

화강암질 석조문화재의 풍화반응경로 특성과 보존에 대한 제언

Reaction Path Modeling of Granitic Cultural Properties and Its Implication for Preservation

박 맹 언 (Maeng-Eon Park)¹ · 성 규 열 (Kyu-Youl Sung)^{2,*}

¹부경대학교 환경지질과학과
(Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University)

²고려대학교 지구환경과학과
(Department of Earth & Environment Sciences, Korea University)

요약 : 광물의 용해속도는 기후에 따라 지역적인 차이는 있으나, 일반적으로 화강암을 구성하는 광물 중 장석류의 풍화속도가 다른 광물에 비해 비교적 빠르기 때문에 파손 정도는 장석의 안정성에 지배된다. 지구화학적 반응 모델링 결과, 강우에 의해서 화강암이 변질되는데 걸리는 시간은 다른 변수를 고려하지 않고 pH만을 고려한 pH=4.5인 산성수내에서의 변질속도와 비교할 때 일반적인 빗물 (pH=5.7)보다 약 2.3배 더 빠른 것으로 계산되었다. 이러한 결과는 화강암질 석조문화재의 보존에 있어서 pH가 중요한 요소로 작용할 수 있음을 의미한다. 석조문화재의 풍화를 억제하기 위해서는 암석의 풍화특성이 우선적으로 규명되어야 하며, 가수분해, 산 반응 등의 화학적 풍화작용은 물과의 접촉에 의해 이루어지므로 물을 차단하기 위하여 발수코팅, 오일코팅 또는 건조환경을 조성하는 방안을 고려해야 할 것이다. 세척제와 생물방제를 이용할 시는 빗물이나 화강암과의 장기적 반응을 고려하여 중성화작용과 환원성 환경이 형성될 수 있는 재질의 선택이 매우 중요하다.

주요어 : 석조문화재, 화강암, 풍화작용, 풍화속도, 보존방법

ABSTRACT : Dissolution rate of minerals may differ from climates configuration, but weathering rate of feldspars is generally proved to be relatively higher. The result of geochemical reaction modeling indicates the acid water of pH 4.5 excluding any other variables, was 2.3 times higher than that in ordinary rain of pH 5.7. This result proved that pH is very important factor in preservation of granite cultural properties. To prevent the weathering of stone cultural properties, weathering characteristics of stones should be studied first and constitution of dry environments, using water repellent or oil coating, isolating water which cause chemical weathering reaction like hydration and oxidization should be considered. Considering the long-term reactions between granite and rain, selection of materials, which can bring neutralization and non-oxidization conditions, are very important in using cleaning agents and biological controls.

Key words : stone cultural property, granite, weathering, weathering rate, preservation method

*교신저자: geochemsky@paran.com

서 언

우리나라 지정문화재 중 국보급은 총 306종으로, 그 중 65종(21.2%)이 석조문화재이며, 석탑과 석비는 국보급 석조문화재의 60%를 점하고 있다(문화재청, 2005). 보물급 석조문화재는 지정문화재 총 1,404종 중 469종(33.4%)으로, 보물급 문화재 중 가장 높은 비중을 차지하고 있으며, 석탑, 석불, 석비, 부도 등이 석조문화재의 주종을 이루고 있다. 석조문화재는 오랜 세월을 지나면서 풍화작용과 인위적 요소에 의해 파손된 것이 많으며, 최근 대기의 오염으로 인한 산성비의 영향으로 파손 속도가 가속될 수 있다(Kim, 2002). 그러나 석굴암과 일부 석불 등을 제외하면, 석조문화재의 보존 및 관리상태는 소홀한 실정이며, 석조문화재의 효율적이고 과학적인 보존방안 도출이 사회문제로 제기되고 있다. 이에 부응하여 석조문화재에 대한 암석의 구조 특성과 풍화양상을 정량적으로 밝히고, 손상요인에 따라 변질이나 분해를 저지하고 손상 또는 파괴된 부위를 복원하려는 연구가 활발히 진행되고 있다(오선환과 서만철, 2001; 서만철 등, 2002; 이찬희 등, 2003, 2004a, b, 도진영, 2004).

석조문화재의 손상과 훼손 정도는 지역에 따라 차이가 있으며, 기본적으로 암석을 구성하는 광물의 종류, 강우량 및 산성도를 비롯하여 암석 내에 발달되어 있는 공극과 균열의 정도에 따라 풍화작용의 지배를 받게 된다. 석탑, 석불, 부도, 비석 및 당간지주 등 암석을 사용한 석조문화재의 대부분은 옥외에 위치하거나 옥내에 보존되어 있더라도 대기나 토양 등에 직접 노출되어 풍화작용의 영향을 받는다(그림 1). 풍화특성은 석조문화재 구성암석의 종류와 조직, 대기나 물의 화학조성, 기후, 생물의 영향 및 노출시간 등에 의해 좌우된다. 예를 들어, 풍화작용에 의해 비석에 쓰여진 비문의 글자들이 부식되어 읽을 수 없게 되는 경우를 흔히 관찰하게 된다.

화학적 풍화작용은 기권, 수권, 생물권의 상호작용에 의해 발생하며, 복합적인 요인(화학, 물리 및 생물학적 작용)에 의해 영향을 받는다. 석조문화재의 훼손에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 천수(비, 눈, 안개 등)이다. 대기 중의 산소 농도와 평형상태를 유지할 때 빗물의 산화상태는 $P_{O_2}=2.1$ 이며, 오염을 배제한 대기 중의 이산

화탄소 농도는 $P_{CO_2}=10^{-3.5}$ 로서 평형상태에서 빗물의 pH=5.7이다. 화학적 풍화작용은 높은 온도와 압력조건에서 형성된 암석이 지표에 노출되면서 화학적으로 불안정하여 지표환경에 안정한 새로운 광물로 변하는 것을 뜻하며, 주로 대기에 함유되어 있는 탄산가스가 빗물에 용해되어 형성된 약산성의 탄산용액(H_2CO_3)이 그 매개체가 된다. 한편, 토양 내의 물에는 부패된 유기물로부터 기원된 탄산가스가 부화됨에 따라 보다 강한 산성용액이 형성된다. 최근에는 산업활동과 공업화에 따른 대기오염물질(주로 탄산가스와 아황산 및 아질산 가스)에 의해 높은 산성물질(산성비)이 화학적 풍화작용을 촉진시키고 있다.

이 연구는 우리나라 석조물의 주된 재료인 화강암의 화학적 풍화작용에 있어서 물/암석비와 수소이온의 농도(산성도)에 따른 풍화반응의 특성과 반응속도에 대하여 검토하였다. 또한, 화강암-빗물 및 산성수(산성토양수와 산성비) 상호반응에 대한 반응경로 모델링 연구를 수행하고, 풍화특성에 따른 석조문화재의 손상요인과 메카니즘을 파악하였다. 반응경로 모델링에 의한 풍화반응 특성 연구결과는 석조문화재의 보존을 위한 풍화억제기술 개발과 처리방법의 평가에 유용한 자료를 제공할 것이다.

연구방법

풍화작용은 저온환경에서의 지구화학적 반응과정으로서, 열역학 자료를 이용한 평형계산(반응경로 모델링)을 통하여 화학조성, 온도, 압력 등의 변화에 따른 반응경로를 이해할 수 있다. 불균질한 조성을 갖는 광물, 수용액 및 기체간의 반응을 지구화학 모델링 연구를 통하여 이해함으로써 지표환경에서 물리·화학적 조건의 변화에 따른 풍화특성을 정량적으로 해석할 수 있다(정찬호 등, 1997; Koh *et al.*, 1988; 박맹언 등, 2000; 성규열 등, 2002; Park and Sung, 2002). 이 연구에서는 pH의 변화에 따른 화강암의 풍화특성과 화강암질 석재의 파손속도를 규명하기 위하여 화강암-빗물 반응 및 -산성수(토양수와 산성비) 반응을 각각의 조건에 따라 프로그램 SOLVEQ와 CHILLER (Reed, 1982)를 이용하여 반응경로 모델링을 실시하였다. 빗물에 의한 석조문화재의 풍화는 비가 내리는 동안은 암석이 젖어 있지만 비가 그친 후에는 표

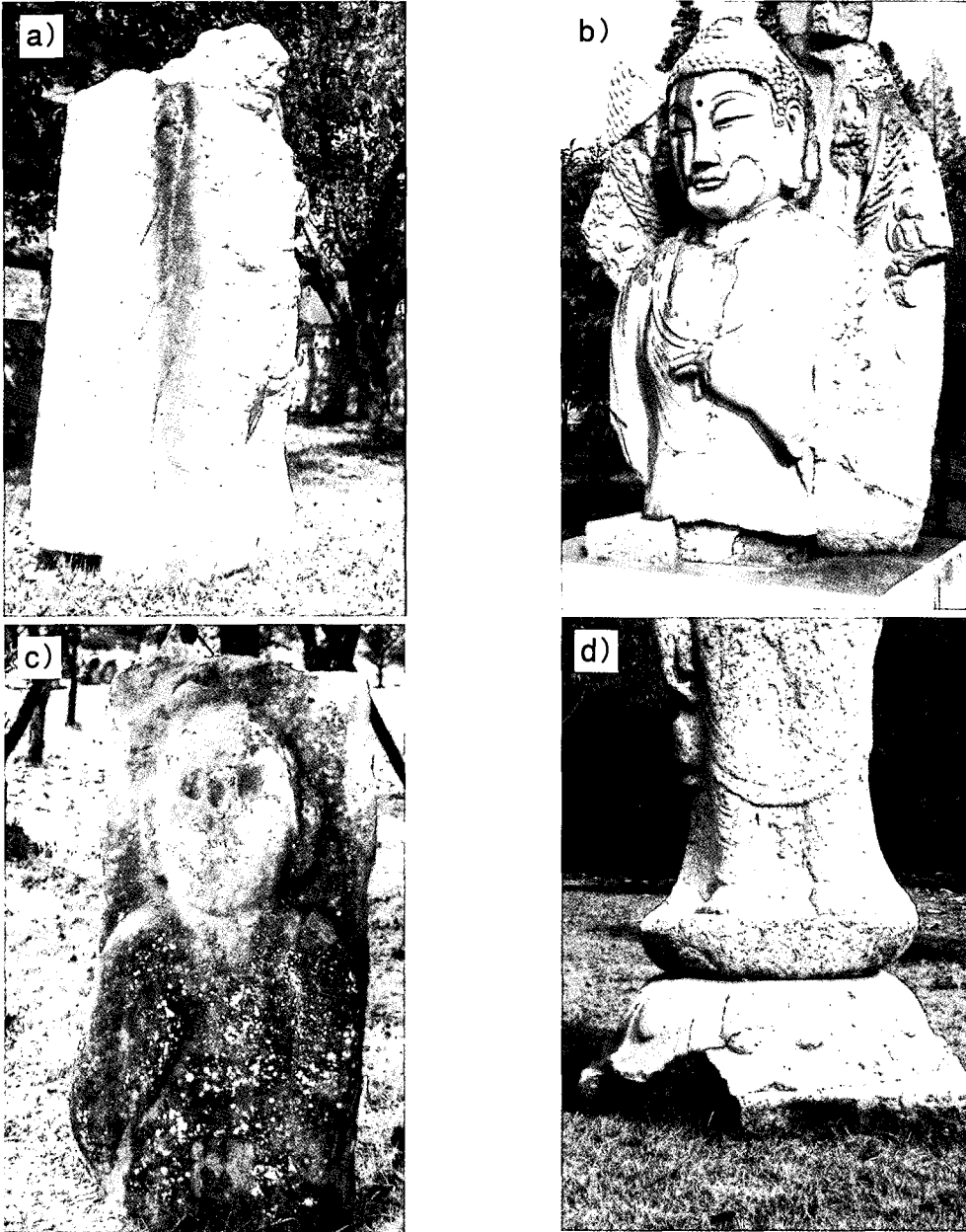


Fig. 1. Cultural properties of weathered granite. a) secondary mineral formed tarnish line; b) repaired Buddy statue by cement material; c) lichen covered Buddy statue that was much weathered by biological activity; d) weathered corner stone that was attacked by acid soil water. Photos of statues are taken from the Kyeongju National Museum.

면은 쉽게 증발되고 내부로 스며든 빗물은 대기의 조건과 암석의 물리적 성질에 따라 체류시간이 결정된다. 따라서 완전한 화학적 평형상태를 가정하는 반응경로 모델링을 적용하는 데는 제

약성이 있으나, 이 연구에서는 pH의 변화에 따른 풍화특성과 화강암질 석재의 파손속도를 파악하기 위하여 평형상태를 가정하고 반응경로 모델링을 적용하였다.

Table 1. Chemical compositions of initial solution and reactants used for water/rock interaction simulation

Rainwater* (modified after Sanusi <i>et al.</i> , 1996)														
pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO _{2(aq)}	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ⁺	Pb ²⁺
5.7	5.921	7.061	0.793	0.001	0.001	3.327	0.194	0.001	3.245	1.609	0.001	0.001	0.001	0.001
Iksan granite** (after KIGAM, 1993)														
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Total			
70.06	0.33	15.92	1.20	1.17	2.48	0.96	0.02	3.38	3.67	0.23	99.42			

* The concentration of HCO₃⁻ is calculated assuming water equilibrated with atmosphere. The concentrations of SiO_{2(aq)}, Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu⁺, and Pb²⁺ are assumed for reaction path modeling. (unit in ppm)

**unit in wt%

지구화학 반응경로 모델링은 일정량의 화강암을 강우와 산성수에 단계적으로 적정(컴퓨터에 입력된 열역학적 데이터를 이용한 가상반응) 시킨 결과로서, 매 단계마다 완전한 화학적 평형상태에 도달하도록 연속적으로 실행하였다. 반응광물의 적정단계에서 하나의 반응광물이 용액 내에서 포화될 때 그 광물의 적정은 중단되지만, 다른 광물종의 적정은 지속되는 조건으로 실행하였다. 예를 들어, 이차광물로서 카올리나이트가 생성되기 시작하면 더 이상 카올리

나이트의 적정이 수반되지 않고, 카올리나이트가 포화된 용액 내에서는 카올리나이트가 용해되지 않는다. 그러므로 이 때 계산된 카올리나이트의 함량은 화강암의 풍화작용에 의한 것으로 해석될 수 있다. 반응경로 모델링에 이용된 초기 빗물은 Sanusi *et al.* (1996)에 의해 보고된 평균 화학조성을 본 연구에 적합하도록 SOLVEQ (Reed, 1982)로 수정하였으며, 화강암의 성분은 익산석(한국자원연구소, 1993)의 성분을 이용하였다(표 1).

Table 2. Dissolution reactions for rock-forming minerals in granite

Name (formular)	Dissolution reactions
Quartz (SiO ₂)	quartz → SiO _{2(aq)}
Orthoclase (KAlSi ₃ O ₈)	4H ⁺ +orthoclase → K ⁺ +Al ³⁺ +3SiO _{2(aq)} +2H ₂ O
Plagioclase	
Albite (NaAlSi ₃ O ₈)	4H ⁺ +albite → Na ⁺ +Al ³⁺ +3SiO _{2(aq)} +2H ₂ O
Anorthite (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	8H ⁺ +anorthite → Ca ²⁺ +2Al ³⁺ +2SiO _{2(aq)} +4H ₂ O
Biotite (K(Fe,Mg)AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂)	10H ⁺ +biotite → K ⁺ +½Fe ²⁺ +½Mg ²⁺ +Al ³⁺ +3SiO _{2(aq)} +6H ₂ O

일반적으로 광물의 풍화속도는 표면 반응속도 및 용해도에 의해 결정되며, 광물의 결정구조가 파괴되는 속도에 의해 좌우된다. 그러나 풍화작용에 의해 형성된 풍화 산물이 미세한 지구화학적 환경 변화를 야기함에 따라 매우 복잡한 양상을 띤다. pH의 변화에 따른 화강암질 석재의 상대적인 파손속도를 해석하기 위하여, 화강암질 석재의 풍화속도는 Ca-사장석을 고려하여 Helgeson *et al.* (1984)에 의해 구해진 장석의 용해속도 중 최대값(10⁻¹¹ mol/cm²/sec)을 적용하였으며, 반응면적은 고려하지 않았다.

결 과

강우-화강암 반응

지구화학적 수치반응 모델링에 의한 화강암-빗물 상호반응에서 단계적으로 이차 생성광물(풍화산물)이 형성되었다. 화강암이 강우와 반응하게 되면, 주구성광물인 석영, 정장석, 사장석, 흑운모 등이 강우의 수소이온과 반응하여 수용액내로 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺ 및 SiO_{2(aq)} 등을 해리시킨다(표 2).

반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 감소하며(pH의 증가), 화강암-빗물 상호반응

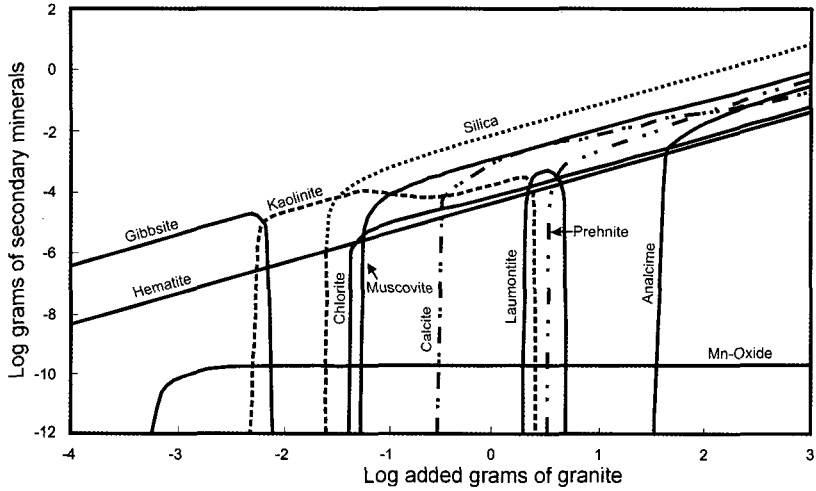
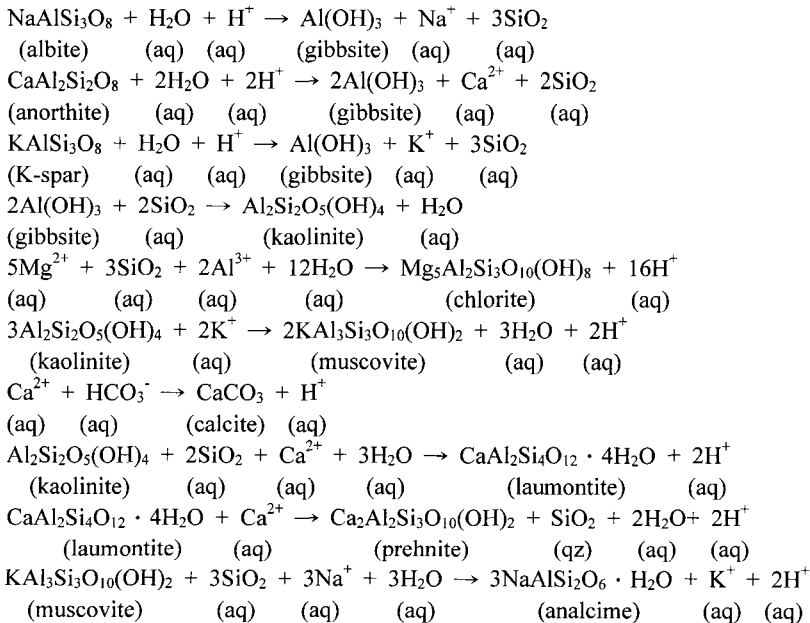


Fig. 2. Abundances of secondary minerals precipitated by granite reaction with rain water at 25°C. Logarithm of grams per kilogram of solution as a function of log added grams of granite (after Sung *et al.*, 2002).

에 따른 이차 생성물의 침전량은 pH의 변화와 수용액 내 양이온의 농도변화에 의해 지배되었다. 반응초기 화강암의 용해에 의해 형성된 철, 망간, 알루미늄 등의 양이온은 적철석, 망간산화

물, 깃사이트의 침전을 야기시킨다(그림 2). 규산염광물의 용해에 의해 충분한 양의 $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ 가 수용액내로 공급되면, 깃사이트는 카오리나이트로 교대된다(표 3). 이후 보다 많은 양의 $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$

Table 3. Possible weathering reactions for rock-forming minerals and secondary minerals during rain water-granite interaction



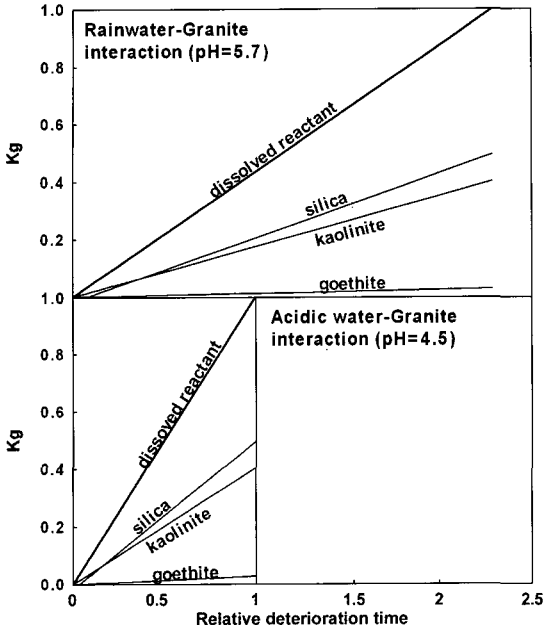


Fig. 3. Result of calculated interaction between granite and rain water (a) and acidic water (b) at 25°C, showing abundance of derived species as a function of relative deterioration time.

가 수용액내로 과잉 공급되면, 실리카(silica)의 침전이 야기된다. 지속적인 빗물-화강암 반응은 녹니석, 백운모, 방해석, 로몬타이트(laumontite), 프레나이트(prehnite), 아날심(analcime) 등의 침전을 야기하지만, 이들 반응은 지하수가 형성되는 심부 지하에서 발생할 수 있는 반응으로 이 연구에서는 고려해야할 요소가 아니다.

식물의 뿌리에서 일어나는 호흡과정에서 토양의 CO₂는 증가되고, 유기물의 유해는 분해되며서 유기산을 형성한다. 그 결과 생물활동이 번성한 토양내의 물은 토양구성 점토광물의 영향과 유기산에 의해 pH가 4.5로 매우 낮아진다. 산성비 역시 대기 중의 아황산가스나 아질산가스 등의 오염물질에 의해 낮은 pH 용액을 형성한다. pH=4.5 조건의 화강암-산성수(토양수 또는 산성비)에 의한 상호반응특성은 이차 생성광물의 종류에서 화강암-빗물 상호반응과 동일한 양상을 나타낸다. 그러나 화강암과 산성수 반응은 산성환경에서 용해속도(dissolution rate)의 증가로 인하여 풍화가 더 가속화되며(화강암질 석재의 파손속도 참조), 동일한 시간내에서 이차 생성광물의 양이 약 2배 정도 더 많이 침전되었

다(그림 3).

화강암질 석재의 파손속도

실험실에서 측정되는 광물의 용해속도는 용액의 pH, 온도, 광물입자의 크기 등 다양한 실험조건에 다소 상이한 결과를 보이며, 단위는 mol/cm²/sec로 표시된다. Helgeson *et al.* (1984)은 여러 종류의 장식시료에 대한 용해속도를 측정된 결과 10⁻¹⁶~10⁻¹¹ mol/cm²/sec의 값을 제시하였다. 모암을 구성하는 각 광물의 풍화속도는 수용액내로 유출된 원소들의 양에 대한 함수로서, 모암의 평균 화학조성과 광물조성에 대하여 수리화학적 질량균형(hydrochemical mass balance)을 적용함으로써 산출되었다(Garrels and Mackenzie, 1967). 화강암은 풍화되기 이전의 변질되지 않은 암석의 화학조성과 풍화 후의 암석조성을 비교하여 풍화진행도(weathering index)를 알 수 있다.

Transition State Theory (Eyring, 1935)로부터 유도된 광물의 용해속도(dissolution rate)는 광물의 수소이온의 활동도, 온도, 압력, 반응 면적, 반응 에너지 등의 함수이며(Gérard *et al.*, 1998), 풍화작용에서는 pH와 수용액내 각 화학종의 활동도가 중요한 변수로 작용한다. 또한, 빗물과 반응하는 반응면적이 중요한 변수로 작용하고 있으나, 풍화반응에서 정확한 반응 비표면적을 구하는 것은 매우 어렵다. 광물의 용해속도는 기후와 지형에 따라 지역적인 차이는 있으나, 일반적으로 장식류의 풍화속도가 다른 광물에 비해 비교적 빠른 것으로 알려져 있다(표 4).

화강암의 주요 조암광물 중 상대적으로 풍화속도가 빠른 장식류의 풍화는 화강암의 파손을 촉진시킨다. 풍화가 진행됨에 따라 장식의 용해는 미세균열을 형성하며, 이차광물(카오리나이트, 김사이트 등)을 형성에 의해 공극률이 증가하게 된다. 미세균열과 공극율의 증가는 화강암의 함수율을 증가시켜 풍화속도를 가속시켜며, 광물 입자간의 결합력을 약화시켜 화강암질 석재의 파손속도를 가속화시킨다. pH의 변화에 따른 화강암질 석재의 파손속도를 정량적으로 해석하기 위하여, Helgeson *et al.* (1984)에 의해 구해진 장식의 용해속도 중 최대값(10⁻¹¹ mol/cm²/sec)과 Transition State Theory로부터 다른 변수를 고려하지 않고 pH만을 고려한 화강암질 석

Table 4. Mineral weathering rates calculated different areas

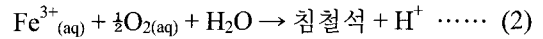
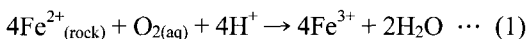
Minerals	Area	Mineral weathering rate (mol/ha/a)
Albite	Catoctin Mountains, USA	316 (Katz <i>et al.</i> , 1985)
	White Mountain, USA	542 (Clayton, 1986)
Oligoclase	Coweeta, W3, USA	393 (Velbel, 1992)
Plagioclase	S. Blue Ridge, USA	250-660 (Velbel, 1985)
Labradorite	Ribeirao Preto, Parana, Brazil	530-1740 (Benedetti <i>et al.</i> , 1994)
Biotite	Coweeta 27, USA	186 (Velbel, 1986)
	S. Blue Ridge II, USA	90-430 (Velbel, 1992)
	S. Blue Ridge III, USA	407 (Velbel, 1992)
Chlorite	Catoctin Mountains, USA	115 (Katz <i>et al.</i> , 1985)
Calcite	Catoctin Mountains, USA	249 (Katz <i>et al.</i> , 1985)
	S. Blue Ridge III, USA	1270 (Velbel, 1992)
Hornblende	S. Blue Ridge III, USA	115 (Velbel, 1992)
Olivine	Filson Creek, USA	272 (Siegel and Pfannkuch, 1984)
Kaolinite	Ribeirao, Parana, Brazil	46-134 (Benedetti <i>et al.</i> , 1994)

재의 파손 속도는 pH=4.5인 산성수가 pH=5.7인 일반적인 빗물보다 약 2.3배 더 빠른 것으로 계산되었다(그림 3).

토 의

화학적 풍화작용은 여러 종류의 반응을 수반하며, 그 중 대표적인 것은 가수분해, 용해-여과 작용과 산화작용 등이다. 가수분해는 물이 광물과 반응하여 새로운 광물을 형성하거나 또는 흡착되는 반응으로서 물의 pH가 낮을수록 촉진된다. 장석과 유색광물들은 가수분해에 의해 카올리나이트로 변하게 되며, 그 결과 암석이 쉽게 분해되어 강도가 급격히 낮아질 수 있다. 암석의 분해와 파쇄는 화학적 및 물리적 풍화작용과 생물학적 작용 등 복합적인 요소에 의해 진행된다.

암석을 구성하는 대부분의 광물들은 정도의 차이는 있지만 물에 용해되는 성질을 지닌다. 물에 의해 용해된 성분이 이동되어 빠져나감으로서 암석의 강도가 저하되고, 이동된 성분은 여과작용에 의해 새로운 광물을 형성하여 피각을 형성한다(Kim, 2002). 산화작용은 대기 중의 산소에 의해 이루어지며, 철의 경우에는 Fe²⁺에서 Fe³⁺로 산화되고(식 (1)), 그 결과 적철석(Fe₂O₃) 또는 침철석(FeOOH)을 침전시켜 망간산화물과 함께 석조물 변색의 한 요인이 된다(식 (2)).



물리적 풍화작용은 암석내의 균열을 따라 주입된 물에 함유된 이온들이 침전하여 염을 형성하거나, 공극이나 광물입자의 경계를 따라 이차 광물이 성장하면서 쉽게 암석을 파쇄시키는 경우와, 물의 결빙과 해빙의 반복작용에 의하여 부피증가와 감소로 파쇄시키는 작용을 뜻한다.

국내 석조문화재의 대부분은 화학적 및 생물학적 작용에 의해 오랫동안 훼손되어 왔으며, 부적절한 보수나 처리방법에 의해 오히려 외관을 크게 손상시키거나 풍화를 촉진시키는 경우가 발생하고 있다(예, 익산 미륵사지 석탑: 국보 제11호). 석조문화재의 영구 보존을 위해서는 풍화의 진행특성에 대한 철저한 지구화학적인 연구가 있어야 한다. 풍화작용에 의한 석조문화재의 훼손은 화학적 풍화작용에 의해 주구성광물인 장석이 산을 함유한 물(비, 안개 등)에 용해되어 카올리나이트로 변하는 경우를 비롯하여, 유색광물 내에 함유되어 있는 철이나 망간 등의 성분이 산화되어 변색되는 경우가 대표적인 예이다(표 5). 이러한 반응은 그 진행과정 중 광물의 체적변화가 수반되므로 석조물의 손상이 촉진된다. 높은 압력과 온도에서 생성된 암석이 지표에 노출되면, 압력이 감소하여 팽창하고, 균열을 따라 물이 침투하여 카올리나이트, 염 등 2차 광물을 형성하거나 결빙과 온도차에 의해 부피가 변화됨에 따라 손상되거나 분열을 야기한다.

Table 5. Properties and the consequences of weathering and its treatment methods

Weathering	Properties	Consequences*	Treatment methods
Chemical			
Hydration	Dissolution of rock forming minerals by water-rock interaction	Kaolinite ppt**	Water (coating, oiling, drying)
Oxidation	Oxidation of Fe and Mn oxides	Goethite and Mn-oxides ppt Tarnish	Reduction (reducing agent)
Acid attack	Acidification	Gibbsite and kaolinite ppt	Neutralization (buffering agent)
	Carbonitization	Calcite ppt	
Physical	Freezing	Fracturing	Keeping warmth
Biological	Acidification Organism growth	Kaolinite ppt	Rinsing (kill bacteria) Weeding

*all consequences include volume change and strength decrease

**ppt: precipitation

생물학적 풍화작용은 식물의 뿌리, 곰팡이와 이끼 등이 암석의 표면에 부착하여 암석으로부터 필요한 영양분을 섭취하는 과정에서 대단히 빠르게 암석을 분해시키는 작용을 말한다. 이들 유기물의 작용은 암석의 표면이 변색되는 주요인이 되기도 한다. 생물의 뿌리는 산성을 형성하여 암석의 부식을 국부적으로 촉진시켜 다른 곳보다 더 심한 화학적 풍화를 일으키기도 한다. 비록 가설이 존재하기는 하나, 박테리아의 풍화 촉진은 현재에도 단순한 물리·화학적 풍화속도에 비해 2~3배 촉진효과를 유발하는 것으로 알려져 있다(Schwartzman and Volk, 1989).

석조문화재의 풍화를 억제하기 위해서는 암석의 풍화특성이 우선적으로 규명되어야 하며, 가수분해, 산 반응 등의 화학적 풍화작용은 물과의 접촉에 의해 이루어지므로 물을 차단하기 위하여 발수코팅, 오일코팅 또는 건조환경을 조성하는 방안을 고려해야 할 것이다. 파손된 석조물의 보수를 위하여 사용되는 시멘트나 석고(특수 시멘트 포함) 등은 빗물과의 접촉시 가수분해 반응과 산 반응에 의해 지나치게 pH가 증가되거나 감소되어 광물의 용해도를 증가시킬 수 있어 적합하지 않은 재료로 평가된다. 탄산칼슘과 점토광물 등 2차 침전물의 피복을 세척하기 위하여 산을 사용할 경우, 산성 용액이 풍화가 진행 중인 장식류에 일단 흡착되면 매우 심한 손상을 입히게 되므로, 강산의 완충에 필

요한 사전처리가 반드시 필요하다.

생물학적 풍화작용은 단순한 물리·화학적 풍화속도에 비해 2~3배 높기 때문에, 자연상태에서 생존하는 박테리아와 지의류 등 생물체를 제거하여 석조문화재의 훼손을 억제하여야 한다. 이를 위해서는 세척, 살균 및 제초제 등이 이용될 수 있으나, 약품의 특성을 사전에 면밀히 검토하여 산성화나 산화정도를 증가시켜 파손을 오히려 가중시키지 않아야 한다.

결 론

화강암질 석조문화재는 풍화반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 감소하며(pH의 증가), 화강암-빗물 상호반응에 따른 이차 생성물의 침전량은 pH의 변화와 수용액 내 양이온의 농도변화에 의해 지배되었다. 모델링 결과에서 반응이 진행됨에 따라 침철석, 카올리나이트, 비정질의 실리카(amorphous silica) 등의 순으로 2차 생성물이 침전됨을 보여준다. 반응 초기 혹은 운모로부터 용해된 Fe^{2+} 는 산화반응을 거쳐 침철석($FeOOH$)을 형성하였다. 이후 풍화반응이 진행됨에 따라, 화강암으로부터 해리된 Al^{3+} 와 $SiO_{2(aq)}$ 는 수화반응을 거쳐 카올리나이트를 형성한다. 화강암내의 규산염광물로부터 해리된 규산의 양이 증가되어 수용액 내에서 과포화되면 비정질 실리카가 침전되었다.

Helgeson *et al.* (1984)에 의해 구해진 장석의 용해속도 중 최대값(10^{-11} mol/cm²/sec)과 다른 변수를 고려하지 않고 pH만을 고려하여 Transition State Theory로부터 계산된 화강암질 석재의 파손 속도는 pH=4.5인 산성수가 pH=5.7인 일반적인 빗물보다 약 2.3배 더 빠른 것으로 계산되었다. 이러한 결과는 화강암질 석조문화재의 보존에 있어서 pH가 중요한 요소로 작용할 수 있음을 의미한다.

세척제와 생물방제를 이용하여 석조문화재를 보존처리할 때는 빗물이나 화강암과의 장기적 반응을 고려하여 중성화작용(neutralization)과 환원성 환경이 형성될 수 있는 재질의 선택이 매우 중요하다.

사 사

본 논문의 심사과정에서 중요한 관점에 대하여 지적과 수정을 해 주신 경주대학교 도진영 교수님과 익명의 심사위원님께 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

도진영 (2004) 석조문화재 표면산화 부위에 존재하는 철화합물의 동정. 한국광물학회지, 17, 75-83.
 문화재청 (2005) <http://www.ocp.go.kr/>
 박맹언, 성규열, 고용권 (2000) 비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광산배수의 형성과 지질환경의 오염. 자원환경지질, 33, 405-415.
 서만철, 송인선, 최희수 (2002) 조음과 속도 분석을 통한 불국사 다보탑 구조 안전 진단. 지구물리, 5, 199-209.
 성규열, 박맹언, 고용권, 김천수 (2002) 반응경로 모델링을 이용한 결정질암 지하수의 지구화학적 진화 경로 예측. 자원환경지질, 35, 13-23.
 오선환, 서만철 (2001) 방어산 마애여래입상의 안전 진단을 위한 지구물리탐사. 지구물리, 4, 11-20.
 이찬희, 서만철, 채상정, 정연삼, 이효민 (2004a) 하남시 춘궁동 오층석탑의 암석학적 및 보존과학적 훼손도 평가. 자원환경지질, 37, 225-234.
 이찬희, 이명성, 서만철, 최석원, 김만갑 (2004b) 같은 사지 석탑의 풍화훼손도 진단 및 석재의 산지추정. 자원환경지질, 37, 569-583.
 이찬희, 이명성, 서만철, 최석원 (2003) 불국사 다보탑의 암석학적 특징과 보존과학적 진단. 지질학회지, 39, 319-335.
 정관호, 김천수, 김통권, 김수진 (1997) 편마암-물 반응계의 지하수의 지화학적 진화 및 이차광물 생성

에 관한 반응경로 모델링. 한국광물학회지, 10, 33-44.
 한국자원연구소 (1993) 한국석제도감. 한국자원연구소, 221p.
 Benedetti, M., Menard, O., Noack, Y., Carvalho, A., and Nahon, D. (1994) Water-rock interactions in tropical catchments: field rates of weathering and biomass impact. Chem. Geol., 118, 203-220.
 Clayton, J.L. (1986) An estimate of plagioclase weathering rate in the Idaho Batholith based upon geochemical transport rates. In: Colman, S.M. and Dethier, D.P. (eds.), Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals. Academic Press, New York, 453-466.
 Eyring, H. (1935) The active complex in chemical reaction. J. Chem. Phys., 3, 107-115.
 Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T. (1967) Origin in the chemical composition of some springs and lakes. In: Stumm, W. (eds.), Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Am. Chem. Soc., Washington D.C., 220-242.
 Gérard, F., Fritz, B., Clément, A., and Crovisier, J.L. (1998) General implications of aluminium speciation-dependent kinetic dissolution rate law in water-rock modeling. Chemical Geology, 151, 247-258.
 Helgeson, H.C., Murphy, W.M., and Aagaard, P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: II. Rate constants, effective surface area and hydrolysis of feldspars. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2405-2432.
 Katz, B.G., Bricker, O.P., and Kennedy, M.M. (1985) Geochemical mass-balance relationships for selected ions in precipitation and stream water, Catoctin Mountains, Maryland. Am. J. Sci., 285, 931-962.
 Kim, S.J. (2002) Deterioration of stone monuments in Korea and their conservation schemes. In: Choi, S. and Suh, M. (eds.), Proceedings of the New Millennium International Forum on Conservation of Cultural Property, December 5-8, 2000, 188-191.
 Koh, Y.K., Kim, C.S., Bae, D.S., and Yun, S.T. (1998) Geochemical modeling of groundwater in granitic terrain: the Yeongcheon area. Journal of the Korean Society of Groundwater Environment, 5, 192-202.
 Park, M.E. and Sung, K.Y. (2000) Preservation of cultural properties of weathered granite: application of reaction path modeling. In: Choi, S. and Suh, M. (eds.), Proceedings of the New Millennium International Forum on Conservation of Cultural Property, December 5-8, 2000, 157-165.
 Reed, M.H. (1982) Calculation of Multicomponent

- Chemical Equilibria and Reaction Processes in Systems involving Minerals, Gasses and Aqueous Phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513-529.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., and Mirabel, P. (1996) Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, 30, 59-71.
- Schwartzman, D.W. and Volk, T. (1989) Biotic enhancement of weathering and the habitability of Earth. *Nature*, 340, 457-460.
- Siegel, D.I. and Pfankuch, H.O. (1984) Silicate dissolution influence n Filson Creek chemistry, northeastern Minnesota. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 95, 1446-1453.
- Velbel, M.A. (1985) Geochemical mass balance and weathering rates in forested watersheds of the Southern Blue Ridge. *Am. J. Sci.*, 285, 904-930.
- Velbel, M.A. (1986) The mathematical basis for determining rates of geochemical and geomorphic processes in a small forested watershed by mass balance: examples and implications. In: colman, S.M. and Dethier, D.P. (eds.), *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*. Academic Press, Orlando, Florida, 439-451.
- Velbel, M.A. (1992) Geochemical mass balances and weathering rate in forested watersheds of the Southern Blud Ridge. III. Cation budgets and the weathering rate of amphibole. *Am. J. Sci.*, 292, 58-78.
-
- 2005년 5월 13일 원고접수, 2005년 6월 3일 게재승인.