환경오염물질에 의한 화강암 표면에서의 염의 생성에 관한 연구 -TiO₂의 영향을 중심으로-

 손병현^{1*}

 ¹한서대학교 환경공학과

Formation of Salty Materials on Granite Surface by Environmental Pollutants -Effects of TiO₂-

Byung-Hyun Shon^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Hanseo University

요 약 대부분의 석조문화재는 실외에 노출되어 있어 외관이 크게 변형되어졌고, 특히 최근의 산업화와 환경오염물질의 영향으로 풍화가 가속화되고 있다. 본 연구에서는 석조문화재의 풍화에 미치는 환경영향을 알아보기 위해 해수와 대기오염 물질에 신선한 화강암을 노출 후 물리·화학적 특성을 조사하였고, 석조문화재 보존 방법의 일환으로 화강암에 TiO₂ 광촉 매를 코팅한 후 코팅이 화강암의 풍화에 미치는 영향도 조사하였다. 인공풍화 실험 후 화강암 표면의 광물질 조성 변화를 확인할 수 있으며, 수분흡수율은 약간 증가하여 해수와 대기오염물질이 화강암의 풍화에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. TiO₂ 광촉매를 화강암에 코팅한 경우 TiO₂ 광촉매를 코팅하지 않은 경우보다 해수와 대기오염물질에 의한 화강암의 물리 적 특성 변화(수분 흡수율 등)가 적어 화강암의 풍화방지에 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract Because the stone cultural properties located outdoors, they have been altered and deteriorated in external appearance due to environmental factors such as acid rain, extreme change in temperature, and salts. Damage to stone cultural properties is accelerated particularly due to recent industrial development and environmental pollution. An experimental study was conducted to evaluate the effect of environmental contaminants(sea water and air pollutants such as, SO₂, NO, CO₂) on the weathering of granite. And as part of the developing of conservation method, TiO₂ catalyst was prepared and tested. After expose a granite to sea water and air pollutants, the mineral compositions of the tested granite surface were lower then that of the fresh granite. And absorption capacity of the weathered granite was steadily increased. From these results, it was expected that granite could be weathered by sea water and air pollutants. For the TiO₂ coated granite, absorption capacity was slightly enhanced compared to the TiO₂ non-coated granite. Therefore, the TiO₂ coating method tested in this study considered to be a viable method to assist in the conservation of granite from environmental contaminants.

Key Words: Absorption Capacity, Stone Cultural Properties, Elemental Compositions, Granite

1. 서론

국내의 석조문화재는 대부분 실외에 설치되어 있어 자 연적인 풍화현상으로 원래의 모습과 형태가 크게 훼손되 어지고 있다[1]. 풍화의 주요한 원인은 수분의 동결-융해, 해수에 기인한 염분, 계절에 따른 기온변화, 생물서식 및 환경오염물질 등이며, 이 요인들은 동시에 복합적으로 석 조문화재에 영향을 미쳐 풍화현상을 가속화시킨다. 최근 에는 환경오염물질이 석조문화재의 훼손을 더욱 가속화 시키고 있어 석조문화재의 보존에 관한 과학적 연구가

이 논문은 2008년도 한서대학교 교비학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었음.

^{*}교신저자 : 손병현(bhshon@hanseo.ac.kr)

접수일 10년 02월 16일 수정일 (1차 10년 04월 21일, 2차 10년 05월 12일) 계재확정일 10년 05월 13일

시급히 요구되고 있다.

석조문화재의 훼손에 영향을 주는 대기오염물질로는 SOx, NOx, HCl, CO₂ 및 에어로졸 등으로 지상에 건조된 상태 또는 빗물 및 수분에 녹은 상태로 침적하게 되며, 이와 같은 산성 강하물은 특히 대리석의 풍화를 촉진 시 키는 것으로 알려지고 있다[2]. 산성비는 석조물과 반응 하여 구성광물들을 용해하여 점토광물을 침전시키며, 또 한 용존성 SOx는 장석이 용해되어 생성된 Ca, Mg, Na와 결합하여 황화염(석고 등)을 침전시킨다[3]. 석재에 피해 를 주는 염은 주로 황산염, 질산염, 염산염, 그리고 탄산 염 등이며, 석재 내부로 유입되는 염의 종류에는 석재 자 체의 성분, 지하수에 용해된 형태, 해안지방에서는 해수 의 분무, 도시환경에서는 겨울철 제설제 그리고 석재표면 처리제 등을 통해서 석재로 유입된다. 석재에 피해를 주 는 염의 양이온은 주로 암석 자체로부터 기인하는 반면, 음이온은 대부분 외부의 영향에 의해 침착되거나 또한 산성비와 같이 오염된 대기에서 기인한다[4].

이와 같이 외부의 물리적/화학적 오염원이나 자연적인 풍화작용으로 화강암은 원래의 특성이 변화되어 강도나 밀도 및 조성 변화 등의 물리적 특성 변화를 야기한다. 이에 본 연구에서는 화강암에 대한 수분과 염분 및 대기 오염물질의 영향을 실험한 후 화강암 표면의 원소 구성 성분 변화, 염의 생성 여부 및 수분흡수율 등을 분석하여 화강암의 풍화 정도를 파악하고자 한다. 또한 장기적으로 는 석조문화재의 보존이 연구의 최종 목적이므로 보존방 법의 일환으로 sol-gel법을 이용하여 제조한 TiO2 코팅 sol[5,6]을 화강암에 코팅하여 TiO2의 코팅이 화강암의 수 분흡수율 변화에 어느 정도 영향을 미치는지 실험 전· 후의 물리적 특성 변화를 통해 살펴보고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 석조문화재와 동일 재질의 화강암을 인 위적으로 모사한 대기오염물질 및 수분과 해수에 연속적 으로 노출(1cm×1cm×1cm 소형시료 : 6개월, 3cm×3cm×3cm 대형시료 : 12개월) 구성 성분의 조성 변화, 수분흡수율 및 광물의 용출 특성 등을 살펴보았다. 반응기 내부로 수 분 및 해수의 공급방식은 질소가스를 이용하여 그림 1과 같이 연속 bubbling하여 증기압만큼 주입되도록 하였으 며, 모사 대기오염물질은 MFC(Mass Flow Controller, Model 5850E, BROOKS instrument inc., England)를 이용 하여 500 ml/min(SO₂ 10ppm, NO₂ 10ppm, CO₂ 1%, air balance)으로 정량 주입하였다.



[그림 1] 실험장치. (a) 도식도, (b) 사진

본 연구에 사용된 신선한 화강암은 경주에 위치한 석 재회사에 의뢰하여 국제암반공학회에서 제안한 6단계의 기준 중 F(Fresh) 등급의 화강암 석재를 선택하였다[7]. 화강암 시료의 형태는 정육면제 형태로 제작하였으며, 실 험 전·후의 분석은 한서대학교 기술혁신센터에 의뢰하 여 SEM-EDX분석을 하였고 수분흡수율은 한국공업규격 KS-F 2518, 2519(석재의 물리적 시헙법)에 준하여 실시 하였으며, 이온 분석은 FITI 시험연구원에 의뢰하여 유도 결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, X-series, VG Elemental Ltd.)를 이용하여 분석하였다.

TiO₂ sol의 제조 방법과 순서는 다음과 같다. 적정 몰 비로 titanium isopropoxide 및 titanium butoxide를 이소프 로필알코올에 분산하여 초음파로 20분간 처리한 후에 5 시간 동안 교반기로 혼합한 후, 각각의 유리 용기 속에 있는 titanium isopropoxide 및 titanium butoxide에 H₂O, HNO₃, IPA가 혼합된 용액을 첨가한 후에 24시간 동안 최적의 조건(반응 처리 조건, 반응시간, 열처리조건)에서 반응하여 TiO₂ sol을 완성하였다. 제조된 TiO₂ sol은 spin coater를 이용하여 원하는 시료에 3회 코팅하였고 코팅 후에 500℃ 전·후에서 열처리하여 최적의 anatase 결정 이 성장되도록 유도하였다[6]. 코팅 상태는 SEM, UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 평가하였다. 또한 해수는 경주 인근 해역에서 채취하였으며, 본 실험에 사용된 신 선한 화강암의 조성과 해수의 수질화하적 특성은 표 1 및 표 2와 같다.

[표 1] 신선한 화강암의 조성 및 물리적 특성

	조성(물리적 특성			
Na	Al K Fe			비중	기공도(%)
3.76	6.14	1.86	0.36	2.59	0.49

pH	7.42	전도도(m	45.1						
ohal O	Al	<0.1	Mg	939					
양이온 (mall 다	Ca	321	Mn	< 0.01					
(IIIg/L, 린 Na드 %)	Fe	< 0.02	Si	0.54					
INa∟ /0)	K	410	Na	0.96					

[표 2] 해수의 특성

실험 전·후 화강암 표면의 원소 조성은 시료당 15회 의 측정을 수행한 후 통계적으로 분석하였다. 상자그림 (box plot)에서 상자의 하한값(lower limit)과 상한값 (upper limit)은 각 자료의 25번째 백분위값(percentile)과 75번째 백분위값을 의미한다. 상자와 연결하는 선을 구 레나룻(whisper)이라고 하며, 위구레나룻과 아래구레나룻 은 각각 최대값(90번째 백분위값)과 최소값(10번째 백분 위값)을 의미한다. 또한 상자 안의 굵은 점선은 평균 (mean), 실선은 중앙값(median)을 의미하며, 상자그림의 위와 아래에 원형 검은 점은 각각 자료의 95번째 백분위 값과 5번째 백분위값을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO2 코팅 졸 제조

그림 2는 본 연구에서 sol-gel 방법으로 제조한 TiO₂의 전자 현미경사진으로서, 1-2 µm의 크기로 비정질의 TiO₂ 가 생성되어 있음을 볼 수 있다[5]. 그림 3은 TiO₂ sol을 코팅 후 300-500 ℃에서 열처리한 다음 온도에 따른 XRD pattern 변화를 나타낸 것으로서, 300 ℃에서 열처 리 시 anatase 결정이 석출되기 시작하고 400-500 ℃ 열 처리에서는 anatase 결정이 완전히 성장되어 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 제조한 TiO₂ sol은 코팅 후에 500 ℃ 전·후에서 열처리하면 최적의 anatase 결정이 성장하 는 것을 알 수 있었다[5].



[그림 2] sol-gel 방법으로 제조한 TiO₂의 SEM 사진.



[그림 3] TiO₂의 Sol의 온도에 따른 결정상의 변화.

3.2 원소조성 변화

해수 및 TiO₂ 광촉매 코팅이 석재의 풍화에 미치는 영 향을 파악하기 위해 실험 전·후 석재 표면의 구성광물 성분의 농도를 분석하였다. 표 3은 증류수와 대기오염물 질을 동시에 주입 시 TiO₂ 코팅하지 않은 화강암의 실험 전·후의 원소 조성을 나타낸 것이고 표 4는 증류수와 대 기오염물질을 동시에 주입 시 TiO₂ 코팅한 화강암의 실 험 전·후의 원소 조성을 나타낸 것이다.

표 3과 표 4의 비교에서 알 수 있듯이, Na, Mg, Al 등 은 강제풍화 실험 후 조성이 감소하고 K와 Fe 등은 증가 하는 일반적인 화강암의 풍화경향[5]과 일치하는 결과를 얻었다. 또한 표 3에서 볼 수 있듯이, 강제 풍화 실험 전 에는 석재의 표면에 존재하지 않던 황(S) 성분이 실험 후 에는 나타나 대기오염물질 중의 SO₂가 석재의 표면에 침 착했음을 알 수 있으나 표 4와 같이 TiO₂ 촉매를 코팅한

	구분	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	S
실험	Mean	3.3677	0.362	6.2997	28.5469	1.9174	0.9014	0.0209	1.0931	0
전	Std. Dev.	0.8685	0.323	1.4005	2.3324	0.5002	0.2781	0.086	1.0179	0
실험	Mean	2.8351	0.2215	5.6995	26.3381	2.0131	2.1117	0.1686	0.9283	2.1252
후	Std. Dev.	0.8524	0.2301	1.4071	2.9046	0.6016	1.3618	0.315	0.6486	1.1688

[표 3] 증류수와 대기오염물질 주입 시 TiO₂ 코팅하지 않은 화강암의 실험 전후의 원소 조성

[표 4] 증류수와 대기오염물질 주입 시 TiO₂ 코팅한 화강암의 실험 전·후의 원소 조성

	구분	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	S
실험	Mean	2.6227	0.3247	5.6073	30.502	2.2527	0.912	0.9627	1.2433	0
전	Std. Dev.	0.8216	0.3481	1.2722	1.884	0.5665	0.4126	0.4345	0.8876	0
실험	Mean	2.6885	0.2347	5.6746	27.7719	2.2625	0.8306	0.8788	1.5085	0
후	Std. Dev.	0.6651	0.2895	1.1757	1.9674	0.6196	0.2988	0.2969	1.297	0

[표 5] 해수와 대기오염물질 주입 시 TiO2 코팅한 화강암의 실험 전·후의 원소 조성

	구분	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	S
실험	Mean	3.015	0.3165	6.206	28.961	1.978	1.037	1.358	1.0225	0
전	Std. Dev.	0.9298	0.3047	1.5725	2.0605	0.7109	0.4851	0.4034	0.635	0
실험	Mean	2.8295	0.4785	5.6355	26.8395	1.881	1.233	1.02	1.0685	0.697
产	Std. Dev.	1.0363	0.3306	1.7127	2.4503	0.5752	0.3997	0.5919	0.6168	0.3274

경우에는 표면에 황(S) 성분이 검출되지 않아 대기오염물 질의 석재 표면 침착에 TiO2가 어느 정도 긍정적인 역할 을 한 것으로 판단된다. 표 5는 해수와 대기오염물질을 동시에 주입 시 TiO2 코팅한 화강암의 실험 전·후의 원 소 조성 변화를 나타낸 것으로서, 이 경우에도 증류수와 대기오염물질에 노출시킨 경우(표 4)와 비슷한 결과를 얻 었다. 또한 실험 전에는 석재의 표면에 존재하지 않았던 황(S) 성분이 실험 후에는 나타나 대기오염물질 중의 SO2 가 석재의 표면에 침착했음을 알 수 있다. 또한 표 4의 결 과와는 달리 TiO2 코팅한 경우에도 해수와 대기오염물질 에 노출 시 화강암의 표면에 황(S) 성분이 검출되는 것으 로 보아 증류수보다 해수가 화강암의 표면에서 염의 생 성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 표 3과 표 5 에서 볼 수 있는 바와 같이 황(S) 성분이 석재의 표면에 서 검출되었다는 것은 SOx가 Ca, Mg, Na와 결합하여 황 화염(석고 등)을 침전시킨 것으로 판단된다[3].

그림 4와 그림 5는 해수와 대기오염물질을 동시 주입 (TiO₂로 코팅 한 경우와 코팅하지 않은 경우) 전·후 암 석 표면에 대한 구성광물의 성분 변화를 상자그림을 이 용해서 분석한 결과이다. 그림 4와 그림 5에서 볼 수 있 듯이, 암석 표면의 구성광물들은 대부분 실험 전의 신선 한 화강암보다 실험 후 시료에서 낮은 농도값을 보였으 며, TiO₂로 코팅 한 경우 TiO₂로 코팅하지 않은 경우보다 광물성분 변화율이 적어 TiO₂가 해수 및 대기오염물질에 기인한 풍화속도를 완화시키는 것으로 나타났다. 실험 후



[그림 4] 해수와 대기오염물질 주입 시 TiO₂ 코팅하지 않 은 화강암의 실험 전후 원소 조성 변화



[그림 5] 해수와 대기오염물질 주입 시 TiO₂ 코팅한 화강 암의 실험 전후의 원소 조성 변화

Na 및 K이온의 함량은 실험 전의 신선한 시료에 비해 낮 게 검출되어 신선한 화강암과 풍화가 진행된 화강암의 일반적인 경향과 일치하는 결과를 얻었다[8].

3.3 해수의 영향

표 6은 인공풍화 실험 후 시료를 즉시 증류수 50 ml에 24시간 침수 후 용액 중의 중금속과 이온성분을 분석한 결과이다. 용액의 분석은 각 시료의 크기가 다르기 때문 에 증류수에 침수되는 시료의 표면적당 농도((mg/l/cm²) 로 표시하였다. 표 6에서 볼 수 있듯이, 증류수에 노출한 석재의 표면에서 용출된 Na와 K 및 SO42 의 평균농도는 각각 0.7387 mg/l/cm², 0.1186 mg/l/cm², 2.8988 mg/l/cm² 이었으며 해수에 노출된 시료의 Na와 K 및 SO4²⁻의 평균 농도는 각각 0.8700 mg/l/cm², 0.1350 mg/l/cm², 4.5900 mg/l/cm²으로 나타나 증류수보다 해수에 노출된 석재의 표면에서 더 많은 중금속이 용출되는 것을 확인할 수 있 었다. 또한 증류수보다 해수에 노출시킨 화강암에서 sulfate(SO4²⁻)농도가 더 많이 검출되어 석재의 표면에서 석고가 더 빨리 생성됨을 알 수 있으므로 해수의 영향을 받는 지역에 위치한 석조문화재는 염에 의한 풍화가 더 빨리 풍화가 진행될 수 있음을 알 수 있다.

[표 6] 해수와 증류수에 노출시킨 화강암의 중금속 및 이 온 용출 비교(mg/l/cm₂)

2	구 분	Na	K	SO4 ²⁻		
증류수	Mean	0.7386	0.1186	2.8988		
노출	Std. Dev.	0.5950	0.0724	0.7942		
해수	Mean	0.8700	0.1350	4.5900		
노출	Std. Dev.	0.7035	0.0701	1.8738		

3.4 수분흡수율 변화

그림 6은 해수와 대기오염물질에 노출시킨 화강암의 수분흡수율을 식 (1)과 같이 계산하여 나타낸 것이다. 암 석의 수분흡수율은 공극률과 밀접한 관계가 있는 것으로 서, 내부의 수분이 침투하여 포화상태일 때의 함수율을 백분율로 나타낸 것이다. 본 연구결과 해수와 증류수에 노출했을 때 수분흡수율은 큰 차이를 보이지 않았으나 TiO₂ 코팅하지 않은 경우의 평균 수분흡수율은 5.6538%, TiO₂ 코팅한 경우의 평균 수분흡수율은 2.5514%로 신선 한 화강암(0.4785%)에 비해 수분흡수율이 증가하였다. 이는 인공적인 풍화에 의해 공극과 절리가 발달하였기 때문으로 사료되며 또한 강제풍화로 인해 조암광물의 입 자결합이 약해지고 암석의 강도가 낮아졌음을 의미한다 [9,10]. 또한 광촉매 코팅은 코팅하지 않은 경우보다 수분 흡수율의 감소를 보여 화강암의 표면에 TiO₂를 코팅하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 판단된다 [5,11].

여기에서 A는 105±2℃로 24시간 동안 건조 후 30분 동안 식힌 시료의 무게(g)이며, B는 20±5℃ 증류수에 48 시간 동안 침수 후 시료의 무게이다.



[그림 6] 해수와 대기오염물질에 노출시킨 화강암의 수분 흡수율 변화

4. 결론

본 연구에서는 해안선 인근지역에 위치한 석조물의 풍 화에 미치는 해수 및 대기오염물질의 영향을 알아보기 위해 화강암을 해수 및 대기오염물질에 노출시킨 후 화 강암의 특성을 조사하였다. 또한 석조문화재 보존 방법의 일환으로 화강암에 TiO₂ 광촉매를 코팅한 후 코팅이 화 강암의 풍화에 미치는 영향도 조사하였으며, 이상의 연구 로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- Sol-gel 방법으로 제조한 TiO₂ sol은 코팅 후에 500
 ℃ 전·후에서 열처리하면 최적의 anatase 결정이 성장하는 것을 알 수 있었다.
- 대기오염물질에 화강암을 노출 시 석재의 표면에서 황(S) 성분이 검출되었다. 이로부터 장석이 용해되 어 생성된 Ca, Mg, Na와 황산화물이 결합하여 황화 염(석고 등)을 침전시킨 것으로 판단된다.
- 3. 증류수에 노출시킨 화강암보다 해수에 노출시킨 화 강암에서 sulfate(SO₄²)농도가 더 많이 검출되었다. 이로부터 해수의 영향을 받는 지역에 위치한 석조 문화재는 염에 의한 풍화가 더 빨리 풍화가 진행될

것으로 판단된다.

4. 해수 및 대기오염물질에 화강암을 노출시킨 후 TiO₂ 코팅하지 않은 화강암의 수분흡수율은 5.6538%, TiO₂ 코팅한 화강암의 평균 수분흡수율 은 2.5514%로 신선한 화강암(0.4785%)에 비해 수 분흡수율이 증가하였다. 이는 신선한 화강암이 해 수의 작용으로 흡수율이 높아져 해수에 대한 내구 성이 낮아질 수 있고 광촉매 코팅을 한 시료의 흡 수율이 코팅을 하지 않은 시료에 비해 흡수율의 증 가가 상대적으로 낮아 화강암의 표면에 TiO₂ 코팅 처리를 하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있 을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 한국문화재 보존과학회, "석조문화재 보존관리 연구", 2001.
- [2] 김사덕, 황진주, 강재일 "대리석 문화재에 대한 산성비 의 영향", 한국문화재보존과학회지, 제 7권 10호, 1998.
- [3] Krivacsy, Z., "Study of Humic-like Substances in Fog and Interstital Aerosol by Size-exclusion Chromatography and Capillary Electrophoresis", *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 4273-4281, 2000.
- [4] 도진영, J. Riederer, "석조물 표면의 흑화현상에서 나타 나는 염과 그 영향", 대한지질학회 2002년도 춘계 공동 학술발표회 논문집, pp. 306-308, 2002.
- [5] 손병현, 김현규, 정종현, 유정근, 이형근, "화강암의 풍 화에 미치는 염분과 산성용액의 영향", 대한환경공학회 지, 제 27권 1호, pp. 101-108, 2005.
- [6] 김현규, 정종현, 손병현, 이재성, "Sol-Gel 법에 의한 TiO₂의 합성과 결정화," 대한환경공학회 학술발표대회 논문집, 부산 경성대학교, pp. 1234-1237, 2004.
- [7] E.T. Brown ed., ISRM(International Society for Rock Mechanics), "Rock characterization testing and monitoring", ISRM Suggested Methods, Pergamon Press, 1981.
- [8] 손병현, 정종현, 김현규, 여환구, 오광중, "화강암의 풍 화에 미치는 환경오염물질의 영향", 2004년 대한환경 공학회 춘계학술연구발표회 논문집, 부산 경성대학교, 1361-1363, 2004.
- [9] 김영화, 홍순호, "풍화현상에 수반되는 화강암의 물성 변화에 관한 연구", 광산지질, 제30권, pp. 221-232, 1990.
- [10] Lee, S. G., "Weathering of granite", Journal of the Geological Society of Korea, Vol 29, pp.396-413, 1993.

 [11] 정문헌, 이주호, 손병현, "풍화에 의한 화강암의 특성 변화", 한국산학기술학회논문지, 제10권 제8호, pp. 2026-2031, 2009.

손 병 현(Byung-Hyun Shon)

[정회원]



- 1990년 2월 : 부산대학교 환경공 학과(공학사)
- 1994년 2월 : 부산대학교 환경공 학과(공학석사)
- 1997년 2월 : 부산대학교 환경공 학과(공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학
 교 환경공학과 정교수

<관심분야> 대기오염제어, 폐기물처리, 이산화탄소 흡수