

경주지역 석조문화재 표면의 여러 흑화현상

도진영

경주대 문화재학부

Various Blackening on Surface of the Stone Cultural Properties in Gyeongju Area

Jinyoung Do

School of Cultural Assets, Gyeongju University, Hyohyun-dong Gyeongju Gyeongbuk

1. 서언

경주지역에는 국보 15점과 보물 38점을 포함하여 총 53점의 국가지정 석조문화재가 위치하고 있다. 이들 석조문화재들의 제작시기는 선사시대로부터 조선시대에 이르기까지 다양하나, 통일신라시대의 것이 45점으로, 대부분이 제작된 지 1000년이 넘는 오래된 것들이다. 응회암, 안산암 및 화강섬록암 등 다른 종류의 암석이 이용되기도 하였지만 대부분이 풍화에 비교적 강한 화강암으로 구성되어서 주위환경과 제작 년대를 고려해볼 때 다른 암질로 이루어진 석조문화재보다는 보존상태가 그리 심각하지는 않은 편이다. 그러나 화강암이라는 석조문화재의 구성 재질이 다른 것들에 비해 견고하다고는 하나 이것도 오랜 시간 동안에 자연적, 인위적 요인들에 의해 변화를 갖게 된다. 여러 변화들 중 특히 환경과 직접적으로 접하게 되는 표면에서는 다양한 형태의 오염물 발생이 나타난다.

본 연구에서는 경주의 국가지정석조문화재들의 표면에서 시각적으로 가장 두드러지게 관찰되는 흑화현상 또는 암갈색 오염물에 대해 살펴보았다. 경주지역에 소재한 석조문화재 뿐만 아니라 대기오염이 심한 도심지역에 위치한 것을 제외한 전국 대다수의 석조문화재 표면에는 회색, 연두색이나 주황색 등의 생물체의 서식으로 인한 오염물이 나타난다. 이렇게 생물체로 인한 것 이외에도 몇 개를 제외한 경주지역 석조문화재의 표면은 대부분 검은 또는 암갈색물질로 오염되어 있다. 원인이 분명치 않은 흑색이나 흑회색 및 암갈색 오염물이 나타나는 석조문화재를 여러 연구방법을 통해 살펴보고 추정되는 원인별로 구분해보았다. 흑화는 겉으로 보여지는 현상뿐만 아니라 그 원인과

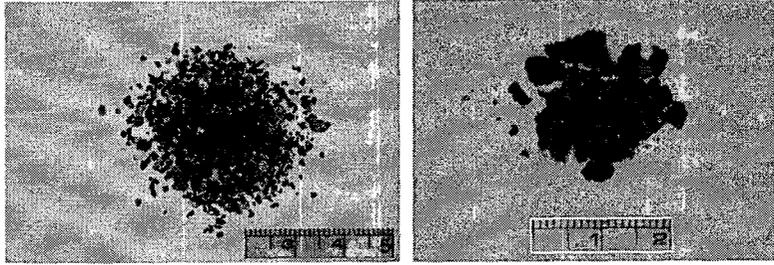
작용 메커니즘이 매우 다양하여 본 연구에서는 각각의 문화재에서 나타나는 현상에 대해 화학성분분석, 광물성분분석 및 조직관찰 등 몇 가지 연구방법을 통하여 구성성분을 알아내고 그 기원을 살펴보았다.

2. 연구대상 및 시료채취

경주지역의 53개 국가지정석조문화재 가운데 몇 문화재에서는 시료를 채취하였다. 문화재이기 때문에 암석으로부터 직접적인 시료채취가 불가능하여 주위에 떨어져있는 조각을 채취하였다. 표 1에 분석한 문화재와 시료의 채취위치를 나타내었다.

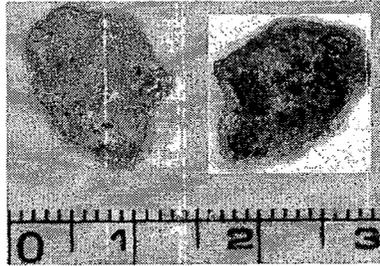
표 1. 분석시료와 채취위치

Sample	채취 위치
NT20-B	국보 20호 불국사다보탑, 1층기단부, 흑색오염물부위
NT112-W-B-1	국보 112호 감은사지삼층석탑, 서탑, 후면 기단부 흑색오염물부위
NT112-W-B-2	국보 112호 감은사지삼층석탑, 서탑, 후면 기단부 흑색오염물부위
NT112-W-W	국보 112호 감은사지삼층석탑, 서탑, 우면 기단부 흑색오염물부위
T121-B	보물 121호 굴불사지사면석불, 전면, 하부, 흑색오염물부위
T124-W	보물 124호 경주남산리삼층석탑, 서탑, 우측 기단부, 흑색오염물부위
T124-W-B	보물 124호 경주남산리삼층석탑, 서탑, 우측 기단부, 보수접합 부위
T124-E-B	보물 124호 경주남산리삼층석탑, 동탑, 1층탑신부, 흑색오염물 부위
T581-S	보물 581호 월성골굴암마애여래좌상, 전면, 하부, 흑색오염물부위
T581-I	보물 581호 월성골굴암마애여래좌상, 전면, 하부, 일반암석부위
T666-b-1	보물 666호 경주삼릉계석불좌상, 후면, 불상하부, 흑색오염물부위
T666-b-2	보물 666호 경주삼릉계석불좌상, 후면, 좌대상부, 흑색오염물부위
T912-b	보물 912호 경주마동사지삼층석탑, 기단부



(a) 보물 168호

(b) 보물 124호



(c) 보물 581호

그림 1. 분석 연구된 석조문화재 시편

3. 연구방법

1) 육안 관찰

연구대상이 문화재이므로 연구를 한다고 할지라도 시료채취가 쉽기 않기 때문에 석조문화재의 있는 그대로에서 육안이나 밀착카메라를 이용해 조사하였다.

2) 화학성분 분석

시료의 암석부분과 표면 흑색층의 화학성분 분석을 위하여 소량만으로도 성분분석이 가능한 SEM에 부착된 EDS를 이용하여 현미경 상에서 관찰되는 부위를 반정량적으로 검사하였다. EDS 분석은 시료를 탄소코팅을 한 다음 LEO 1455VP 주사전자현미경 (SEM)에 부착된 NORAN사의 EDS로 표면분석을 시행하였다.

3) 암석의 광물학적 특성

암석의 광물학적 특성, 암석의 풍화현상 등을 밝히기 위하여 채취한 암석 시료에 대하여 실체현미경, 편광현미경, 전자현미경 및 x-선회절(XRD) 분석을 시행하였다.

전암 광물 조성분석을 위하여 시료를 아게이트 유발에서 분쇄한 후, 분말 x-선회절 분석을 실시하였다. XRD 분석은 Rigaku RINT2200 X선회절기로 분석조건은 40kV/30mA의 CuK α 선을 이용하였다. 조직관찰은 우선 실체현미경으로 실시한 후, 박편을 제작하여 편광현미경으로 광물을 감정하였으며, 시료를 골드코팅을 한 다음 LEO 1455VP 주사전자현미경(SEM)으로 실시하였다.

4. 연구결과 및 고찰

경주지역 석조문화재 표면에서 발생한 흑색, 또는 갈흑색 오염물은 크게 외부먼지나 토양의 침착에 의한 것, 보존처리물질의 변화에 의한 것, 암석자체 그리고 생물체에 의한 것으로 구분할 수 있다.

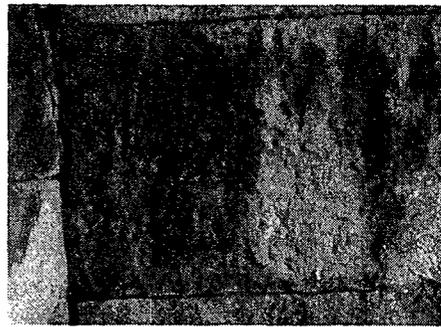
암석의 표면이 흑색 또는 암갈색오염물로 피복된 대표적인 석조문화재는 그림 2에 나타낸 것과 같이 국보 20호 불국사다보탑, 국보 22호 불국사연화교칠보교, 국보 23호 불국사청운교백운교, 주변 벽석과 보물 124호 경주남산리삼층석탑이 있다. 이들 표면오염물은 주로 외부의 먼지나 토양에 의해 생성된 염에 유색물질들이 부착되어 형성된 것이다. 불국사다보탑의 흑색오염물층은 x-선 회절분석 결과 석영, 장석 및 집섬 등의 광물로 구성되어 있음이 밝혀졌는데, 이 광물성분들은 자체적으로 흑색을 띠는 것이 아니므로 표면의 흑색과는 직접적인 연관성을 찾아보기 어렵다. 그러나 현미경관찰결과, 흑색층 구성광물들의 크기가 매우 다양함은 이 광물들이 공기먼지 등 부유물의 침착에 의해 기인하였음을 말해준다. 화학성분분석 결과 2.01wt.%로 검출된 철함량은 표면의 암갈색 오염물에, 0.29wt.%의 산화망간함량은 암석의 흑색오염물에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이러한 유색성분들의 기원은 다보탑 구성 원암을 분석하여야 알 수 있겠지만 시료채취가 불가능하였기 때문에 유추하기가 어렵다. 유색성분들은 암석 자체로부터 용해되어 표면으로 이동할 수도 있지만 외부의 영향도 무시할 수 없기 때문에 기원에 대한 것은 더 자세한 연구 이후에 알 수 있을 것이다.

표 2. 경주지역 석조문화재 시료의 EDS로 분석된 화학성분(wt.%)

문화재시료	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃		sum
NT20-B	4.33	0.04	13.5	73.7	0.64	4.69	0.62	0.15	2.01	0.29 (MnO)	100.0
NT112-W-B-1	6.80	0.00	16.35	69.69	0.00	1.06	4.68	0.00	1.42		100.0
NT112-W-B-2	0.00	12.40	10.91	42.88	0.00	8.69	0.74	4.95	19.43		100.0
NT112-W-W	2.55	0.89	11.76	73.92	0.00	3.96	2.78	0.00	4.14		100.0
T121-B	0.00	0.62	13.63	72.49	2.03	2.36	2.73	0.00	6.15		100.0
T124-W	2.84	0.54	11.90	57.54	4.29	2.01	20.88	0.00	0.00		100.0
T124-W-B	1.57	1.31	10.04	36.20	13.01	1.86	36.02	0.00	0.00	2.08 (ZrO)	100.0
T124-E-B	0.00	0.00	9.58	75.38	2.34	2.38	5.59	0.00	2.65		100.0
T581-S	2.17	2.00	15.63	66.24	0.00	3.74	1.80	0.00	8.41		100.0
T581-I	2.63	1.45	16.76	67.37	0.00	4.34	1.87	0.96	4.63		100.0
T666-b-1	5.65	0.00	12.67	69.93	2.65	5.89	0.00	0.00	3.21		100.0
T666-b-2	1.15	0.55	13.70	73.29	3.08	3.69	0.00	0.00	4.53		100.0



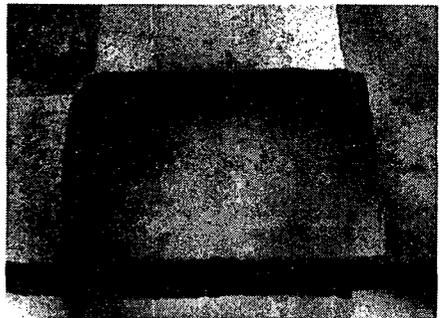
(a)



(b)



(c)



(d)

- 그림 2. 석조문화재 표면에서 관찰되는 흑색오염물 및 암갈색오염물
 (a) 불국사다보탑 두공부위, (b) 불국사청운교백운교, 백운교 홍예 천정부위
 (c) 불국사청운교백운교, 백운교 홍예 벽면, (d) 불국사청운교백운교, 주변벽석.

보물 666호 경주삼릉계석불좌상, 보물 121호 굴불사지사면석불 및 보물 124호 경주 남산리삼층석탑은 부분적으로 보수가 이루어진 것이 육안관찰로도 확인할 수 있으며, 이러한 보수부위에서 흑색오염물이 부분적으로 나타나고 있다(그림 3). 그 화학성분을 살펴보면, 경주삼릉계석불좌상에서는 SO_3 의 함량이 3.69, 5.89wt.%로 주목되는 점이며, 또한 3.21, 4.53wt.%의 철함량도 상당히 높은 값으로 암흑색의 주원인으로 추정된다. 높은 S의 함량에 비해 Ca은 검출되지 않아 여기에 집섬은 형성되지 않은 것으로 판단되며, S함유 보수물질이 사용된 것으로 추정된다. 이 보수물질에 철성분과 같은 유색물질이 유입되었고, 여기에 황물질을 영양분으로 하는 생물체가 서식하여* 복합적으로 어두운 흑색으로 변화된 것으로 생각된다. 굴불사지사면석불은 불상의 유실부분들을 대체석으로 처리하였는데 이 부분에서 오염물이 심하게 나타나고 있다. 여기에서는 SO_3 의 함량이 2.03wt.%, CaO 함량이 2.73wt.%로 탄산칼슘의 광물이나 염이 형성되었을 것으로 추정되며 여기에 6.15wt.%로 검출된 높은 철함량은 이 부분이 암갈색 또는 흑색이 띄는 것에 커다란 영향을 미치는 것으로 생각된다. 경주남산리삼층석탑 서탑 기단부에는 시멘트성 몰타르가 접합물질로 이용되었는데 이 부분에서 흘러내린 성분들이 암석의 표면에 침착되어 오염물을 유발한 것으로 추정된다. 보수부위와 이물질이 침착되어 흑화된 부위의 화학성분에서 SO_3 의 함량이 13.01, 4.29wt.%, CaO 함량이 36.02, 20.88wt.%로 탄산칼슘의 광물이나 염이 형성되었을 것으로 추정된다.

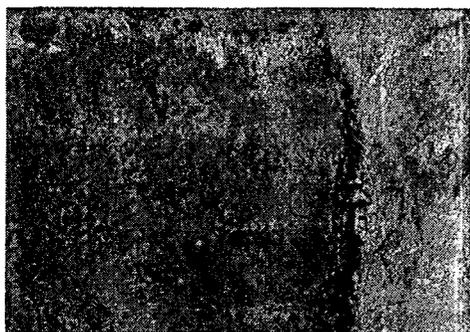
* Zanardini, E. et al., Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone International Biodeterioration & Biodegradation 45, 2000, pp.35-42.



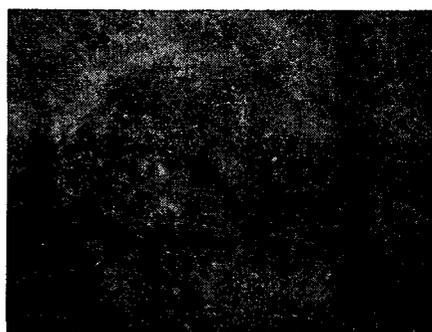
(a) 경주삼릉계석불좌상, 후면



(b) 경주삼릉계석불좌상, 얼굴



(c) 경주남산리삼층석탑, 서탑,



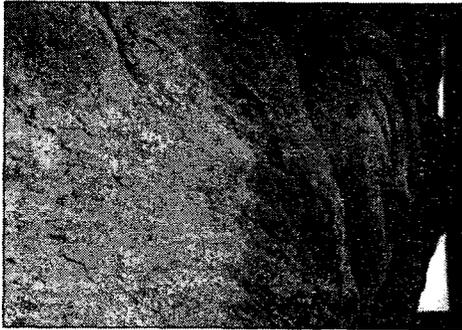
(d) 굴불사지사면석불, 후면

그림3.. 보수물질에 의한 흑색오염물이 관찰되는 석조문화재.

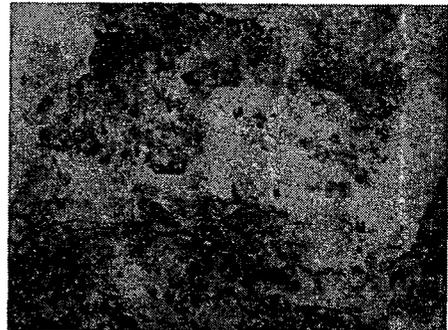
보물 581호 월성골굴암마애여래좌상에서도 암석의 표면색이 원암과는 달리 변화된 것을 관찰할 수 있다(그림 4). 한 종류의 오염물이 나타나는 것은 아니라 앞서 언급했던 생물체의 피복으로 인한 오염물이 관찰이 되지만 여기에 더불어 다른 오염물도 관찰되어 분석을 실시하였다. 흑색부분의 화학성분분석에서는 8.41wt.%로 매우 높게 검출된 철함량이 암석의 내부, 즉 오염물이 보이지 않는 내부부위에서도 4.63 wt.%로 높게 나타났다. 이 결과로 미루어보아 암석구성 철함유광물이 여러 경로로 용해되어 암석의 표면으로 이동하여 침착되어 나타난 결과로 추정된다. 즉 암석자체의 성분이 빗물과 같은 수분과 반응하여 용해되어 표면으로 이동하고 여기에 생물체의 서식이 복합적으로 작용하여 오염물이 일어난 것으로 생각되며 여기에 특별한 수용성 염이 형성된 것으로는 보이지 않는다.

육안으로 관찰시 흑색이나 흑회색으로 보이는 석조물의 표면에는 위에서 언급한 원인

에 의한 것 이외에도 생물체에 의한 오염물도 큰 것으로 현미경관찰결과 나타났다. 환경오염이 심각한 도심지역을 제외하고는 어디든지 석조문화재의 표면에는 생물체, 특히 고착지의류의 서식이 매우 왕성하다. 이들 생물체들은 다양한 색을 띄고 있으며 암석 표면의 흑색이나 흑회색 오염물에 큰 영향을 끼친다.



(a) 보물 581호, 월성골굴암마애여래좌상, 우면

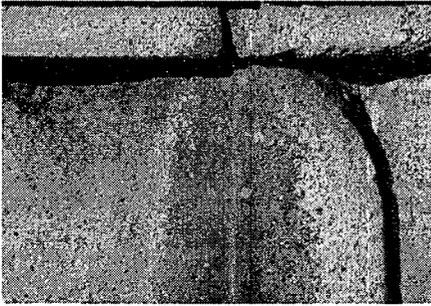


(b) 보물 581호, 월성골굴암마애여래좌상, 전면

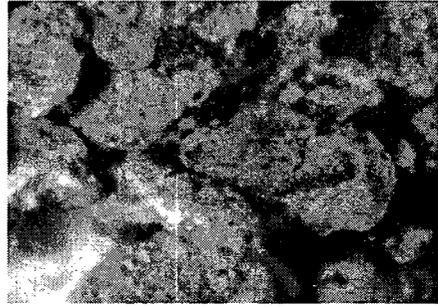
그림 4. 암석자체의 성분에 기인한 흑색 및 흑회색 오염물.

여기에 흑색 곰팡이에 의한 흑색오염물도 나타나는 것으로 보고되고 있다*. 본 연구에서도 흑색과 흑회색 오염물의 대부분이 다양한 생물체에 의한 것으로 밝혀지고 있다. 대부분의 흑색오염물은 육안으로 보기에는 흑색이었어도 현미경하에서 확대 관찰 시에는 어두운 색 계열이었지 흑색으로 보이지는 않았다. 국보 37호 경주구황리삼층석탑의 표면은 육안으로 관찰시 흑회색으로 보이지만, 실제현미경으로 200배정도 확대하였을 때는 그림 5(b)에서 보이는 것과 같은 미갈색, 회색의 등근 생물체로 구성되어 있었으며 전자현미경관찰 사진인 그림5(c)를 보면 생물체의 더 자세한 구조를 알 수 있다. 보물 912호 경주마동사지삼층석탑 기단부에서는 육안으로는 녹색을 약간 띤 진한 흑색으로 보이는 오염물이 관찰되었다. 이 부분에서 채취한 시료를 실제현미경과 전자현미경으로 관찰하였을 때 이 흑색부위는 그림 5(e)(f)에서와 같은 생물체로 구성되어 있음을 알 수 있다.

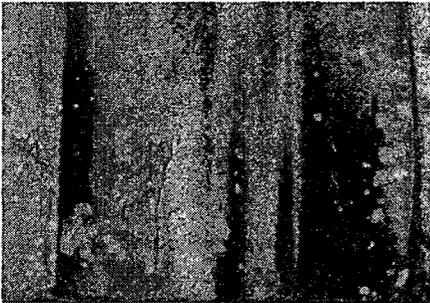
* Th. Warscheid, et al., Biodeterioration of stone ; a review, 2000.



(a) 경주구황리삼층석탑, 기단부



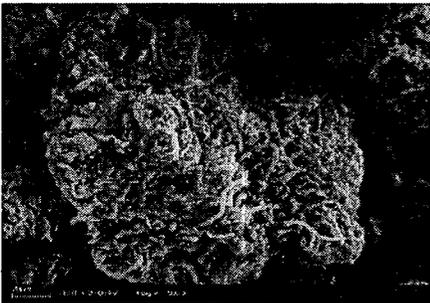
(b) (a)의 실체현미경관찰 사진



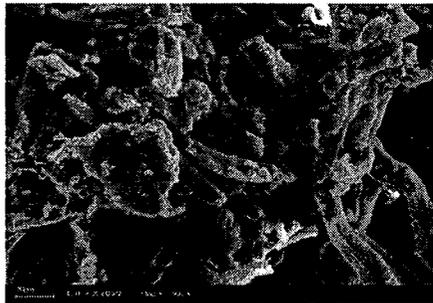
(c) 경주마동사지삼층 석탑,
기단부



(d) (c)의 실체현미경 관찰사진



(e) (d)부분의 전자현미경관찰 사진



(f) (e)의 확대사진

그림 5. 생물체에 의한 흑색 및 흑회색 오염물.

4. 결 론

경주지역의 석조문화재 표면에서 관찰되는 흑화현상은 크게 외부먼지나 토양의 침착에 의한 것, 보존처리물질의 변화에 의한 것, 암석자체 그리고 생물체에 의한 것으로 구분할 수 있었다.

암석의 표면이 흑색 또는 암갈색으로 오염물된 대표적인 석조문화재로는 국보 20호 불국사다보탑, 국보 22호 불국사연화교칠보교, 국보 23호 불국사청운교백운교, 주변 벽석 및 보물 124호 경주남산리삼층석탑이다. 이들 문화재의 오염물은 주로 외부의 먼지나 토양에 의해 생성된 염에 유색물질들이 부착되어 형성된 것으로 추정된다. 보물 666호 경주삼릉계석불좌상, 보물 121호 굴불사지사면석불 및 보물 124호 경주남산리삼층석탑의 보수부위에서 흑색오염물이 부분적으로 나타나고 있는데, 이는 보수물질에 철성분과 같은 유색물질이 유입되었기도 하고, 여기에 생물체가 서식하여 복합적으로 어두운 흑색으로 변화된 것으로 생각된다. 암석구성 철함유광물이 여러 경로로 용해되어 암석의 표면으로 이동하여 침착되어 나타난 결과로 추정되는 암석표면의 오염물이 보물 581호 월성굴굴암마애여래좌상에서 관찰되었다. 환경오염이 심각한 도심지역을 제외한 경주지역 대부분의 석조문화재 표면에는 생물체로 인한 흑색이나 흑회색으로 보이는 오염물이 관찰되었다. 여기에서는 국보 37호 경주구황리삼층석탑 및 보물 912호 경주마동사지삼층석탑이 연구되었으며 이곳에서 보이는 오염물은 생물체에 의한 것임이 밝혀졌다. 이러한 생물체들은 단순히 석조물의 표면에서 서식만 하는 것이 아니라 암석을 약화시켜 사질화시키는 역할을 한다.

위에서 살펴본 문화재들은 대부분 환경적인 원인으로 인해 석조물의 표면이 변화된 것으로 인위적으로 조절할 수 있는 원인은 조속히 차단하여야 한다. 불국사경내 마당에 깔려있는 모래먼지의 제어, 청운교백운교와 연화교칠보교 상부 흙 주변의 배수 및 석빙고의 배수와 같이 조절이 가능한 것들은 연구를 통하여 조치를 취하여야 할 것이다. 또한 보존처리 이후 발생할 수 있는 문제점들은 정기적인 사후 검진을 통하여 꾸준히 지켜보면서 조치해나가야 한다. 빗물과 지반의 습기를 제어함으로써 생물체의 서식을 조절할 수 있는 방안을 강구하는 것이 야외에 노출되어 있는 많은 석조문화재들에게 요구되는 사항이다.

참고문헌

1. 김수진, 옥외 석조문화재 보존에 있어서 사이트 환경관리의 중요성, 한국문화재보존과학회 제18회 학술대회 발표 논문집, 2003, pp.17-23.
2. Begonha, A., Sequeira Braga, M., Black crusts and thin black layers in granitic monuments: Their Characterization and The Role of Air Pollution, *8th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, 1, 1996, pp.371-375.
3. Smith, B., Weathering of granite in a polluted environment, *Alteration of Granites and Similar Rocks Used as Building Materials*, 1993, pp. 159-162.
4. Jie Chen et al., Weathering of rocks induced by lichen colonization-a review, *Catena* 39, 2000, pp.121-146.
5. C. Saiz-Jimenez, Microbial melanins in stone monuments, *The Science of the Total Environment* 167, 1996, pp.273-286.
6. Th. Warscheid, et al., Biodeterioration of stone ; a review, *International Biodeterioration* 46, 2000, pp.343-368.