

산성안개에 의한 석조문화재 구성암석의 손상 연구

A Study on Deterioration of Stone Monuments by Acid Fog

도진영(Jin Young Do)¹ · 김상우(Sang Woo Kim)² · 조현구(Hyen Goo Cho)^{3,*}

¹경주대학교 문화재보존학과

(Dept. Conservation science of cultural properties, Gyeongju University, Gyeongju 780-712, Korea)

²한국건설안전기술원

(Korea Institute of construction safety technology, Seoul 135-884, Korea)

³경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소

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

요약 : 석조문화재의 산성안개에 의한 손상을 예측하기 위하여 경주남산화강암, 응회암과 대리암에 pH4.0과 pH5.6의 인공안개를 적용하였다. 풍화된 경주남산화강암은 신선한 암에 비해 산성안개에 의한 무게감소가 더 크다. 응회암은 산성안개시험 때 회당 약 0.005 %의 무게감소율로 시험 대상 암석 중 가장 크게 변화하였다. 응회암과 풍화된 화강암은 산성안개 보다는 산성비에 의한 무게감소가 더 크게 발생할 것이며, 대리암은 산성강우의 상태와 상관없이 무게감소가 나타날 것으로 예측되었다. 산성안개와 반응한 후 풍회암의 공극률과 흡수율이 월등히 증가한 결과를 보여, 풍회암이 신선한 암보다 산성안개에 취약할 것으로 예상된다. 대리암의 흡수율은 시험 후 약 50% 증가하였다. 암석의 색상이 시험 후 황색 쪽으로 약간 변화되었으며, 신선한 암보다는 풍화된 화강암에서 그 경향이 더 크다. 대리암은 산성안개와 반응 후 백색도가 증가하였다. 산성안개가 적용된 암석에서 검출되는 다량의 양이온은 반응에 의해 분해된 구성광물에서 기인한다.

주요어 : 산성안개, 산성비, 인공풍화가속화시험, 석조문화재, 손상을

ABSTRACT : In order to predict the deterioration of stone monument due to acid fog, an artificial fog test using pH4.0 and pH5.6 was applied to the Gyeongju Namsan granite, decite and marble. After the test had weathered Gyeongju Namsan granite a larger weight reduction due to acid fog than fresh one. Decite has shown the most significant changes among the tested rocks with about 0.005 % of weight reduction. Decite and weathered granite will have considerable weight reduction due to acid rain than the acid fog, whereas the marble was expected to show a weight reduction regardless of the phase of water. The porosity and water absorption rate of weathered granite had significantly increased. This result means that the weathered rock is predicted to be more susceptible to acid fog than the fresh rock. The absorption rate of the marble after the test had shown approximately 50 % increase. The color of the samples had slightly changed towards yellow, such tendency was greater shown in weathered rocks. The marble reacted with acid fog had an increased whiteness. A large amount of cation in the samples is caused mainly by the dissociation of minerals through the reaction with acid fog.

Key words : Acid Fog, Acid Rain, Accelerated Weathering Test, Stone Monument, Deterioration Rate

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

서 론

서구에서는 산업화 이후 부산물로 발생된 대기 오염, 특히 산성비에 의해 발생한 피해에 관해 다 방면에서 활발한 연구가 진행 중이다. 조성된 지 오래된 야외 석조물의 손상이 급격해지면서 석조물보존분야에서도 대기오염 및 산성비에 대한 연구가 사례연구 중심으로 이루어지고 있다(Frascá and Yamamoto, 2004). 석조물이 위치한 지역의 대기환경과 구성암석이 다르기 때문에 일반화된 석조물의 손상원인과 메커니즘 규명에 관해서는 아직도 활발하게 진행하고 있다(Moroni and Poli, 2000; Bonazza *et al.*, 2005). 우리나라에서도 산성을 띤 물에 의해 나타나는 화강암의 광물학적 연구를 비롯하여(Lee and Kim, 1994), 문화재분야에서도 2008년 국립문화재연구소 R&D 연구과제를 필두로 산성비에 의한 석조문화재의 손상연구가 꾸준히 시행되고 있으며 그 결과물도 발표되고 있다(Do *et al.*, 2009).

대기오염물의 대명사인 산성비는 “비(rain)”이기 때문에 석조물에 영향을 끼치는 것도 “acid rain”을 주요 쟁점으로 하여 다루어졌다. 그러나 산성비는 빗방울의 크기에 따라 액상으로 뿐만 아니라 기체인 안개의 형태로도 존재한다. 안개는 다수의 미세한 물방울이 대기 중에 부유하는 물질로, 입자크기는 1-100 μm 로 0.1-3.0 mm인 빗물입자보다 상당히 작고 수분량이 적다(Jung, 1997). 산성안개에 관해서는 1955년 Houghton에 의해 산악지역 안개의 pH가 3.0 정도로 산성화되었음이 발표되어 그 심각함이 일찍부터 알려졌고(Houghton, 1955), 안개와 구름의 산성도(pH)가 그 지역의 강우보다 10배 정도 산성임과, 산성안개의 주요 구성성분이 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 임을 밝힌 연구도 있다(Topol, 1983).

우리나라에서도 산성안개에 관한 연구가 대기학자들에 의해 1980년대부터 본격적으로 시작되어, 안개의 산성도가 pH4.0까지 강해졌으며 수용성 오염물질도 비보다 약 20여 배 높게 함유하고 있다는 결과가 나왔다(Kim *et al.*, 1998). 특히 석유 및 석탄 등 화석연료의 증대적인 사용과 배출물은 응결핵의 농도를 크게 증가시켜 최근 도심지역 뿐만 아니라 농촌지역에서도 안개의 발생이 증가하고 있음을 보고하였다(Jung, 1997).

산성안개가 산성비보다 더 많은 부식성 오염물질(NO_x , SO_x , Cl 등)을 포함하고 있으며, 안개는 비에 비해 대기 중에 머무는 시간이 길기 때문에 오염물질의 유입이 계속되어 산성비 보다 석조물에 축적되는 오염물질의 농도가 더 높다. 산성비는 강산성의 초기비가 약산성의 후속비에 의해 씻겨 내리지만, 산성안개는 석조물에 장시간 부착되어 그 영향을 오랫동안 미칠 수 있다. 그리고 산성안개는 작은 공간에도 용이하게 침투할 수 있는 크기이기 때문에 다공성의 암석으로 구성된 석조물에 끼치는 피해력이 더 염려된다.

경주지역 대기미세먼지와 석조문화재의 침착물과의 연관성을 조사한 연구에서는 석조문화재 구성암석 표면공극을 통해 상당한 양의 대기미세먼지가 축적되어 있으며, 그 물질이 산성을 띠고 암석에 유해한 수용성 이온성분을 다량 함유하고 있는 것으로 드러났다(Kim and Do, 2008). 이는 대기 중의 건조강하물이 안개 발생시 함유되어 산성의 안개로 작용할 수 있음을 의미하는 것으로, 야외에 위치한 수많은 경주지역 석조문화재가 산성안개에 의해 손상이 발생할 수 있음을 암시하는 현실이다.

산성안개는 지속성으로 인하여 대상물을 손상시키는 정도가 산성비 보다 클 수 있다고 예상되어, 본 연구에서는 산성안개가 석조문화재의 구성암석



blackening



granular disintegration



fog

Fig. 1. Deterioration phenomenon of stone monument in outdoor and fog in Gyeongju area.

Table 1. Condition of weathering simulation by artificial acid fog and the tested rock samples

Condition of weathering simulation	rock samples
pH4.0 fog with artificial weathering test	granite
pH5.6 fog with artificial weathering test	fresh granite in Gyeongju Namsan
	weathered granite in Gyeongju Namsan
Simulation number ; 200 cycle	decite
1 cycle ; 24h fog with 22h weathering test	marble

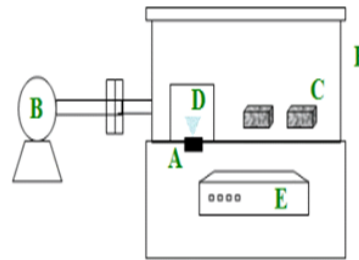
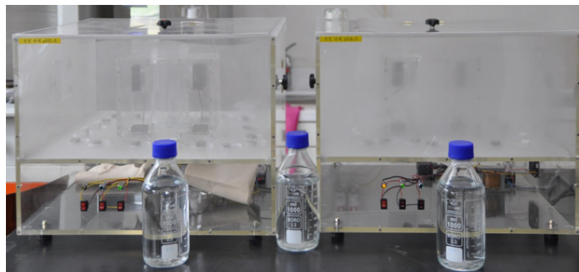


Fig. 2. Photo and mimetic diagram of test equipment for weathering by artificial acid fog (A: Ultrasonic oscillator, B: Fan, C: Rock sample, D: Ultrasonic atomizer chamber, E: Controller, F: Test chamber).

의 손상에 미치는 영향을 임상시험을 통해 살펴 보았다. 야외에 위치하는 석조물이 많은 경주지역을 연구대상으로 하여 Fig. 1과 같이 여러 원인으로 다양한 형태의 손상이 발생되어 있는 경주지역 석조물의 한 손상원인으로서의 산성안개의 영향을 조사하였다. 안개의 산성도와 함유이온성분을 우선 조사하고, 이와 유사한 산성안개를 제작하여 경주 지역 석조문화재에 사용된 주요 암석종에 적용시켜 변화되는 양상을 연구하였다. 인공안개시험과 더불어 인공풍화가속화시험을 병행하여 실제 야외에 위치한 석조문화재에서 발생할 수 있는 상황으로 시험하였다.

손상가속화시험과 분석방법

경주지역 강우와 안개의 산성도 측정

산성안개에 의한 경주지역 석조문화재의 손상을 살펴기 위하여, 우선 경주지역의 안개를 포집하여 산성도와 이온성분을 측정·분석하고, 그 결과를 인공안개의 제작 자료로서 활용하였다.

실제로 경주지역에서는 Fig. 1에서와 같은 안개가 자주 발생한다. 안개의 수집을 위해 모터와 선풍기로 공기를 흡입시켜 알루미늄 코일에 수증기가 정착하여 응결시킨 다음, 밑에 놓인 폴리에틸렌 병에

모이게 하였다. 경주지역의 안개수(fog water)는 경주대 옥상에서 채집하였다. 안개는 봄, 여름, 가을에 채집되었으며, 겨울철에는 안개 채집기의 응결이 발생하여 안개채집이 불가능하였다.

채취한 안개는 0.45 μm 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과한 후 산성도(pH)를 측정하였다. 이온크로마토그래피를 사용하여 채집한 안개의 이온성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)을 분석하였다.

인공안개 제조와 적용시험

pH4.0와 pH5.6의 인공안개를 4종의 암석시편($2 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}$) 각 3개씩에 적용하였다. 대상 암석시편의 광물학적 특성은 이전에 보고된 연구에 자세히 기술되어 있으며(Do *et al.*, 2009), 안개적용시험의 조건을 Table 1에 정리하였다.

인공안개 시험기는 초음파분무기를 이용하여 제작하였으며, 이때 초음파분무기는 2.4 MHz의 초음파 진동자를 설치하여 발생하는 안개의 액적(droplet)이 약 3 μm 이하의 크기로 유지되도록 설계하였다. 인공안개 적용시험에서 안개를 제조하는데 소모되는 산성 수용액의 양은 10-20 ml/min로 제어하였다.

분석방법

시험에 따른 시편의 무게변화를 정밀저울을 사

Table 2. Analyses item, time and instrument for the tested rock samples

Analysis	Time to Measurement	Instrument
weight	initial, after 60, 120, 200 cycle	micro valance (4 digit)
color	initial, after 120, 200 cycle	spectrophotometer(CM-2600d, Minolta)
porosity	initial, after 120, 200 cycle	wet analysis (DIN 52103)
water absorption	initial, after 120, 200 cycle	wet analysis (DIN 52103)
microstructure	initial, after 200 cycle	SEM (Leo1455VP, LEO electron Microscope Ltd)
mineral composition	initial, after 200 cycle	XRD (X'pert-proMPD, Panalytical)
ionic concentration	initial, after 200 cycle	ion chromatography(IC 2000, Dionex)

용하여 측정하였고, 분광색도계를 이용하여 색도변화를 측정하였다. 공극률과 흡수율은 독일산업규격 DIN 52106 (Determination of water absorption and saturation coefficient of natural stone and mineral aggregates, German Industry Norm, 1988)에 따라 측정하였다. 공극률과 흡수율은 물을 이용하여 측정하는 것이기 때문에 시험 도중 또는 종료 후 시편의 측정치는 산성안개로 인해 변화된 표면 또는 공극 내부로 들어간 안개성분이 어느 정도 물에 씻겨 나왔다고 보인다. 무게 또한 공극률과 흡수율 측정이 끝난 후 건조무게를 측정하는 것이기 때문에 이와 동일하며, 기타 분석항목은 무게측정 이후 시행하였다. 산성안개에 의한 시편의 함유 이온성분 변화를 살펴보기 위하여 원암시료와 시험을 마친 시료의 표면에서 분말을 약 10 mg 긁어내어 증류수에 넣어 녹아나오는 이온성분을 이온크로마토그래피에서 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다. X-선회절분석법을 이용하여 시험 전·후 시편의 구성광물조성을 분석하였다. 그 외 자세한 분석법과 분석시점은 Table 2에 정리하였다.

연구결과와 토의

경주지역 안개의 산성도와 함유이온성분

Table 3은 2009년 경주지역에서 채집된 안개수의 산성도(pH)와 함유 이온성분이다. 안개수의 평균 pH는 5.23으로 약한 산성을 띤다. 함유이온 중에서는 SO_4^{2-} 이 최고 30 ppm으로 가장 높게 검출되었으며 양이온에서는 Ca^{2+} 이 4.6 ppm을 보였다.

경주지역 안개수의 pH 값은 비에 비하여 약간은

낮은 산성도를 보이고 있으나 이온함유량은 월등히 높은 결과를 나타냈다(Do *et al.*, 2009). 이는 일반적으로 안개는 그 지역의 비보다 10-100배 정도 많은 이온성 물질을 함유하고 있으며, 보통 이러한 이온들은 안개에서 황산이나 질산의 형태로 존재하기 보다는 암모니아나 칼슘과 중화된 형태로 존재한다고 알려져 있는 사실과 잘 부합된다(Jung, 1997). 즉 높은 농도로 함유된 이온성분들은 안개속에서 황산염과 질산염을 비롯한 염의 형태를 이루고 있다고 볼 수 있다.

분석된 경주지역 안개의 이온성분분석 결과를 토대로 pH 4.0, pH 5.6의 안개를 인공적으로 제조하여 암석시편에 적용하였다.

안개 적용시험에 따른 암석시편의 물성변화

암석시편의 무게변화

안개시험에 의한 시편들의 무게변화는 시험 초기(~60회까지)에는 0.002-0.19%로 미약하였다. 신선한 경주남산화강암이 pH5.6 안개와 반응한 후의 무게변화가 가장 작았고, 응회암이 pH4.0 안개와 반응하였을 때 무게감소율이 가장 크다.

그러나 시험이 진행될수록 암종과 풍화상태에 따라 약간씩 변화양상에 차이를 보였다.

경주남산화강암 중 신선한 암은 pH4.0 안개적용 시험 120회 후 0.06%의 무게감소율을 보임으로서 초기 60회에 비해 26배가 감소하였고, 200회 후에는 0.13%로 초기에 비해 51배 감소하는 결과를 보였다. 즉 반응이 진행할수록 무게감소율이 급격히 증가하는 경향을 띠었다. 이러한 결과는 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 pH5.6 안개와 반응하였을 때

Table 3. Acidity (pH) and ionic concentrations of the fog water in Gyeongju area on 2009 and prepared artificial fog water for the test (ppm)

Fog water	pH	Anion			Cation			
		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Fog water in Gyeongju area	4.42-5.53	8.0-30.0	6.5-13.0	6.8-26.8	0.2-4.6	0.03-0.6	0.01-0.5	0.1-1.9
Artificial fog water	4.0-5.6	23.0-22.5	9.3-8.5	20.5-20.1	4.5-4.0	0.23-0.25	0.45-0.38	1.23-1.21

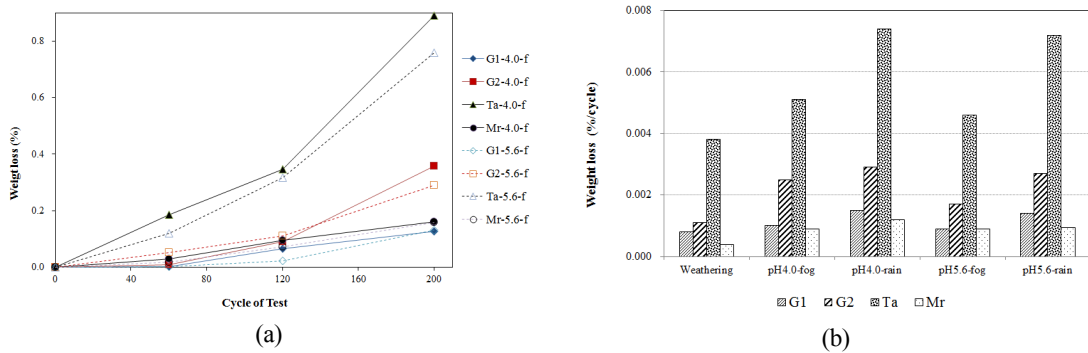


Fig. 3. (a). Weight loss of rock specimens by acid fog. (b) Comparison of weight loss with acid fog, acid rain and weathering test.

도 감소율은 적지만 변화되는 경향은 유사하다. 무게감소율은 매 시험에 따른 감소율로 추정했을 때 pH4.0과 pH5.6 안개에 의해서 약 0.0009%씩 감소한다. 풍화된 경주남산화강암은 신선한 암에 비해 안개에 의한 무게감소가 큰 결과를 보인다. 그러나 변화양상에서는 차이를 보였는데, pH4.0 안개시험 60회까지의 무게감소율이 0.009%, 120회에서 0.089% 였으나, 200회에서 0.36%로 급격한 감소를 보여, 꾸준히 감소추세를 보인 신선한 암에 비해 시간이 지남에 따른 무게감소가 월등해질 것으로 예상된다. 무게감소율을 매회 시험후의 감소율로 추정하면 0.0025%이다. 풍화된 화강암은 약산성 안개에 의해서도 상당한 무게감소가 예측된다(시험 매회 0.0017%).

반응시간이 증가함에 따라 그리고 안개의 산성도가 강할수록 산성안개에 의한 응회암의 무게감소는 상당할 것으로 예측되었다(Fig. 3(a)). 시험대상 암석 중 시험 매회당 예상되는 무게감소율이 가장 크다(약 0.005 %). 시험대상 응회암은 미립의 바탕질과 석기로 구성되어 있으며 바탕질의 함

량이 화강암에 비해 월등히 높아서 산성 안개에 의해 바탕질이 우선 반응하여 용해되고 큰 크기의 석기들이 이탈하여 이러한 결과를 보인 것으로 판단된다.

산성안개에 의한 대리암의 무게감소는 매 시험당 약 0.0009% 발생할 것이며, 반응시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소할 것으로 예측된다. 산성비에 취약한 것으로 알려진 대리암에서 보여진 산성안개에 의한 무게감소율은 위의 규산염질 암석에 비해 오히려 덜한 결과를 보였는데, 이는 큰 광물입자로 구성된 규산염질 암석에 산성안개가 적용되었을 때 미립의 바탕질이 우선 용해됨으로 인해 바탕질이 둘러싸고 있는 큰 광물입자의 이탈에서 발생한 것으로 보인다.

Fig. 3(b)는 산성안개와 산성비시험에 따른 무게변화를 암종별로 비교한 것으로, 인공풍화시험과 산성비시험의 결과는 기존연구 결과를 토대로 정리하였다(Do et al., 2009). 우선 탈이온수(pH7.0)를 이용하여 인공풍화시험만을 거친 시편과 산성안개시험을 거친 시편의 무게감소율을 비교하였을

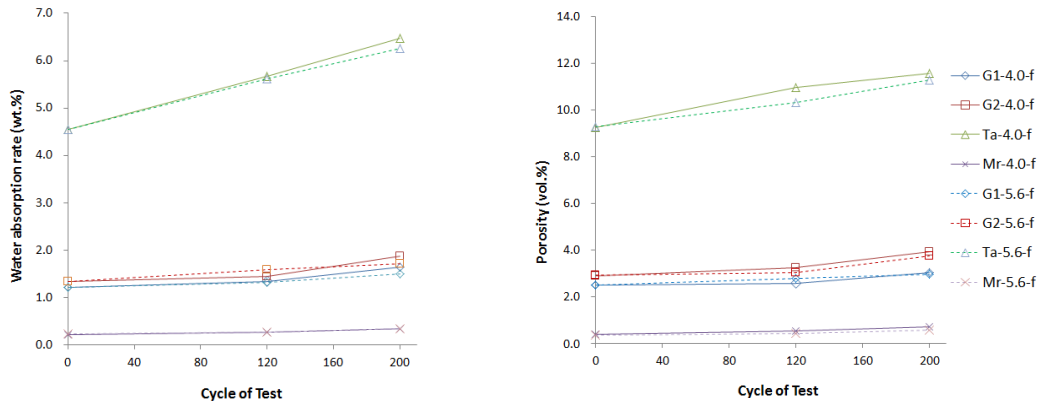


Fig. 4. Water absorption rate and porosity of rock specimens by acid fog.

때 중성의 수분이 조절된 시편의 무게감소율이 다소 낮게 나왔다. 시편 중 풍화된 경주남산화강암(G2)와 대리암(Mr)이 인공풍화시험보다 산성안개 시험을 거친 후 무게감소가 더 되는 결과를 보여 신선한 화강암이나 응회암에 비해 산성안개의 영향을 더 심각하게 받는다고 할 수 있다.

안개와 액상의 비를 비교하였을 때, 단기간의 시험에 의해서는 액상에 의한 무게감소가 더 큰 결과를 보였다. pH4.0의 산성도에서는 응회암이 산성강우의 상태에 따른 무게감소율 차이가 가장 크며, 풍화된 경주남산화강암과 대리암도 액상에 의한 감소가 크기는 하나 차이는 크지 않다. 즉 풍화된 경주남산화강암과 대리암은 강산성 안개와의 반응에서 비와 유사한 비율로 손상을 발생시킬 수 있다는 의미이다. 약산성 안개와 비에서는 대리암을 제외한 모든 시편의 무게감소율 차이가 크며, 비에 의한 감소가 더 크다. 산성에 비교적 쉽게 용해되는 탄산염질 암석인 대리암은 안개와 비의 형태에 상관없이 높은 무게감소율을 보이며, 산성도가 강할수록 그 정도는 약간 더 크다.

암석시편의 흡수율과 공극률변화

Fig. 4에 산성안개가 처리된 시편의 공극률과 흡수율 변화를 도시하였다.

신선한 경주남산화강암의 공극률은 2.51-2.52%이며, 산성안개시험 후 공극률은 증가하였는데 안개의 산성도가 강할수록 공극률이 더 커져서 pH4.0 안개에 의해서는 200회 시험 후 약 21%, pH5.6에서는 19%의 증가를 보였다. 풍화된 경주남산화강암의 처리전 공극률은 2.90-2.93%였으나 산성안개

처리후에는 28-36% 증가하였으며, 강산성 안개에 의한 증가율이 더 크다. 산성안개 처리에 의해 풍화암의 공극률 증가폭이 신선한 화강암에 비해 더 커지는 결과를 보였다. 응회암의 공극률 증가는 산성안개 처리전에 비해 22-25%이나 원암자체의 공극률이 9.25-9.30%로 매우 커서, 산성안개에 의해 증가된 공극률의 절대값은 11.30-11.55%로 매우 크다. 안개의 산성도에 따른 응회암의 공극률은 증가정도는 거의 차이를 보이지 않는다. 대리암 원암의 공극률은 0.38-0.42%이며, 산성안개 적용 후 약산성 안개 53%와 강산성 안개에 의해서는 77%의 증가된 결과를 나타냈다. 대리암의 공극률 자체가 화강암이나 대리암에 비해 적으나 안개처리에 따른 증가율은 시험 대상 암종 가운데 가장 컸다.

시험 전 1.22-1.35%를 보인 경주남산화강암의 흡수율은 시험 200회 후 23-39% 증가하였으며, 신선한 암에(23-35%) 비해 풍화암의 증가율이 크고(27-39%), 시험이 진행될수록 풍화암의 증가율이 더 커진다. 산성안개의 산성도가 강할수록 흡수율은 약간 더 커진다. 응회암의 흡수율은(4.55%) 화강암에 비해 원암자체부터 4배 이상 크며, 200회 시험 후 흡수율은 약 40% 증가하였다. 반응시간이 경과함에 따라 안개의 산성도가 클수록 흡수율이 약간씩 더 커지는 결과를 보인다. 대리암의 흡수율(0.22-0.24) 자체는 화강암이나 응회암보다는 적으나, 산성안개와 반응한 후의 변화율은 가장 크다. 200회 산성안개시험 이후 46-54%의 증가율을 보였으며, 강산성 안개에 의한 증가가 더 크다.

Table 4. Color value and difference (ΔE) of rock specimens by acid fog

Samples	pH	Initial			After 120cycle				After 200cycle			
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔE_{0-120}	L*	a*	b*	ΔE_{0-200}
G1	4.0	70.20	1.52	4.76	70.73	2.35	7.20	2.63	71.33	2.44	7.56	3.16
	5.6	72.66	0.27	2.69	72.16	0.26	2.99	0.58	71.52	1.18	3.02	1.50
G2	4.0	71.57	2.21	6.91	73.48	2.63	9.32	3.10	76.34	2.72	10.02	5.72
	5.6	65.21	1.19	5.16	64.29	1.66	6.49	1.68	66.13	2.30	8.18	3.35
Ta	4.0	74.65	0.82	3.12	76.37	2.07	5.31	3.05	75.50	2.35	6.03	3.40
	5.6	76.78	0.81	5.09	76.15	1.92	7.74	2.94	78.00	2.13	7.89	3.33
Mr	4.0	87.49	0.01	0.79	87.94	0.09	0.78	0.46	88.99	0.19	0.88	1.551
	5.6	87.34	-0.05	0.75	87.75	-0.06	0.85	0.42	88.47	0.01	0.88	1.14

암석시편의 색상변화

암석색상의 불균일성을 고려하여 측정의 오류를 피하기 위해 시편에 측정지점을 표시해두고 방향 등 모든 측정조건을 동일하게 하여 처리 전·후의 색상을 측정하였다. 시편의 색상도는 L*, a*, b* 색좌표로 나타냈으며 안개시험 전·후 시편의 색상차이를 $\Delta E(\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2})$, $\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0$, $\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0$, $\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0$ 로 계산하여 Table 4에 나타내었다.

200회 산성안개시험에 의한 신선한 경주남산화강암의 ΔE 는 1.50-3.16로, 색상변화는 비교적 분명하다. 특히 강한 산성도의 안개에 의해 색차가 3.16으로 도출된 점은 육안으로도 그 변화를 감지할 수 있는 정도를 의미한다(KS A 0067, 2011). 반응이 진행될수록 큰 색차가 도출되는 주된 변화 원인은 b*(황-청색도)의 증가이며, 이는 시편이 황변하고 있음을 암시한다(Table 4). pH4.0 안개와 접촉 시 반응초기에 색상변화가 급격히 발생한 반면, pH5.6 안개와 반응시에는 반응초기보다 반응시간이 길어질수록 색상변화 정도가 급격히 커진다. pH5.6 안개에 의한 G1 시편의 변화된 주색상도 황색이다.

신선한 경주남산화강암(G1)의 풍화암인 G2의 시험 전·후 색차는 G1에 비해 크다(200회 후 ΔE : 3.35-5.72). 산성안개에 의한 G2의 색상변화도 주로 황변에서 기인한 것이다. 신선한 암과는 달리 G2는 산성도가 강한 안개와 반응시 반응초기부터 색상변화가 심하며 반응이 진행됨에 따라서도 변화정도가 커진다. 다만 약산성 안개와 반응시에는 반응초기보다는 시간의 경과에 따른 변화정도가

더 크다. 풍화암 G2가 약산성 안개와의 반응시 나타나는 색상변화는 신선함 암 G1이 강산성 안개와 반응하였을 때의 결과와 유사하다.

산성안개와 반응한 응회암에서는 반응초기에 급격한 색상변화를 보였으나 이후 변화정도가 완만해졌으며 b*의 증가가 색상변화를 주도하였으나, a*도 증가하여 적색도가 커짐을 보였다. 응회암의 색상변화에는 안개의 산성도에 따른 차이가 거의 없다.

대리암에서는 산성안개에 의한 색상변화가 비교적 작으며 육안으로도 거의 변화를 볼 수가 없다. 색상변화의 주요소가 황색증가였던 규산염 암석시편들과는 달리 명도(L*)의 증가이다. 즉 산성안개와의 반응으로 대리암의 백색도가 증가하는 결과를 보이는 것으로 대리암의 주구성 광물인 방해석이 산성안개 중의 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) 등과 반응하여 백색의 석고(CaSO₄ · 2H₂O) 등으로 변질되어 나타나는 결과로 판단된다. 안개의 산성도에 산성 안개에 의해 변화된 대리암 시편표면의 화학성분은 뒤에서 다룬다. 안개의 산성도에 따른 대리암의 색상변화는 초기에는 유사하나 시간이 경과함에 따라 강산성 안개에 의해서 약간 더 커지는 결과를 보였다. 본 연구에서 결과된 대리암의 적은 색상변화는 대기 중에 노출된 대리암 문화재에서 관찰되는 심각한 색상변화와는 큰 차이를 보인다. 실제 대기 중에서는 산성안개 외에 공기 중에 부유되어 있는 다양한 색상의 미세입자들이 공존하며, 산성 안개와의 반응으로 방해석이 백색의 석고로 변화될 때 이러한 미세입자들이 유입되어 함께 결정화되기 때문에 대기 중에 노출된 대리암 문화재는 어두운 색으로 변화된다(Bonazza *et al.*, 2005; Do *et*

Table 5. Ionic concentrations of rock surfaces by acid fog (in ppm)

Samples	pH	Cation				Anion		
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
G1	raw	229	89	14	245	18	14	6
	4.0	286	175	57	279	28	33	14
	5.6	277	160	58	277	20	34	12
G2	raw	295	289	14	345	18	14	6
	4.0	484	538	20	408	60	155	27
	5.6	477	539	17	400	58	154	24
Ta	raw	113	124	24	250	18	14	8
	4.0	196	215	33	381	83	165	56
	5.6	182	194	33	379	85	152	53
Mr	raw	191	42	156	984	15	14	16
	4.0	190	49	208	1801	277	340	143
	5.6	181	47	209	1814	143	344	136

al., 2006).

암석시편의 함유 이온성분 변화

Table 5에 원암과 산성안개와 반응한 암석시편 표면에서 검출되는 수용성 이온성분을 정리하였다. 신선한 경주남산화강암 G1 시편 표면에서 검출되는 수용성 이온성분의 함량은 원암에 비해 크다. 강산성 안개와 200회 반응한 시편은 Na⁺, K⁺ 및 Ca²⁺ 등 양이온의 함량이 원암에 비해 약 25%, 100% 및 15% 증가하였다. pH5.6 안개와의 반응에서도 거의 유사한 함량이 암석시편으로부터 검출되었다. 시편의 표면에서 검출된 양이온은 암석 구성 광물의 분해로부터 나온 것일 수 있고, 안개에 함유된 이온이 200회 시험을 거치면서 암석표면의 공극을 통해 암석내부로 들어가 침착된 것일 수 있다(시험 도중 물에 의해 제거되었다 하더라도 암석 공극 깊이 들어간 것이 빠져나오지 않았을 경우도 있기 때문). 그러나 음이온은 암석 자체가 거의 함유하고 있지 않은 성분이므로 시험 후 시편으로부터 검출되는 음이온 성분(원암의 11-144% 증가)은 대부분 산성안개에서 기인한 것으로 간주할 수 있다.

풍화된 경주남산화강암(G2) 시편에서 검출되는 양이온성분의 함량은 신선한 경주남산화강암(G1)에서 보다 높으며, 산성안개시험 이후 검출되는 이온의 함량도 월등히 높다. 동일한 이온성분함량을

지닌 안개를 G1과 G2에 적용하였기 때문에, 시험 후 G2가 함유하는 다량의 양이온성분이 축적된 안개의 성분으로부터 보다는 산성안개에 의해 구성 암석이 분해하여 이러한 결과가 도출되었을 것으로 추정된다. 그러나 앞서 살펴본 G2의 큰 공극률을 감안하였을 때 안개가 풍화된 암석 내부에 더 많이 들어가서 이러한 결과가 나왔을 것임도 배제할 수는 없다. 검출된 음이온성분의 함량이 G1보다 더 많은 것도 안개성분이 풍화암 내부에 더 많이 축적되었거나 분해된 암석의 구성성분과 결합하여 안정된 화합물의 형태로 존재하는 것에서 기인한 것일 수 있다. 특히 높은 함량의 SO₄²⁻는 검출된 양이온들과 결합하여, Na₂SO₄, CaSO₄, K₂SO₄ 등의 암석에 유해한 염(salt) 형태로 존재할 가능성이 크다(Roekens and Van Grieken, 1989).

응회암은 전반적으로 풍화된 경주남산화강암과 유사한 변화경향을 띤다. 주목되는 점은 높은 음이온 함량이다. 응회암의 공극률은 풍화된 경주남산화강암 보다도 월등히 높다. 이런 점을 감안한다면 암석내부로 들어온 안개의 양이 화강암에 비해 많을 것이며 축적된 양도 더 많을 것이나 풍화된 화강암과 유사한 결과를 보인 것은 들어온 음이온이 그대로 축적되어 있기 보다는 양이온과 결합하여 안정한 화합물을 결합한 것임을 추정하게 한다.

산성안개와 반응한 대리암의 표면에서는 Ca²⁺과 Mg²⁺ 및 모든 음이온성분들의 함량이 원암에 비해

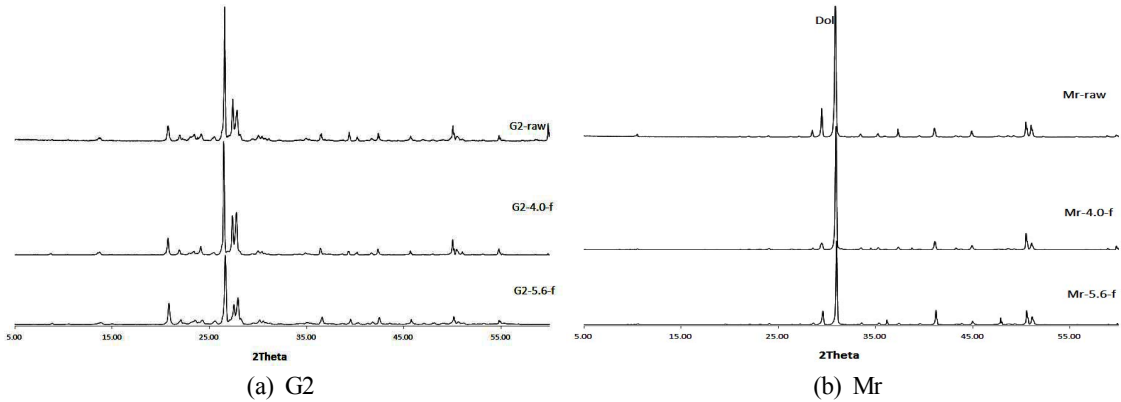


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of rock specimens by acid fog.

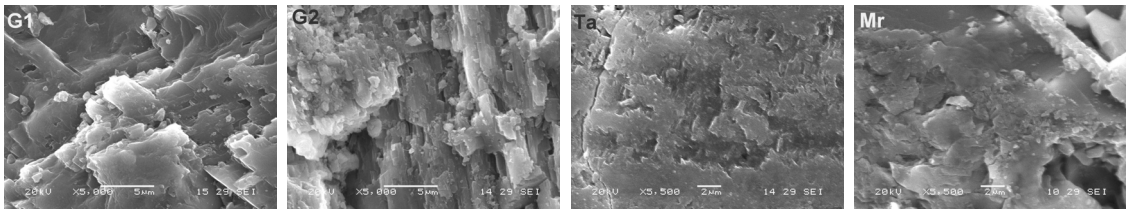


Fig. 6. SEM photographs of surface under acid fog environment (pH4.0, 200 cycle test) of rock specimens.

일등히 높게 검출되었다. 양이온 중 Na^+ 과 K^+ 의 함량은 산성안개시험 이후에도 변화가 거의 없다. 대리암에서의 이러한 결과는 안개가 함유하는 이온성분의 축적에서 나타난 결과라기보다는 산성안개에 의해 대리암의 구성성분인 방해석과 돌로마이트가 분해된 것에서 나온 것으로 볼 수 있다. 특히 높은 함량으로 검출된 음이온은 풍부한 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 과 결합하여 백색의 CaSO_4 와 MgSO_4 등을 형성하였을 것으로 보인다(Moroni and Poli, 2000).

암석시편의 광물성분 변화

Fig. 5에 풍화된 경주남산화강암과 대리암의 산성안개시험에 따른 X-선회절패턴을 도시하였다.

X-선회절패턴에 나타난 회절 피크 양상은 산성안개로 인한 암석시편의 구성광물에 변화가 거의 없음을 보여주었다. 이는 암석시편 자체를 분말화하여 분석한 결과로, 산성안개와의 반응으로 광물성분의 변화가 X-선회절분석법으로 검출이 되지 않을 만큼 발생하였거나, 산성안개와 반응한 곳이 암석시편의 표면에 국한된 것임을 암시한다.

암석시편의 조직변화

산성안개시험 전, 도중, 후 암석시편 표면의 동일지점에서 관찰되는 미세구조변화를 광학현미경(반사)으로 분석하였으나 1,000배의 배율 하에서 관찰되는 조직의 변화는 뚜렷하지 않아서 더 미세한 영역에서의 분석이 필요하였다. 고배율 분석이 가능한 전자현미경을 이용하기 위해서는 시편에 골드 등 이물질로 코팅해야 되므로 안개시험의 경과에 따라 변화되는 동일지점에서의 이미지를 획득하지 못하고 시험 종료 후 일반적인 부위를 대상으로 관찰하였다.

Fig. 5는 pH4.0 안개시험을 200회 거친 시편의 전자현미경 사진으로 모든 암종에서 원암과는 약간 달라진 조직이 관찰되었다.

시험을 거친 신선한 경주남산화강암(G1)에서는 원암과 비교시 큰 광물입자 보다는 미립자들에서 입자의 원마도가 높아짐이 관찰된다. 미세균열 등의 큰 변화는 관찰되지 않으며, 미립자들이 큰 광물입자사이에서 이탈되고 있음이 약간씩 보인다.

풍화된 경주남산화강암(G2)은 시험 후 G1에 비해 훨씬 지저분해진 미세조직을 보여준다. G1에 비해

많은 양의 미립자들이 형성되어 있으며 미립자의 원마도도 훨씬 높다. 큰 광물입자들은 작은 크기의 입자로 분해되고 있으며, 공극도 다수 형성되어 있음이 관찰된다. G2 원암 자체가 이미 풍화가 진행된 상태이기 때문에 위에 언급된 설명은 원암에서도 관찰되는 것이나, 산성안개와의 반응으로 이러한 양상이 조금 더 진행된 것으로는 판단된다.

응회암에서는 산성안개와 반응 후 미세균열도 발생하는 등 조직의 변화가 뚜렷하게 관찰된다. 광물입자의 외곽이 원암에 비해 조금 더 둥글어졌음도 보인다.

대리암의 구성광물은 산성안개와 반응 후 부드러운 외곽을 띠었으며, 미립자들의 외곽은 매우 둥글게 변화되어 산성안개에 의해 용해가 일어났음이 확인된다. 대리암의 표면을 전자현미경에 부착된 EDS로 분석하였을 때 소량의 S 성분이 검출되어 방해석의 황산칼슘화합물($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로의 변질도 추정된다.

결 론

산성안개로 인한 석조문화재의 손상을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연구기간 중 포집된 경주지역 안개수의 평균 pH는 5.23이며, SO_4^{2-} 이 다량 함유되어 있어서 암석에 유해한 안개가 발생되고 있음이 확인된다.
- 2) 풍화된 경주남산화강암은 신선한 암에 비해 산성안개에 의한 무게감소가 더 크며 시간이 경과함에 따라 급격한 감소가 예상되고, 안개의 산성도가 강할수록 그 정도는 더 크다. 응회암은 반응시간의 증가와 안개의 산성도가 강할수록 상당히 큰 무게감소가 예측되며, 시험 때 회당 예상되는 무게감소율이 약 0.005%로 시험 대상 암석 중 가장 크다. 대리암의 무게감소는 매 시험당 약 0.0009% 발생할 것이며, 반응시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소할 것으로 예측된다.
- 3) 액상의 산성비와 기체상의 산성안개시험을 비교하였을 때 응회암과 풍화된 화강암은 액상인 산성비에 의해 무게감소가 더 크게 발생할 것이며, 대리암은 산성강우의 상태와 상관없이 무게감소가 나타날 것으로 예측되었다.
- 4) 풍화된 화강암의 공극률과 흡수율은 산성안개와 반응한 후 월등히 증가하였으며, 안개의 산성도가

강할수록 더 커지는 결과를 보여, 풍화암이 신선한 암에 보다 산성안개에 취약할 것으로 예측된다. 또한 대리암의 흡수율이 산성안개와 반응 후 약 50% 증가하여 지속적인 산성 환경 하에서는 심각한 손상이 발생할 것으로 예상된다.

- 5) 시험 후 암석시편의 색상이 황색 쪽으로 약간 변화되었으며, 신선한 암보다는 풍화된 화강암에서 그 경향이 더 크다. 대리암은 산성안개와 반응 후 백색도가 증가하였는데, 이는 산성안개와의 반응으로 방해석이 백색의 황산칼슘염으로 일부 변화된 것에서 기인한다.
- 6) 암석시편 내 수용성 이온성분 함량이 산성안개와의 반응 후 증가하였으며, 풍화된 화강암에서 검출되는 다량의 양이온은 주로 구성광물의 분해에서 기인하며, 대리암 표면에서 검출되는 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 도 방해석과 백운석이 산성안개와의 반응으로 분해되어 나온 것이며, 높은 함량으로 검출된 양이온은 풍부한 양이온과 결합하여 백색의 CaSO_4 와 MgSO_4 등의 화합물을 형성하였을 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 2010년도 국립문화재연구소 보존과학 R&D사업 지원에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Bonazza, A., Sabbioni, C., and Ghedini, N. (2005) Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage. *Atmospheric Environment*, 39(14), 2607-2618.
- 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*, 23, 63-71 (in Korean with English abstract).
- Do, J.Y., Kim, J.J., and Cho, H.G. (2006) Characteristics of the black surface layer on carbonate stone pagoda in urban area and its origin. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 19(4), 383-392 (in Korean with English abstract).
- Frasca, M. and Yamamoto, J. (2004) Accelerated weathering of granite building stone by sulfur dioxide exposure. 10th International Congress on Deterioration

- and Conservation of Stone, 67-74.
- German Industry Norm (1988) DIN 52103 (Determination of water absorption and saturation coefficient of natural stone and mineral aggregates).
- Houghton, H.G. (1955) On the chemical composition of fog and cloud water. *Journal of Meteorology*, 12, 355-357.
- Jung, Y.S. (1997) Measurements and analyses of acid fog. KOSEF 951-0401-022-2 (in Korean with English abstract).
- Kim, M., Lim, Y., Park, K., and Hwang, H. (1998) A study on the behavior and deposition of acid precipitation - chemical composition of fog water at Chuncheon (1996~1997). *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 14(5), 491-498 (in Korean with English abstract).
- Kim, K.Y. and Do, J.Y. (2008) Measurement of sub-micron aerosols in the urban area of Seoul and in the national park area of Gyeongju using PIXE analysis. *Journal of the Korean Physical Society*, 52(3), 896-903.
- Korean Standards Service Network (2011) KS A 0067, Colour specification-CIE LAB and CIE LUV colour spaces.
- Lee, S. and Kim, S. (1994) Mineralogical study of the granite weathering in the seoul area, water-rock interaction in the Namsan granite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 7, 40-48 (in Korean with English abstract).
- Moroni, B. and Poli, G. (2000) Corrosion of limestone in humid air containing sulphur and nitrogen dioxides: a model study. 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 167-374.
- 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(1), 271-277.
- Topol, L.E. (1983) UAPSP precipitation data display for January 1, 1979~June 30, 1982, 1, Electric power plant research institute, Palo Alto, CA.

Received June 11, 2015, Revised June 22, 2015,
Accepted June 26, 2015, Responsibility Editor: Dong bok Shin