

# 석조물 표면의 흑화현상에서 나타나는 염과 그 영향

도진영<sup>1)</sup>, J. Riederer<sup>2)</sup>

## 1. 서론

석조물 표면의 흑화는 일반적으로 비 등의 수분과 직접적인 접촉이 없고 농축된 오염물질들이 쉽게 쌓일 수 있는 곳에서 찾아볼 수 있다. 천연 암석과 마찬가지로 검게 손상된 층 또한 화학적으로 매우 복잡한 체계를 갖고 있어 그 생성 원인과 메커니즘을 규명하는 것이 어려운 일이다.

흑화부위는 다양한 성분으로 구성되어 있으며 대부분의 경우 여러형태의 염분을 함유하고 있다. 염은 수분이 스며들거나 나오는 석조물 표면에서 많은 양이 관찰되며, 이는 화학적인 관점에서 볼 때 산과 염기의 중화반응산물이다. 물에 잘 용해되는 염은 다공성 구조의 석재에 다양한 피해작용을 입힌다. 석재에 손상을 입히는 수많은 염들은 공기 중에서 습기의 형태로 석재 안으로 스며들어 흡습성 작용을 한다. 그 결과 석재 안의 습기는 증가하고 그로 인해 습기가 증가된 부분에서 모세관 물흡수가 일어난다. 염의 중요한 성질은 그의 용해성이다. 이런 염들의 다양한 용해도는 석재의 손상을 설명해줄 수 있다. 질산염의 높은 용해도는 석재 표면에서의 결정화를 야기시켜 백화(efflorescence)를 생성한다. 집섬(gypsum)은 낮은 용해도로 인해 석재의 공극 안에서 잘 생성된다. 염용액은 산성과 염기성 pH값을 보여 다른 광물들의 용해를 유도하며, 이온교환과정으로 광물들은 부식된다. 물에 잘 녹는 염의 위해적인 물리적 작용은 압력이다. 염용액이 결정화될 때 그 결정압이  $130\text{kg/cm}^2$  까지 올라가 석재를 압박하는 것으로 보고되고 있다[1]. 염은 온도와 습도에 따라 무수물에서부터 물분자를 다양하게 함유하는 상태로 있고 이들은 온도와 습도에 따라 변환되어 용액 또는 결정의 형태로 존재하게 된다. 많은 염들은 다양한 수화물형태로 존재하여 온도와 습도에 따라 다양하지만 각각 특정한 양의 물분자를 그 결정격자 내에 함유하게 되는데 이때 수화압이  $300\text{kg/cm}^2$  까지 생긴다고 보고되고 있다[2].

본 연구에서는 독일 베를린 Museumsinsel 건물에 사용된 암석표면의 흑화부위에서 나타나는 위해적인 염성분을 알아보고 그 기원을 논의하였으며 나아가 이러한 염성분들이 흑화현상에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자하였다.

## 2. 시료 및 측정방법

건물외벽에 사용된 백색사암, 적색사암 및 석회암 표면의 흑색부위를 채취한 후 분말화하여 증류수에 넣어 녹아 나온 염을 측정하였다. 석회암은  $100\text{mg}$ , 사암은  $500\text{mg}$ 을 쟈 후  $250\text{ml}$ 의 증류수에 8시간 저어주면서 방치하였다. 가라앉은 것과 물위에 떠있는 것들은 원심분리 후 여과지로 걸러내었다. 걸러진 용액 중  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$  등의 음이온은 Cl.AS4A 컬럼을 갖춘 이온크로마토그래프 (DX-100 Dionex)를 이용하였으며 엘루언트는  $1.7\text{mM NaHCO}_3$ 와  $12.5\text{mmol H}_2\text{SO}_4/1.8\text{mM Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였다. 양이온은 Perkin Elmer 3030 Spectrometer를 이용하여  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 은 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)로,  $\text{Na}^+$ 과  $\text{K}^+$ 은 AES(Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하였다.

## 3. 연구 결과

그림 1에는 측정된 이온들의 상관관계를 나타내었고, 검출된 이온들은 그 상관관계 매트릭스와 요소분석법을 이용하여 통계처리하였다. 측정결과 흑색표면에서의 가장 대표적인 이온은  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 이었다. 내부의 손상되지 않은 부위에서 측정된  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $0.03\text{wt.}\%$  이하였으며 흑색 표면 바로 밑의 부분에서도 내부시료와 유사하거나 약간 더 많은 양의  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 검출되었다. 전반적으로 암석의 종류와 상관없이 심하게 손상된 crust 부위에서 높은 함량의  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 검출되었으며, 분석한 석회암과 사암시료들 중 가장 높은 함량을 나타낸 것은 적색사암의 흑색부위로  $21.54\%$ 이다.

주요어: 석조문화재, 풍화, 흑화현상, 염

<sup>1)</sup> 서울대학교 지구환경과학부, 석조문화재보존과학회

<sup>2)</sup> Rathgen Forschungslabor, Schloßstr. 1a, 14595, Berlin, Germany

뮤셀석회암의 경우 대부분의 표면에서 높은 함량의  $SO_4^{2-}$ 가 검출되었다.  $NO_3^-$ 의 함량은 대체적으로 검출한계값(0.001%) 근처로 측정되어 매우 적었고,  $Cl^-$ 의 함량도 0.001% 에서 0.04%의 낮은 값을 나타내었다. 측정된 시료들에서 양이온 중에서는  $Ca^{2+}$ 가 가장 높고 빈번하게 검출되었다. 사암의 흑색표면부위에서는 소량에서부터 최고 8.38% 까지 다양한 양의  $Ca^{2+}$ 가 검출되었다. 사암표면에서의  $Ca^{2+}$  농도는 종종 지배적으로 검출된 음이온  $SO_4^{2-}$  농도와 밀접한 관계로 나타난다. 석회암의 경우에는 표면에서 뿐만 아니라 내부의 손상되지 않은 부위에서도  $Ca^{2+}$ 가 높은 양으로 검출되었다.  $Mg^{2+}$ 은 대부분 0.01% 이하로 미소량 함유되어 있으며, 원암에 Mg이 함유된 석회암의 경우 내부에서도 약간 더 높은 양으로 검출되었다. K-Feldspar를 함유하지 않은 백색 사암 내부에서의  $K^+$  함량은 내부뿐만 아니라 표면부위에서도 검출이 거의 되지 않았다. 반면에 K-Feldspar를 함유한 적색사암의 경우 표면에서 약간 더 많은 양으로 (0.02 - 0.05%) 검출되었는데 이는 장석 내의  $K^+$ 가 상대적으로 쉽게 해리되어 암석표면으로 이동하여 나타난 것으로 생각된다.  $Na^+$ 은 다른 양이온들과 마찬가지로 매우 소량 검출되었다.

백색사암의 흑색표면에서 검출된  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 는 그림 2에서와 같이 상관지수  $r=0.99$ 의 뚜렷한 상관관계식  $SO_4^{2-}=2.45 \cdot Ca^{2+}-0.02$ 을 보여주고 있다. Calciumsulfate의 이론적인 식이  $SO_4^{2-}=2.40 \cdot Ca^{2+}$ 으로 검출된  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 는 서로 결합하여 대부분 Gypsum( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )이나 Anhydrit( $CaSO_4$ )의 Calciumsulfate를 형성하고 있는 것으로 보인다. 함량이 매우 작기는 하지만 흑색표면에서는 NaCl이 존재하는 것으로 보인다. 요소분석법에 따르면 백색사암의 흑색표면에서는  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ 과  $K^+$ 이 첫번째 요소로 나타나  $SO_4^{2-}$ 가  $Ca^{2+}$ 뿐만 아니라  $Mg^{2+}$  및  $K^+$ 와도 결합되어 있음을 시사하고 있다.

$Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 의 상관관계가 적색사암의 흑색표면에서도 유사하게 관찰되었다. 그 외에  $Mg(NO_3)_2$  와  $KNO_3$ 의 존재를 암시하는 관계도 보인다. 또는 단순염과 더불어 한 종류의 양이온 또는 여러 종류의 양이온이 음이온과 결합한 다중염이 형성되어 있을 수도 있다. 요소분석법에서도 적색 사암의 흑색표면에서  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$  두 이온이 Gypsum이나 Anhydrite를 형성하고 있음을 알 수 있다.

석회암의 흑색표면에서는  $SO_4^{2-} = 2.38 \cdot Ca^{2+} - 1.54$ 의 관계식을 보이며  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 이 결합되어 있다. 요소분석법에서는 Calciumsulfate 외에  $K_2SO_4$  등 소량의 다른 Sulfate나 KCl,  $MgCl_2$  등의 Chloride 및 Nitrate ( $Mg(NO_3)_2$ ) 또는 다중염이 형성되어 있을 수 있음을 암시하고 있다.

#### 4. 염의 기원과 흑화현상에 미치는 영향

석재에 피해를 주는 염은 근본적으로 황산염, 질산염, 염산염 및 탄산염으로 물에 쉽게 녹는 염의 기원은 석재 자체의 염, 부적당한 건축자재, 환경오염영향, 부적절한 화학제품 등 매우 다양하다. 석재에 피해를 주는 염의 양이온이 암석 주 구성 광물의 용해나 공극 속에 이미 존재해 있던 용액 등 주로 암석 자체로부터 기인하는 반면, 음이온은 대부분 외부의 영향에 의해 침착 되었고 [3], 또한 산성비 등과 같은 오염된 대기는 중요한 음이온의 기원이 되기도 한다[4].

본 연구에서의 사암 흑색표면에서 높은 함량으로 검출된  $Ca^{2+}$ 과  $SO_4^{2-}$ 의 기원에 대해서는 여러 각도에서 생각해볼 수 있다. 연구된 사암은 그 자체가 Ca을 매우 소량 함유하기 때문에 높은

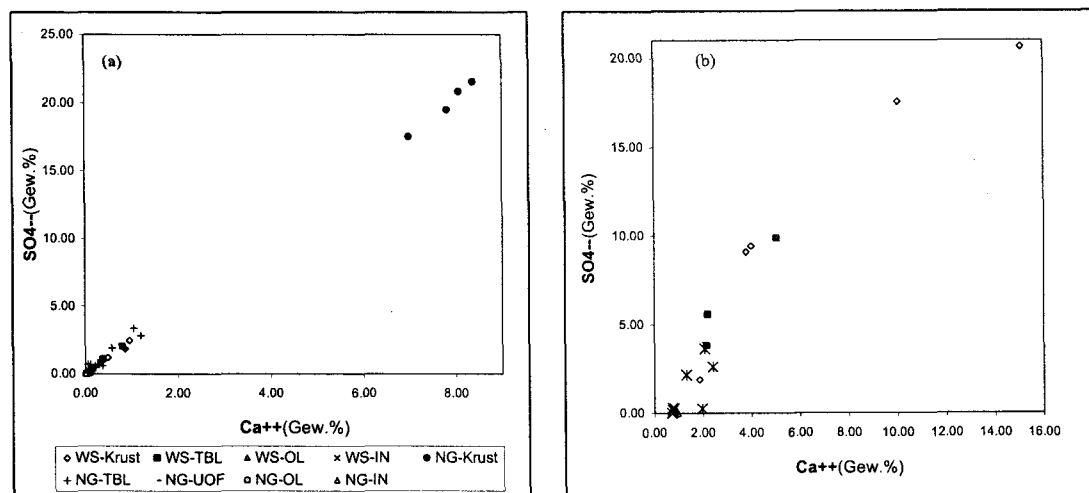
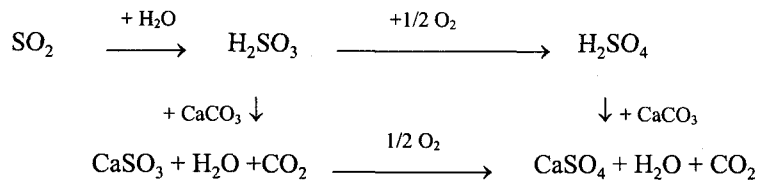


그림.1 상관관계에 있는 이온들 ( $Ca^{2+}$  와  $SO_4^{2-}$ ), (a)사암 (b)석회암

함량으로 검출된  $\text{Ca}^{2+}$ 의 주된 기원이 될 수는 없다. 석회암을 함유한 먼지 등에서 기인하였을 것으로 추정되며 공기중의 부유 먼지를 측정된 결과 나타난 높은 함량의  $\text{Ca}^{2+}$ 값이 이 가정을 뒷받침해주고 있다. 공기먼지입자가 스스로 염을 형성하여 석조물 표면에 흡착되었을 수도 있고 또 침착한 후 다른 음이온과 결합했을 수도 있다. 원암이 또한 양이온의 기원이 될 수 있는데 석회암의 흑색표면에서 검출된 높은 함량의  $\text{Ca}^{2+}$  경우 주로 원암의 해리에 의해 형성된 것으로 생각된다. K-Feldspar를 많이 함유하고 있는 적색사암은 흑색부위에서의  $\text{K}^+$ 의 기원이 되는 것으로 추정된다. 또 다른 기원으로는  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Ca(OH)}_2$ 로 구성된 몰타르로, 산성비에 의해 해리되어 생성된 것으로 추정된다. 이것은 특히 사암과 같은 다공성의 암석에 중요한 영향을 미치는데 이 용액이 많은 공극을 통해 더 잘 흡수되기 때문이다.

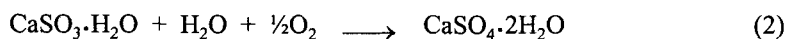
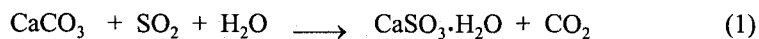
$\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원은 기체형태의  $\text{SO}_2$ , 산성비 등의 다양한 외부의 유해한 화학물질들로 생각될 수 있다. 석회암의 풍화산물로  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 빈번하게 형성되는데, 아래의 식에서와 같이  $\text{CaCO}_3$ 가 산성비나 대기중의  $\text{SO}_2$ 의 산화로부터 생성된 Sulfate와 반응하여 나타난 결과이다.



그러나 사암의 흑색표면에서 검출된 매우 높은 함량의 황산염은 외부 환경도 배제할 수는 없지만 주로 보수 시에 사용된 물질로 인해 야기된 것으로 생각된다. 황산염은 매우 활성적인 부식물질로서 석조물에 반응하는 것으로 알려져 있다. 보고된 바에 따르면 황산염이 0.1% 이상 함유된 용액은 다공성 구조에 위험을 초래한다[5].

Nitrate는 주위 대기 오염물과 조류 등의 배설물이 석조물의 내부로 스며들어 산화 Nitrate 박테리아 등이 Nitrate로 변화시켜 나타난 것으로 보인다.

모든 시료에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 비하여  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{Cl}^-$ 은 매우 적게 나타났다. 이것은  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{Cl}^-$ 을 함유한 염이 훨씬 더 쉽게 용해되고 이로써 비 등 수분에 의해 암석으로부터 쉽게 제거될 수 있기 때문으로 생각된다. 또한 열역학적인 관점에서 살펴보면  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ 의 반응을 비교하였을 때  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SO}_2$ 의 반응 시 나타나는 더 큰 음의 값의 깃스 자유에너지 값은  $\text{SO}_2$ 와의 반응이 더 빨리 이루어지고 있음을 의미한다[6]. 반응속도론의 관점에서 볼 때,  $\text{SO}_2$ 와의 반응은 두 단계를 거치면서 안정한 염을 형성하고 있기 때문에 다른 염들에 비해 황산염이 흑색표면에서 더 잘 검출되는 것으로 생각된다[7].



연구결과 흑색표면에 주로 생성되었을 것으로 추정되는 집섬(Gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )은 그 흡습성과 흡착성으로 공기 중의 모래나 먼지, 부유물질 등 색을 띤 이물질들과 접촉하여 석조물의 표면이 유색 또는 흑색을 띄는데 영향을 미치게 된다[8].

#### 참고문헌

1. Gertis, K., Steinzerstörung aus bauphysikalischer Sicht -Ist mangelhafter Regenschutz Schuld ?, *Bautenschutz und Bausanierung*, 10, 2, 1987, p.95-98.
2. Schuh, H., *Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihren verwitterten Oberflächen*, Münchner geowissenschaftliche Abhandlungen, 1987.
3. Arnold, A. *Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, 1985.
4. Riederer, J., *Staub-Reinhalt, Luft*, 33, 1973.
5. Butterworth, B., *Transaction of the 7th International Ceramic Congress*, London, 1960, p. 275-285.
6. Leysen, L. et al., Air-Pollution-Induced chemical decay of a Sandy-Limestone cathedral in Belgium, *The Science of the Total Environment*, 78, 1989, p.263-287.
7. Aires-Barros, L., The Decay of Stonework: Mechanism, Methodology of Study, *Weathering and Air Pollution*, 1991, p.111-118.
8. Reinsch Dieterar, *Natursteinkunde*, 1991