈된 광물의 화학성분과 광물성분

대리암 시편과 인공강우와 인공풍화시험으로 인해 대리암 시편에서 이탈된 광물의 화학성분 분석 결과를 표 3에 나타내었다. 대리암 시편의 화학성분은 CaO 35.2%, MgO 19.9%, SiO<sub>2</sub> 8.5% 등이며, 이외에 Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소량 함유하는 것으로 분석되었다. XRD에 의한 광물분석에서는 백운



**Fig. 4.** Reducing rates of compressive strength and fit equations of marble specimens reaction with artificial rain.

**Table 3.** Chemical Composition of Tested Marble Specimens and the Deposits in Artificial Rain after Reaction with Specimens (Analysed by XRF, wt.%)

Sample	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.O.I.	Total
Mr-raw	0.1	19.9	0.2	8.5	35.2	0.1	35.43	99.4
pH 4.0~300	0.1	21.6	0.5	6.1	35.9	0.1	35.08	99.4
pH 5.6~300	0.1	20.2	0.2	6.3	35.4	0.1	36.65	99.0
pH 6.85~218	0.1	21.5	0.4	5.0	35.0	0.1	37.64	99.7

석(dolomite, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)가 주구성 광물이며 이외에 방해석(calcite, CaCO<sub>3</sub>)과 석영(quartz, SiO<sub>2</sub>)이 검출되었다.

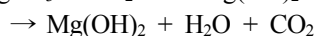
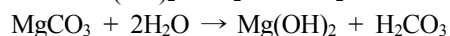
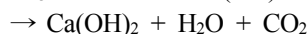
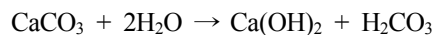
강우와 인공폭화시험에 반응에 의해 대리암으로부터 이탈된 것들을 모아 건조시킨 후 화학성분을 분석하였을 때 pH 4.0 강우의 것에서는 CaO 35.9%, MgO 21.6%, SiO<sub>2</sub> 6.1% 등이 검출되었으며, 그 외 산성도를 지닌 강우의 것에서 분석된 결과도 거의 유사하다. XRD에 의한 광물분석에서는 모든 강우의 시료에서 백운석이 주구성광물로 검출되었으며, 방해석이 소량 검출되었다(그림 5). pH 4.0 강우에서 모아진 것에서는 석영과 엘바이트가 소량 검출되었다. 강우와의 반응으로 대리암 시편에서 이탈되는 광물종은 강우의 산성도와는 상관이 거의 없는 것으로 여겨진다.

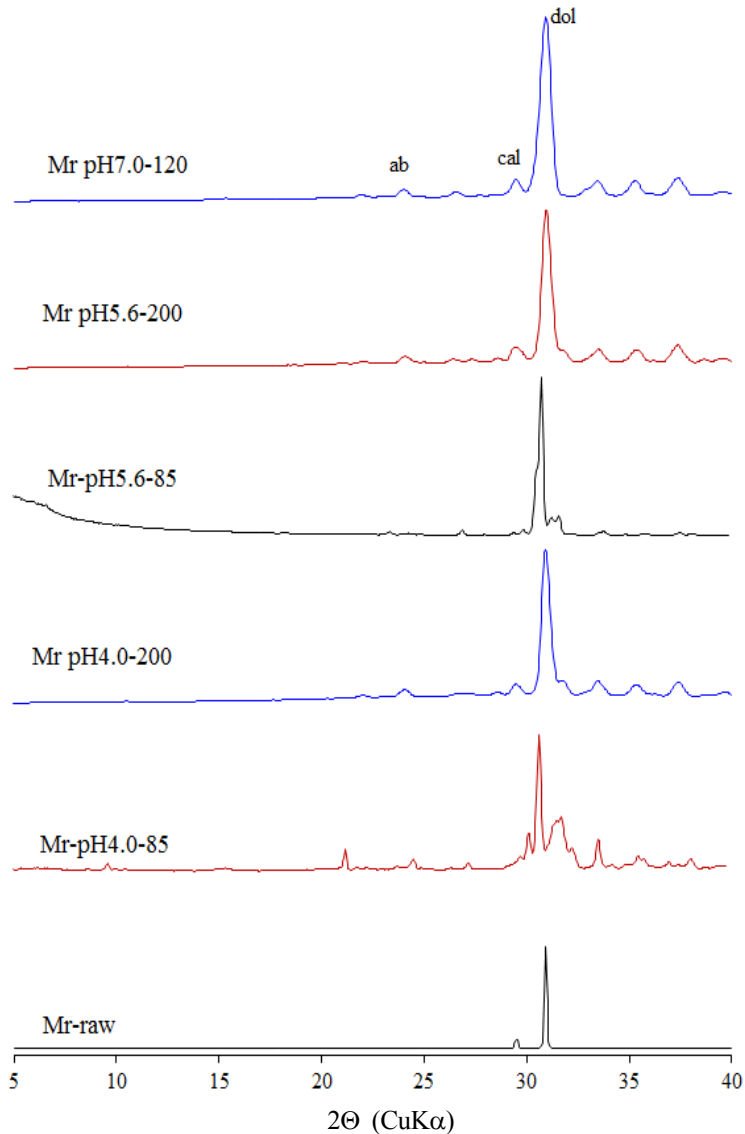
## 토 의

시험편은 탄산칼슘과 탄산마그네슘의 복염인 백운석(CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>)과 탄산칼슘인 방해석으로 구성되어 있는 대리암이다.

대리암 시편이 pH 7.0 중성수와 반응 시, 즉 순수한 탈이온 중성수인 경우 다음과 같은 과정을 통해 반응이 진행된다.

CaCO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub>는 순수한 물에는 잘 용해되지 않으나 극히 일부분은 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>으로 해리된다. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>은 가수분해반응에 의하여 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 OH<sup>-</sup>을 생성한다.



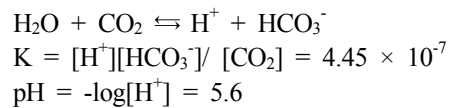


**Fig. 5.** X-ray powder diffraction pattern of the tested marble specimens and deposit in rain after reaction with rain and artificial weathering test (85cy, 200cy). (ab; albite, cal; calcite, dol; dolomite).

즉  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{MgCO}_3$ 는 탄산이온이 용존하지 않는 순수한 물과 반응하였을 때, 가수분해반응하여 강염기와 약산을 생성하므로 대리암 시편과 반응한 후의 탈이온 중성강우의 액성은 염기성으로 변화되어 pH 값이 올라간다.

그러나 순수한 물의 산성도 pH는 7.0이지만 공기 중에는 이산화탄소가 약 355 ppm 포함되어 있으므로 빗물의 pH는 7 이하가 된다. 물속에서 이산

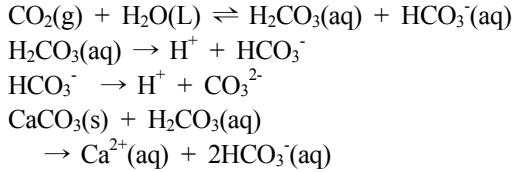
화탄소는 다음과 같이 화학 평형을 이룬다.



본 실험을 위해 구입한 탈이온수(J.T. Baker사)의 초기 산도는 pH 7.0이었으나 실험진행과정 중



pH가 6.85로 변화되었는데, 이는 개봉시 탈이온수에 공기 중의 이산화탄소가 용해되어 나타난 결과로 보인다. 따라서 실험에 사용한 탈이온수와 대리암 시편 중 방해석의 반응은 아래와 같이 진행될 것으로 보인다.

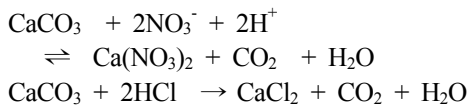
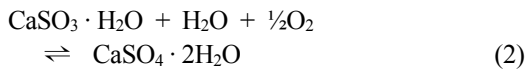
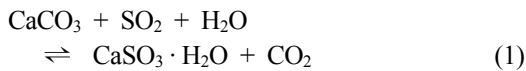


발생된  $\text{H}^+$ 이 방해석과의 반응에 사용됨에 따라 pH는 증가하고 탄산은  $\text{HCO}_3^-$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 변화하게 된다.

방해석과 마찬가지로  $\text{MgCO}_3$ 는  $\text{CO}_2$  함유 물에 용해되어  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 을 생성한다.  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 을 생성할 때  $\text{MgCO}_3$ 의 일부는 가수분해반응을 거쳐 수산화마그네슘을 생성하여 전체적으로  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 염기성 탄산마그네슘이 형성된다.

즉,  $\text{CO}_2$ 가 용해된 pH 6.85 경우는 대리암 시편과 반응한 후 대리암 구성성분의 용해로 인하여 약 알칼리 액성을 띠는 것이다.

강우의 산성화에 가장 큰 영향을 미치는 것은  $\text{SO}_2(\text{g})$ 로서 50% 이상을 차지하며, 질소산화물은 약 20%, 염소이온( $\text{Cl}^-$ )은 12% 정도 기여하는 것으로 나타난다. 본 실험에서는 경주지역 강우가 함유하고 있는 이온성분을 토대로 인공강우를 제작하였으며, 산성비를 제작할 때 황산과 질산 및 염산을 첨가하여 제조하였다. 따라서 이러한 음이온을 함유하는 강우와 대리암 시편에서 발생하는 반응은 다음과 같다(Leysen *et al.*, 1989).



반응결과 생성되는  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 물에 대한 용해도가 0.204 g/100 ml로  $\text{CaCO}_3$ 의 (0.016 g/100 ml) 13배에 이르며,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 용해도는 121 g/100

**Table 4.** Solubility of Important Salts in Water (Tablebook Chemistry, 1973)

Compound	Solubility g/100 ml (H <sub>2</sub> O)	Temperature °C
CaCO <sub>3</sub>	0.016	25
CaCl <sub>2</sub>	75	20
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	98	0
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	279	0
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.2	0
NaSO <sub>4</sub>	19.08	20
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	121	18
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	266	0
CaSO <sub>4</sub>	0.63	25
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.204	20
CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	0.71	25
MgSO <sub>4</sub>	35.6	20

ml로 7,500배가 넘는다(표 4, Tablebook Chemistry, 1973). 즉 이러한 이온종을 함유한 산성강우와 탄산염질 암석과의 반응은 심각한 탄산염질 암석의 용해를 불러일으키게 된다. 본 실험에 적용된 산성비의 함유 음이온량은 적다. 그럼에도 불구하고 300회 시험 후 강우에 해리되어 나오는 대리암의 구성 양이온 성분은 두 배가 넘는다.

사질석회암의 산성비에 의한 표면침식율을 예측한 연구에서는 방해석 주구성 광물의 암석에서는 연간  $19 \pm 5 \mu\text{m}$ 가 침식된다고 보고하였다(Roekens and van Grieken, 1989). 또한 방해석 손실량으로부터 칼슘 손실량을 측정하여 1,830~1,890 mg/year · m<sup>2</sup>이 손실되거나 실험실시 40주 이후로는 손실되는 양이 줄어들었다는 연구결과가 보고되기도 하였다(Vleugels and van Grieken, 1994).

본 연구의 결과에서는 대리암이 산성강우와 반응시 시험 일회당 260~370 mg/m<sup>2</sup>의 무게감소가 예측되었다. 시험 대상 암석, 강우의 산성조건 및 인공풍화조건이 달리 실시되었기 때문에 결과값을 타 연구결과와 절대적인 수치로 비교할 수는 없지만, 실험이 더 진행될수록 산성비 속의 이온종과 반응하여 용해성이 훨씬 큰 이러한 변질물질이 많이 형성될 것이므로 대리암 시편에서 예측되는 무게의 감소율은 더 커질 것으로 보인다.

결 론

백운암질 대리암의 산성비에 따른 손상을 예측하기 위하여 인공강우와 인공풍화시험을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

강우의 산성도에 상관없이 대리암과 반응한 후 강우의 산성도는 중성부근으로 변화하였다. 순수한 강우나 탄산이온을 함유한 강우는 대리암의 구성성분인  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{MgCO}_3$ 는 가수분해 반응하여 강염기와 약산을 생성하므로 강우의 액성은 약알칼리성을 띠는 것이며, 산성강우의  $\text{H}^+$ 이 방해석과의 반응에 사용됨에 따라 대리암과 반응 후에 산성강우의 pH는 증가한다.

대리암과 반응한 모든 산성도의 강우에서  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 함량이 두 배 이상 증가하였으며 탈이온수에서의 이온함량도 산성수에서와 유사하다. 이는 산성비가 함유하고 있는 음이온에 의해 대리암이 물에 대한 용해성이 월등히 큰 물질로의 변질이 지금까지의 실험에 의해 많이 발생되지 않았음을 의미한다.

무게감소율을 예측한 결과, pH 4.0 강우와 반응한 대리암 시편의 무게는 시험 매회  $0.00037 \text{ kg/m}^2$  감소하여 한계산성비 pH 5.6에 비해 감소율이 약 1.4배, 중성강우에 비해 약 3.1배 큰 감소율을 보였고, 같은 환경에서 강우와 직접적으로 접하지 않았을 때에 비해서는 3.7배 더 많이 감소하는 것으로 나타났다.

예측되는 강도감소율은 pH 4.0의 강우에서 시험 매회  $0.2468 \text{ kg/cm}^2$ 이며 강우에 접하지 않았을 때보다 2배 크다. pH 5.6와 pH 6.85 강우에서는 감소율이 각각 0.1791,  $0.1280 \text{ kg/cm}^2$ 로 도출되어 강우의 산성도가 셀수록 대리암의 강도는 약화됨이 예측되었다.

강우와의 반응으로 인해 대리암 시편으로부터 이탈되어 나온 광물은 돌로마이트와 소량의 방해석으로 반응한 강우의 산성도와는 상관이 적다.

사 사

본 연구는 2010년도 국립문화재연구소 보존과학 R&D 사업 지원에 의해 진행되었으며 이에 감사드린다. 부족한 원고를 세심하게 검토하여 부족한 점들을 꼼꼼하게 지적하여 주신 김정진 심사위원과 익명의 심사위원에게도 감사드린다.

REFERENCES

Butlin, R.N., Yates, T.J.S., Murray, M., and Ashall, G. (1995) The United Kingdom national materials exposure programme. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2655-2660.

Coote, A., Lewry, A., and Yates, T. (1989) Acid deposition and building materials, In: *Acid Deposition*, JWS. Longhurst, Hrsg. (eds), 265-286.

Cultural Heritage Administration of Korea (2001) Study for the conservation and management of stone monument 2001, 1, 463-482 (in Korean).

Cultural Heritage Administration of Korea (2002) Study for the conservation and management of stone monument 2002, 1, 71-72 (in Korean).

Cultural Heritage Administration of Korea (2003) Study for the conservation and management of stone monument 2003, 1, 123-124 (in Korean).

Cultural Heritage Administration of Korea (2004) Study for the conservation and management of stone monument 2004, 1, 33-34 (in Korean).

Cultural Heritage Administration of Korea (2005) Study for the conservation and management of stone monument 2005, 1, 39-40 (in Korean).

Do, J.Y., Choi, G.J., and Cho, H.G. (2009) Modeling study on deterioration of stone monuments in the Gyeongju Namsan mountain by acid rain. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22, 35-47 (in Korean with English abstract).

Do, J.Y. and Cho, H.G. (2010) Modeling study on deterioration of stone monuments constructed with silicate rock by acid rain. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 23, 63-71 (in Korean with English abstract).

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.

Jung, J.H., Shon, B.H., and Jung, M.H. (2008) Deterioration and weathering characteristics of the stone cultural properties in Gyeongju and surroundings. *The Journal of the Research Institute for Silla Culture*, 30, 243-272 (in Korean with English abstract).

Kim, S.J. (2007) A study on estimation strength of stone construction cultural heritage by non-destructive test. Master's Thesis, Gwangju, Chosun University, 80p (in Korean with English abstract).

Lee, S.I. (2000) Study on quality of atmospheric environment for the conservation of cultural properties in Gyeongju area I. *Journal of Seorabul College*, 18,

- 327-344 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.I. (2002) Estimation for the reduction of atmospheric deposition of air acid pollutions in Silla culture region. Proceeding of the 34<sup>th</sup> meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, 79-80 (in Korean).
- Leysen, L., Roekens, R., 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.
- Ministry of Environment Korea (2009) Annual report of ambient air quality in Korea, 2008, 399p (in Korean with English abstract).
- Roekens, E. and van Grieken, R. (1989) Rates of air pollution induced surface recession and material loss for a cathedral in Belgium. *Atmospheric Environment*, 23, 271-277.
- Tablebook Chemistry (1973) 6, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Vleugels, G.J. and van Grieken R.E. (1994) Weathering of treated and untreated limestones in atmospheric exposures. *APT Bulletin*, 23, 48-51.
- 
- 접수일(2013년 11월 29일), 수정일(1차 : 2013년 12월 16일),  
게재확정일(2013년 12월 19일), 책임편집위원 : 이승엽