

Al₁₃-Tridecamer 의 자연계 생성조건에 대한 열역학적 고찰

이규호¹ · 송윤구^{1*} · 문희수¹ · 문지원¹ · 김인준²

¹연세대학교 지구시스템학과, ²한국지질자원연구원

Thermodynamic Consideration on the Occurrence of Al₁₃-Tridecamer in the Natural Conditions

Gyoo Ho Lee¹, Yungoo Song^{1*}, Hi-Soo Moon¹, Ji-Won Moon¹ and In-Joon Kim²

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Despite the ecological importance of potentially phytotoxic Al₁₃-tridecamer and its formation in the simulated condition, it was not recognized in the natural soil environment. Here we performed thermodynamic calculations to examine the stability condition of Al₁₃-tridecamer based on the solubility of Al in the Bo horizon of Andisols, Jeju Island, dominantly composed of Al-containing solid phases such as Al(OH)₃, proto-imogolite and/or imogolite. We have found that Al(OH)₃, proto-imogolite and/or imogolite may control Al solubility in the moderate acid condition. It means that Al total activity of the soil solution equilibrated with these solid phases ranges from 10⁻⁶~10⁻⁸M in the pH 5 to 7. Calculations based on the thermodynamic data strongly indicate that the formation of Al₁₃-tridecamer closely related to the total activity of Al in the system. For example, for the formation of Al₁₃-tridecamer of 10⁻⁵M, Al total activity of 3×10⁻³M are needed at pH 4, and 2×10⁻³M in the pH 5 to 7. Therefore, this research and the thermodynamic consideration suggest strongly that Al₁₃-tridecamer should be negligible in natural soils, especially Andisols and Spodosols. These mainly contain Al(OH)₃, proto-imogolite and/or imogolite, which could prevent the formation of Al₁₃-tridecamer by controlling the Al total activity low. It means that the toxicity of Al₁₃-tridecamer with the increase of soil acidification may be considered to be definitely low.

Key words : Al₁₃-tridecamer, gibbsite, imogolite, proto-imogolite, soil acidification

토양 산성화에 따른 알루미늄 독성현상과 관련하여 자연환경에서의 존재 가능성이 제기되었던 Al₁₃-tridecamer의 열역학적 생성조건에 대한 고찰을 Al-함유 광물상을 다량 함유하고 있는 제주도 안디졸 토양 Bo 층 시료의 실내 평형 실험 결과를 기초로 실시하였다. 대상토양은 평형상태일 경우 Al(OH)₃, 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트가 반응액의 알루미늄 총활동도를 조절하는 주 고상인 것으로 나타났다. 이 경우 반응액의 알루미늄 총활동도는 pH 5~7 환경에서 10⁻⁶~10⁻⁸M로 매우 낮게 나타난다. 기존의 열역학 자료들을 이용한 Al₁₃-tridecamer 생성조건 고찰 결과, 알루미늄의 총활동도가 Al₁₃-tridecamer의 생성 여부를 결정하는 가장 주요 요인으로, 예를 들어, 그 활동도가 10⁻⁵M 이 되기 위하여는 pH=5~7 구간에서는 약 2×10⁻³M, pH=4에서는 약 3×10⁻³M 이상의 알루미늄이 자연수에 용해되어 있어야 한다. 따라서 Al(OH)₃, 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등에 의해 알루미늄 총활동도가 제한되는 토양계에서는 평형조건에서 Al₁₃-tridecamer 생성을 위한 알루미늄 총활동도 조건을 충족시키지 못한다. 이러한 결과는 Al-함유고상들에 의해 알루미늄 총활동도가 조절되는 평형조건에 근접한 자연계 토양에서는 Al₁₃-tridecamer의 생성확인 가능성이 매우 낮음을 제시하며, 단지 pH 3 내외의 산성화가 심화된 극히 일부 토양, 또는 산성환경에서 형성된 높은 알루미늄 총활동도를 갖는 용액이 부분적으로 중화되는 비평형 환경 등, 극히 제한적인 환경에서만 다량의 Al₁₃-tridecamer 생성이 가능할 것이다. 이러한 열역학적 고찰 결과는 깃사이트 및 이모골라이트가 알루미늄 거동의 주요 영향인자인 안디졸 및 스포도졸 토양에서의 Al₁₃-tridecamer의 인지 가능성은 매우 희박함을 지시해 주며, 따라서 이 같은 토양에서의 Al₁₃-tridecamer에 의한 독성현상은 그 가능성은 극히 낮을 것으로 생각된다.

주요어 : Al₁₃-tridecamer, 깃사이트, 이모골라이트, 프로토-이모골라이트, 토양 산성화, 알루미늄 독성현상

*Corresponding author: yungoo@yonsei.ac.kr

1. 서 론

알루미늄은 일차광물의 풍화에 따라 용해, 이동되면서 다양한 존재형태를 보이며, 특히 수화된 알루미늄은 토양과 수계 내에서 여러 광물들의 형성과 전이에 중요한 역할을 한다. 이 과정에서 알루미늄은 식물과 수중생물들에게 독성을 나타내기도 하는데, 특히 알루미늄의 중합작용(polymerization)에 의해 형성되는 Al_{13} -tridecamer($AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$)는 실내 실험결과, Al-monomer에 비해서 독성이 훨씬 강한 것으로 보고되고 있다(Wagatsuma and Kaneko, 1987; Parker *et al.*, 1989; Shann and Bertsch, 1993; LaZerte *et al.*, 1997). Al-tridecamer는 물리화학적 특성상 자연계에서 존재 가능성이 높은 종으로 실내 실험을 통해 생성조건이 오랫동안 연구되어 왔다(Bertsch, 1987; Parker *et al.*, 1989; Parker and Bertsch, 1992; Furrer *et al.*, 1992a, 1992b; Kerven *et al.*, 1995; Sposito, 1996). Furrer *et al.*(1992a, 1992b)은 25°C, pH 4.7-6 범위에서 Al의 총농도가 10^{-4} mol/L일 때 2/3이상의 알루미늄이 Al_{13} -tridecamer 형태로 존재하며, 총농도가 10^{-5} mol/L, pH 5-6인 경우에도 상당한 양을 차지하는 것으로 계산했다. 그러나 현재까지 토양이나 하천에서는 그 존재가 확인되지 않고 있으며, 이에 대한 해석이 오랫동안 많은 학자들의 연구주제가 되어 왔다. 예를 들면 Bertsch(1987)는 Al_{13} -tridecamer의 형성과정을 보면 이미 존재하는 $Al(OH)_4^-$ 와 12개의 팔면체 Al이 반응하여야 하는데 이는 풍화에 의해 토양이 형성되는 중성 내지 산성의 보통 자연 환경과는 상충되는 조건이라고 설명하였다. 또한 대부분의 토양수에 존재하는 다양한 음이온들의 간섭(Boudot *et al.*, 1994), 그리고 유기물 존재환경에서의 Al-유기물 복합체의 형성(Farmer, 1999; Krishnamurti, *et al.*, 1999)도 Al_{13} -tridecamer의 형성을 방해하는 잠재적인 요인이 될 수 있다. 토양-물 반응계의 규산(H_4SiO_4)의 존재 역시 알루미늄과 반응을 통해 Hydroxylaluminosilicate polymers (HAS)와 프로토-이모플라이트 콜로이드(colloid)를 쉽게 형성한다(Lumsdon and Farmer, 1995). 이러한 결과들은 토양계에 존재하는 Al-함유 고상들의 상 안정관계 및 용해도 특성이 알루미늄 거동 및 Al_{13} -tridecamer의 존재 여부에 중요한 영향인자임을 지시한다. 즉, 이 같은 자연환경에서의 다양한 Al-함유 화학종의 형성은, 실내실험을 통한 생성 가능성의 확인에도 불구하고, Al_{13} -tridecamer의 자연 생성조건을 극히 제한하는 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 다량의 Al을 함유하는 제주도 안디졸(Andisols) 토양을 대상으로 Al-용해도에 영향을 줄 수 있는 고상들의 공존계에서 평형반응실험을 통해 Al_{13} -tridecamer의 형성조건과 규제요인을 열역학적으로 검토하여 자연환경에서의 생성가능성을 정량적으로 고찰해 보고자 한다.

2. 이론적 배경

Al_{13} -tridecamer는 AlO_4 사면체를 12개의 $AlO_{1/4}(OH)_{4/2}(H_2O)^{0.5+}$ 팔면체가 각 꼭지점에 3개씩 위치한 구조를 이루고 있다. 따라서 전체적으로 사면체를 이루는 대칭 결정구조인 소위 "Keggin Structure"를 갖는다(Fig. 1). 이러한 사면체의 존재로 인하여 ^{27}Al -NMR 분광기를 이용해 분석할 경우 62.5 ± 1 ppm에서 뚜렷한 피크가 나타나며, 이를 이용한 정량분석도 가능하다(Bottero, *et al.*, 1987; Furrer *et al.*, 1992a). Al_{13} -tridecamer는 알루미늄을 함유한 산성의 용액이 부분적으로 중화될 경우 $([OH]_{total}/[Al^{3+}]_{total}) \leq 2.5$, pH는 5) 상온에서도 쉽게 생성되며, 최소 6개월까지는 뚜렷한 $Al(OH)_3$ 으로의 전이현상은 나타나지 않는다(Furrer *et al.*, 1992a). 따라서 Al_{13} -tridecamer의 생성은 pH에 의해 크게 영향 받음을 알 수 있다. Table 1에 제시된 알루미늄 함유 화학종의 평형상수를 기초로 알루미늄 총농도가 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol/L인 경우 총합에 대한 각 화학종의 상대비를 계산하는 Speciation 결과

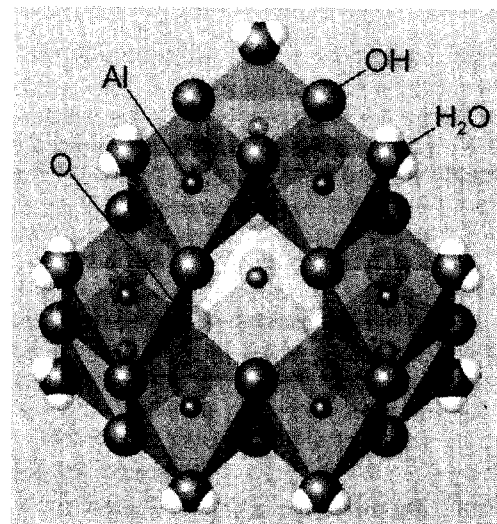
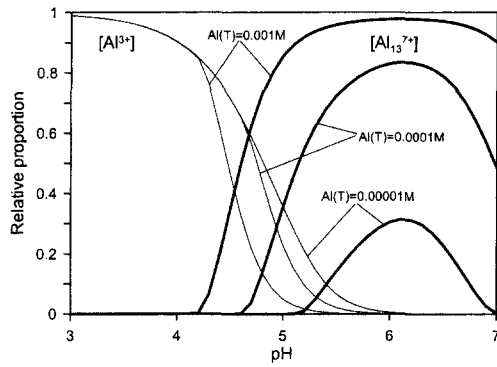


Fig. 1. Schematic representation of the "Keggin" $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ tridecameric polynuclear species.

Table 1. Equilibrium constants at 25 , 1 atm used for Al speciation calculations.

Equilibrium Reactions	log K _n	Source
Al ³⁺ + H ₂ O = AlOH ²⁺ + H ⁺	-5.00	a
Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-10.10	a
Al ³⁺ + 3H ₂ O = Al(OH) ₃ ⁰ + 3H ⁺	-16.80	a
Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	-22.87	b
2Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2H ⁺	-7.69	c
3Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ + 4H ⁺	-13.88	c
13Al ³⁺ + 40H ₂ O = AlO ₄ Al ₁₂ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂ ⁷⁺ + 32H ⁺	-98.65	c
Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ = AlH ₃ SiO ₄ ²⁺ + H ⁺	-2.50	d
Al(OH) ₃ + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 3H ₂ O	7.74 for crystalline gibbsite	c
	8.77 for natural gibbsite	e
0.5(HO) ₃ Al ₂ O ₃ SiOH + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 0.5H ₄ SiO ₄	6.0 for imogolite	f
	7.02 for proto-imogolite	g

^aNordstrom and May (1989)^bPalmer and Wesolowski (1992)^cPlyasunov and Grenthe (1994)^dFarmer and Lumsdon (1994)^eMay *et al.* (1979)^fFarmer and Fraser (1982)^gLumsdon and Farmer (1995)**Fig. 2.** Relative proportion of Al³⁺ and Al₁₃-tridecamer in simulated solutions at the given total Al concentrations without Al-containing solid phases at 25°C, 1 atm.

중 Al³⁺ 활동도 및 Al₁₃-tridecamer 활동도 상대함량 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 그 결과 pH 4.7~7 범위에서 알루미늄의 총활동도가 10⁻⁵ mol/L 이상일 경우, 상당한 양이 Al₁₃-tridecamer 형태로 존재하며, 그 상대함량이 총활동도의 증가에 비례함을 알 수 있다 (Fig. 2).

이러한 Al₁₃-tridecamer의 생성 및 거동 특성은 알루미늄의 거동에 영향을 줄 수 있는 고상이 존재하지 않을 경우를 가정하며, 또한 자연계에 비하여 상대적으로 매우 짧은 시간적 제한을 갖는 인위적 환경(예를 들면, 광산개발에 따른 산성배수의 생성)에서의 결과를 반영한다. 다양한 Al-함유 고상을 갖는 자연계에서의

Al₁₃-tridecamer 생성 조건에 대한 정보를 얻기 위하여는 대표적 고상의 용해도 특성에 대한 열역학적 고찰이 요구된다. 자연계의 대표적인 Al-함유 고상인 Al(OH)₃(깁사이트(Gibbsite), 혹은 알루미늄 수산화물) 및 (HO)₃Al₂O₃SiOH(이모골라이트(Imogolite), 혹은 프로토-이모골라이트(Proto-imogolite))의 평형상태에서의 상 관계를 Table 1에 제시된 반응식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{eq} = [Al^{3+}][H^+]^3 \quad (1)$$

$$pAl = 3pH - \log K_{eq} \text{ for Gibbsite, Aluminum hydroxide}$$

$$K_{eq} = [Al^{3+}][H_4SiO_4]^{0.5}/[H^+]^3$$

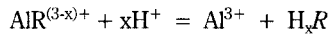
$$pAl + 0.5p(H_4SiO_4) = 3pH - \log K_{eq} \text{ for Imogolite, Proto-imogolite} \quad (2)$$

여기서 괄호는 이온 활동도를 나타내며, K_{eq} 값은 Table 1에 제시된 평형상수이다. 상기 관계식으로부터 고상과의 평형상태에 있는 다양한 pH 조건을 갖는 용액의 알루미늄 농도를 측정함으로써 각 고상의 포화도 및 용액 내 알루미늄 거동에의 영향도를 정량화할 수 있다.

토양 내의 유기물은 알루미늄과 다양한 복합체를 만들며, 유기물의 양이 많을 경우 알루미늄 용해도에 큰 영향을 준다. 알루미늄과 유기물 사이의 복합기형성과정(Complexation)은 다음과 같은 일반식으로 나타낼 수 있다.

Table 2. Measured concentrations of Al(T) (total Al), Al(m) (monomeric Al), and Si(m) (monomeric Si) in the systems equilibrated with Bo horizon of andic soils for 60 days as described in experimental.

System	pH	No Dialysis				pH	Dialysis (mmole/L)		
		Al(T)	Al(m)	Si(m)	TOC		Al(T)	Al(m)	Si(m)
		(mmole/L)			(mg/kg)	(mmole/L)			
1	3.36	25.74	21.70	1.94	12.55	3.43	22.45	16.73	1.22
2	3.49	19.10	11.68	1.82	15.15	3.54	13.12	9.28	0.80
3	3.74	10.10	3.87	1.51	13.04	3.81	3.79	2.54	0.29
4	4.28	6.30	0.97	0.83	10.86	4.36	0.31	0.08	0.10
5	5.47	2.47	0.09	0.26	8.34	5.80	0.03	0.00	0.08



여기서 R 은 유기물 리간드(ligand)를, x 는 Al^{3+} 를 치환하는 수소이온의 수를 각각 의미한다. 평형상태에 도달한 경우의 상 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{[Al^{3+}][H_xR]}{[AlR^{(3-x)+}][H^+]^x} = K, \quad (3)$$

$$pAl = xpH - \log(K[AlR^{(3-x)+}]/[H_xR])$$

앞서 언급한 Al-함유 고상과는 달리 pAl-pH 상관관계에서 다양한 기울기를 가질 수 있는데, 이 기울기는 Al-유기물 결합자리의 형태에 따라 달라질 수 있다(Berggren and Mulder, 1995; Simonsson, 2000).

이러한 Al^{3+} 이온과 Al-함유 고상 및 Al-유기물 복합체 사이의 관계로부터 이들과 평형관계에 있는 용액에서의 알루미늄 총량 및 이에 따른 Al_{13} -tridecamer의 생성조건을 유추할 수 있다.

3. 시료 및 연구방법

3.1. 대상시료

자연계에서의 Al_{13} -tridecamer 생성조건 고찰을 위하여 다양한 형태의 Al-함유 고상을 갖는 제주도 안디졸 토양의 Bo 층 시료를 대상으로 연구하였다. 안디졸 토양은 화산쇄설물을 모재로 하여 발달한 토양으로 높은 유기물 함량을 갖는 0.3~0.6 m 이상의 Melanic epipedon이 발달하고 있으며, 하부 층에는 깃사이트, 알로페인(Allophane), 이모골라이트, 약간의 카올리나이트 및 2:1 점토광물 등이 나타난다. 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 물질은 XRD 분석결과로는 존재여부 및 상대

적 함량 파악이 어려우며, 따라서 TEM을 이용한 직접 관찰 및 화학용매를 이용한 추출방법으로 유무 및 정량분석을 할 수 있다. 대상시료에 대한 이들 고상에 대한 정성 및 정량적 분석은 Song *et al.*(1998)에 의해 이루어졌으며, Table 2에 Bo층에 대한 분석결과를 인용하였다. Na-pyrophosphate 및 Acid-oxalate를 이용한 화학적 추출결과, Bo 층은 약 31 wt.%의 알로페인, 혹은 이모골라이트를, 약 20 wt.%의 페리하이드라이트(Ferrihydrite)를 각각 함유하고 있다(Song *et al.*, 1998). 이러한 결과는 XRD 결과에서 나타난 깃사이트의 존재와 함께 상당량의 Al-함유 고상의 존재는 이들 고상이 토양-물 반응계에서의 알루미늄 거동 특성을 조절하는 주요 영향인자임을 지지한다.

3.2. 실내평형반응실험

제주도 안디졸 토양의 Bo 층 시료를 대상으로 pH 3.3~5.5 범위에서 평형반응실험을 실시하였다. 평형반응실험은 시료 20 g을, 예비실험을 통해 반응 후의 pH 값이 적절한 범위 내로 유지될 수 있도록 HCl로 초기 pH가 조절된 200 ml의 용액에 넣어 교반기로 약 2달 동안 충분히 반응시킴으로써 이루어졌다. pH의 변화를 지속적으로 측정하여 더 이상의 변화가 감지되지 않은 시점을 평형에 근접한 것으로 간주하였다. 기존의 연구 결과들은 약 2주~1달 정도면 평형에 근접함을 제시해 준다(Berggren and Mulder, 1995; Gustafsson *et al.*, 2001). 반응 후 원심분리를 통해 반응액을 분리하였으며, 최종 pH 값을 측정하였다.

3.3. 분석방법

분리된 반응액에 대하여 우선적으로 Al_{13} -tridecamer 존재여부의 확인하기 위하여 ^{27}Al -NMR 분광기(DMX-600MHz, Bruker, 기초과학연구소)를 이용하였다. 분석 시 Furrer *et al.*(1992a)에 의해 제시된 방법에 따라

합성된 Al₁₃-tridecamer를 함께 분석하였다. 반응액의 Al(total), Si(total) 및 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) 농도는 원자흡광분석기를, 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 농도는 이온크로마토그래피를 이용하여 각각 분석하였다. 분석을 위하여 일부 반응액을 0.2 μm 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.

8-hydroxyquinoline 방법은 일부 Al-유기물 복합체(Lalande and Hendershot, 1986; Berggren and Mulder, 1995) 및 프로토-이모골라이트 졸(sol)(Lumsdon and Farmer, 1995)이 함께 분석됨으로써, 열역학적 모델링과정에서 Al³⁺ 이온의 활동도가 높게 계산되는 오차의 요인이 된다. 반응액 내에 생성 가능성이 있는 Al-유기물 복합체 및 프로토-이모골라이트 졸에 의한 오차요인을 방지하기 위하여 Dialysis를 실시하였다. Dialysis는 원심분리 반응액 200 ml에 5 ml의 증류수를 담은 Dialysis bag을 2일 동안 반응시킴으로써 이루어졌다. Dialysis bag 내의 용액은 반응액의 Al(monomer) 및 일부 무기 Al(polymer)만을 포함한다. Dialysis에 의해 분리된 용액에 대하여도 분리 이전의 반응액과 동일한 방법으로 양이온 및 음이온, 그리고 Al(total), Al(monomer), Si(total), Si(monomer)을 분석하여 Dialysis 이전의 결과와 비교하였다. 분석 결과는 200 ml 용액 내의 농도로 환산하였다. 또한 모든 용액에 대하여는 Total Organic Carbon(TOC) 분석기(Pharma, Analytik Jena AG model)를 이용하여 유기탄소의 함량을 측정하였다.

3.4. 열역학적 모델링

평형반응 결과의 열역학적 모델링은 PHREEQC(Parkhurst, 1995; Charlton *et al.*, 1997)를 이용하여 이루어졌으며, 일부 열역학 자료를 Table 1에 제시된 값으로 변경하여 계산하였다. 열역학적 모델링은 우선 8-hydroxyquinoline 방법(Lalande and Hendershot, 1986)에 의해 분석된 Al(monomer)의 농도를 입력하여 Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₃⁰, Al(OH)₄⁻의 활동도 및 농도를 계산하였으며, 다음 단계로 Al³⁺ 활동도를 이용하여 Al-함유 고상(겉사이트, 비정질 Al(OH)₃, 프로토-이모골라이트, 이모골라이트 등)의 포화도 및 용해도 특성을 파악하였다. 또한 Al₁₃-tridecamer의 생성 조건 영향요인 파악을 위한 알루미늄 총량의 영향 및

알루미늄 Speciation을 다양한 조건에서 실시하였다.

4. 결 과

먼저 평형반응실험후의 반응액에 대한 ²⁷Al-NMR 분광분석 결과, 합성된 기준 물질과는 달리 모든 반응액에서 62.5±1 ppm에서의 피크가 나타나지 않는다(Fig. 3). 즉, Al₁₃-tridecamer의 양이 극소량이거나 생성이 이루어지지 않았음을 지시한다.

평형 반응액에 대한 분석결과를 Table 2에 제시하였다. 분석결과에 대한 열역학적 모델링을 통해 알루미늄 화합물들의 활동도를 계산하였으며, 그 결과 및 앞서 제시된 대한 식(1) 및 (2)를 이용하여 Al(OH)₃ 및 (HO)₃Al₂O₃SiOH 상들의 이상적인 용해도 선을 pH-pAl³⁺ 및 pH-(pAl³⁺+p(H₄SiO₄)) 상관도에 도시하여, Al(OH)₃ 및 (HO)₃Al₂O₃SiOH 상에 대한 포화도 및 상관관계를 알아보려고 하였다(Fig. 4). pH-pAl³⁺ 및 pH-(pAl³⁺+p(H₄SiO₄)) 상관도 모두에서 Dialysis를 실시한 경우와 하지 않은 경우의 결과가 뚜렷한 차이를 보이고 있다. pH-pAl³⁺ 상관도의 경우, 기울기가 Dialysis 실시 전(기울기=1.28, r²=0.9910)에 비하여 실시 후(기울기=2.22, r²=0.9964)(Fig. 4a), (pAl³⁺+p(H₄SiO₄)) 상관도의 경우, 기울기가 실시 전(기울기=1.49, r²=0.9931)에 비하여 실시 후(기울기=2.45, r²=0.9988) 각각 뚜렷히 증가한다(Fig. 4b). 이러한 결과는 Dialysis를 실시하지 않을 경우 Al(monomer)분석 시에 monomer 형태 이외의 여러 종의 복합체들이 함께 분석되었음을 지시하며, 특히 Dialysis를 하지 않은 반응액에서 8~15 mg/kg의 유기탄소의 함량을 갖는 것으로 나타난 TOC 분석결과(Table 2), 그리고 기울기가 3이 아닌 다양한 기울기를 갖는 Al-유기물 복합체들의 특성(식(3))을 고려할 경우, Al-유기물 복합체들이 분석에서 배제되지 않은 결과임을 알 수 있다

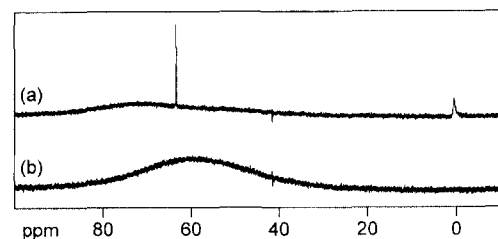


Fig. 3. ²⁷Al NMR spectra of synthesized Al₁₃-tridecamer solution(a), and simulated soil solution(b). The spectra was obtained by subtracting the spectra of water as background from the original spectra.

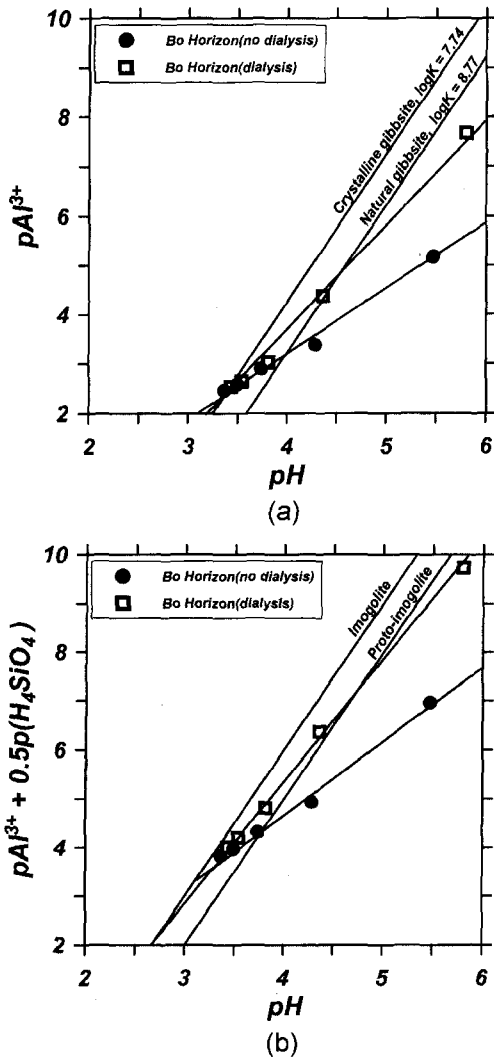


Fig. 3. ^{27}Al NMR spectra of synthesized Al_{13} -tridecamer solution(a), and simulated soil solution(b). The spectra was obtained by subtracting the spectra of water as background from the original spectra.

(Lalande and Hendershot, 1986; Berggren and Mulder, 1995). 따라서 다소의 유기물의 포함 가능성이 있을 경우는 본 연구에서 이용된 Al(monomer) 분석방법 적용 시에 Dialysis 전처리 단계를 통하여만 정확한 분석결과를 기대할 수 있다. Dialysis 결과를 기초로 반응액의 용해도 특성을 보면, pH- pAl^{3+} 상관도에서 기울기(2.22)가 이상적인 $Al(OH)_3$ 상들의 기울기 3보다 작게 나타난다. $pAl^{3+} + p(H_4SiO_4)$ 상관도에서도 반응액의 용해도 선이 이모글라이트 혹은 프로토-이모글라이트의 이상적인 용해도 선 기울기 3에 미치지 못

하는 2.45로 한다. 이는 반응액의 유기탄소 함량(8~15 mg/kg) 및 알루미늄의 유기물과의 화학적 친화도를 고려할 때 다양한 기울기를 갖는 Al-유기물 복합체들의 일부 영향을 반영한 것으로 해석된다. 그럼에도 불구하고, 반응액의 용해도 선은 뚜렷한 직선경향과 3에 근접한 값을 보이는 경향과 대상 토양시료의 구성광물조성을 고려하면, $Al(OH)_3$ 및 $(HO)_3Al_2O_3SiOH$ 상에 의해 반응계의 알루미늄 용해도가 주로 영향 받고 있음을 알 수 있다.

5. 토 의

위의 실험결과에서 나타난 대상 토양시료의 광물학적 특성과 알루미늄 용해도 특성을 고려하여, 실내실험에서 비교적 손쉽게 합성이 이루어지는 Al_{13} -tridecamer가 자연계에서 쉽게 관찰되지 않은 원인과 그 영향인자들을 열역학적으로 고찰해 보고자 한다.

5.1. 반응계의 Al 총활동도 영향

일반적으로 이온 Speciation에서, monomer 형태만 고려될 경우와는 달리, polymer 형태가 고려될 경우 각 화학종의 상대비는 총활동도에 따라 크게 달라진다. 앞서 언급된 바와 같이 알루미늄 함유 화학종의 Speciation 결과도 반응계의 알루미늄의 총활동도가 Al_{13} -tridecamer의 생성 양 및 다른 화학종들과의 상대비에 크게 영향을 준다(Fig. 2). Table 1의 Al_{13} -tridecamer 생성반응식으로부터 다음의 평형관계식이 성립되며, 이로부터 Al_{13} -tridecamer와 알루미늄 총활동도와 관계를 pH 조건에 따라 보다 정량적으로 파악할 수 있다.

$$K_{eq} = [AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}][H^+]^{32} / [Al^{3+}]^{13} \quad (4)$$

Fig. 5는 일정량의 Al_{13} -tridecamer가 생성되기 위해 요구되는 반응계 알루미늄 총활동도를 계산한 결과이다. 알루미늄 이온과 복합기를 만들 수 있는 이온들(예, SO_4^{2-} , H_4SiO_4)의 존재 및 그 농도에 따른 변화는 매우 미미하게 나타난다(Fig. 5a, b). Al_{13} -tridecamer가 $10^{-4}M$ 의 농도로 존재하기 위하여는 그 상대적 존재비가 가장 높은 pH=5~7 조건에서 $10^{-4}M$ 에 근접한 알루미늄 총활동도가 요구되며, 이 경우 총량의 최대 96%(pH=6.2)까지 알루미늄 이온이 Al_{13} -tridecamer로 존재하게 된다. 알루미늄의 총량변화에 따른 Al_{13} -tridecamer의 상대적 존재비는 Al_{13} -tridecamer가 $10^{-5}M$ 존재할 경우는 총량(약 $1.5 \times 10^{-5}M$)의 최대 75.5%,

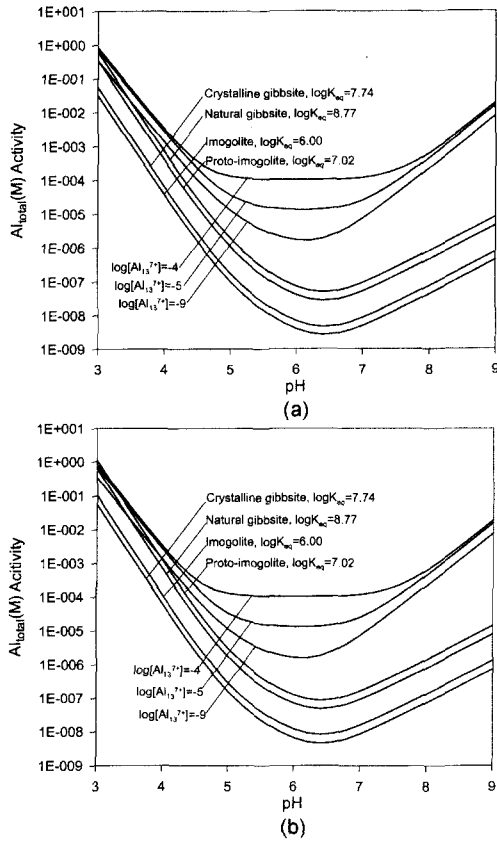


Fig. 5. Sum of activities of dissolved aluminum species in equilibrium with crystalline gibbsite, natural gibbsite, imogolite, and proto-imogolite at [H₄SiO₄]=10⁻³M(a), and 10⁻⁴M(b).

그리고 극단적으로 감지가 어려운 10⁻⁹M 존재할 경우는 총량(약 2×10⁻⁶M)의 최대 0.06%로 급격히 감소한다. 따라서 Al₁₃-tridecamer가 감지될 수 있는 활동도를 10⁻⁵M으로 가정하더라도, pH=5~7구간에서는 약 2×10⁻⁵M, pH=4에서는 약 3×10⁻³M 이상의 알루미늄이 자연수에 용해되어 있어야 자연계에서의 Al₁₃-tridecamer 존재가 확인 될 수 있다. 그러나 자연계 용액에서의 알루미늄 총량은 알루미늄 함유 고상들의 용해도 특성에 의해 조절되고 있으므로 이에 대한 정량적 고찰이 이루어져야 한다.

5.2. Al(OH)₃ 공존 계에서의 Al₁₃-tridecamer

Al(OH)₃의 형태로 토양환경에서 가장 흔히 나타나는 고상으로는 깃사이트와 결정도가 낮은 Al(OH)₃이 있다. 이들 알루미늄 수산화광물은 비교적 높은 토양 성숙도를 갖는 환경에서 주로 B층 상부에 생성되는데,

이는 거동성이 낮은 알루미늄이 토양 내에 상대적으로 농집 되는 것에 기인한다. 따라서 Al(OH)₃ 고상은, 결정도에 따라 용해도 특성을 달리하지만, 이를 함유한 토양의 경우 토양수 내의 알루미늄 총량 등 그 거동을 좌우하는 주요 영향인자가 된다. 본 연구의 대상토양에서도 평형반응실험의 결과(Fig. 4a)에서 나타난 바와 같이, 평형상태일 경우 반응액에서의 알루미늄 총량이 Al(OH)₃에 의해 주로 영향 받을 수 있음을 제시해 준다. 여기서는 Al(OH)₃의 용해도 특성에 따른 토양수에서의 알루미늄 총량 변화, 그리고 이로 인한 Al₁₃-tridecamer의 존재 가능성을 정량적으로 고찰하여 보았다.

Al₂O₃-H₂O 반응계에서 Al(OH)₃의 용해도 평형상수 값의 차이에 따른 용해도 특성 차이를 Fig. 5에 함께 제시하였다. 평형상태에서 결정도가 높은 합성 깃사이트의 경우(logK_{eq}=7.74, Palmer and Wesolowski, 1992), 용해도가 매우 낮아 pH=5~7구간에서 10⁻⁷~10⁻⁸M의 알루미늄만이 반응 용액에 용해된다. 결정도가 낮은 자연산 깃사이트의 경우(logK_{eq}=8.77, May *et al.*, 1979)는 pH=5~7구간에서 합성 깃사이트보다 약 10배정도 높은 10⁻⁶~10⁻⁷M의 알루미늄이 용해된다. 이 같은 고상들의 용해도 특성은 알루미늄 이온과 복합기를 만들 수 있는 이온들(SO₄²⁻, H₄SiO₄)의 존재 및 그 농도에 따라서 영향을 받으나, 그 정도가 매우 적다. 한 예로 H₄SiO₄의 농도 변화(10⁻³M 및 10⁻⁴M)에 따른 깃사이트의 용해도 변화는 뚜렷하지 않다(Fig. 5a, b). 두 경우 모두 Al₁₃-tridecamer 농도가 10⁻⁹M (알루미늄 총량의 최대 0.06%)인 경우의 알루미늄 총량에 훨씬 못 미친다(Fig. 5). 단지 pH 3에 근접한 산성환경에서만 그 차이가 크지 않다. 이러한 열역학적 고찰 결과들은 Al(OH)₃이 용액 내 알루미늄 용해도를 결정하는 주 고상인 경우 그 총량이 감지될 수 있는 농도의 Al₁₃-tridecamer를 생성하기에 불충분함을 지시한다. 다만, 극단적인 산성 토양에서 낮은 결정도를 갖는 깃사이트와의 평형상태, 또는 산성환경에서 형성된 높은 알루미늄 총량을 갖는 용액이 부분적으로 중화되는 비평형 환경 등, 극히 제한적인 환경에서만 Al₁₃-tridecamer의 생성이 가능할 것이다. 따라서 제주도 안디졸 토양환경과 같이 평형조건에 근접한 자연계에서 Al(OH)₃ 상이 존재할 경우 Al₁₃-tridecamer가 생성되기가 매우 어려우며, 존재하더라도 극소량이 준안정상으로 존재할 것이고, 점차 안정상인 깃사이트로 전이할 것이다.

5.3. $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ 공존 계에서의 Al_{13} -tridecamer

$(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ 상은 그 결정도에 따라 결정도가 낮은 프로토-이모골라이트와 결정질의 이모골라이트로 구분될 수 있다. 깃사이트와 함께 안디졸 및 스포도졸(Spodosols) 토양과 같은 비교적 성숙도가 높은 토양의 B층에 생성되나, 깃사이트보다는 하부에 더 농집되는 경향이 있다. 이모골라이트 또한 높은 알루미늄 함량을 갖고 있어, 그 용해도 특성이 자연 토양계의 알루미늄 거동을 조절하는 주요 인자이다. 본 연구의 대상 토양에 대한 평형반응실험의 결과(Fig. 4b)에서 나타난 바와 같이, 평형상태일 경우 반응액에서의 알루미늄 총량이 $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ 상에 의해 주로 영향 받을 수 있음을 제시한다. 그 직선 기울기(2.45) 및 상관성($r^2=0.9988$)이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 용해도 선보다도 다소 뚜렷하다. 이는 $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ 상이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이상으로 토양계 알루미늄 총량에 영향을 주었을 것임을 지시하며, 따라서 동일한 방법으로 그 용해도 특성에 따른 토양수에서의 알루미늄의 총량 변화, 그리고 이로 인한 Al_{13} -tridecamer의 존재 가능성을 정량적으로 고찰하여 보았다.

Fig. 5는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 몇 가지 조건에서의 이모골라이트 및 이보다 결정도가 낮은 프로토-이모골라이트의 용해도 곡선을 제시하고 있다. 기본적으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 동일하게 약산성 내지 중성환경에서 가장 낮은 용해도 특성을 보인다. 그러나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과는 달리 H_4SiO_4 의 활동도 변화에 따른 용해도 곡선의 변화가 뚜렷하게 나타난다. H_4SiO_4 의 활동도가 10^{-3}M 인 조건에서 상대적으로 안정한 이모골라이트($\log K_{\text{eq}}=6.0$, Farmer and Fraser, 1982)의 용해도는 결정질 깃사이트(최소값 $\text{pH}=6.4$ 에서 $4.60 \times 10^{-9}\text{M}$) 보다 낮은 $\text{pH}=6.4$ 에서 최소값 $2.65 \times 10^{-9}\text{M}$ 을 나타내며, 결정도가 낮은 프로토-이모골라이트($\log K_{\text{eq}}=7.02$, Lumsdon and Farmer, 1995)의 용해도는 결정질 합성 깃사이트와 자연산 깃사이트의 중간 값(최소값 $2.77 \times 10^{-8}\text{M}$)을 갖는다(Fig. 5a). 반면에 H_4SiO_4 의 활동도가 10^{-4}M 인 조건에서는 이모골라이트(최소값 $8.31 \times 10^{-9}\text{M}$) 및 프로토-이모골라이트(최소값 $8.70 \times 10^{-8}\text{M}$)의 용해도가 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상의 용해도보다 높게 나타난다(Fig. 5b). 두 경우 모두 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상의 경우처럼 Al_{13} -tridecamer 농도가 10^{-9}M 인 경우의 알루미늄 총량에 훨씬 못 미치며, 다만, pH 3에 근접한 산성환경에서만 그 차이가 크지 않다. 또한 H_4SiO_4 의 활동도가 높은 환경에서 이모골라이트가 알루미늄 총량을 조절하는 주 고상일 경

우 평형조건인 용액 내 알루미늄 농도는 더 낮아지며, 따라서 Al_{13} -tridecamer의 생성을 더욱 어렵게 할 것이다. 따라서 깃사이트의 경우와 마찬가지로, 극단적인 산성 토양에서 낮은 결정도를 갖는 프로토-이모골라이트와의 평형상태, 또는 산성환경에서 형성된 높은 알루미늄 총량을 갖는 용액이 부분적으로 중화되는 비평형 환경 등과 같이, 제한적인 환경에서만 Al_{13} -tridecamer의 생성이 가능할 것이다. 이러한 열역학적 고찰 결과들은 이모골라이트 및 프로토-이모골라이트가 결정되는 자연환경에서의 Al_{13} -tridecamer 생성은 극히 제한될 것이며, 특히 제주도 안디졸 토양과 같은 평형에 근접하고, H_4SiO_4 활동도가 높은 환경에서의 Al_{13} -tridecamer 존재 가능성은 매우 희박할 것임을 제시해 준다.

5.4. Al-유기물 복합체 형성과 Al_{13} -tridecamer

토양계에서의 유기물 존재는 유기물과의 높은 화학적 친화도를 갖는 알루미늄의 특성을 고려할 때 Al_{13} -tridecamer의 자연계 형성을 방해하는 요인이 될 수 있다. 특히, 용해도 실험결과에서 pAl^{3+} 와 pH 사이의 기울기가 1.5~2 사이의 값을 가질 경우 Al-유기물 복합체의 형성이 다양하게 이루어질 가능성이 높다(Berggren and Mulder, 1995; Simonsson, 2000). 또한 Farmer(1999)는 스포도졸 토양의 유기물 함량이 높은 Bs 층에서 Al-humate 및 Al-fulvate의 침전물들이 pH 4.6이상의 평형조건에서 알루미늄의 주요 기원 물질이 될 수 있음을 제시하였고, Krishnamurti, et al.(1999)은 실내실험을 통해 Al_{13} -tridecamer가 tartaric acid의 존재조건에서 그 생성이 제약받을 수 있음을 보여 주었다.

본 연구에서의 평형실험결과, Dialysis 전후의 뚜렷한 Al 및 Si 총함량 차이, 그리고 pH-pAl^{3+} 및 $\text{pH-(pAl}^{3+} + \text{p(H}_4\text{SiO}_4))$ 상관관계에서의 기울기가 3보다 작은 값을 갖는 점은 평형상태에서의 알루미늄의 일부가 Al-유기물 복합체들의 일부 영향을 받고 있음을 지시한다. 그러나, 기울기 값이 3에 근접하고 있고, 반응액의 높지 않은 TOC 값은 그 영향도가 크지 않음을 반영한 것으로 해석되며, 따라서 본 연구대상시료에서의 Al-유기물 복합체의 형성에 의한 Al_{13} -tridecamer 생성의 제한은 극히 낮을 것으로 생각된다.

6. 결 론

다량의 Al-함유 고상을 갖는 제주도 안디졸 토양

Bo 층의 알루미늄 거동은 다양한 pH조건에서의 평형 실험결과 Al(OH)₃, 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등의 고상에 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. Al₁₃-tridecamer 생성조건에 대한 열역학적 고찰 결과는 10⁻⁹M의 극소량이 생성되기 위해 최소 약 2×10⁻⁶M(pH=6.2)의 알루미늄 총량이 요구되는 것으로 나타났다. 그러나 Al(OH)₃, 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등에 의해 알루미늄 총량이 제한되는 토양계에서는 용해도가 높은 프로토-이모골라이트(logK_{eq}=7.02)의 경우에도 평형조건에서 Al₁₃-tridecamer 생성을 위한 알루미늄 총량조건을 충족시키지 못한다. 이러한 결과는 Al-함유고상들에 의해 알루미늄 총량이 조절되는 평형조건에 근접한 자연계 토양에서는 Al₁₃-tridecamer의 생성확인 가능성이 매우 낮음을 제시하며, 단지 pH 3 내외의 산성화가 심화된 극히 일부 토양, 또는 산성환경에서 형성된 높은 알루미늄 총량을 갖는 용액이 부분적으로 중화되는 비평형 환경 등, 극히 제한적인 환경에서만 Al₁₃-tridecamer의 생성이 가능할 것이다.

이러한 열역학적 고찰 결과는 깁사이트 및 이모골라이트가 알루미늄 거동의 주요 영향인자인 안디졸 및 스포도졸 토양에서의 Al₁₃-tridecamer의 인지 가능성은 매우 희박함을 지시해 주며, 따라서 이 같은 토양에서의 Al₁₃-tridecamer에 의한 독성현상은 그 가능성은 극히 낮을 것으로 생각된다.

사 사

본 논문의 심사를 세심하게 하여주신 두 분의 심사 위원께 진심으로 감사 드립니다. 이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-99-041-D00430)에 의하여 지원되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- Berggren, D. and Mulder, J. (1995) The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 4167-4180.
- Bertsch, P.M. (1987) Conditions for Al(13) polymer formation in partially neutralized aluminum solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 51, p. 825-828.
- Bottero, J.Y., Axelos, M., Tchoubar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J., and Fiessinger, F. (1987) Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggin Al₁₃ polymers. *J. Colloid and Interface Science*, v. 117, p. 47-57.
- Boudot, J.P., Becquer, T., Merlet, D., and Rouiller, J. (1994) Aluminum toxicity in declining forests: a general overview with seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains(France). *Ann. Sci. For.*, v. 51, p. 27-51.
- Charlton, S.R., Macklin, C.L., and Parkhurst, D.L. (1997) *Water-Resources Investigations Report 97-4222*, U.S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.
- Farmer, V.C. (1999) The solubility characteristics of organic Al precipitates in allophanic Bs horizons could mimic those of Al hydroxides, and indicate the solubility of associated allophanes. *European J. Soil Science*, v. 50, p. 713-715.
- Farmer, V.C. and Fraser, A.R. (1982) Chemical and colloidal stability of sols in the Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-H₂O system: their role in podzolization. *Journal of Soil Science*, v. 33, p. 732-742.
- Farmer, V.C. and Lumsdon, D.G. (1994) An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3331-3334.
- Furrer, G., Ludwig, C., and Schindler, P.W. (1992a) On the chemistry of the Keggin Al(13) polymer; I. Acid-base properties. *J. Colloid and Interface Science*, v. 149, p. 56-67.
- Furrer, G., Trusch, B., and Muller, C. (1992b) The formation of polynuclear Al(13) under simulated natural conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 3831-3838.
- Gustafsson, J.J., Berggre, D., Simmon, M., Zysset, M., and Mulder, J. (2001) Aluminum solubility mechanism in moderately acid Bs horizons of podzolized soils. *European J. Soil Science*, v. 52, p. 655-665.
- Kerven, G.L., Larsen, P.L., and Blamey, F.P.C. (1995) Detrimental sulfate effects on formation of Al-13 tridecameric polycation in synthetic soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 59, p. 765-771.
- Krishnamurti, G.S.R., Wang, M.K., and Huang, P.M. (1999) Role of tartaric acid in the inhibition of the formation of Al₁₃ tridecamer using sulfate precipitation. *Clays and Clay Minerals*, v. 47, p. 658-663.
- 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.
- LaZerte, B.D., Loon, G. and van Anderson, B. (1997) Aluminum in water. In: Yokel, R.A., Goulb, M.S. (Eds.), *Research Issues in Aluminum Toxicity*. Taylor & Francis, Bristol, USA, p. 17-45.
- Lumsdon, D.G. and Farmer, V.C. (1995) Solubility characteristics of proto-imogolite sols: how silicic acid can de-toxify aluminum solutions. *European J. Soil Science*, v. 46, p. 179-186.
- May, H.D., Helmke, P.A., and Jackson, M.L. (1979) Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in the aqueous solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 861-868.
- Nordstrom, D.K. and May, H.M. (1989) Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In Sposito, G.(Ed.), *The Environmental Chemistry of Aluminum*, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 29-55.
- Palmer, D.A. and Wesolowski, D.J. (1992) Aluminum spe-

- ciation and equilibria in aqueous solution : II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solution from 30 to 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 1093-1111.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M. (1992) Formation of the Al(13) tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 914-921.
- Parker, D.R., Kinraide, T.B., and Zelazny, L.W. (1989) On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 53, p. 789-796.
- Parkhurst, D.L. (1995) *Water-Resources Investigations Report 95-4227*, U.S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.
- Plyasunov, A.v. and Grenthe, I. (1994) The temperature dependence of stability constants for the formation of polynuclear cationic complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3561-3582.
- Shann, J.R. and Bertsch, P.M. (1993) Differential cultivar response to polynuclear hydroxo-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 57, p. 116-120.
- Simonsson, M. (2000) Interaction of aluminum and fulvic acid in moderately acid solutions: stoichiometry of the H^+/Al^{3+} exchange. *European J. Soil Science*, v. 51, p. 655-666.
- 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. 58p.
- Sposito, G.(eds.) (1996) *The environmental chemistry of aluminum*. CRC Press. 464p.
- Su, C., Harsh, J.B. and Boyle, J.S. (1995) Solubility of hydroxy-aluminum interlayer and imogolite in a Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 59, p. 373-379.
- 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.
- Wagatsuma, T. and Kaneko, M. (1987) High toxicity of hydroxy-aluminum polymer ions to plant roots. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 33, p. 57-67.

2002년 2월 20일 원고접수, 2002년 4월 26일 게재승인.