

## 金海平野에 分布한 特異酸性土 중 硫黃의 形態別 分布 및 Jarosite의 特性

### Fractional Sulfur distribution and Jarosite in Acid Sulfate Soil of the Gimhae Plain

정필균 (Pil Kyun Jung)\* · 장용선 (Yong Seon Jang)\*  
신제성 (Jae Sung Shin)\* · 류순호 (Sun Ho Yoo)\*\*

\*농업과학기술원 토양관리과

(Soil Management Division, National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon, Korea)

\*\*서울대학교 농업생명과학대학

(College of Agriculture and Life Science, Seoul National University, Suwon, Korea)

**요약** : 金海平野에 分布한 特異酸性土의 層位別 EDTA soluble-S, jarosite-S, pyrite-S, 元素形態-S, 有機態-S를 分析하고 jarosite의 特性을 檢討하였다. 土壤中 總硫黃含量의 分布는 金海統 B層에서 10.9g/kg으로 가장 많고 登龜統 A層에서 1.5g/kg으로 가장 적은 경향이였으며 土深이 깊을수록 增加하는 경향이였다. 硫黃의 形態別 含量은 酸化程度에 따라 金海統에서는 jarosite-S, 鳳林統과 海拓統에서는 pyrite-S, 그리고 登龜統에서는 有機態-S가 가장 많았다. 金海統은 年中 酸化와 還元이 反復되고 土壤中 未分解 갈대 뿌리가 많아 澁水時에도 部分的으로 酸化가 되어 大部分이 pyrite로부터 jarosite가 生成되었으며, 登龜統과 海拓統에서는 地下水位가 年中 地表 가까이에 있어 많은 量이 還元態인 pyrite로 存在하고 있다. 이 地域에 分布하는 jarosite는 結晶度가 良好한 K-jarosite로서 硅酸鹽 粘土礦物에 比하여 熱에 대한 安定도가 낮고 粒子가 4面體를 이루고 있다.

**ABSTRACT** : Acid sulfate soils occur in the Gimhae plain where they have been formed from brackish alluvial sediments along the sea coast and river estuary. Acid sulfate soils suffer extremely acidity as a result of oxidation of pyrite. Total sulfur content of the soils was the highest in B horizon of Gimhae series and the lowest in A horizon of Deunggu series. The dominant fractions of sulfur in the soils were jarosite-S for Gimhae series, pyrite-S for Bongrim and Haecheog series, and organic-S for Deunggu series. The essential chemical processes of acid sulfate soils are, firstly, the formation of pyrite in waterlogged environment, and subsequently, the oxidation of this pyrite following natural or artificial drainage. Jarosite [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ] is a common sulfur mineral of the oxidation condition. Jarosite shows cubic particles with tetrahedral faces.

#### 서 언

特異酸性土는 주로 熱帶, 亞熱帶 및 溫帶地域의 海岸 가까이에 分布되어 있는 海成 및 河海混

成沖積層에서 生成된 土壤으로서 排水가 不良한 植質 및 植壤質이 대부분이며, 일반적으로 硫黃 含量은 4g/kg 이상으로서 酸化條件에서 土壤의 pH(H<sub>2</sub>O)는 4.0 以下の 強酸性을 나타내는 土壤

이다. 海水, 堆積物, 生物體 및 雨水로부터 供給集積된 硫黃은 還元的 條件에서 鐵 및 硫黃還元 微生物과 微生物의 營養源인 有機物이 豊富한 경우에는 pyrite( $FeS_2$ )로 된다. 生成된 pyrite는 酸化條件에서 K 含量이 많은 경우 jarosite [ $K Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ]로 된다. Jarosite가 生成되면 土壤의 pH는 4.0 以下로 下降되나, 湛水에 의하여 pyrite로 되면 中性 부근으로 pH가 上昇하게 된다. pyrite와 jarosite 生成은 比較的 짧은 時間內에 이루어지며 이들 사이의 相互 轉換은 土壤의 理化學的 特性 및 粘土鑛物의 生成에 影響을 미친다. Soil Taxonomy에서는 土壤 斷面內에 硫黃鑛物중 pyrite가 대부분인 sulfidic materials가 存在하거나, jarosite가 대부분인 sulfuric horizon을 갖는 土壤을 特異酸性土라고 定義하고 있다 (Pon, 1973; Carson 등, 1982).

精密土壤調查 (1983, 農技研) 結果에 의하면 우리나라의 特異酸性土의 分布面積은 4,300ha 程度로서 전체 논 面積의 0.34%에 이른다. 지금까지 特異酸性土에 含有되어 있는 硫黃에 대한 存在形態別 分布 및 jarosite의 特性에 대한 研究는 거의 없는 狀態이다.

### 연구 방법

特異酸性土로 分類될 수 있는 金海地域에 分布하는 金海統, 鳳林統, 海拓統 및 登龜統의 각 土壤 斷面을 1.2m까지 하여 層位別로 土壤試料를 採取하였다. 採取한 土壤은 ice box에 넣어 運搬하여 冷凍乾燥 (FTS Systems, FD3-54)에 乾燥시킨 후 土壤中 硫黃을 形態別로 分析하였다 (Begheijn 등, 1978).

硫黃을 多量含有하고 있는 金海統 B층에서 黃色을 띄는 硫黃物質을 肉眼으로 분리하여 X-線回折分析, 熱分析 및 電子顯微鏡 觀察을 하였다.

X-線回折分析은 Philips社 PW1730型을 사용하였으며, X-線 發生裝置는 Cu-K $\alpha$ 回折線, 40Kv-40mA로 하였고, 走査速度는 0.03° 2 $\theta$ /sec였다. 熱分析은 試料를 magnesium nitrate hexahydrate 過飽和溶液을 넣은 相對濕度 55%의 乾燥器에서 4日 放置한 後 分析하였다. 示差熱分析 (Differen-

tial Thermal Analysis; DTA)은 Perkin-Elmer DTA-1700/TADS를 使用하여 不活性 標準物質은 1,400°C에서 熱處理된  $Al_2O_3$ , 昇溫比率는 20°C/min., 有機物의 酸化를 防止하기 위한 窒素가스 投入比率는 40cc/min.의 分析條件으로 20mg 內外의 試料를 常溫에서 1,250°C까지 測定하였다. 熱重量變化分析 (Thermogravimetry; TG)은 Perkin-Elmer TGS-2/TADS를 利用하여 5-10mg의 試料에 대하여 昇溫比率 20°C/min.와 窒素가스 投入比率 40cc/min. 條件으로 常溫에서 950°C까지 測定하였다. 電子顯微鏡 觀察은 日立 S-750型 走査電子顯微鏡으로 8,000倍率로 觀察하였다.

### 결과 및 고찰

特異酸性土중 硫黃의 形態는 有機態와 無機態로 區分할 수 있으며, 無機態는 주로 jarosite-S, pyrite-S, 元素形態의 硫黃 및 EDTA 2Na에 溶解되는 硫黃으로 區分된다. EDTA 2Na에 溶解되는 硫黃에 水溶性 硫黃과 置換性 硫黃이 包含된다 (Begheijn 등, 1978; Kosten 등, 1988). 土層內 硫黃의 形態別 分布의 差異는 土壤의 排水程度, 地形, 干拓年代, 有機物含量 등의 差異에 따라 다르다 (Bloomfield and Conlter, 1973; Pons, 1973). Table 1은 特異酸性土에서 硫黃의 形態別 含量分布를 나타낸 것이다. 土壤內 硫黃의 形態別 分布는 下層으로 갈수록 모든 形態의 硫黃 含量이 增加하는 傾向이었다. 이와 같은 結果는 有機態硫黃의 無機化 過程이나 硫黃鑛物이 酸化還元 過程에서 水溶性 硫黃 또는 元素 形態의 硫黃으로 變하여 移動性이 增加함에 따라 下層으로 溶脫되어진 것으로 볼 수 있다. 그러나 硫黃의 形態別 分布와 溶脫 및 集積 程度는 土壤에 따라 差異를 나타내고 있다. 특히 金海統의 B, C層에서 硫黃含量이 10g/kg 前後로 많으며 주로 jarosite-S로 存在하였다. 鳳林統과 海拓統은 pyrite-S의 含量이 가장 많았다. 이들 土壤은 다른 土壤에 비하여 地形的으로 약간 낮은 地域에 分布하여 地下水位가 연중 거의 地表附近에 있으므로 還元狀態가 발달되어 pyrite가 比較적 많이 分布된 것으로 생각된다. 登龜統은 總硫黃含量이 1.53~3.67g/kg으로 供試 土

Table 1. Fractional sulfur distributions in the soils.

Soil series	Horizon	Depth cm	g/kg						Total-S
			EDTA solu.-S	Jarosite-S	Pyrite-S	Element-S	Organic-S		
Gimhae	Ap1	0-12	0.51	0.15	0.26	0.41	1.34	2.67	
	Ap2	12-25	0.61	0.31	0.41	0.44	1.02	2.79	
	B1	25-45	1.16	3.34	0.80	0.40	1.20	6.90	
	B2	45-70	1.60	6.72	0.82	0.48	1.24	10.86	
	C	70-120	1.78	3.18	2.35	0.83	1.85	9.99	
Bongrim	A	0-12	0.39	0.11	0.21	0.12	0.49	1.82	
	B1	12-35	1.02	0.60	1.22	0.15	0.57	3.55	
	B2	35-46	1.06	1.47	1.19	0.16	1.04	4.92	
	C1	46-80	1.20	0.33	1.30	0.18	1.50	4.51	
	C2	80-120	1.29	0.43	1.79	0.12	1.56	5.19	
Haecheog	A	0-15	0.10	0.13	0.92	0.15	0.65	1.95	
	B	15-50	0.17	0.54	0.72	0.15	0.68	2.26	
	C1	50-65	0.49	1.37	1.10	0.12	0.89	3.97	
	C2	65-110	1.56	1.06	2.45	0.53	1.66	7.26	
Deunggu	A	0-8	0.11	0.09	0.52	0.10	0.71	1.53	
	B1	8-25	0.24	0.08	0.67	0.16	0.80	1.95	
	B2	25-55	0.23	0.15	0.73	0.22	0.65	1.98	
	B3	55-80	0.31	0.50	0.60	0.26	1.21	2.88	
	C	80-100	0.37	0.88	0.96	0.21	1.25	3.67	

壤 중 가장 낮았으며 形態別로는 有機態硫黃 含量이 가장 많은 편이었다. 특히 登龜統은 內陸쪽에 分布하고 干拓年代가 오래된 편이므로 硫黃含量이 적은 것으로 생각된다.

金海統의 土壤斷面을 觀察한 結果 sulfuric horizon이 土壤 깊이 36cm부터 85cm 사이에서 jarosite 斑紋으로 나타났다. Soil Taxonomy (USDA, Soil Survey Staff, 1975, 1990)에서는 sulfuric horizon이 土深 50cm 이상에서 나타나면 Inceptisols에 該當되는 Sulfaquepts로 分類한다. 金海統에서 B2층의 土壤 pH(H<sub>2</sub>O)가 3.5로 매우 낮고 sulfuric horizon이 土深 50cm 以上에서 나타나므로 Typic Sulfaquepts로 分類될 수 있다(Jung and Yoo, 1995).

Jarosite-S가 가장 많이 分布하고 있는 金海統의 B2층 (45-70cm)에서 黃色(10YR 7/5) 斑紋을 갖는 試料를 採取하여 X-선 回折分析을 한 結果는 Fig. 1과 같다. 試料의 大部分은 K-jarosite이고 少

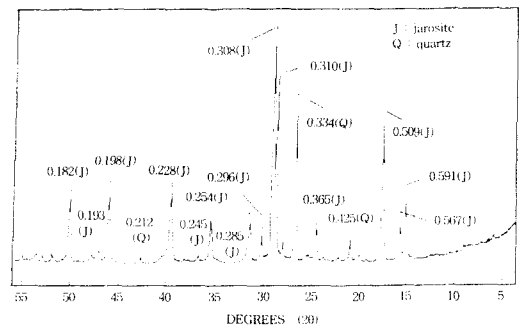


Fig. 1. X-ray diffractogram of jarosite (spacing in nanometers).

量의 石英이 含有되어 있었다. K-jarosite의 X-線 回折分析에 의한 主 peak는 0.308nm, 0.310nm, 0.509nm 및 0.593nm로 JCPDS (1974)의 標準試料와 一致하였으며 peak가 매우 sharp 한 것으로 보아 結晶度가 좋은 것으로 判斷되었다. 自然狀態의

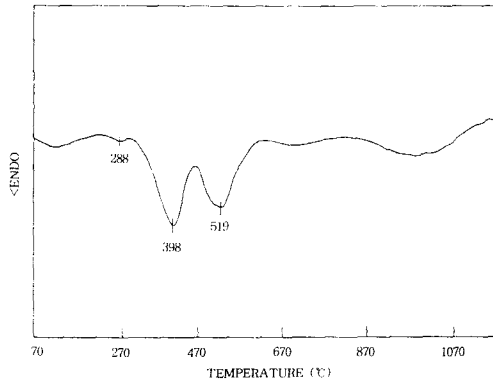


Fig. 2. DTA thermal curve of jarosite.

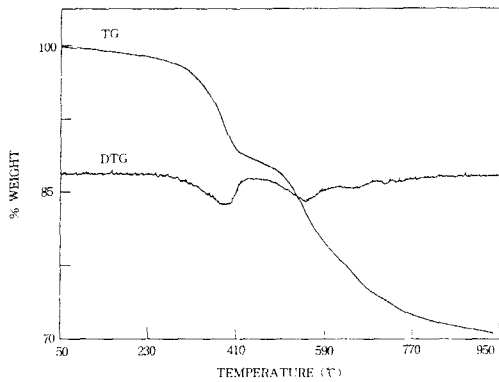


Fig. 3. TG and DTG thermal curves of jarosite.

酸化條件에서는 K-jarosite와 Na-jarosite가 大部分이며, NH<sub>4</sub>-jarosite는 아직 發見되지 않았다. 一般적으로 自然狀態에서 K-jarosite가 Na-jarosite에 비하여 많이 分布되어 있다. 實驗室內에서 jarosite를 合成한 結果 K-jarosite가 Na-jarosite보다 生成速度가 10배 정도 빠르다고 알려져 있다 (Ivarson 등, 1979). 이러한 점으로 볼 때 金海平野에 分布하고 있는 特異酸性土는 Na 함량은 많으나 生成年代가 짧아 아직 Na-jarosite가 生成되지 않은 것으로 推定할 수 있다.

Fig. 2는 jarosite의 示差熱分析 結果이다. 398°C와 519°C에서의 吸熱反應 peak는 jarosite의 結晶格子의 破壞에 의한 것이다. 이것은 주로 Fe-OH 結合의 破壞에 基因한 것으로 jarosite의 結晶度에 따라 두 개의 peak 중 하나만 나타날 수도 있다 (Kulf and Alder, 1950). 一般적으로 硅酸鹽 粘土



Fig. 4. Scanning electron micrograph of jarosite from Gimhae series (B2 horizon).

礦物에서 Al-OH 結合은 이보다 낮은 온도에서 破壞된다. 이러한 原因은 Fe-OH 結合이 Al-OH 結合보다 弱하고, 또한 Fe<sup>3+</sup> 이온 半徑 (0.67Å)이 Al<sup>3+</sup> 이온 半徑 (0.57Å)보다 크기 때문인 것으로 생각된다 (Kulp and Alder, 1950 ; Mackenzie, 1957 ; Carson and Dixon 1983). 590°C에서의 매우 작은 發熱反應은 jarosite 結晶構造內에서 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SO<sub>3</sub>로 分解된 結果이다 (Warshaw, 1956). TG와 DTG 성적 (Fig. 3)에 의하면 300~410°C 사이에서 9% 程度와 410~590°C 사이에서 8% 程度의 무게 減量이 있는데, 이것은 jarosite 結晶構造內 Fe-OH 破壞로 dehydroxylation에 의한 것으로 보여진다.

Jarosite를 電子顯微鏡으로 觀察한 結果 (Fig. 4) 4面體의 形態를 이루며 크기는 0.5~1.0μm 程度였다. 一般적으로 jarosite는 4面體, 6面體 및 8面體의 마름모꼴을 形成하고 있으며 크기는 0.1~1.5μm으로 알려져 있다 (Dixon 등, 1982 ; Mermut 등, 1985). 以上은 結果를 要約하면 金海平野에서 生成된 特異酸性土의 硫黃形態는 주로 jarosite-S

와 pyrite-S이며 그 含量은 土壤에 따라 差異가 있다. 金海統은 年中 酸化와 還元이 反復되고 土壤中 未分解 갈대뿌리가 많아 湛水時에도 部分的으로 酸化가 되어 大部分이 pyrite로부터 jarosite가 生成되었으며, 登龜統과 海拓統에서는 地下水位가 年中 地表 가까이에 있어 많은 量이 還元態인 pyrite로 存在하고 있다. 이 地域에 分布하는 jarosite는 結晶度가 良好한 K-jarosite로서 硅酸鹽 粘土鑛物에 비하여 熱에 대한 安定度가 낮고 粒子가 4面體를 이루고 있다.

### 참고 문헌

- Begheijn, L. T., van Breemen, and Velthorst, E. J. (1978) Analysis of sulfur compounds in acid sulfate soils and other recent marine soils. Commun. in Soil Sci. and Plant Analysis. 9, 873-882.
- Bloomfield, C. and Coulter, J. K. (1973) Genesis and management of acid sulfate soils. Adv. Agron. 25, 265-326.
- Carson, C. D. and Dixon, J. B. (1983) Mineralogy and acidity of an inland acid sulfate soil in Texas. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 828-833.
- Carson, C. D., Fasnning, D. S., and Dixon, J. B. (1982) Alfisol and Ultisols with acid sulfate weathering fetures in Texas. pp. 127-146. In J. A. Kittrick et al. (ed) Acid Sulfate Weathering. Spec. Publ. 10. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- Dixon, J. B., Hossner, L. R., Senkayi, A. L., and Egashira, K. (1982) Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to marine spoil reclamation. pp. 169-192. In J. A. Kittrick at al. (ed) Acid Sulfate Wethering. Spec. Pub. 10. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- Ivarson, K. C., Ross, G. J., and Miles, N. M. (1979) The Microbiological formation of ferric sulfates : II. Crystallization in presence of potassium, ammonium and sodium-salts. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 908-913.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (1974) Selected powder differaction data for minerals. Publ. DBM-1-23. JCPDS. Swarthmore, Ponnsylvania, USA.
- Jung, P. K. and Yoo, S. H. (1995) Physico-chemical chacteristics and classification of acid sulfate soil in Gimhae Plain J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 28, 1-10.
- Kosten, C. J. M., Andriessse, W., and Bromkman, R. (1988) A field laboratory method to determine total potential and actual acidity in acid sulfate soils. pp. 106-134. In H. Dost (ed) Selected Papers of the Dakar symposium on Acid Sulphate Soils. ILRI Pubi. 44. Wageningen, Netherlands.
- Kulp, J. L. and Adler, H. H. (1950) Thermal study of jarosite. Am. J. Sci. 248, 475-487.
- Mackenzie, R. C. (1957) The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society. London, England.
- Mermut, A. R., Curtin, D., and Rostad, H. P. W. (1985) Micromorphological and submicrodscopical features related to pyrite oxidation in an inland marine shale from East Central Saskatchewan. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 256-261.
- Pons, L. J. (1973) Outline of genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulfate soils. pp. 3-27. In H. Dost (ed) Acid Sulfate Soils. ILRI Publ. 18, Vol. I. Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen, Netherlands.
- USDA, Soil Survey Staff (1975) Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Agric. Handbook 436. USDA-SCS. U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. USA.
- Warshaw, C. M. (1956) The occurrence of jarosite in underclays. Am. Mineral. 41, 228-296.