

## 제주도 Andisols Bo층 토양의 산성화에 대한 완충능력 - 광물상 용해도 특성의 영향 -

이규호, 송윤구, 문희수, 문지원

연세대학교 지구시스템과학과(xpino@yonsim.yonsei.ac.kr)

### 1. 서언

지속적인 산성강우는 토양에  $H^+$  이온의 과부하를 초래하여 토양 생성속도, 즉, 토양 모재물질의 풍화속도를 초과할 경우 토양의 완충능력 상실로 이어져 산성화를 초래하는 원인이 된다. 따라서 토양산성화 예측을 위하여는 연간  $H^+$  이온 부하량, 염기성양이온의 상실속도 및 유입속도(모질물질의 풍화속도), 그리고 토양완충능력을 좌우하는 요인들에 대한 정보가 요구된다. 토양의 양이온교환능과 구성광물의 종류, 상대비 및 용해도 특성은 토양완충능력을 결정하는 주요 요인이다.

최근 제주도 강수의 pH는 3.5-7.8로 큰 폭의 변화를 보이거나 겨울철 일부기간을 제외하고는 5이하로 산성화 경향이 뚜렷하다(이광식 등, 1997). 화산성 쇄설물 또는 현무암으로부터 기원된 제주도 안디졸(Andisol) 토양의 Bo층은 알루미늄을 주원소로 갖는 깃사이트(gibbsite), 이모골라이트(imogolite), 프로토-이모골라이트(proto-imogolite) 등과 페리하이드라이트(ferrihydrite) 등의 철수산화광물, 그리고 카올리나이트 등 규산염점토광물로 구성되어 있다. 이러한 토양구성물질과 산성강우 상호반응에서 낮은 결정도를 갖는 고상으로부터의 알루미늄 용해는  $H^+$ -buffering의 지배적인 메커니즘일 수 있다. 본 연구에서는 제주도의 대표적 토양인 안디졸 Bo층 토양에 대하여 주상실험과 배치실험을 이용하여 현 상태에서의 완충능력을 규명하고, 낮은 결정도의 알루미늄 함유 광물상의 용해도 특성이 토양완충능력에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

시료는 화산쇄설물을 모재로 하는 지역과 현무암을 모재로 하는 지역의 안디졸 토양에서 채취하였다. XRD 분석결과는 Bo층 상부에 깃사이트가 상대적으로 우세하며, Bo층 하부로 갈수록 1:1 규산염광물, 2:1 규산염광물이 증가하는 양상을 보인다(Song et al., 1998). 알로페인 및 이모골라이트 같은 결정도가 낮은 Short-range ordered 물질에 대한 정성 및 정량적 분석은 화학적용매를 사용하는 방법에 의해서 이루어 졌다. Na-pyrophosphate 및 Acid-oxalate를 이용한 화학적 추출결과, Bo 층은 31.08 wt.%의 알로페인, 혹은 이모골라이트를 함유하고 있다(Song et al., 1998). XRD 결과에서 나타난 깃사이트의 존재와 함께 상당량의 Al-함유 고상의 존재는 이들 고상이 토양-물 반응계에서의 알루미늄 거동 특성을 조절하는 주요 영향인자임을 지시한다. 채취한 시료는 교란을 최대한 방지하면서 아크릴컬럼에 채워서 각종 물성을 측정 한 후, 0.01N HCl 용액을 약 0.025mL/min.의 속도로 하부로부터 주입하여 토양과 충분한 반응을 갖도록 한 후 상부에서 유출되는 반응용액을 일정한 시간 간격으로 채취하고 pH를 측정하였다. 주상 실험은 약 4개월 간 실시하였으며, 현재도 진행 중에 있다. 배치실험은 시료 20g을, 예비실험을 통해 반응 후의 pH 값이 적절한 범위 내로 유지될 수 있도록 HCl로 초기 pH가 조절된 200ml의 용액에 넣어 교반기로 약 2달 동안 충분히 반응시킴으로써 이루어졌다. pH의 변화를 계속적으로 측정하여 더 이상의 변화가 감지되지 않은 시점을 평형에 근접한 것으로 간주하고 원심분리를 통해 반응액을 분리하

였으며, 최종 pH 값을 측정하였다. 반응액 내에 형성될 수 있는프로토-이모글라이트 졸(sol) 및 Al-유기물 복합체의 Al(monomer)의 분석에의 영향을 배제하고자 Dialysis를 실시하였다. 주상 및 배치 실험을 통해 채취한 모든 반응액의 Al(total), Si(total) 및 양이온( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) 농도는 원자흡광분석기를, 음이온( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) 농도는 이온크로마토그래피를 이용하여 각각 분석하였다. 분석을 위하여 일부 반응액을 0.2 $\mu$ m Membrane filter로 여과하여 원심분리가 안된 부유물질을 제거하였다. Al(monomer)의 분석은 8-hydroxyquinoline 방법 (Lalande and Hendershot, 1986)을, Si(monomer)의 분석은 Thomsen et al.(1983)의 방법을 각각 이용하였다.

분석결과에 대하여는 PHREEQC를 이용한 열역학적 모델링을 실시하여 주요원소들의 활동도를 계산하고, 주요고상들에 대한 용해도 특성을 파악하였다.

### 3. 결과

#### 3-1. 주상실험결과

주상실험 결과는 pH가 약 6.0~6.5 및 4.0 구간에서 강한  $H^+$ 에 대한 완충작용이 일어나고 있음을 알 수 있다(Fig. 1). pH 4에 도달한 후, 약 12 pore volume의 HCl 용액과의 반응을 통해서도 pH의 변화는 0.1미만이다. 반응용액의 열역학적 모델링 결과를  $pH-pAl^{3+}+0.5p(H_4SiO_4)$  상관도에 도시한 결과, 프로토-이모글라이트에 대하여 포화상태인 것으로 나타났으며, 그 기울기가 프로토-이모글라이트 용해도 선과 일치한다(Fig. 2).

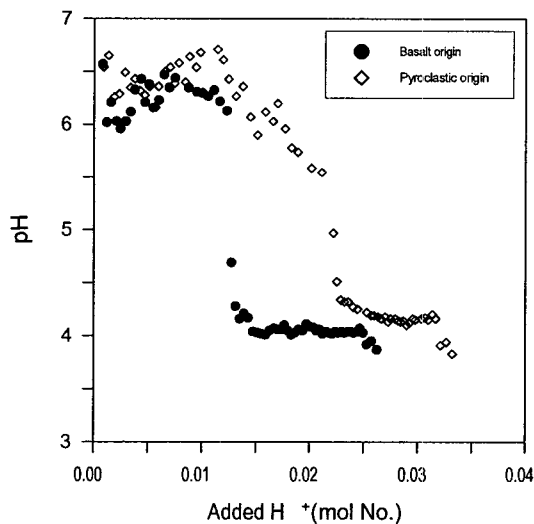


Fig. 1. Column experiment results for Bo horizon from the Andisols.

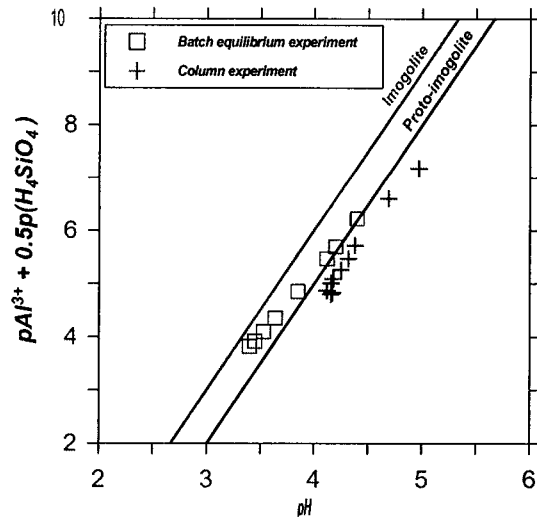


Fig. 2.  $pAl+0.5p(H_4SiO_4)$  vs. pH diagrams for the simulated soil solutions of Bo horizon from the Andisols.

#### 3-2. 배치 평형반응실험결과

배치실험을 통한 반응액의 용해도 특성을  $pH-pAl^{3+}+0.5p(H_4SiO_4)$  상관도에 도시하여 보면(Fig. 2), 이모글라이트에 대하여 포화상태인 반면, 프로토-이모글라이트에 대하여는 불포화 상태에 있음을 알 수 있다. 반응액의 용해도 선이 이모글라이트 혹은 프로토-이모글라이

트의 이상적인 용해도 선 기울기 3에 근접함을 보여준다. 이는 이모골라이트 상의 용해도 특성이 반응액에서의 알루미늄 활동도를 결정하는 주요 고상임을 지시한다.

#### 4. 토의

토양의 완충능력과 관련하여 구성광물상의 완충작용에의 영향을 상평형관계를 이용, 계산할 수 있다. Fig. 3은 Bo층의 주요 광물상인 깃사이트( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 및 프로토-이모골라이트( $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ )와 평형상태에 있는 반응액의 완충능력을 계산하여 도시한 결과이다. 이들 광물상은 약산~중성환경에서 매우 낮은 용해도 특성을 갖는 관계로 이 구간에서 가장 낮은 완충능력을 보여주며, 산성환경에서 완충능력이 급격히 증가하는 경향을 갖는다.

따라서 주상실험결과에서 나타나는 pH 4 구간에서 나타나는  $\text{H}^+$  완충현상은 Bo층 토양의 주요 광물상인 깃사이트( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 및 프로토-이모골라이트( $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ )의 용해도 증가에 기인한 알루미늄 이온과의 반응으로 해석할 수 있다. 화산쇄설암 기원토양에서 더 높은 완충능력을 보이는 것은 이들 광물상의 상대적으로 높은 함량에 기인한다(Fig. 3). 이는 반응액이 프로토-이모골라이트에 대해 과포화 상태이며, 그 기울기가 동일한 결과와도 일치한다.

반면에 pH 6.0~6.5 구간에서의  $\text{H}^+$  완충현상은 대상토양의 높은 양이온교환능(27~35cmol/kg)과 이로 인한 염기성이온들의 교환반응에 기인하며, 알루미늄 함유 광물상과는 무관한 것으로 보인다.

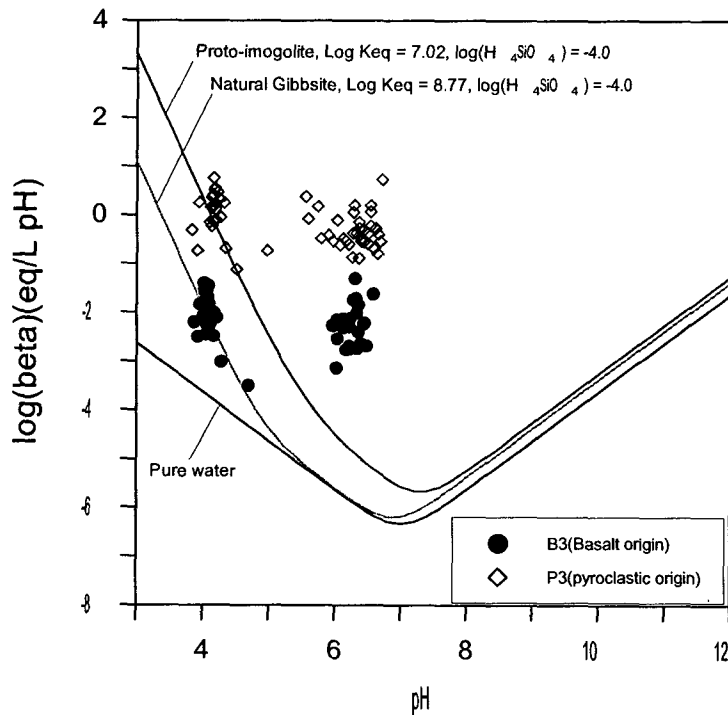


Fig. 3. A log plot of the buffer capacity due to Al-species at saturation with respect to gibbsite and proto-imogolite.

## 5. 결론

다양한 pH조건에서의 배치 평형실험에서 다량의 Al-함유 고상을 갖는 제주도 안디졸 토양 Bo 층의 알루미늄 거동이  $Al(OH)_3$ , 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등의 고상에 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. Bo층 토양의 구성광물상, 배치 평형실험결과, 그리고 주상실험 결과를 종합해 볼 때, pH 4.0 부근에서 뚜렷한 완충효과는 깁사이트 및 프로토-이모골라이트의 용해도 특성에 의해서 좌우되는 것으로 해석된다. 이 같은 결과는 대상토양의 산성화 예측을 위한 기초 정보로 활용될 수 있다.

## 6. 참고문헌

- 이광식, 이인성, 최만식, 박은주 (1997) 제주도 강수의 환경 동위원소 연구. 지질학회지, 33권, 3호, p.139-147.
- Song, Y., Paterson, E., Moon, H.-S., and Lee, G.H. (1998) Mineralogical Characterization of Andisols in Cheju Island. Abstract of the 53rd Conference of the Geological Society of Korea. p.58
- Berggren, D., Mulder J., and Westerhof, R. (1998) Prolonged leaching of mineral forest soils with dilute HCl solutions: the solubility of Al and soil organic matter. European Journal of Soil Science, v.49, p.305-316.
- Lalande, H. and Hendershot, W.H.(1986) Aluminum speciation in some synthetic systems: comparison of the fast-oxine, pH 5.0 extraction and dialysis methods. Can. J. Fish Aquat. Sci., v.43, p.231-234.
- Mulder, J. van Breeman, N., and Eijck, H.C. (1989) Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. Nature, London, v.337, p.247-249.
- Mulder, J. and Stein, A. (1994) The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. Geochim. Cosmochim. Acta, v.58, p.85-94.
- Thomsen, J., Johnson, K.S., and Petty, R.L.(1983) Determination of reactive silicate in seawater by flow injection analysis. Anal. Chem., v.55, p.2378-2382.