

석조문화재의 흑화현상에 영향을 끼치는 원소탄소

도진영

경주대 문화재학부, 780-210 경북 경주시 효현동 산 42-1

Influence of elemental carbon on blackening of stone cultural properties

Jinyoung Do

*School of Cultural Assets, Gyeongju University,
San 42-1 Hyohyun-dong Gyeongju Gyeongbuk 780-210, KOREA*

요약

석조문화재 표면에는 다양한 형태의 흑색오염물질이 형성되어 있다. 흑화 현상은 일반적으로 수많은 공기오염물질과 유기물 그리고 유색광물들의 쌓임과 이동에 의해 생성될 수 있다. 흑화현상을 크게 대기오염이 심한 도시에서 나타나는 도시형과 대기오염이 적은 곳에서 발생하는 농촌형으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 흑색의 원인물질의 하나로 거론되고 있는 탄소물질을 열분해탄소분석기를 이용하여 분석하였다. 탄소는 유기탄소와 원소탄소로 나누어 측정되었으며, 흑색을 띄게 하는 원소탄소의량이 도심의 흑색부위와 농촌의 흑색부위에서 차이를 보이며 검출되었다. 그러나 측정된 탄소량은 탄소 한 요소만으로 암석 표면의 흑화 현상을 설명하기에는 불충분하다. 소량이 검출되기는 했지만 두 시료에서 보여주는 탄소량의 차이는 의미가 있다. 농촌형 흑색시료에서는 도심형 시료에서 보다 유기탄소가 원소탄소보다 약간 더 검출되었다.

1. 서론

석조문화재 표면 흑화현상은 화학적, 광물학적으로 매우 복잡한 체계로 이루어져서, 생성 원인과 그 기원에 대하여 여러 분야에서 다양한 방법으로 접근하고 있다.

일반적으로 흑화의 원인물질이 공기오염물질, 유기물, 철과 망간등 유색광물이라고 알려져 있으나, 흑색층이 다양한 물질로 구성되어 있어, 흑색과 관련된 물질만을 규명하는 것은 쉽지 않다. 흑화의 원인물질로 가장 먼저 떠올리게 되는 것이 근대의 산업화 이후 다량으로 발생하고 있는 대기오염물, 즉 그을음(soot)이다. 그을음의 주성분은 탄소로 알려져, 대부분 연구는 원소분석기를 이용하여 전체탄소(Total carbon, TC)를 분석한 결과를 보고하고 있다¹⁾. 그러나 석조물 표면에서 존재하는 탄소는 유기탄소와 무기탄소(carbonate를 구성하는 탄소)로 크게 나눌 수 있으며, 유기탄소는 유기화합물을 구성하는 탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 다시 분리된다. 이 중 석조문화재 표면에서 흑색을 유도하는 탄소는 원소탄소로, 일반적인 탄소측정기로는 따로 분리하여 측정되지 못한다. 원소탄소는 650°C이하 불활성가스 내에서는 증발되지 않으며, 공기 중 또는 산소가스 중에서는 340°C이하에서도 연소되지 않는다²⁾. 이러한 성질을 이용하여 개발된 탄소분석기를 사용하여 석조문화재 표면 흑화층에 존재하는 원소탄소를 측정하여, 흑화의 원인물질로서의 역할을 살펴보고자 한다³⁾. 도심지역의 석조물에서 관찰되는 흑색물질과 대기오염이 상대적으로 덜 심각한 곳에서 관찰되는 흑색물질을 대상으로 분석을 실시하여 그 차이점을 살펴보았다.

2. 연구방법

원소탄소의 원활한 분석을 위하여 흑색부위에 함유되어 있는 carbonate성분을 12.5% 염산용액으로 전처리하여 제거시킨 후 30mg의 흑색시료를 C-Thermograph RA 10M을 이용하여 측정하였다. 탄소는 1차적으로 유기탄소화합물이 산소가 없는 불활성가스분위기에서 열적으로 탈착시키는 과정과 그 후에 원소탄소가 산소관속에서 연소되는 과정을 통하여 측정된다. 유기탄소화합물은 불활성가스관속(He)에서 가장 나중에 증기화되거나 열분해되고, 원소탄소는 산소관속에서 연소되어 이산화탄소로 전환되어 검출된다. 8단계의 온도프로그램이 적용되며, 350°C 이하에서는 가벼운(OC I) 유기탄소가, 350°C와 650°C 사이에서는 무거운 유기물질(OC II)이 측정되며, 800°C에서는 원소탄소(EC)가 CO₂로 변환되어 탄소로 계산된다.

3. 연구결과

분석의 결과를 논하기 전에, 농촌형 흑색물질은 석조문화재의 표면에 상대적으로 덜

겉게 형성되어 있어서 흑색물질만이 분리되어 측정되었지만, 도심형의 경우 암석표면에 얇고 강하게 형성되어 있어서 부분적으로 암석가루가 함께 채취되어서 완전한 흑색물질만이 측정되지 못한 분석상의 한계가 있었음을 밝히며, 그로 인한 데이터의 오차를 감안하여야 함을 언급한다. 표 1에서 보는 바와 같이 농촌형의 흑색시료에서는 도심형 시료에서 보다 높은 유기탄소함량을 보였으며, 도심형에서는 원소탄소의 함량이 높았다. 또한 절대량에서도 도심형의 흑색물질이 농촌형에 비해 2배에 이르렀다. 분석결과, 두 시료모두에서 1% 이하의 값이 검출되었지만, 두 시료에서 보여주는 탄소량의 차이는 의미가 있다.

표 1. 석조문화재 표면의 흑색물질에서 검출된 탄소량 (in wt.%).

흑색물질 \ 탄소	OC	EC	TC
농촌형 흑색물질	0.27	0.18	0.45
도심형 흑색물질	0.20	0.34	0.54

4. 결론

분석결과를 살펴보면, 측정된 탄소량이 탄소 한 요소만으로 암석 표면의 흑화 현상을 설명하기에는 불충분하다. Noll에 의하면 탄소 함량이 1% 이상시에만 그 자체로 흑색을 띄고, 그 이하에는 다른 성분등과 함께 흑화 현상을 야기시키는 것으로 보고되었다⁴⁾. 도심형의 흑색물질은 회색을 띠는 흑색으로 석조물의 표면에 강하고, 얇게 부착되어 있는 반면, 농촌형의 흑색물질은 매우 진한 흑색을 띠며 느슨한 조직으로 석조물에 두텁게 형성되어 있다. 연구결과, 도심형의 흑색물질의 흑색에는 원소탄소가 큰 역할을 하는 것으로 보이며, 농촌형의 흑색물질은 원소탄소의 영향보다는 다른 성분들의 영향이 더욱 크다고 할 수 있다. 농촌형 흑색물질에 황산용액을 반응시킨 후 나타난 진한 흑색으로의 변화는, 이 물질의 흑색에 생물학적인 영향이 작용하고 있음을 알 수 있다.

석조문화재의 표면에는 다양한 방법으로 원소탄소가 부착될 수 있다. 강수에 들어있는 원소탄소의 양을 분석한 한 논문들에 의하면, 도심지역의 원소탄소량이 농촌에서 보다 평균적으로 2배이상 높게 함유하고 있는 것으로 나왔다⁵⁾. 이와 같은 결과는 도심의 석조문화재 흑화현상이 균열이 발생되어 있는 곳, 그리고 수분의 증발이 어려운 곳에서 쉽게 관찰되고 있는 점에 대한 좋은 답이 된다.

참고문헌

1. Petzold, A., Niessner, R. (1995) Method Comparison Study on Soot-Selective Techniques. *Mikrochim. Acta* 117, 215-237.
2. Lavanchy, V.M.H., Gäggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U. (1999) Elemental Carbon(EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. *Atmos. Environ.* 33, 2759-2769.
3. VDI 2465 Blatt 2 (1997) Messen von Ruß (Immission) - Thermographische Bestimmungdes elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes, *VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft*, Band 4
4. Noll, W.,(1991) *Alte Keramiken und ihre Pigmente*.
5. Petr Chyl, Kou., L., (1999) Black carbon concentrations in precipitation and near surface air in and near Halifax, Nova Scotia, *Atmos. Environ.*, 33, 2269-2277.