

석회동굴 흑색오염물의 광물학적 특성 연구

장세정 · 김수진 · 정기영* · 도진영

서울대학교 지구환경과학부 · 석조문화재보존과학연구회

*안동대학교 지구환경과학과

Mineralogy of Black Coatings on Speleothems in Limestone Caves

Sae Jung Chang, Soo Jin Kim, Gi Young Jeong* and Jinyoung Do

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University

*Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

1. 서언

관광개방 천연기념물 석회동굴이 각종 원인으로 인하여 동굴 내부의 벽, 석순, 종유석 등의 표면이 검게 물들고 있어서 천연기념물로서의 가치가 손상되고 있다(문화재청, 2000). 본 연구에서는 석회동굴의 흑색오염물의 정체와 원인을 규명하기 위하여 흑화현상이 심한 고수동굴(천연기념물 제256호), 온달동굴(천연기념물 제261호) 및 성류굴(천연기념물 제155호)을 대상으로 흑색오염물에 대한 광물학적 연구를 실시하였다.

2. 연구 방법

흑색으로 표면이 변색된 동굴생성물 시료를 온달동굴, 고수동굴, 성류굴에서 채취하였다. 흑색을 띠는 종유석, 석순, 유석 등의 동굴생성물 시료의 단면에서 색깔이 다른 부분들을 마이크로드릴을 이용하여 미량의 시료를 채취하여, Rigaku D/MAX2200 기종의 X선회절분석기로 사전 광물분석을 실시하였다. 그 후, 광물의 조직과 화학조성을 연구하기 위하여 연마 박편을 만들어 실체현미경과 편광현미경으로 일차적으로 시료의 미세조직과 흑색오염물의 분포를 관찰한 후에 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)의 후방산란전자(BSE, back-scattered electron)상을 이용하여 좀 더 자세히 관찰하였다. 구성 광물의 정량 화학조성과 원소분포의 X선 지도는 전자현미분석기(EPMA, electron probe microanalyser)를 이용하였다. 또한 방해석 이외에 포함되어 있는 쇄설성 광물들을 더욱 정확히 감정하기 위해서 pH 5 buffered acetic acid 용액을 이용하여 방해석을 제거한 후(Giese *et al.*,

1985), 남은 광물을 X선회절분석기와 에너지분산 X선분석기가 부착된 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

3. 연구 결과

3.1. 흑색오염물 (black pollutant)의 정체 및 기원

석회동굴 내의 흑색오염물은 여러 기원의 물질들의 복합체이며 동굴 내 위치에 따라 흑화 현상을 일으키는 물질의 종류가 다양하다.

3.1.1. 생물 기원 물질

하이드록시인회석(hydroxylapatite)은 대부분 시료의 표면뿐 아니라 생성물 내부의 성장정지 간극에 존재하며 동굴 내 위치에 따라서는 인회석이 동굴생성물의 흑화 현상에 많은 영향을 미친다. 박쥐의 서식처로 추측되는 지점의 경우 주로 인회석이 동굴생성물 외부를 피복하고 있으며 그 결과 표면이 완전한 흑색이 아닌 적갈색을 나타낸다. 시료 표면을 SEM으로 관찰하여 보면 비정질의 인회석이 방해석 표면을 얇게 코팅하고 있으며 그 위에 미정질의 인회석이 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

특히 성류굴의 경우 시아노박테리아가 동굴벽면에 서식하고 있으며 이로 기인한 유기물이 흑화현상에 영향을 미치고 있다(문화재청, 2001).

3.1.2. 인위적 기원 물질

흑색 표면에는 탄소물질과 함께 쇠설성 광물, 침전한 인회석이 대부분이지만, 아주 드물게 원소조성이나 형태상 광물로 보기 어려운 입자들이 관찰된다. 흑색 표면을 SEM과 EDS로 분석한 결과 직경 0.05~0.1 μm 원형에서 타원형의 둥근 탄소입자가 관찰되는데 이들 입자는 생물체 세포구조 등의 특징적인 내부 구조가 전혀 관찰되지 않는 반면에, 입자경계가 매우 매끄럽고, 그 형태와 크기가 매우 유사하므로 생물기원 입자가 아닌 화석연료 연소와 관련된 인위적 기원의 탄소 입자(black carbon)로 생각된다.

또한, 부정형의 Pb, Cu-Zn, Cr-Fe-Ni-Mn, Ti-Cr-Mn 입자들, 구형의 Fe, Fe-Mn, Ca-Fe-Si-Al, Cr-Fe-Ni-Al-Ca, Ti-Fe-Mn 입자가 관찰되었다. 이러한 입자들은 대부분 시료의 흑색오염대에서 쇠설성 광물입자와 섞여서 관찰되며 흑색으로 오염되지 않은 부위에서는 관찰되지 않는다. 이들은 형태로 볼 때 자연적으로 생성되었다고는 볼 수 없으며 동굴 내부 통행로 설치시에 발생된 물질 및 비회(fly ash)가 퇴적된 것으로 보인다.

3.1.3. 암석 기원 물질

동굴생성물의 성장중지 간극에는 쇠설성 광물입자들이 채우고 있으며, EDS와 XRD 분석에 의하면 방해석, 석영, K-장석, 엘바이트, 백운모, 스멕타이트, 캐올리나이트, 흑운모, 녹니석, 조이사이트, 돌로마이트, Fe-산화물, Ti-산화물 등으로 확인되었다. 이들 쇠설성 입자들은 방해석의 성장이 중지되었거나 느리게 성장하는 동안에 주로 모암에서, 또한 관광객 입장으로 인한 대기분진에서 유래되어 침착되었을 것으로 사료된다.

그리고 드물게 석회동굴 측벽에서는 동굴의 다른 부분과 달리, 표면에 노출된 방해석 띠가 벽개를 따라 용해되고 동시에 방해석 외의 흑색 산화망간광물과 산화철광물 같은 이차광물이 침전되는 교대조직이 관찰된다.

3.2. 흑색 오염물(black pollutant)의 분포

시료의 단면을 실체현미경으로 관찰하면 방해석이 순차적으로 침전하면서 백색의 층과 갈색의 층이 반복적으로 교호하는 구조를 관찰할 수 있다. 특히 최근에 자란 표면아래 최외각 두께 3 mm 정도의 부분은 갈색이 아니라 흑색을 띠고 있다.

XRD, EDS, EPMA 분석에 의하면 백색의 층들을 구성하는 광물은 주로 방해석(calcite)이며 소량의 쇠설성 광물입자들로 이루어져 있다. 반면에 갈색과 흑색을 띠는 부분에는 인회석(hydroxylapatite)과 다량의 쇠설성 광물입자들, 그리고 미세한 공극들이 포함되어 있다. 방해석의 성장이 중지되었거나 느리게 성장하는 동안에 방해석 외의 외래 쇠설성 또는 자생광물입자들 또는 기타 오염물질들이 침착되는 것으로 추정되고, 이 입자들의 색상에 따라 줄무늬의 색상이 결정되는 것으로 보인다. 특히 성장중지간극의 자연 색상 결정에서 인회석이 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 인회석은 투명한 경우도 있지만 흔히 적갈색을 띠고 있으며 특정한 형태를 갖지 않는 콜로이드성 갈색침전물로 성장중지간극을 충전한다.

흑색오염물의 분포대는 두께 약 3 mm 정도의 시료의 표면 가장자리에 한정되어 있으며 내부의 정상적인 색상의 방해석띠와 매우 뚜렷한 경계를 이루고 있다. 이 흑색오염대는 중유석이나 석순의 내부에서는 전혀 관찰되지 않으므로 이 흑색오염은 분명히 동굴 개방으로 인한 오염에 기인함을 알 수 있다. 외각 흑색오염대 내에서의 흑색의 농담 분포는 성장중지간극의 분포와 잘 일치하고 있어서, 방해석띠의 성장이 일시 중지되었거나 느리게 성장하는 동안에 흑색오염물질의 축적이 일어났음을 알 수 있다. 그러나 광학현미경 관찰해 의하면 흑색오염대와 안쪽의 정상색상대 사이에 아무런 조직의 차이가 관찰되지 않는다. 또한 전자현미경 BSE상 관찰에서도 아무런 명암이나 조직의 차이가 관찰되지 않는다. 이는 흑색 오염물질이 BSE의 명암에는 아무런 영향을 미치지 않을 정도의 가벼운 원소들로 구성되어 있음을 의미하며 극미립의 탄소입자로 추측된다.

4. 결론

석회 동굴의 흑색오염물은 여러 기원의 물질들의 복합체이며 동굴 내 위치에 따라 흑화현상을 일으키는 물질의 종류가 다양하다. 본 연구에서 밝혀진 물질로는 (1) 동굴 서식 생물 기원 물질(박쥐배설물에서 진화된 하이드로시인회석(hydroxylapatite), 시아노박테리아 등에서 기인한 유기물질), (2) 인위적 기원 물질(불완전 연소 탄소 화합물, 관람시설 설치시 생성된 금속 입자), (3) 암석기원 물질(쇄설성 광물, 산화망간광물, 산화철광물) 등이다. 암석기원 물질 중 쇄설성 광물들은 대부분 대기분진 기원으로 보인다.

방해석층과 흑색오염물층이 호층을 이루고 있으며 흑색오염물층은 주로 방해석 침전이 극히 느리거나 또는 거의 침전되지 않은 시기에 침착되었다. 또한 동굴생성물의 조직에 대한 분석 결과 흑색오염물은 주로 동굴 생성물의 외곽부에 존재하고, 내부에는 존재하지 않는 것으로 보아 동굴의 흑색오염물은 주로 동굴 개방으로 인한 것으로 판단된다.

석회암 동굴의 흑색 오염현상은 오염물질들이 계속해서 침전되는 방해석과 함께 고착되는 특징을 가지므로 동굴생성물의 훼손을 감수하면서 오염층을 물리적으로 제거하는 방법 외에는 현재로서는 다른 복구 방법을 찾기 매우 어렵고 앞으로 흑화현상이 일어나지 않도록 각 오염원인 물질의 근원을 고려하여 이를 차단하는 것이 최선책이라 사료된다.

5. 사사

본 연구는 1년간(2000. 11.~2001. 11.) (사)자연유산보존협회가 문화재청 문화유산국 기념물과의 계약에 의하여 수행한 "동굴 흑색오염 방지 및 제거방안 연구" 중 일부분을 수정 보완한 내용이다.

6. 참고문헌

- 문화재청 (2000) 천연기념물 공개동굴 실태조사 및 보존대책 연구보고서. 217p.
문화재청 (2001) 동굴 흑색오염 방지 및 제거방안 연구 보고서. 151p.
Giese, R. F. Jr., Hauff, P. L., Reynolds, R. C., Srodon, J. and Tompkins, R. E. (1985) Clay Mineral Identification: A Short Course. The clayschool, July 15-19, University of Denver, Colorado.