

익산 미륵사지 석탑에 사용된 콘크리트의 재료학적 특성과 석재의 풍화에 미치는 영향

이동식¹ · 이찬희^{2,*} · 김지영²

¹국립문화재연구소 미륵사지석탑보수정비사업단, ²공주대학교 문화재보존과학과

Weathering Impact for Rock Properties and Material Characteristics of Concretes Used Stone Pagoda of the Mireuksaji Temple Site, Iksan, Korea

Dong Sik Lee¹, Chan Hee Lee^{2,*} and Jiyoung Kim²

¹Iksan Mireuksaji Stone Pagoda Conservation Team, National Research Institute of Cultural Properties, Iksan 570-911, Korea

²Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

The Mireuksaji stone pagoda in Iksan is the largest stone pagoda existing in Eastern Asia. It was assumed that originally it had been established in the shape of nine-storied pagoda but as time went by only six-storied pagoda remained partially due to collapsing, repair and reconstruction. According to the reference, we can't make sure when its modification happened. The form that the pagoda is having now, was modified with concrete by the Japanese during the 1910s. The materials mixed in concrete were mixture of Portland cement, all sorts of stone, sand, and a little bit of new building stone, additive and compound. And also these materials were applied to cultural assets without any experiment at the time of 1910s as maintenance, which are still used recently. To prevent the change of its shape, the west side, south side and the north side which is partially destructed was rebuilt and reinforced with concrete and some of the deformed parts were also filled. The amounts of concrete used were about 200 tons. Such method had prevented the pagoda from destructing, however, by choosing a wrong repair method, its surface of the stone has secondary contaminants and precipitation caused by concrete. This kind of contamination speeds up the weathering which accelerates the aging mechanism of the stone to make it even harder to revive the absence of historical nature. Therefore, we are to find the best cleaning method to remove the secondary hazard contaminants.

Key words : Repair, Reconstruction, Portland cement, Additive, Weathering, Cleaning

익산 미륵사지 석탑은 현존하는 동양 최대의 탑이다. 창건 당시 9층탑이었을 것으로 추정된다. 오랜 세월을 거치면서 붕괴되어 수리 또는 개축되었음이 확인되었고 최근까지 6층 일부만이 남아 있었다. 문헌상으로 정확한 탑의 변형 시점을 알 수는 없다. 현재의 탑 형태는 1910년대 일본인들이 붕괴된 탑을 콘크리트로 유지 및 보수 한 것이다. 콘크리트는 포틀랜드 시멘트, 잡석, 모래, 약간의 신석재, 혼화제 등의 재료를 배합한 것이다. 콘크리트를 이용한 문화재 보수는 1910년 이후 많은 문화재에 아무런 적용실험 없이 이루어졌고 근래까지도 계속되었다. 미륵사지 석탑의 변형을 막기 위해 콘크리트를 탑의 서측면과 남측면 그리고 일부 반파된 북측면에 타설하여 보강하였고 부재사이 이격이나 일부 결실된 부분 및 성형처리 부분에 충전하였다. 이렇게 사용된 콘크리트 양은 200톤 정도이다. 콘크리트를 이용한 보수로 탑의 붕괴를 막고 형태를 유지할 수 있었으나 잘못된 보수방법을 선택함으로써 석탑 구성암석 표면에 콘크리트로 인한 이차적인 오염물질과 침전물질이 산재하고 있다. 이 오염물이 풍화를 더욱 촉진시킴으로써 암석의 풍화 메카니즘을 가속화시켜 부재의 역사성을 재현하고자 할 때 많은 어려움이 따른다. 따라서 콘크리트로 인한 표면 부재의 이차적 유해 오염물질을 제거하기 위한 적합한 세정방안을 도출하였다.

주요어 : 수리, 개축, 포틀랜드 시멘트, 혼화제, 풍화, 세정

*Corresponding author: chanlee@kongju.ac.kr

1. 서 언

익산 미륵사지는 전라북도 익산시 금마면 기양리 미륵산 남쪽기슭에 위치하며 사적 제150호로 지정되어 있다. 석탑은 1962년에 국보 제11호로 지정된 석조문화재로서 백제 무왕대(AD 600~641)에 미륵사와 함께 창건되었다. 이 석탑은 아주 단단한 중립질 흑운모 화강암으로 축조되었으나 풍화로 인하여 원암의 형태를 잃어가고 있다. 최근 들어 급속한 공업화로 많은 유해 물질에 노출되면서 석재 표면이 약화되어 쉽게 부서지거나 용해되어 석재의 변형을 촉진시키고 있다.

최근까지의 형태는 선인들이 몇 차례 수리 및 개축 작업을 하면서 6층 일부까지만 남아 있던 것을 1915년 일제 강점기 때 일본인들이 콘크리트를 타설하여 보강을 하였으나 상당부분 변형되었다. 따라서 역사적인 문화유산을 보존하기 위해 1998년 구조안전진단을 실시하였고 문화재위원회에서 해체보수를 결정하였다. 이 석탑의 해체는 국립문화재연구소에 의해 2001년부터 시작하여 1층 부분과 석축만을 남겨두고 있다. 일제 강점기 때 타설한 콘크리트는 전통 석조각공이 정으로 쪼아내어 부재와 분리하였으며 해체된 콘크리트

의 양은 약 200톤이 넘는 정도이다.

국내외에서 석조문화재의 보존과 원형복원을 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며(Fidler, 2002; Lisci, *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2003; 2005; 김영택 등, 2005; 이찬희 등, 2005; 이명성 등, 2006), 시멘트와 암석의 반응에 의한 물성변화와 내구성 실험도 수행된 바 있다(임창덕, 1991; 박승범과 정상진, 1996; 정현수, 1991). 미륵사지 석탑의 구성재질, 석재의 산지해석, 오염물의 세정효과, 생물학적 풍화, 해체에 따른 풍화훼손도 평가에 대해서는 양희제 등(2004), 좌용주와 조기만(2005), 이동식(2005), 김광훈(2003), 국립문화재연구소(2005)에 의해 연구된 바 있다.

현재 석탑의 유구 보존방안을 확립하기 위해 조사와 연구가 병행되어지고 있다. 정밀 관찰된 부재는 대부분 이차적인 오염에 의해 다양한 암색을 띠고 있다. 그 중 부재표면에 가장 심하게 피각된 이차적인 오염물은 콘크리트에 의한 훼손이다. 따라서 이차적 무기 오염물에 대한 유해 정도를 알아보기 위해 정성 및 정량분석을 하였다. 또한 용해실험을 통해 가용성 오염종을 규명하고 세정방법 및 효과 등을 분석하여 표면 세정제의 보존과학적 적용을 검토하였다.

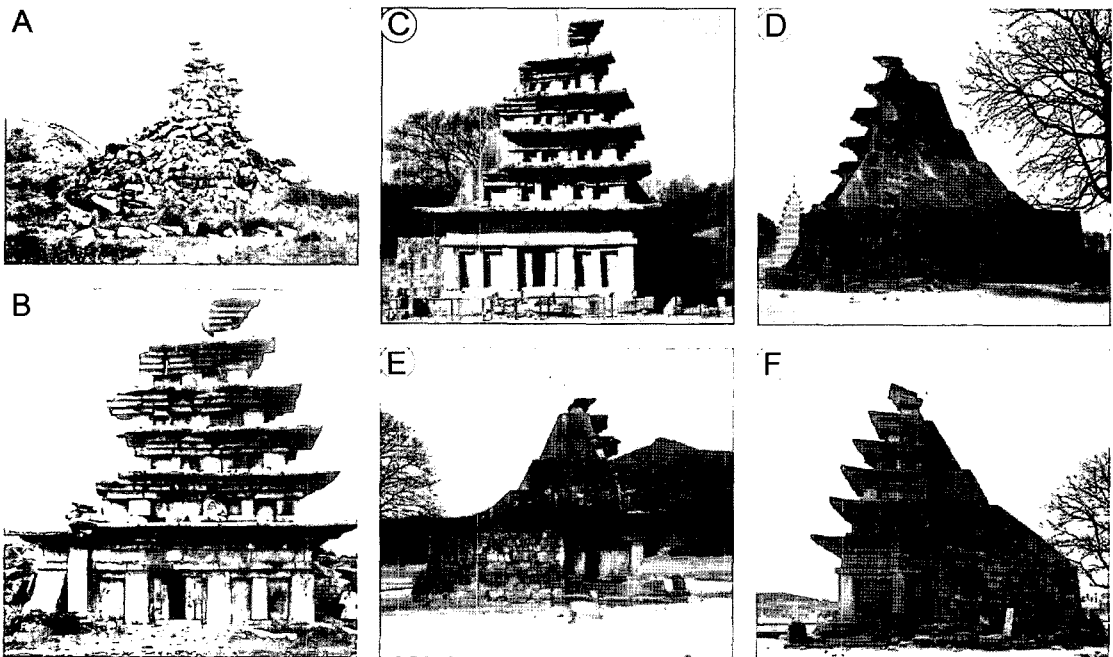


Fig. 1. Photographs of the remaining six storied pagoda after collapse and before or after the concrete maintenance in year 1915 of Mireuksaji stone pagoda. (A) Dossal view of the west side where the partial stone line have recollapsed even after being mended through stonework. (B) Frontal view of the east side where the south side have been extremely collapsed. (C, D, E, F) The present view of east, west, south and north side after maintained with concrete.

이 연구에서는 일제 강점기 때 사용한 포틀랜드 시멘트를 대상으로 물성, 중성화 정도, 성분분석을 함으로써 약 90년이 경과된 현시점의 콘크리트가 어떠한 형태로 변형되었는지 알아보고자 하였다. 이 결과는 미륵사지 석탑의 보존관리방안 정립에 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이며, 석조문화재 보존에 대한 과학적 자료를 제공할 수 있을 것이다.

2. 현황 및 연구방법

2.1. 현황

해체 이전의 미륵사지 석탑은 1910년대를 기준으로 반파된 부분에 콘크리트를 덧씌워 일부 6층까지 유지되어 왔다(Fig. 1). 가장 양호한 형태를 잘 유지하고 있던 곳은 동북쪽 귀모서리 부분을 중심으로 한 주변이다. 서측면은 석축으로 1층까지 쌓여 있고 위쪽으로 잡석과 콘크리트로 덮여 있으며, 남북측면은 십자 내부통로 중간 지점부터 서쪽으로 석축이 쌓여 있다. 남측면은 2층부터 6층까지 콘크리트로 덮여 있었으며, 북측면은 내부통로 위쪽으로부터 서쪽으로 콘크리트가 덮여 있다. 콘크리트 외측면은 1차와 2차 모르타르 및 시멘트 페이스트 층으로 구성되었다.

이 탑의 기단은 지대석, 면석, 갑석 형태로 상층과 하층으로 구성하는 2층기단 구조를 하고 있다(국립문화재연구소, 2003). 1층은 4방위 모두 4개의 기둥에 3칸으로 이루어져 있고 동측면만 기둥사이에 셋기둥이 있으며, 중앙 어칸에 탑 내부로 들어갈 수 있는 폭 530 mm, 높이 1,600 mm의 통로가 있다. 문설주 위쪽으로는 창방석, 평방석, 포벽이 가로놓여 있고 포벽 위에는 목조건물의 공포에 해당하는 3단 옥개받침석이 옥개석을 받치고 있다. 이 부분이 형태가 가장 잘 유지되고 있는 곳이라 볼 수 있다(미륵사지유물전시관, 1998; 국립문화재연구소, 2003).

2층부터 6층까지는 창방, 평방, 포벽 등이 생략되고 탑신 받침석으로 대체된다. 탑신 받침석은 4층부터 2단을 사용하였으며, 표면은 거칠게 다듬어져 있다. 옥개 받침석 또한 5층부터 2단으로 겹쳐 쌓임으로써 4단으로 두께가 두꺼워졌다. 탑은 상층부로 올라갈수록 탑신과 층고가 비례적으로 작아지는데 옥개 받침석 부재의 경우 1층에서 3층까지는 비례적으로 축소되지만 4층부터는 비율이 현저하게 달라진다.

탑신부의 우주석은 탕주석보다 약 2~33 mm 정도씩 높게 가공하여 귀솟음의 추녀선을 표현하였다. 또한 층수가 높아질수록 높이와 중량이 일정비율로 감소하는

데 높이는 약 70 mm, 중량은 증가분의 1/2 정도씩 감소한다(국립문화재연구소, 2003; 2004). 면석의 형태는 안쪽림이 되도록 부재 뒤 부분을 약간 경사지게 다듬었고 옥개석은 추녀선이 하늘로 치켜 올라 보이도록 하였으며, 내림마루를 따라 빗물이 떨어지도록 거칠게 치석하였다.

2.2. 연구방법

이 석탑 부재는 하층으로 인해 절단되어 모재와 부재편으로 수습되고 있다. 이 중에서 일부 부재편을 채취하여 정량분석에 이용하였다. 전암시료의 화학분석은 X-선 형광분석기(XRF)를 이용하였으며, 미량 및 희토류 원소는 유도결합 아르곤 플라즈마 질량분석기(ICP-AES, ICP-MS)와 중성자활성분석기(INNA)를 이용하여 원소를 정량분석 하였다.

조암광물의 상대적 함량 비는 각각의 암석에 관한 박편을 대상으로 전통적인 방법에 따라 모드분석을 실시하여 계산하였다. 모드조성은 자동계수기가 장착된 Leitz사 모델의 Orthoplan(071948) 편광/반사 겸용 현미경을 이용하였다. 전자현미경 모델은 LINK사의 에너지 분산형 X-선 분석기(EDXA, PV 9100/60)가 장착된 Shimadzu사의 SIS-SX-40이다. 분석 시료는 탄소와 금으로 이중 피복하여 이용하였다. 또한 조암광물의 정확한 동정을 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석기기는 Rigaku제 모델 D/Max-IIIB였고, X-선은 CuK α 에 조건은 30 kV와 15 mA였다.

또한 암석 표면에 침착된 수용성 오염물질을 분석하기 위해 채취된 시료를 박편으로 만들어 표준방법에 의해 1시간 동안 교반한 후 30분 정도 침전시켜 채수한 시료를 대상으로 음이온과 양이온을 분석하였다. 박편은 각각의 용매에 1/2, 1, 2, 3, 5시간 함침하여 채수하였다. 이때 사용된 용매는 pH 6.2와 5.0 이다. 양이온 측정시료는 합성수지 병에 담아 분석이 진행되는 동안 냉장 보관하였고 전 처리는 용기에 금속이온이 흡착되는 것을 방지하기 위해 6N 질산(HNO $_3$)을 1ml 적정하여 산도를 유지하였다.

용존 양이온 분석기기는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS; Perkin-Elmer, Elan 6000)를 통해 정량적으로 분석하였다. 용매 내의 용존 음이온은 이온크로마토그래프(IC; Waters Corporate Headquarters, Waters 2690) 기기를 이용하여 분석하였다. 분석 값에 대한 신뢰도와 재현성을 검증하기 위해 표준시료, 공시료 및 중복시료를 이용하여 분석치의 정확성을 높여 오차를 줄였다. 콘크리트 중성화 시험은 콘크리트를 방위별, 층

위별로 채취하여 제작한 분말을 2시간 정도 교반하고 24시간 침전시킨 후 채수하여 측정하였으며, pH의 측정기기는 IQ Scientific Instruments 이다. 또한 콘크리트의 물성과 성분분석은 (재)한국건설자재시험연구원에서 실시하였다.

3. 부재의 암석학적 특성

3.1. 암석 및 광물학적 특성

익산지역의 기반암은 화강암이다. 미륵사지 석탑을 구성하는 암석 또한 미륵산 주변에서 조달하여 조립한 암석 부재로 이루어져 있다(국립문화재연구소, 2004). 미륵사지는 노령산맥의 한 지류에 속하는 미륵산 남쪽 낮은 평야에 위치하고 있고 미륵산 암체는 지질학적으로 중생대 쥐라기의 흑운모 화강암이 주류를 이루고 있다. 이 탑의 부재는 주로 회색의 조립질 화강암으로 석영, 사장석, K-장석, 흑운모로 구성되었고 부성분 광물로 백운모, 인회석, 저콘, 스피, 갈염석 등이 소량 또는 미량으로 수반된다. 대부분의 장석류는 점토광물과 견운모로 변질되어 있으며 흑운모도 입자의 경계와 벽개면을 따라 녹니석으로 변질되어 있다. 또한 철을 포함하는 수산화 광물이 산출된다.

전반적으로 익산지역에서 산출되는 화강암의 기초물성은 우수하다. 그러나 석탑에 이용된 암석은 다양한 풍화작용을 거치면서 직간접적으로 손상되어 점차 풍화과정을 수반하면서 광물조직이 변형되었다. 따라서 풍화과정 중에 있는 석탑 부재의 광물조직을 관찰하였다. 먼저 석재의 표면구조와 광물 입간의 변질형태를 관찰하여 풍화정도를 파악하고자 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 운모와 증간은 분해되면서 이차적인 점토광물이 생성되었다. 콘크리트를 구성하는 석영과 장석의 입간에서 성장한 점토광물 및 섬유상 형태의 지

의류 균사체가 혼재되어 산출된다(Fig. 2A).

또한 콘크리트에 의해 조암광물이 어떠한 형태로 변질되었는지 알아보기 위해 편광현미경으로 관찰한 결과, 콘크리트는 표면에만 국한적으로 영향을 주었을 뿐 광물 내부조직까지 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 대부분의 조암광물은 등립질 입상조직을 갖는 석영, 사장석, 정장석 및 흑운모로 구성되었고 장석류는 성장 누대조직, 쌍정 또는 입자 경계를 따라 이차적으로 변질되어 점토광물화 작용을 받았다. 흑운모는 벽개면을 따라 철-망간 수산화물과 녹니석으로 교대되어 있다. 이러한 현상은 화강암의 풍화과정에 따라 훼손 정도가 달라질 수 있음을 밝혀준다(Fig. 2B, C).

3.2. 지구화학적 특성

미륵사지 석탑 구성암석의 전암 화학조성을 알아보기 위해 암석에 함유된 주성분 원소의 조성을 토대로 지구화학적 특성을 고찰해 하였다(Table 1). SiO₂의 함량은 70.57~71.93 wt.%로 거의 비슷한 범위로서 국내 화성암류의 중립 또는 조립질 흑운모화강암 화학성분과 비슷한 함량분포를 보인다. Al₂O₃ 함량은 14.31~14.78 wt.%로서 산성 화성암류의 범위내의 함량을 보이며 Na₂O와 K₂O는 각각 3.54~4.09 wt.%, 4.01~4.22 wt.%이다. 그러나 이 분석결과는 암석의 지구화학적 진화과정을 설명하기에는 약간의 문제점이 있다.

모든 종류의 암석은 복합적인 외부 환경에 노출되면 풍화를 촉진시켜 광물의 조직을 파괴한다. 이러한 풍화 과정은 풍화단면에 대한 원소들의 거동 특성과 부화 및 결핍정도를 근거로 화학적 풍화지수와 풍화 포텐셜을 구할 수 있다(Nesbitt and Young, 1984). 일반적으로 풍화지수는 유동성이 작은 Al₂O₃에 대한 알카리 원소의 변화를 나타내는 것으로 지수 값이 클수



Fig. 2. Microphotographs for the rock properties of Mireuksaji stone pagoda. (A) Scanning electron microphotographs of rock-forming minerals, altered minerals and organic matters. (B, C) Rock-forming and alteration minerals showing host rock of the Mireuksaji pagoda.

Table 1. Concentration of major (wt. %), minor and rare earth elements (ppm) for the host rock of the stone pagoda in Mireuksaji temple area.

No.	MRS-1	MRS-2	MRS-3
SiO ₂	70.57	71.93	70.81
Al ₂ O ₃	14.78	14.31	14.32
Fe ₂ O ₃	2.16	1.91	2.00
MnO	0.03	0.03	0.03
MgO	0.49	0.49	0.42
CaO	2.40	2.21	2.95
Na ₂ O	4.09	3.54	3.59
K ₂ O	4.01	4.22	4.22
TiO ₂	0.36	0.38	0.33
P ₂ O ₅	0.15	0.32	0.28
LOI	0.92	0.64	1.11
Total	99.95	99.97	100.0
CIA*	58.47	58.94	57.10
WPI**	6.15	5.68	5.95
Ba	935	954	809
Be	4	3	3
Cd	0.4	0.7	<0.3
Co	4	5	5
Cr	256	270	240
Cu	3	5	7
Cs	4.9	3.6	6.0
Hf	4.2	4.3	4.3
Ni	121	137	109
Pb	17	28	24
Rb	176	178	180
S	10	10	10
Sc	2.2	2.2	2.3
Sr	473	471	481
Th	14.9	17.1	10.9
U	1.5	3.7	1.9
V	11	8	<5
Y	5	9	10
Zn	71	131	61
Zr	149	165	139
La	39.7	33.8	73.2
Ce	62	44	84
Nd	23	24	37
Sm	3.9	5.0	7.5
Eu	1.0	1.0	1.2
Tb	<0.5	<0.5	<0.5
Yb	0.6	0.6	0.6
Lu	0.10	0.09	0.10

Fe₂O₃; as total FeO, CIA*; Chemical index of alteration, WPI**; Weathering potential index by Nesbitt and Young (1982).

록 강한 풍화작용을 지시한다. 풍화잠재지수는 0을 기준으로 양의 값을 보이면 화학적인 풍화작용에 민감하

다는 것을 지시한다. 미륵사지 석탑의 일부 부재에서 CIA는 57.10~58.47로 신선한 화강암에 비해 대체적으로 약간 높은 화학적 풍화도를 보인다. 또한 풍화 잠재지수(WPI)는 5.68~6.15으로 화학적 풍화작용의 잠재력이 매우 높은 것으로 나타났다.

4. 콘크리트의 재료학적 특성

4.1. 산출상태 및 분석

미륵사지에 사용된 콘크리트는 1915년에 반파된 부분을 중심으로 시멘트와 모래, 잡석을 혼합하여 타설하였으며 강도를 높이기 위해 혼화제(강회)를 사용하였다(정헌수, 1991). 이로 인해 콘크리트 내에 강회의 결정체가 남아 있다. 전체적으로 탑에 사용된 콘크리트 형식은 크게 네 가지로 구분할 수 있다(국립문화재연구소 2005).

첫째는 탑의 안정성을 위하여 붕괴된 부분에 콘크리트를 타설하여 고정하였고, 둘째는 부재가 파손되어 결실된 부분에 성형처리와 부재사이의 이격부문에 충진을 한 경우, 셋째는 외부 단위부재 접촉면 사이의 이격된 공간을 메우는 형태의 덧칠로 외부 환경영향의 유입을 차단하는 형태로 처리하였다. 마지막으로 적심 석에 해당되는 외면석 후면(뿌리부분)에 채움 형태로 부재를 고정시켰다. 따라서 부재 표면에 콘크리트나 석회잔류물로 인해 회색 변층이 관찰되고 일부 부재에서 석회에 의한 종유관이나 종유석처럼 성장한 곳도 관찰된다.

시험 대상 콘크리트의 구성성분은 포틀랜드 시멘트, 모래, 화강암 골재, 석회 등을 배합하여 타설하였다. 이 중 3~4 정도 크기로 파쇄한 화강암질 골재는 전체적으로 양호하게 분포되어 있고 골재 공간은 콘크리트로 채워져 있으나 중간에 불규칙적인 백색의 석회덩어리가 관찰된다. 이를 광학현미경을 이용하여 시편의 표면을 관찰한 결과, 2차 모르타르 표면이 다른 층의 표면보다 풍화가 심화되었다. 이와 같은 현상은 상대적으로 다른 표면층 보다 외부에 노출되어 쉽게 풍화될 수 있는 요소를 가지고 있고 실제 시멘트 페이스트가 상당량 이탈되어 모래 알갱이만 돌출된 것을 확인 할 수 있다 (Fig. 3).

또한 콘크리트의 광물상과 미세조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경을 사용하여 분석하였다(Fig. 4). 전반적으로 수화반응은 미약하거나 정지된 것으로 사료되며, 콘크리트 시료에는 미세한 공극들이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 공극들은 시멘트 강도를 떨

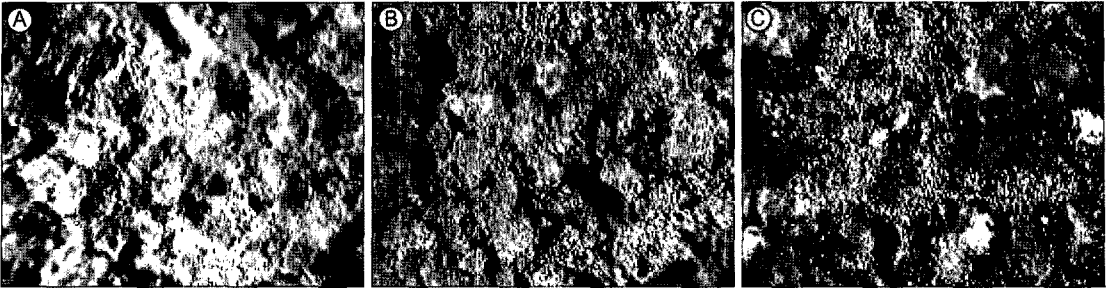


Fig. 3. Photographs showing surface texture of the concrete used in Mireuksaii stone pagoda(X100). (A) Concrete. (B) Primary mortar. (C) Secondary mortar.

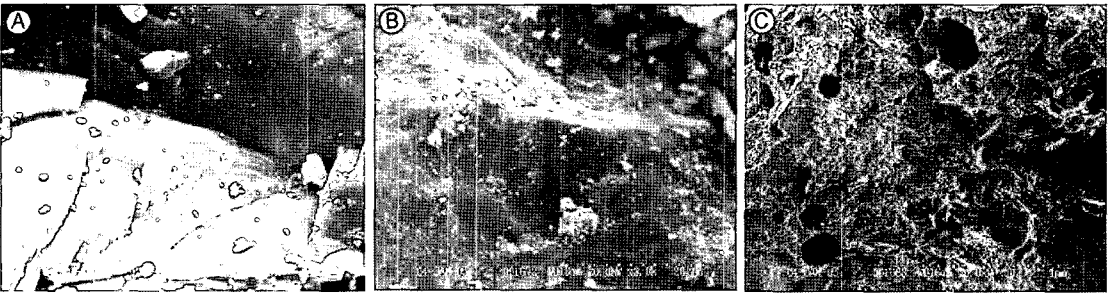


Fig. 4. Microphotographs showing surface morphology of the concrete used in Mireuksaii stone pagoda(X1000). (A) Concrete. (B) Primary mortar. (C) Secondary mortar.

어뜨리는 결과를 초래할 뿐 아니라 부재와의 결합과정의 접착력에 상당한 영향을 미친다. 그러나 부재를 해체하거나 콘크리트를 제거하는 데는 호의적일 것이다.

구성 광물을 분석하기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 시료는 모르타르와 콘크리트를 미세하게 분쇄하여 광물상을 분석한 결과, 전반적으로 각 시료 모두에서 C-S-H 등의 수화물과 방해석이 검출되었고 잔골재인 모래에서 기인된 석영 성분도 확인되었다. 또한 유도 결합 플라즈마 발광분석기를 사용하여 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 등이 분석되었다. 검출된 성분 중 CaO 은 다른 성분에 비해 높은 함량을 가지고 있으며, 특히 2차 모르타르 미장층에서 CaO 성분이 가장 높게 나타났다. 이 성분은 백화를 발생시킬 수 있는 잠재적 요소를 가지고 있고 조건만 충족된다면 염 형태로 발전될 수 있다.

4.2. 콘크리트의 화학조성

시험대상 콘크리트는 3층 남서쪽 귀모서리 부분의 것으로서, 이를 채취하여 육안관찰 한 결과, 외면은 오염물질로 인한 흑색 변층으로 인해 전체적으로 피도가 어두워 보이며 물과 플라스틱 솔로 습식세정을 하면 단단하게 고착된 이물질 외의 변색층은 세정된다. 시

험체의 외측면 형태는 모체의 콘크리트 외면에 1, 2차 모르타르로 미장한 구조로 되어 있고, 2차 모르타르가 1차 모르타르보다 두께가 얇으며, 매끄럽게 미장된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 약 90년이 흐르는 동안 풍화로 충전된 시멘트가 이탈되어 모래 알갱이만 표면에 남아 있어 거친 사포를 연상시킨다.

내면은 주변에서 공급받아 사용된 화강암 골재(약 3~4cm)와 모래를 주로 이용하였는데 골재의 분포는 전반적으로 양호하다. 그러나 콘크리트는 당시 다짐 불량으로 인해 치밀하게 다져지지 않았다. 따라서 부분적으로 콘크리트 내에 크고 작은 공극들이 발견되었다. 또한 혼화제로 사용된 석회화 모두 용해되지 못하고 내면에 덩어리체로 남아 있다. 화학분석은 콘크리트 모체, 1, 2차 모르타르에서 채취한 3지점의 콘크리트를 분쇄하여 이용하였다(Fig. 5).

이 시료들의 주성분은 Table 2와 같고 이 중에서 SiO_2 는 채취 지점에 따라 변화량이 큰 함량치(78.12~84.15 wt.%)를 보이고 있다. 특히 외면인 2차 모르타르에서 성분이 가장 낮게 나타나고 있는데 이는 다른 채취지점보다 CaO 성분이 월등히 높는데 반해 다른 성분들은 비교적 근소한 함량을 가지고 있다. 그러나 이들은 자연에 그대로 노출되어 일부 구성성분이 풍화

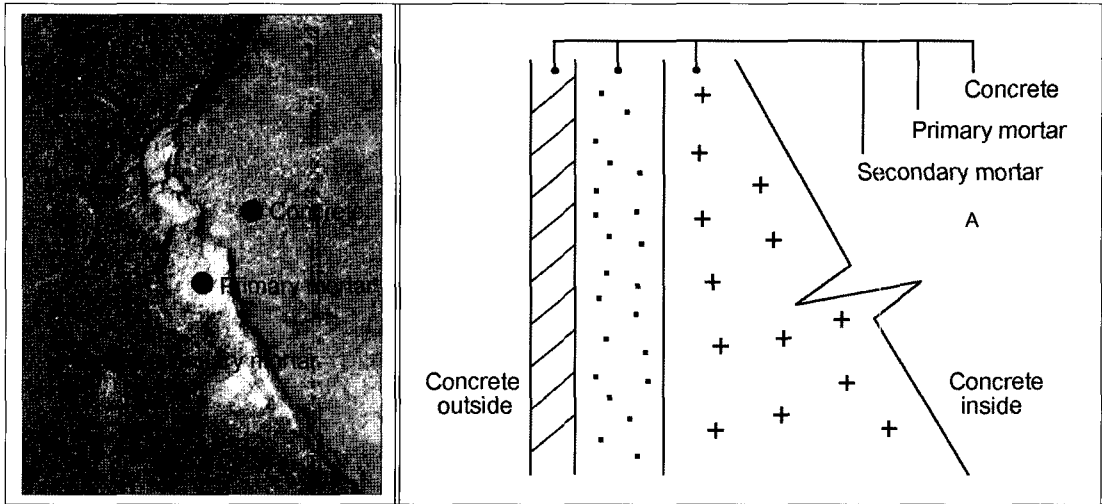


Fig. 5. A construction of concrete sample used in Mireuksaii stone pagoda.

Table 2. Chemical composition (wt. %) of mortar and concrete.

Elements	Concrete	Primary mortar	Secondary mortar	Average
SiO ₂	80.682	84.151	78.118	80.98
Al ₂ O ₃	4.626	3.304	3.838	3.92
Fe ₂ O ₃	1.060	1.004	1.170	1.08
MgO	2.442	0.647	0.611	1.23
CaO	10.49	10.32	15.46	12.09
Na ₂ O	0.258	0.150	0.234	0.21
K ₂ O	0.343	0.346	0.466	0.39
TiO ₂	0.099	0.078	0.101	0.09

Table 3. The assay of cement used on Mireuksaji stone pagoda.

Classification	Concrete	Primary mortar	Secondary mortar	Other
Cement content(%)	23.7	15.7	9.6	51

Table 4. Chemical composition (wt. %) of present common Portland cement.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	VM	DR	Total
22.0	5.3	3.0	1.3	64.9	1.9	0.6	0.1	99.1

VM: volatile materials; DR: disuse remains

과정을 거치면서 유실될 수 있고 과정은 SiO₂의 유실을 심화시킬 수 있다. Al₂O₃ 함량은 3.30~4.63 wt.%로 모체 콘크리트에서 가장 높은 함량을 가지고 있고 Fe₂O₃ 함량은 1.00~1.17 wt.%로 거의 비슷한 함량을 갖는다.

반면에 MgO와 CaO(0.61~2.44 wt.%, 10.32~15.46 wt.%)는 특정 지점에서 높은 함량을 나타내고 있다. MgO는 콘크리트 모체에서 CaO는 2차 모르타르에서 높은 함량을 보이나 전반적으로 CaO의 성분이 높다. 이외의 Na₂O, K₂O, TiO₂ 함량은 상대적으로 차지하는 비중이 낮다. 화학조성은 콘크리트 모체와 1, 2차 모르타르에 따라 현저한 성분 변화를 보이는데 이는 목적에 따라 시멘트 량을 조절한 것으로 보이며, 내면에서 외면으로 갈수록 시멘트 함유량이 높다(Table 3). 현재 생산되고 있는 포틀랜드 시멘트의 화학조성은 CaO가 다른 화학성분에 비해 월등히 높은 값을 가지고 있는데 반해 SiO₂의 함량은 비교적 낮다(Table 4).

4.3. 부재에 미치는 영향

콘크리트나 시멘트 페이스트의 결합은 초기 흡착력과, 수소결합, 반데르발스 힘과 같이 약하나 경화되면서 점차적으로 강한 강도 발현으로 접착하게 되는데 응결이 선행조건이다. 여기에는 시멘트의 조성이나 입도 및 물과 시멘트 비 그리고 수화온도 등의 요인에 민감하게 반응한다. 구조적으로 미수화 시멘트와 시멘트 겔과의 접착력에 의해 발현되면서 부재 표면과 강한 접착을 한다.

응결된 경화 페이스트의 체적은 거의 변하지 않으나 상당부분 미세하고 불규칙한 조직 형태의 공극을 가지고 있다. 대부분 시멘트 겔에 의한 시멘트 입자가 물과 반응하여 2배까지 부풀어 올라 채우면서 경화되지만 일정한 공간을 가지고 있다. 이 공간은 후에 모체

관 역할을 하여 수분의 이동통로가 되며, 풍화된 암석 표면까지 직접적으로 수분공급을 하여 팽창과 수축 및 동결과 용해의 반복으로 석재 내부조직을 파괴시키고 있다(Fig. 6). 이러한 현상은 콘크리트 보강 전 풍화도가 심한 석재표면 일수록 더욱 훼손을 가속화시킬 것이다. 이와 같은 훼손양상은 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트에 따라 달라지는데 주로 혼화제 종류에 따라 달라짐을 알 수 있다.

이 탑에 사용 되었던 시멘트의 종류로서 현재 생산되

는 포틀랜드 시멘트의 경우 완전히 수화했을 때 수분의 결합수는 25%, 겔 공극 중에 포함된 수분이 15%로 전체 40%를 차지하고 있다. 모세관 공간 중에 있는 수분은 건조에 의해 저감될 수 있지만 겔 공극 중에 있는 수분은 불석수와 같은 형태로 겔과 약한 결합력으로 결합되어 있기 때문에 증발하기 어렵다. 따라서 완전 경화 후 외부에서 수분을 흡수하여 내부 공극을 채우면 동결기에는 건조가 쉽지 않으며 이러한 원인으로 석재 내부 조직까지 침투한 미세한 시멘트에 의해 수분과 함께 동결되면서 표면을 분리시킨다.

또한 모재의 풍화로 인해 일부 광물이 빠져나거나 단순바리 및 광물의 입자상 또는 사질상 분해로 광물 조직에 공간이 발생하는데 이 부분에 시멘트가 채워진 후 일정 시간동안 응결 경화되면서 발현 강도가 커진다. 따라서 시멘트와 화학적 결합력이 모재풍화로 약화된 광물조직 결합력 보다 더 큰 힘을 가지고 있어 분리될 때 광물의 힘과 평행 상태에 이르는 부분까지 표면유실을 가져온다. 이러한 현상은 광물의 풍화상태가 진행될수록 영향력이 더 클 것이다.

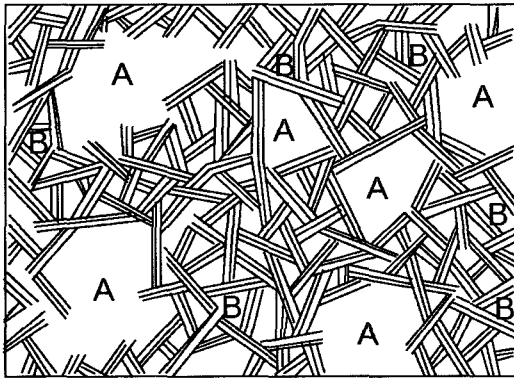


Fig. 6. A pathway type of moisture movement for the hardened organization of cement. (A) Capillary porosity, (B) Gel porosity.

5. 콘크리트의 중성화 실험

5.1. 시료 및 분석

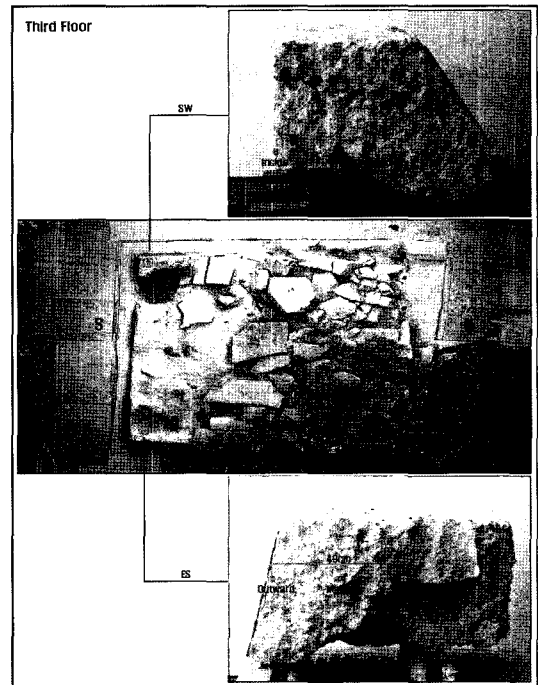
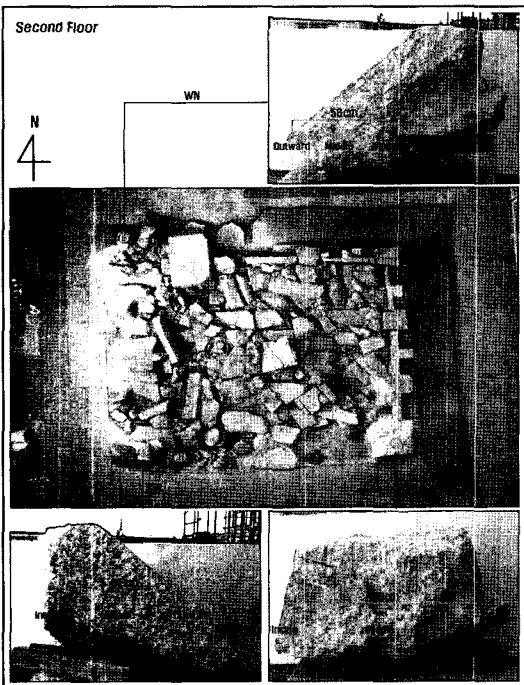


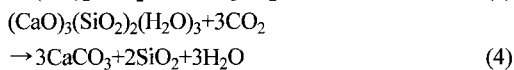
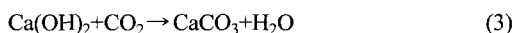
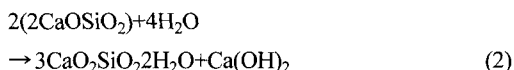
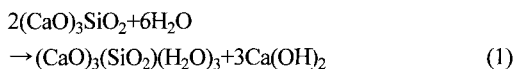
Fig. 7. Plane figure of sampling point on the second and third floor for neutral experiment of concrete.

미루사지 석탑은 시멘트와 같이 잡석과 혼화제(생석회)를 사용하였다. 따라서 콘크리트 물성은 강알칼리성을 띄고 있고 강알칼리성은 안정한 상태로 가려고 하는 성질 때문에 경화된다. 또한 오랜 기간 동안 변화과정을 거쳐 중성화되면서 석탑을 구성하는 화강암 표면에 유해성분을 지속적으로 가하여 광물이 변질되는 풍화요인으로 나타나고 있다. 따라서 콘크리트 안정화 정도를 알아보기 위해 다음과 같이 중성화 시험을 하였다.

실험은 두 가지 방법을 사용하였으며, 시료는 모두 5개를 준비하였다(Fig. 7). 2층에서 3개, 3층에서 2개를 선택하였으며, 시료 당 3개씩 채취하였다. 채취한 지점은 대기와 직접 접촉된 표면의 콘크리트와 콘크리트 중간 부분 및 적심석과 콘크리트가 직접 접하고 있는 내면을 기준으로 하였다. 두 번째는 외측면 콘크리트 모체와 1, 2차 모르타르 층에서 시료를 채취하여 분쇄한 후 KS F 2103 방법에 준용하여 시험하였고 더불어 중성화 진행 정도로 알아보았다. 측정은 코어 장비로 공시체에 구멍을 내어 길이방향으로 2등분하고 즉시 페놀프탈레인 에탄올 용액을 절단면에 분사하여 콘크리트 겉 표면에서부터 착색된 부분까지의 거리를 버어니어 캘리퍼스 측정하였다. 이때 측정은 1측면에 대하여 4등분한 3개소 지점에서 실시하였다.

5.2. 콘크리트 수화물의 생성

콘크리트는 시멘트의 수화물로 많은 Ca(OH)₂을 생성하기 때문에 강한 알칼리성(pH 12~13)을 나타낸다. 이것은 수화물 전체 pH를 결정하는 요인이 된다. 이 Ca(OH)₂은 대기중에 약 0.03% 포함되어 있는 약산성의 탄산가스와 접촉하여 CaCO₃으로 변화하며, 이때 CaCO₃으로 변화한 부분의 pH가 8.5~10정도로 알칼리성을 잃고 중성화된다. 포틀랜드의 수화반응은 매우 복잡하고 긴 세월을 걸쳐 변화한다. 상온에서 반응하는 대표적인 수화반응은 다음과 같다.



수화 초기의 시멘트 화합물은 대부분 위의 반응식을

따르고 각각 단독으로 반응을 개시하지만 그 속도는 조금씩 다르다. 일반적으로 반응속도는 물비가 높고, 시멘트 입자가 작을수록, 온도가 높을수록 크다. 또한 시멘트 화합물은 순수한 화합물로 존재하지 않고 약간의 다른 성분을 고용하고 있어 이들의 수화반응은 매우 복잡하여 수화속도에 큰 영향을 준다.

시멘트가 완전히 수화되면 최대 35% 정도의 수산화석회가 유리되어 경화에 중요한 역할을 한다. 그리고 대기 중에 있는 탄산가스와 반응하여 (3)과 같이 CaCO₃을 생성한다. 이때 생성된 CaCO₃의 알칼리성이 없어지고 pH가 8.5~10이 되면 중성화된 것이다. 콘크리트의 노화 진행정도를 시험하기 위한 방법으로 가장 대표적인 것이 중성화 반응 검사를 하는 것이다. 검사 결과 현재에도 중성화가 진행되는 과정이라면 부재와 접촉면에 풍화를 촉진시킬 수 있는 요인이 잔존하고 있다는 것을 의미한다.

식(1)은 알라이트(alite) 수화로 시멘트 화합물 중에서 가장 많은 비중을 차지하고 물과 반응하면 곧바로 Ca(OH)₂과 규산칼슘 수화물(C-H-S)을 생성한다. 즉 물과 반응하면 곧 Ca²⁺가 용출되고 액상은 높은 알칼리성이 되며, 과포화상태에 이르면 Ca(OH)₂ 결정이 석출된다. 동시에 (SiO₄)⁴⁻는 (Si(OH)₆)²⁻으로 되고 알라이트 입자 주위에 Ca²⁺와 결합하여 규산칼슘 수화물(C-H-S)이 생성된다. 이 수화물은 생성정도에 따라 화학조성이 변화하는 겔 상태의 저결정질이다.

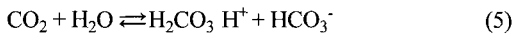
식(2)의 베라이트(belite)는 대부분 β형으로 시멘트 구성 화합물중 가장 수화가 느리다. 수화반응은 베라이트와 같이 Ca(OH)₂와 겔 상태의 C-H-S를 생성하면서 진행되며, Ca(OH)₂ 양은 알라이트 때보다 적게 생성된다. 시멘트의 수화반응에 의한 생성물에는 CaCO₃, H₂O이 있으며, CO₂와 반응하여 (4)와 같이 CaCO₃을 생성한다. 이 반응은 탄산화 반응으로 중성화에 대한 탄산화가 진행되는 식은 (3)과 (4)이다.

중성화 진행은 표면으로부터 서서히 시작하여 내부로 진행된다. 콘크리트 중성화 시험을 한 결과 옥외에 노출된 곳보다 실내에 있는 부분이 더 많이 중성화가 진행된다는 결과가 나왔다(박기근, 1995). 중성화 생성물인 방해석(CaCO₃)에는 카룬사이트(caluncite), 아라곤나이트(aragonite), 바테라이트(baterite)등 3종의 결정체가 있으며, 중성화에 의해 생성되는 것은 카룬사이트이다.

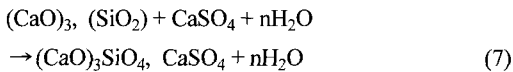
5.3. 탄산농도 및 산과의 반응

중성화 속도는 탄산의 농도에 의한 함수로 나타내고 탄산은 공기중에 탄산가스로 존재하며, 수중에서는 일

부가 탄산이온으로 존재한다. 일반적으로 대기에 함유된 탄산가스 농도는 0.03~0.1%정도이다. 실내 농도가 어떠한 환경에 포함되어 있느냐에 따라 심한 편차를 보인다. 미륵사지 석탑은 콘크리트로 일정부분이 타설되어 외부와 어느 정도 차단된 밀폐공간을 가지고 있고 생석회와 같은 혼화제를 사용하여 더욱 많은 탄산가스를 함유하고 있을 것이다. 또한 콘크리트 속에 남아 있는 생석회 결정체에 빗물이 흘러내리면서 유리된 탄산가스 농도가 높아질 것이며, 후에 물은 증발하고 남은 탄산물과 그 외 잔유물이 얼룩진 형태로 나타나고 있다. 수중에서 탄산의 농도는 식(5)과 (6)의 이온화 정도로 나타났다.



콘크리트는 여러 화합물로 이루어진 결정체이기 때문에 내구성에 미치는 요인이 많다. 그 중 문제가 되는 것은 황산염을 포함하는 토양, 지하수, 해수의 접촉에 의한 침식이다. 이 황산염은 암석이 오랫동안 실제 풍화된 쪽에서 파괴되는 것으로 비와 지하수가 작용하여 그 일부가 녹아서 생성되기 때문에 중요한 결정체(MgSO₄, CaSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄)가 된다. 해수중에는 MgSO₄와 MgCl 등이 포함되어 있다. 유황계 산은 H₂O, SO₂, SO₃ 등이 존재한다. 이러한 황산염 용액과 접촉하면 풍화가 진행되면서 에트링자이트(ettringite)를 형성하고 그 체적 팽창에 의해 파괴되는 식은 다음과 같다.



5.4. 실험결과

미륵사지 석탑에서 층별로 채취한 시료의 pH를 측정한 결과 Table 5와 같다. pH 범위를 보면 9.14~11.7(평균 9.89)로 상당한 중성화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 중성화 기준을 pH 8.5~10으로 볼 때 시

료 내면에 위치한 부분과 중간 부분은 안정화 단계에 있고 외부에 노출된 부분은 현재에도 강알칼리성을 띠고 있다. 즉 내면에서 외면으로 갈수록 중성화가 느리게 진행되고 있다. 콘크리트 중성화 시험 결과와 동일한 양상을 보이고 있다. 그것은 콘크리트 외면에 맞대고 있는 부재 표면에 지속적으로 유해를 줄 수 있다는 것을 의미한다.

이처럼 각 시료마다 중성화 속도가 다르게 나타나는 이유는 크게 내부 요인과 환경요인이 있다. 내부요인으로는 시멘트 종류, 골재, 성능, 혼화제, 함수비, 시공의 정도, 양생, 그리고 콘크리트 속에 함유된 염분, 마지막으로 표면마감 등에 의해 중성화가 달라진다(박기근, 1995). 환경요인은 콘크리트 구조물의 주위 환경에 따라서 중성화 속도가 영향을 받는다. 대기의 상대습도가 50~70%일 때가 가장 빠르며, 건조와 습윤이 반복되는 경우도 빠른 속도로 진행된다. 최근에는 대기 오염의 증가와 산성비 영향으로 속도가 더욱 빠르게 진행되고 있다.

실험결과, C-2, C-3, C-5는 외면으로 갈수록 pH가 높아지고 내면과 표면의 pH는 약 2정도 차이가 난다. C-2는 내면과 중앙, 표면과의 거리가 가장 짧음에도 불구하고 급격한 중성화 반응을 보이고 있다. C-3, C-5의 경우 내면과 중앙은 거의 비슷하게 안정화되었으나 표면으로 갈수록 급격하게 강알칼리성을 띤다. 한편 시료채취 지점과의 거리는 상당한 차이를 보이고 있으나 중성화 된 환경은 비슷하게 측정되었다. C-1, C-4는 거의 비슷한 pH를 가지고 있고 시료의 위치 또한 2, 3층의 동일한 남서쪽 부분으로 다른 위치에 있는 시료보다 안정화되었다. 내면은 C-2, C-3, C-5보다 높은 pH를 가지고 있는 것이 특징이다. 따라서 C-1, C-4는 내면에서 C-2, C-3, C-5는 외면에서 부재와의 접촉면을 훼손시킬 수 있는 요인을 가지고 있다.

시멘트와 함께 사용된 석회는 콘크리트 안에 회백색 고체 덩어리로 발견되고 있다. 이러한 석회는 비가 올 때 콘크리트가 젖으면서 석회가 녹아 밖으로 용출될 때 강한 알칼리를 띤다. 이러한 액성은 부재 표면을 약화시킬 수 있다. 그러나 석회는 오랜 시간 동안 콘크리트와 같이 중성화가 진행되면서 pH 9.46 정도로 약알칼리성을 띠고 있다. 그리고 이 석탑에 사용된 암석은 알칼리성 화강암으로 pH 7.35~8.20 범위로 석회와 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

외측면에 위치한 콘크리트와 1차, 2차 모르타르 미장층의 중성화 정도를 보면 1차, 2차 모르타르 층은 pH 10 정도로 비슷하게 중성화되었고 내면은 외면보

Table 5. Values of the pH in concrete of Mireuksaji stone pagoda.

Place	Direction	Sample	pH		
			Inside	Middle	Outward
Second floor	SW	C-1	9.77	9.80	9.58
	WN	C-2	9.14	10.03	11.07
Third floor	ES	C-3	9.15	9.23	10.99
	SW	C-4	9.99	10.00	9.73
	WN	C-5	9.30	9.59	11.02

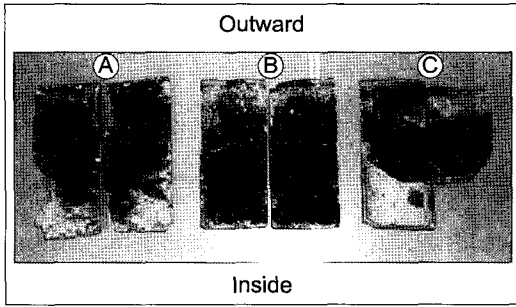


Fig. 8. Experimental on the Carbonation of concrete. (A, B) Condition advanced neutral reaction all over. (C) To be done neutral until the middle part and to be going on the neutral reaction up to now.

다 강알칼리성을 띠고 있다. 이러한 현상은 자연환경과 우수에 의해 중성화 될 수 있는 유리한 조건을 가지고 있고 미장층이 얇기 때문이다. 그러나 콘크리트 부분은 치밀하게 경화된 모르타르 층에 의해 어느 정도 보호되고 있어 이로 인해 중성화가 지연되어 현재에도 구성부재에 위해를 줄 수 있을 만큼 강알칼리도를 가지고 있고 현재에도 중성화가 진행되고 있다.

따라서 시험 공시체에 대한 중성화된 정도를 분석한 결과 측정 부분에 따라 중성화도의 차이가 나는데 4.7~6.4.3 로 환경에 따라 중성화 정도가 달라짐을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 콘크리트 타설시 치밀성과 균질성이 떨어지기 때문이다. 이는 Fig. 8에서 나타난 것처럼 콘크리트 내부까지 중성화가 진행되어 있음을 알 수 있었다(한국전자재시험연구원, 2005).

6. 수용성 오염물질의 거동

6.1. 물리화학적 특성

백화현상을 보이는 시편을 pH 6.2 및 5.0 용매제를

사용하여 일정한 시간에 따른 교반실험을 실시한 후에, 채수된 시료를 분석한 결과 가용성 무기오염물질은 Table 6, 7과 같다. 용매제에 따른 pH 분석결과를 보면 pH 6.2 용매; 5.77~7.07(평균; 6.41), pH 5.0 용매; 6.20~7.24(평균; 6.74)로 대상시료 및 용매제와 상관없이 거의 비슷한 중성을 띤다. Eh는 함침시간을 증가시키면 용매제와 상관없이 감소하는 반면에 EC는 초기에 높게 나타났다. 또한 pH와의 상관도를 알아본 결과 Eh는 명확한 부의 상관도를 가지나 EC 정의 상관도를 가지고 있고 온도는 특별한 상관도를 보여주지 않았다. 전체적으로 pH 5.0 용매를 사용하였을 때 Eh를 제외한 모든 항목에서 높게 검출되었다.

검출된 용존 음이온의 경향을 보면 Br⁻ 및 PO₄²⁻은 검출한계 미만이었다고 F⁻과 NO₃⁻의 경우는 불규칙적으로 용해되어 특정 반응시간에만 검출되었다. 반면에 Cl⁻과 SO₄²⁻은 반응성이 양호하게 검출되었다. Cl⁻은 pH 5.0 용매에서 SO₄²⁻은 pH 6.2 용매에서 높은 검출함량을 갖지만 유리되는 형태는 불규칙하다.

주성분 양이온의 평균함량을 보면 Si²⁺을 제외한 pH 5.0 용매(Ca²⁺; 3.614, Fe^{nt}; 0.024, K⁺; 1.426, Mg²⁺; 0.211, Na⁺; 1.491, Si²⁺; 0.896 mg/l)가 pH 6.2 용매(Ca²⁺; 2.824, Fe^{nt}; 0.016, K⁺; 0.793, Mg²⁺; 0.104, Na⁺; 0.313, Si²⁺; 2.835 mg/l)보다 높은 용출함량이 갖는다. 특히 Si는 암석 구성성분과 포틀랜드 시멘트 구성비율이 높은 만큼 많은 이온이 유리되었고 산성수보다도 중성수에서 쉽게 용해됨을 알 수 있었다.

미량 양이온의 경우 Al³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr²⁺, Cu²⁺를 제외한 이온은 pH 5.0 용매에서 쉽게 용출이 되었다. 이러한 경향은 몇몇 이온을 제외한 pH 5.0 용매가 pH 6.2 용매를 사용한 것보다 반응성이 좋게 나타났다. 시험대상 시료에 대한 용매제의 선택은 전자에서 분석된 것과 같이 아주 중요한 요소이다. 따라서

Table 6. Selected concentrations minor elements of the solvent samples after reaction experiments.

No.	Solvent	Time	Al (μg/l)	As (μg/l)	Ba (μg/l)	Cd (μg/l)	Co (μg/l)	Cr (μg/l)	Cu (μg/l)	Mn (μg/l)	Mo (μg/l)	Ni (μg/l)	Rb (μg/l)	Se (μg/l)	Sn (μg/l)	Sr (μg/l)	U (μg/l)	Zn (μg/l)
pH 6.2 Water		1/2h	7.934	0.155	0.419	0.001	0.054	0.955	0.629	0.435	0.139	0.084	0.490	0.092	0.365	3.101	0.009	0.527
		1h	3.950	0.289	0.515	0.031	0.171	0.250	1.241	1.040	0.122	0.317	0.468	0.342	0.844	3.556	0.008	1.776
		2h	6.476	0.519	0.614	0.046	0.661	0.392	7.486	1.485	0.234	0.405	0.684	0.491	1.101	5.274	0.008	2.506
		3h	10.953	0.768	0.681	0.035	0.197	0.562	8.400	1.350	0.121	0.233	0.882	0.239	0.559	6.321	0.022	1.504
		5h	17.392	1.229	0.773	0.040	0.256	0.811	7.035	1.278	0.265	0.395	1.004	0.275	1.420	8.617	0.033	1.109
MRS-2 pH 5.0 Water		1/2h	3.114	0.151	1.174	0.042	0.263	0.187	3.611	3.188	0.107	0.729	0.620	0.126	0.399	4.865	0.013	4.650
		1h	4.631	0.314	1.025	0.029	0.172	0.284	2.242	2.431	0.288	0.595	0.800	0.277	1.282	5.354	0.016	2.776
		2h	17.684	0.518	0.878	0.037	0.154	0.470	2.869	1.965	0.213	0.495	1.005	0.432	1.129	6.484	0.033	1.965
		3h	15.874	0.720	0.807	0.024	0.204	0.650	2.011	1.150	0.465	0.450	1.040	0.203	1.022	6.893	0.032	0.897
		5h	38.214	1.069	0.898	0.014	0.126	1.025	2.853	1.396	0.546	0.431	1.401	0.045	0.819	9.538	0.065	0.929

Table 7. Selected physical properties and concentrations of major elements of the solvent samples after reaction experiments.

No.	Solvent	Time	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	Si (mg/l)	T (°C)	pH	Eh (mV)	EC (mg/l)	Cl (mg/l)	F (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
MRS-2	pH 6.2 Water	1/2h	1.040	0.010	0.380	0.058	0.191	2.586	29.0	5.77	70.9	8.7	0.231	nd	nd	0.385
		1h	1.600	0.013	0.444	0.074	0.220	2.591	28.7	6.16	46.6	11.7	1.895	nd	0.139	0.154
		2h	2.593	0.015	0.841	0.107	0.293	2.783	28.7	6.47	27.7	16.0	1.494	0.941	0.982	1.130
		3h	3.628	0.018	1.038	0.127	0.351	2.994	28.2	6.60	20.7	19.5	1.344	nd	1.566	2.662
		5h	5.257	0.023	1.261	0.153	0.510	3.219	29.6	7.07	8.6	27.5	0.183	0.260	nd	0.056
	pH 6.2 Water	1/2h	1.663	0.012	0.994	0.168	1.335	0.518	29.5	6.20	44.6	17.8	2.495	nd	0.554	0.291
		1h	2.280	0.017	1.206	0.191	1.453	0.590	29.5	6.56	22.4	20.7	1.692	nd	nd	0.646
		2h	3.464	0.020	1.413	0.219	1.559	0.968	29.6	6.77	9.4	25.4	1.521	nd	0.035	0.594
		3h	4.368	0.023	1.590	0.226	1.536	1.086	29.8	6.94	2.0	28.8	2.435	0.042	0.175	0.051
		5h	6.294	0.046	1.897	0.251	1.572	1.317	31.2	7.24	20.2	37.5	3.323	nd	0.201	0.142

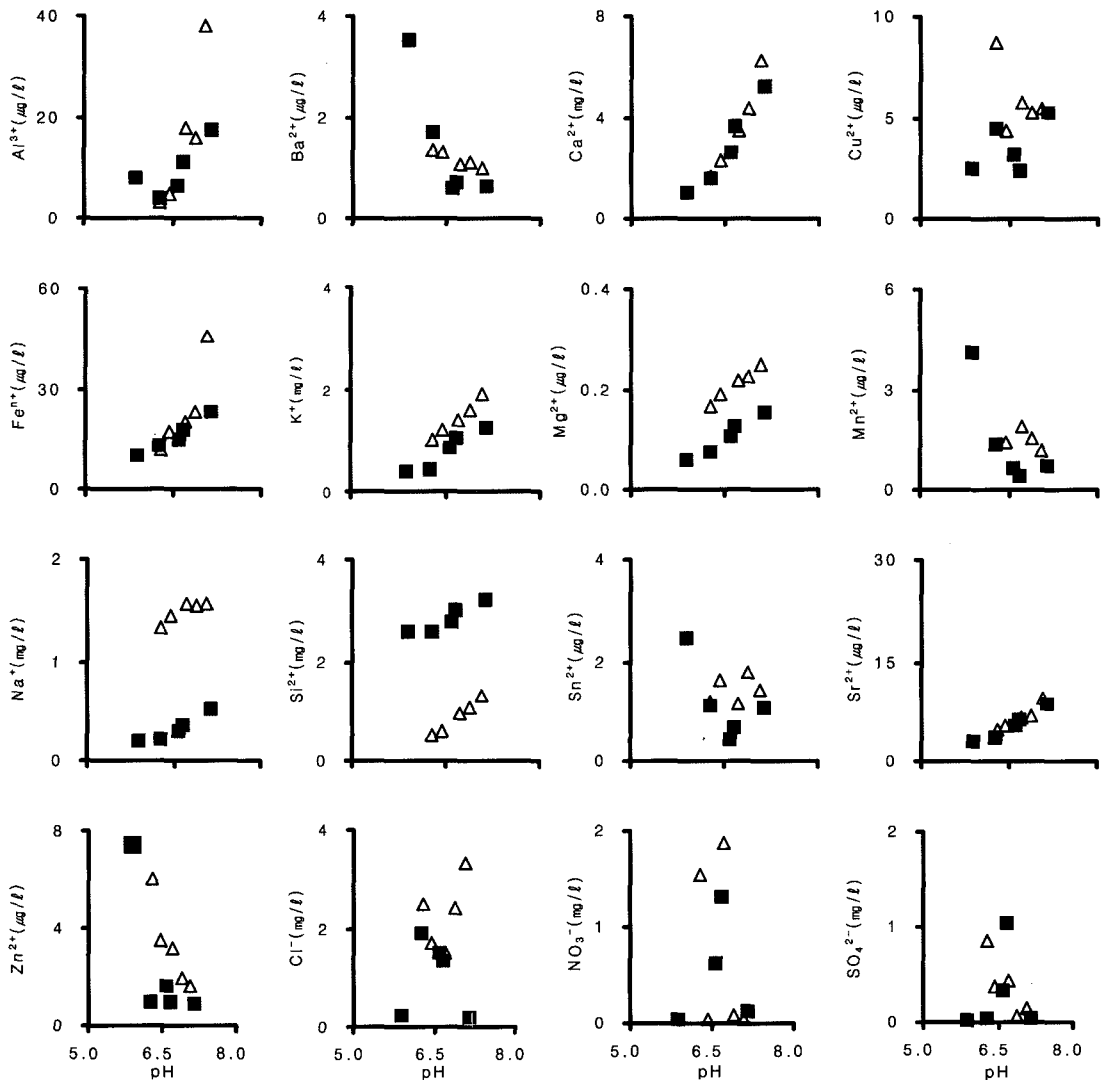


Fig. 9. Concentrations of cations and anions versus pH of solvent samples after reaction experiments area. ■ ; pH 6.2 solvent, △ : pH 5.0 solvent.

양이온과 pH의 관계를 알아본 결과 Al^{3+} , As^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{n+} , K^+ , Si^{2+} , Sr^{2+} 등은 정의 상관도를 가지고 있고 부의 상관도를 갖는 이온은 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 등이며, 일정범위 내에서 검출되고 있는 것은 Ba^{2+} , Na^+ , Rb^{2+} , U^{n+} 이온이다. pH와 무관한 상관도를 나타내는 이온은 Co^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Se^{2+} , Sn^{2+} 등이 있다(Fig. 9).

6.2. 세정효과

MRS-2는 콘크리트로 보수하여 부재표면에 덧붙여 있던 오염물을 해체하면서 1차적인 보존처리 작업을 병행하였으나 일부 오염물이 잔존해 있는 상태의 시료이다. 대부분 pH 5.0 용매제에서 높은 함량으로 용출되었고 침지시간이 길어질수록 높은 값을 갖는다(Fig.

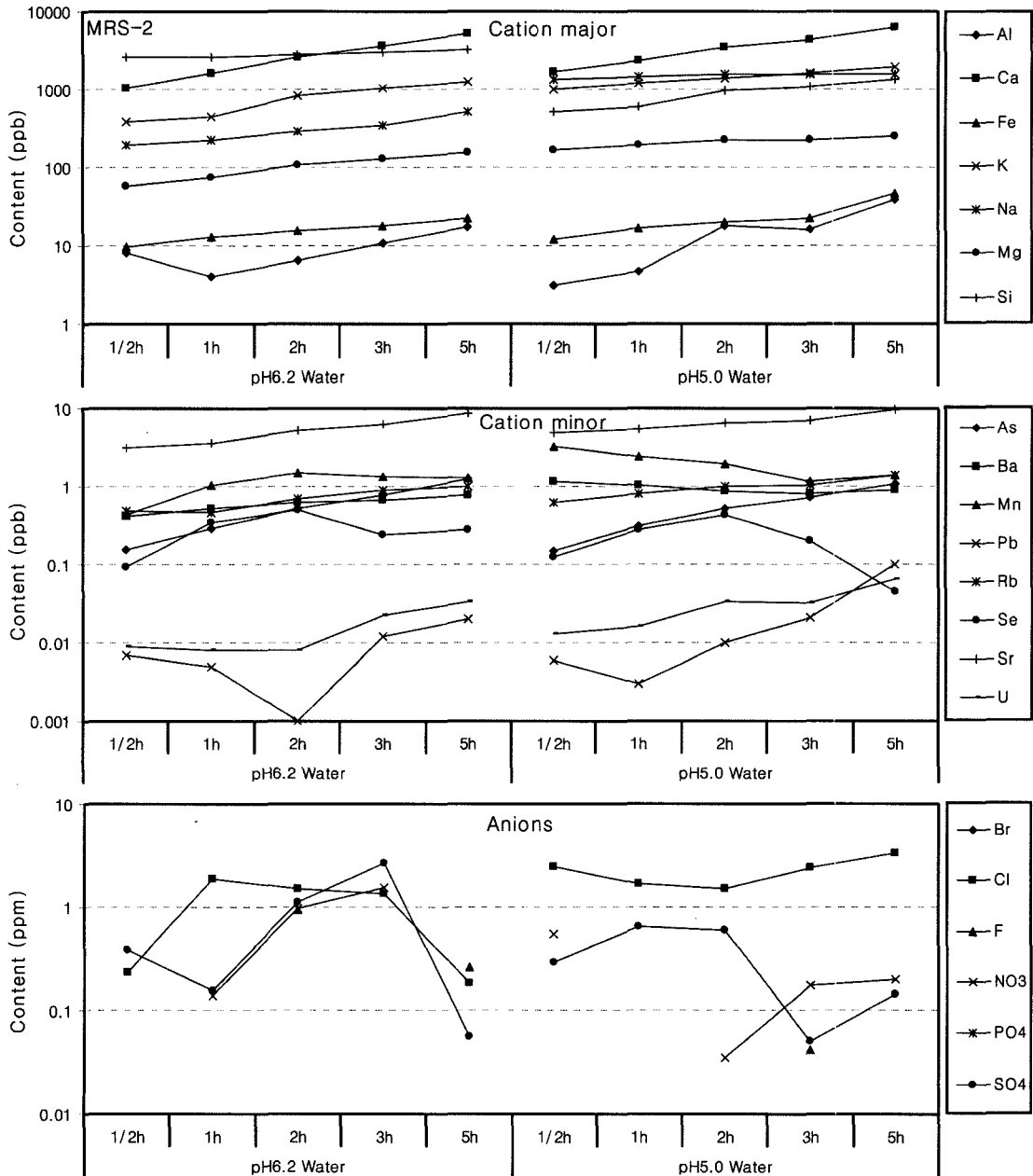


Fig. 10. Concentration of dissolved-ion with reaction time.

10). 그러나 Si와 Se, Cd은 pH 6.2 용매에서 검출함량이 높게 나타나며, As는 용매에 상관없이 비슷한 용출능력을 갖고 있다.

Cr은 침지한지 30분 동안은 pH 5.0 용매보다 높은 값을 갖으나 이후 급격히 낮아져 1시간 정도에서 정점을 지나 서서히 증가하는데 이렇게 증가된 함량은 pH 5.0 용매를 사용한 것보다 낮은 함량을 갖는다. 또한 Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Zn은 용매에 따라 달라지는데 pH 6.2 용매는 침지시간이 길어지면 검출량이 증가하는 반면 pH 5.0 용매는 감소하는 경향이 있다. 그리고 Se 및 V도 침지시간을 고려해야 할 것이다.

주원소 용출함량을 보면 Si를 제외한 Al, Ca, Fe, K, Mg, Na은 pH 6.2 용매에서 반응할수록 급격하게 용출되나 pH 5.0 용매에서는 Ca를 제외한 이온들의 검출함량 증가율이 미미하다. Al은 30분 이상 침지하면 용매제에 따라 검출함량이 크게 변한다. pH 6.2 용매제에서는 감소하다가 1시간이후 다시 급격히 증가하고 pH 5.0 용매에서는 1, 3시간 이후 급격히 검출함량이 높아진다. K과 Mg은 1~2시간 침지할 때 급격히 용출된다.

미량원소 중 Cd, Mn, Sn, Se, Zn은 pH 6.2 용매에 2시간을 기준으로 이전까지는 급격하게 용출이 이루어지고 그 이상 침지하면 급격히 검출함량이 감소하는 특징을 보이며, pH 5.0 용매제에서 Sn는 1시간, Se는 2시간 이상 침지하면 용출능력이 떨어진다. 그리고 Pb은 최초 30분과 2시간 이상 침지하면 함량이 높아진다.

음이온을 보면 Cl과 SO₄만 안정적으로 검출되었고 이외의 이온은 검출한계 미만이거나 불규칙적으로 검출되고 있다. Cl은 용매제에 따라 약간의 차이가 있으나 보통 침지한지 30분에서 1시간 사이에서 가장 뛰어난 용출능력을 보여주고 있다. SO₄은 침지시간에 따라 불안정하게 검출되고 있어 침지시간에 대한 조절이 필요하다.

7. 결 언

1. 익산미륵사지 석탑의 구성암석은 담회색의 중립질 화강암이나 부분적으로 반상조직을 갖는다. 대부분 조암광물은 풍화를 받아 입자경계면에 이차적인 점토광물이 생성되었거나 벽계면을 따라 철-망간 수산화물과 녹니석으로 고대되었다. 또한 일체강점기 때 사용된 포틀랜드 시멘트에 의해 부재 접촉면과 적심적 부재 표면에 많은 오염물이 덧붙여 있어 원암이 색상을

잃었다.

2. 이 탑에 사용된 포틀랜드 시멘트의 화학성분은 SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂ 등이고 특히 2차 모르타르 층에서 시멘트 함유량이 높았으며 다음으로 1차 모르타르, 콘크리트 층 순으로 시멘트 첨가량이 달랐다. 시멘트의 주성분은 SiO₂, CaO, Al₂O₃ 등이다.

3. 표면 오염물이 내부 광물 조직까지 영향을 주지 않았으나 석재표면은 이차적인 풍화도를 보였다. 콘크리트에서는 특이한 현상은 발견되지 않았으나 외부에 노출된 면은 시멘트 페이스트가 이탈되어 결 표면에 입상분해가 진행되었다.

4. 시멘트에 의한 중성화된 정도는 측정부위에 따라 4.7~64.3 mm로 유동적으로 분석되었는데 이러한 현상을 보이는 이유는 콘크리트의 치밀성이 균질하지 않아 중성화 진행 속도가 다르기 때문이다.

5. 석탑에 사용된 콘크리트는 pH 9.14~11.07 범위로 90년이 경과되었지만 여전히 중성화가 진행 중에 있다. 그러나 이 탑의 구성암석 pH는 7.35~8.20 정도로 중성이나 약알칼리성으로 콘크리트 액성보다 낮다. 따라서 현재에도 안정화 단계에 있지 않아 중성화가 진행되면서 부재의 접촉면에 풍화를 촉진시킬 수 있는 요인이 잔존하고 있다.

6. 층위별 중성화 정도를 보면 남서쪽 귀모서리 부분은 거의 중성화가 되었고 동남쪽 귀모서리 부분은 내면과 중간부분은 중성화가 된 반면에 외면은 지금도 강알칼리성을 띤다. 특히 북서쪽 귀모서리 부분이 가장 강알칼리성을 보였다. 그러나 부재에 미치는 영향은 미미할 것으로 보인다.

7. 세정효과는 용매제와 무관하게 반응시간이 길수록 검출함량이 증가하며 pH 5.0 용매에서 반응성이 좋다. 무기오염물질은 물리적인 방법으로 표면층 전까지 콘크리트를 제거하고, 건식과 증류수로 세정하고 미세한 오염물은 세정제를 도포하는 방식으로 반복처리하면 효과가 있을 것이다 함침에 따른 가장 이상적인 세정시간 60분 내에서 가장 많은 오염종이 부화되었다.

참고문헌

- 국립문화재연구소 (2003) 익산 미륵사지 석탑 해체조사보고서. p. 237-268.
- 국립문화재연구소 (2004) 익산 미륵사지 석탑 해체조사보고서. p. 221-252.
- 국립문화재연구소 (2005) 익산 미륵사지 석탑 해체조사보고서. p. 231-319.

- 김광훈 (2003) 익산 미륵사지석탑의 생물침해현황 및 보존처리제 조사보고서. p. 1-50.
- 김영택, 이찬희, 이명성 (2005) 부여 정림사지 오층석탑의 보존과학적 풍화훼손도 평가. *자원환경지질*, 38권, p. 675-687.
- 미륵사지유물전시관 (1998) 익산 미륵사지 서탑 학술세미나 논문집. p. 28-48.
- 박기근 (1995) 콘크리트의 내구성과 중성화. *콘크리트학회지*, 7권, p. 74-81.
- 박승범, 정상진 (1996) 혼화제의 사용현황 및 전망. *콘크리트학회지*, 8권, p. 5-11.
- 양희재, 김사덕, 이찬희, 최석원 (2004) 익산 미륵사지 석탑의 해체과정과 구성부재의 훼손도 평가. *보존과학회지*, 16권, p. 77-88.
- 이동식 (2005) 익산 미륵사지 서탑의 이차적 무기오염물질과 세정효과. *공주대학교 이학석사학위논문*, p. 97-126.
- 이명성, 정민호, 정영동, 이찬희 (2006) 경주 서악리 삼층석탑의 훼손상태 및 보존처리. *보존과학회지*, 18권, p. 63-74.
- 이찬희, 이명성, 서만철 (2005) 영주 가흥리 마애삼존불상의 풍화특성과 불연속면의 안전성 해석. *지질학회지*, 41권, p. 401-413.
- 임창덕 (1991) 시멘트 화학과 특성. *콘크리트학회지*, 3권, p. 5-12.
- 정현수 (1991) 일반혼화제의 특성과 이용. *콘크리트학회지*, p. 43-48.
- 조기만, 좌용주 (2005) 석조문화재의 석재공급지에 관한 연구 -익산 지역에 대한 지형학적 및 암석학적 접근-. *한국암석학회지*, v. 14, p. 24-37.
- 한국건자재시험연구원 (2005) 미륵사지 석탑 콘크리트 성분분석 및 강도조사 보고서. p. 4-42.
- Fidler, J. (2002) Stone building construction and associated component system: their ane treatment. *English Heritage Research Transactions*, v. 2, 1-104.
- Lee, C.H., Choi, S.W. and Suh, M. (2003) Natural deterioration and conservation treatment for the granite standing Buddha of Daejosa Temple, Republic of Korea. *Geotechnical and Engineering Geology*, v. 21, p. 63-77.
- Lee, C.H., Lee, M.S., Suh, M. and Choi, S.W. (2005) Weathering and deterioration of rock properties of the Dabotap pagoda (World Cultural Heritage), Republic of Korea. *Environmental Geology*, v. 47, p. 547-557.
- Lisci, M., Monte, M. and Pacini, E. (2003) Lichens and higher plants and stone: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 51, p. 1-17.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 48, p. 1523-1534.