

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

### Buffer Capacity of Bo Horizon Soils of Andisols from Jeju Island: Solubility Effect of Mineral Phases

이규호 (Gyoo Ho Lee) · 송윤구 (Yungoo Song)\* · 문지원 (Ji-Won Moon) · 문희수 (Hi-Soo Moon)

연세대학교 지구시스템과학과  
(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

**요약** : 제주도 안디졸(Andisol) 토양 분포지역 중 화산성 쇄설물과 현무암으로부터 기원된 두 토양의 Bo층을 대상으로 완충능력을 계산하고 토양의 알루미늄 용해도가 완충능력에 미치는 영향을 연구하였다. 주상실험 결과는 pH 6.0과 4.0 부근에서 완충작용이 일어남을 보여 주며, 현무암기원의 토양보다 화산쇄설암기원 토양의 완충능력이 더 큰 것으로 나타났다. 다양한 pH조건에서의 배치평형실험 결과 다량의 알루미늄 함유 광물상을 갖는 제주도 안디졸 토양 Bo층에서의 알루미늄 거동은  $Al(OH)_3$ , 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등의 고상에 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. Bo층 토양의 광물조성, 배치평형실험결과, 그리고 주상실험 결과를 종합해 볼 때, pH 4.0 부근에서 나타나는 뚜렷한 완충능력( $\beta$ )은 김사이트 및 프로토-이모골라이트의 용해도 특성에 의해서 좌우되는 것으로 해석된다. pH 6.0 내외의 완충작용은 규산염광물의 용해도 및 염기성양이온의 양이온교환반응에 의해 진행되고 있으나, 낮은 염기성포화도는 토양산성화가 더 진행될 경우 이러한 완충효과가 오래 지속되지 못할 것임을 지시한다.

**주요어** : 안디졸, 완충능력( $\beta$ ), 알루미늄 용해도, 프로토-이모골라이트, 토양산성화 양이온교환능(CEC), 염기성포화도(BS)

**ABSTRACT** : Buffer capacities for two Bo horizon soils of Andisols developed from different parent materials have been investigated. The titration curves from column leaching experiment show that buffering occurred at pH 4.0 and 6.0. The buffer intensity of soil developed from pyroclastic materials (P-soil) is higher than that from basalts (B-soil). From batch test we have found that proto-imogolite and/or imogolite may control Al solubility as well as  $Al(OH)_3$  in the moderate acid condition. The buffer intensities ( $\beta$ ) of P-soils were plotted on the theoretical buffering curve of  $Al(OH)_3$ , while  $\beta$  of B-soils approached to that of proto-imogolite, which shows the solubility of short-range-order materials in P-soil control the buffer capacity. Buffering at pH 6.0 is thought to be the result of dissolution of some silicate clays and exchange reactions between  $H^+$  and base-forming cations. Considering the amount of annual acid precipitation, aluminum solubility of Andisols, and the low BS (Base Saturation percentage), it can be predicted that prolonged acid precipitation will reduce the buffer capacity of soils and lead to soil acidification.

**Key words** : buffer capacity, aluminum solubility, gibbsite, proto-imogolite, acidification, cation exchange capacity (CEC), base saturation (BS)

\*교신저자: yungoo@yonsei.ac.kr

서 언

지속적인 산성강우는 토양에 H<sup>+</sup>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<sup>+</sup>이온 부하량, 염기성양이온의 상실속도 및 유입속도(모질 물질의 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 여름철에 강수량이 100 mm 이하인 일부기간을 제외하고는 5이하로 산성화 경향이 뚜렷하다(Fig. 1, 이광식 등, 1997). 이러한 산성강우는 지표 토양환경 구성물질과의 반응과정에서 중화되지만, 그 pH 완충영역 및 중화될 수 있는 수소이온의 양은 토양구성광물의 물리화학적 특성에 크게 좌우되므로, 완충능력은 산성강우에 의한 토양산성화 진행여부 예측을 가능하게 해주는 요소이다. 화산성 쇄설물 또는 현무암으로부터 기원된 제주도 안디졸(Andisols) 토양의 Bo층은 알루미늄을 주원소로 갖는 깁사이트(gibbsite), 이모골라이트(imogolite), 프로토-이모골라이트(proto-imgolite) 등과 페리하이드라이트(ferrihydrite) 등의 철수산화광물, 그리고 카올리나이트 등 층상규산염점토광물로 구성되어 있다(Song *et al.*, 1998). 이러한 토양

구성광물과 산성강우 상호반응에서, 토양내에 다량 함유되어 있는 낮은 결정도를 갖는 고상의 용해도 특성이 수소이온 완충작용(H<sup>+</sup>-buffering)의 지배적인 역할을 할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 제주도의 대표적 토양인 안디졸 Bo층 토양에 대하여 주상실험(column experiment)과 배치평형실험(batch experiment)을 이용하여 현 상태에서의 완충능력을 규명하고, 이에 영향을 주는 광물상, 특히 주구성광물인 낮은 결정도의 알루미늄 함유 광물상의 용해도 특성이 토양완충능력에 미치는 영향을 정량적으로 알아보려고 하였다.

이론적 배경

완충능력을 가진 토양에 산이 가해지는 경우, 적정곡선(pH vs. C<sub>A</sub>)의 기울기는 곡선상의 한 점에서 가해진 H<sup>+</sup>에 대한 pH의 변화경향을 반영한다. 즉, 한 점에서 완충능력 혹은 완충지수( $\beta$ )는 적정곡선의 기울기와 반비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta = - \frac{dC_A}{dpH}$$

여기서 dC<sub>A</sub>는 dpH만큼의 변화를 일으키는데 가해지는 H<sup>+</sup>의 몰수/L이다.

토양의 pH 완충구간과 완충능력은 각 구성광물의 pH 변화에 따른 용해도 특성 및 완충능력과 직접 연관되며, 완충능력은 각 구성광물 완충능력의 합과 같다. 따라서, 평형상태를 가정했을 경우, 토양구성광물의 열역학적 자료로부터 pH 구간별로 그 이론적 완충능력을 계산할 수 있다.

먼저 대상토양의 주구성광물인 프로토-이모골라이트 완충능력은 평형상태의 물-프로토-이모골라이트 평형계에 산(예, HCl)을 가했을 경우 더해진 산의 몰수(C<sub>A</sub>)에 대한 pH 변화 정도를 계산함으로써 구해진다. 이 때 프로토-이모골라이트로부터 용해된 알루미늄의 양 및 pH에 따른 speciation이 가해진 H<sup>+</sup> 이온의 중화반응에 참여한다. 용해된 알루미늄의 총량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$m \sum Al = m(Al^{3+}) + m(AlOH^{2+}) + m(Al(OH)_2^+) + m(Al(OH)_3^0) + m(Al(OH)_4^-)$$

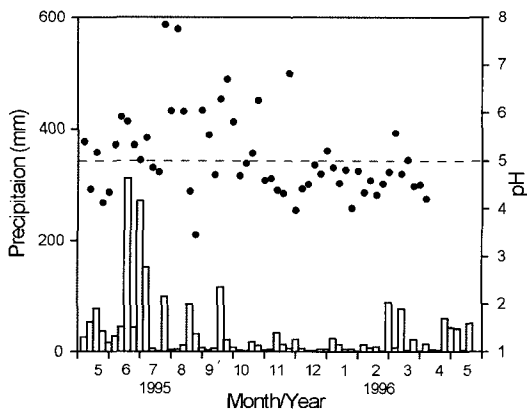


Fig. 1. The amount and pH of precipitation at Seongsan area, Jeju island (from Lee *et al.*, 1997).

HCl이 가해졌을 경우, 가해진 H<sup>+</sup>의 몰수는 Cl<sup>-</sup>의 몰수와 동일하며, 이 때 용액에서의 전하 균형반응식(charge balance)은 다음과 같다.

$$3m(\text{Al}^{3+}) + 2m(\text{AlOH}^{2+}) + m(\text{Al}(\text{OH})_2^+) + m(\text{H}^+) = m(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + m(\text{Cl}^-) + m(\text{OH}^-)$$

$$C_A = 3m(\text{Al}^{3+}) + 2m(\text{AlOH}^{2+}) + m(\text{Al}(\text{OH})_2^+) + m(\text{H}^+) - m(\text{Al}(\text{OH})_4^-) - m(\text{OH}^-) \quad (1)$$

Table 1의 프로토-이모골라이트 용해반응식 (6)으로부터  $K_6 = [\text{Al}^{3+}][\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5}/[\text{H}^+]^3$  관계식과 각 알루미늄 이온의 평형상수(식1~4)를 이용하고,  $m(\text{농도}) = \alpha(\text{활동도})$ 를 가정하였을 경우, (1)식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_A = 3K_6[\text{H}^+]^3/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + 2K_6[\text{H}^+]^2K_1/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + K_6[\text{H}^+]K_2/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + [\text{H}^+] - K_6K_4/([\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5}[\text{H}^+]) - [\text{OH}^-] \quad (2)$$

이를 [H<sup>+</sup>]에 대해 미분하고, [OH<sup>-</sup>]=K<sub>w</sub>/[H<sup>+</sup>] 관계식과, pH=-log[H<sup>+</sup>]의 미분으로부터 유도되는 d[H<sup>+</sup>]=dpH(-2.3[H<sup>+</sup>]) 식을 대입하면, 최종적으로 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\beta = -\frac{dC_A}{dpH} = 2.3 \{ 9K_6[\text{H}^+]^3/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + 4K_6[\text{H}^+]^2K_1/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + K_6[\text{H}^+]K_2/[\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5} + K_6K_4/([\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5}[\text{H}^+]) + [\text{H}^+] + K_w/[\text{H}^+] \} \quad (3)$$

위의 관계를 고려하여 볼 때, 용액의 완충능

력(β)은 평형상태에 있는 용액 내의 알루미늄 농도가 좌우하며, 따라서 이를 결정하는 알루미늄 함유고상의 용해도 특성이 가장 중요한 요인이 된다.

자연계의 대표적인 알루미늄 함유 고상인 Al(OH)<sub>3</sub>(깁사이트(Gibbsite), 혹은 알루미늄 수산화물) 및 (HO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiOH(이모골라이트(Imogolite), 혹은 프로토-이모골라이트(Proto-imogolite))의 평형상태에서의 상 관계를 Table 1에 제시된 반응식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{eq} = [\text{Al}^{3+}]/[\text{H}^+]^3$$

$$pAl = 3pH - \log K_{eq} \quad \text{for Gibbsite, Aluminum hydroxide} \quad (4)$$

$$K_{eq} = [\text{Al}^{3+}][\text{H}_4\text{SiO}_4]^{0.5}/[\text{H}^+]^3$$

$$pAl + 0.5p(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 3pH - \log K_{eq} \quad \text{for Imogolite, Proto-imogolite} \quad (5)$$

여기서 괄호는 이온 활동도를 나타내며, K<sub>eq</sub> 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.

### 시료 및 실험방법

#### 시 료

시료는 화산쇄설암을 기원물질로 하는 지역과 현무암을 기원물질로 하는 두 개 지역의 안

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

Equilibrium Reactions	log K <sub>n</sub>	Source
1) Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O = AlOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-5.00	a
2) Al <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-10.10	a
3) Al <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> + 3H <sup>+</sup>	-16.80	a
4) Al <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O = Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-22.87	b
5) Al(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> = Al <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	8.77 (natural gibbsite)	c
	10.8 (amorphous form)	d
6) 0.5(HO) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiOH + 3H <sup>+</sup> = Al <sup>3+</sup> + 0.5H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> + 1.5H <sub>2</sub> O	7.02 (proto-imogolite)	e

<sup>a</sup> Nordstrom and May (1989), <sup>b</sup> Palmer and Wesolowski (1992), <sup>c</sup> May *et al.* (1979), <sup>d</sup> Charlton *et al.* (1997), <sup>e</sup> Lumsdon and Farmer (1995)

디졸 토양에서 채취하였다. 토양 pH는 표토층 pH(약 5) 값과는 달리 화산쇄설암 기원 안디졸 Bo층은 5.9, 현무암 기원의 안디졸 Bo층은 5.4의 pH(in H<sub>2</sub>O) 값을 보이며, 두 시료 모두 약 57%의 공극율과 1~1.4 wt.%의 탄소함량을 보인다. 또한 화산쇄설암 기원 안디졸 Bo층은 26.4 cmol/kg의 양이온교환능을, 현무암 기원의 안디졸 Bo층은 18.4 cmol/kg의 양이온교환능을 각각 나타낸다. 이에 반하여 두 시료 모두 낮은 염기성원소 포화도(BS) 값을 보인다(Table 2). XRD 분석결과는 Bo층 상부에 깎사이트가 상대적으로 우세하며, Bo층 하부로 갈수록 1:1 규산염광물인 카올리나이트 및 2:1 규산염광물들(스멕타이트, hydroxy-interlayered smectite(HIS), 혹은 hydroxy-interlayered vermiculite(HIV))이 증가하는 양상을 보인다(Song *et al.*, 1998). 알로페인 혹은 프로토-이모골라이트 같은 결정도가 낮은 물질에 대한 화학적용매(Na-pyrophosphate 및 Acid-oxalate)를 이용한 정성 및 정량적 분석 결과(Table 2 from Song *et al.*, 1998), 화산쇄설암 기원의 안디졸 Bo층은 약 31 wt.%, 현무암 기원의 안디졸 Bo층은 약 10 wt.%의 알로페인, 혹은 프로토-이모골라이트를 함유하고 있다. XRD 결과에서 나타난 결정질 깎사이트의 존재와 함께 상당량의 Al-함유 고상이 존재함을 알 수 있다.

주상실험

채취한 시료는 교란을 최대한 방지하면서 아크릴 컬럼에 채워서 들밀도(bulk density), 입자 밀도(particle density), 공극률(porosity) 등 각종 물성을 측정하였다(Table 2). 0.01N HCl용액(pH 2.0)을 연동펌프(peristaltic pump)를 사용하여 평균 0.025 mL/분의 속도로 컬럼의 하부로부터 주입하여 토양과 충분한 반응을 갖도록 한 후 상부에서 유출되는 반응용액을 일정한 시간 간격으로 채취하고 pH를 측정하였다. 대기가 반응용액의 pH에 주는 영향을 최소화하기

위해 실험기구 전체를 밀폐용기(glove box)에 넣은 상태에서 실험을 수행하였다. 주상 실험은 약 4개월 간 실시하였으며, 장기간의 용출에 따른 변화를 알아보기 위해 현재도 진행 중에 있다.

배치평형실험

본 실험은 이미 이규호 등(2002)에 의해 실시된 바 있으며, 여기서는 이와 동일한 방법으로 보다 다양한 pH 조건에서 실시하였다. 시료 20 g을, 예비실험을 통해 반응 후의 pH 값이 적절한 범위 내로 유지될 수 있도록 HCl로 초기 pH가 조절된 200 mL의 용액에 넣어(1:10) 교반기로 약 2달 동안 상온에서 충분히 반응시킴으로써 이루어졌다. pH의 변화를 계속적으로 측정하여 더 이상의 변화가 감지되지 않은 시점을 평형에 근접한 것으로 간주하고 원심분리를 통해 반응액을 분리하였으며, 최종 pH 값을 측정하였다. 이후, 반응액 내에 형성될 수 있는 프로토-이모골라이트 졸(sol) 및 Al-유기물 복합체가 Al(monomer)의 분석시에 함께 분석되어 분석치에 영향을 줄 수 있으므로 투석(dialysis)을 실시하여 이를 배제하였다.

분석방법

주상 및 배치 실험을 통해 채취한 모든 반응액의 Al(total), Si(total) 및 양이온(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) 농도는 원자흡광분석기를, 음이온(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 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(Lalände and Hendershot, 1986)을, Si(monomer)의 분석은 Thomsen *et al.*(1983)의 방법을 각각 이용하였다.

분석결과에 대하여는 PHREEQC(Parkhurst,

**Table 2.** Soil properties of Bo horizon from Andisols, Jeju island (from Song *et al.*, 1998)

Origin of Parent Materials	Porosity (%)	pH (in H <sub>2</sub> O)	Total C (wt.%)	Proto-imogolite, or Allophane (wt.%) <sup>a</sup>	Ferrihydrite (wt.%) <sup>b</sup>	CEC (cmol/kg)	BS (%)
Pyroclastic rock	56.8	5.87	1.14	31.1	19.5	26.4	3.74
Basalt	57.6	5.37	1.49	10.0	7.3	18.4	6.01

<sup>a</sup> Calculated from acid-oxalate extracted Si(Si<sub>o</sub>). <sup>b</sup> Calculated from DCB extracted Fe(Fe<sub>d</sub>).

1995; Charlton *et al.*, 1997)를 이용한 열역학적 모델링을 실시하여 원소들의 활동도를 계산하고, 주요 고상들에 대한 용해도 특성을 파악하였다.

## 결 과

### 주상실험결과

주상실험 결과를 첨가된 수소이온 몰수에 대한 pH 변화로 도시한 결과, pH가 약 6.0~6.5 및 4.0 구간에서 강한 H<sup>+</sup>에 대한 완충작용이 일어나고 있음을 알 수 있다(Fig. 2). 현무암에서 기원한 토양의 경우 약 45일, 즉 11 pore volume 정도의 용액과 반응했을 때 pH 6.0에서의 완충작용이 거의 소실되는데 비해, 화산쇄설암을 기원물질로 하는 토양에서는 약 60일 동안 20 pore volume의 용액과 반응하는 동안 완충능력을 유지한다. pH의 변화곡선에서도 화산쇄설암에서 기원한 토양은 비교적 천천히 완충능력이 소실되어 90일 경과 후부터 다시 pH 4.0구간의 완충현상이 나타나는데 비해, 현무암 기원 토양에서는 급격히 완충능력이 소모되면서 두 번째 완충구간으로 전이되는 것을 볼 수 있다. 주상실험은 현재 계속 진행 중이나, 화산쇄설암 기원 토양에서는 pH 4.0구간에 도달한 후, 약 10 pore volume의 HCl 용액과의 반응을 통해서도 pH의 변화는 0.1미만으로 활발한 완충작용이 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 반면에 현무암 기원 토양에서는 완충능력의 감소가 현저하여 반응용액의 pH가 꾸준히 감소하는 결과를 보여 준다.

주상실험에서 채취된 시료의 분석 및 열역학적 계산 결과를 pH-pAl<sup>3+</sup> 상관도 및 pH-pAl<sup>3+</sup>+0.5p(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 상관도에 도시하여 보면(Fig. 3), 깁사이트 및 프로토-이모골라이트 모두에 대하여 포화상태에 있으며, 이들 고상의 용해도 선에 근접한 약 3의 기울기를 갖는다.

### 배치평형반응 실험결과

평형반응으로부터 채취된 시료의 분석 및 열역학적 모델링 결과를 pH-pAl<sup>3+</sup> 상관도 및 pH-pAl<sup>3+</sup>+0.5p(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 상관도에 도시하여 Al(OH)<sub>3</sub> 및 (HO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiOH 상에 대한 포화도 및 상관

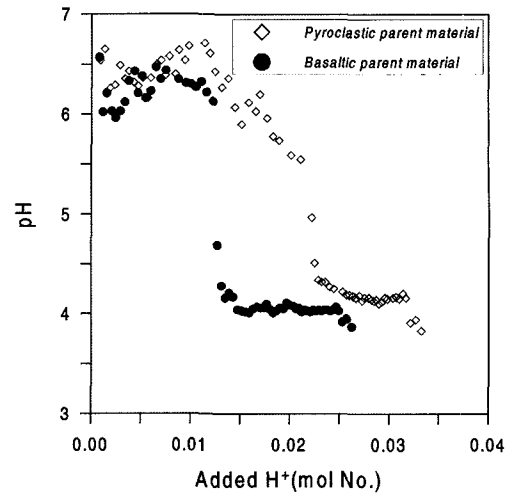


Fig. 2. Added H<sup>+</sup>(mole No.) vs. pH diagram for Bo horizon of Andisols.

관계를 알아보려고 하였다(Fig. 3). pH-pAl<sup>3+</sup> 상관도에서 기울기가 이상적인 Al(OH)<sub>3</sub> 상들의 기울기 3보다 작게 나타난다. pH-pAl<sup>3+</sup>+0.5p(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) 상관도에서도 반응액의 용해도 선이 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트의 이상적인 용해도 선 기울기 3에 미치지 못한다. 이는 반응액의 유기탄소 함량(8~15 mg/kg, 이규호 등, 2002) 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)<sub>3</sub> 및 (HO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiOH 상에 의해 반응계의 알루미늄 용해도가 주로 영향 받고 있음을 알 수 있으며, 이규호 등(2002)의 결과와 동일하다.

## 토 의

### Al 용해도 특성의 영향

배치평형반응 결과는 대상시료에 다량 함유된 프로토-이모골라이트 및 깁사이트가 물과의 반응시 알루미늄의 주요 기원물질임을 보여주며, 또한 이로부터 용해되는 알루미늄이 pH 완충작용에 주요일 가능성을 제시한다. 따라서 프로토-이모골라이트 등 알루미늄 함유고상의 완

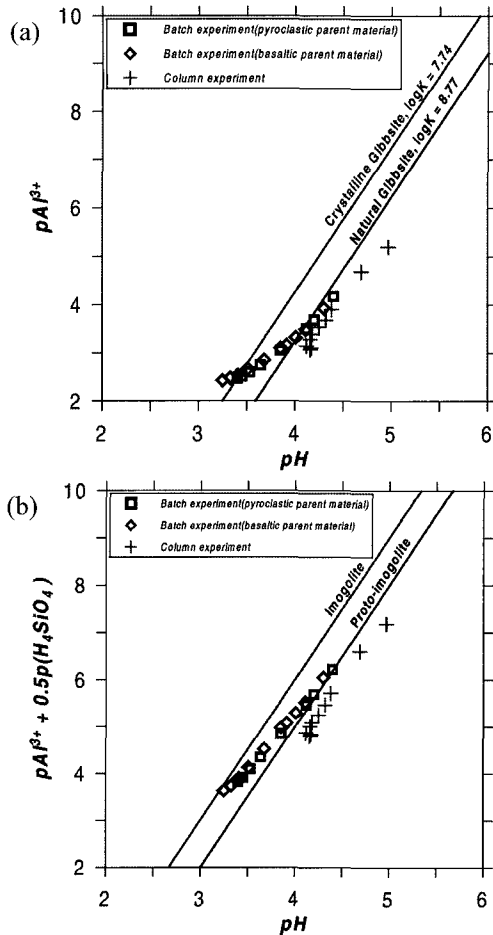


Fig. 3. pAl vs. pH (a) and pAl+0.5p(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) vs. pH (b) diagrams for solutions from column and batch experiments.

충능력을 주상실험결과와 비교 검토하고자 한다.

Fig. 4는 앞서 유도한 프로토-이모글라이트에 의한 이론적 완충능력을 제시하는 식 (3)을 도식한 결과이다. 동일한 방법으로 깃사이트에 대한 완충능력을 계산하여 함께 도식하였다. 주상 실험결과로부터 각 pore volume 사이의 pH 및 첨가 수소이온 몰수 차이를 각 시료 pH에서의 완충능력( $\beta$ )으로 Fig. 4에 함께 도식하였다.

프로토-이모글라이트 및 깃사이트의 완충능력( $\beta$ ) 곡선은 약산성, 중성조건에서는 물의 완충능력( $\beta$ )에 비해 약간 높은 정도로 매우 미약하나, 산성영역에서 뚜렷히 증가하는 경향을 보인다. 이는 이들 고상의 용해도가 중성 pH 영

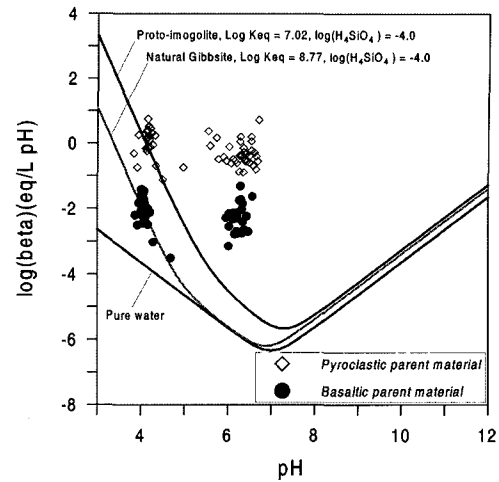


Fig. 4. dpH vs. log( $\beta$ ) diagrams for gibbsite, proto-imogolite, pure water, and soil solutions from Bo horizon of Andisols.

역에서 가장 낮은 것을 알려져 있어(이규호 등, 2002), 이에 의해 조절되는 반응액의 낮은 알루미늄 함량이 완충능력( $\beta$ )을 보이지 못하는데 기인한다. pH 5 이하의 강산성 영역에서의 뚜렷한 완충능력( $\beta$ )의 증가는 주상실험에서 나타난 pH 4에서의 완충현상에 이들 고상이 주요 영향요소로 작용했음을 지시하며, Fig. 4에 도식된 주상실험 결과는 이를 뒷받침한다. 현무암기원 토양의 완충능력( $\beta$ )은 pH 4.0구간에서 화산쇄설암기원토양보다 낮은 값을 보이며, 대부분 깃사이트의 완충곡선과 겹쳐서 나타내는데, 이는 시료의 구성광물의 상대적 차이에 기인하여, 상대적으로 높은 함량의 깃사이트 용해가 완충작용에 주로 영향을 주었을 가능성을 지시한다. 상대적으로 높은 프로토-이모글라이트 함량을 갖는 화산쇄설암기원 토양시료는 pH 4.0에서 완충능력 값( $\beta$ )이 프로토-이모글라이트의 완충곡선상에 주로 나타나며, 이 또한 프로토-이모글라이트의 용해가 주 완충작용임을 지시한다 (Fig. 4).

총상규산염광물의 용해도, 양이온교환능(CEC) 및 염기포화도(BS)의 영향

중성환경에서의 낮은 용해도 특성을 갖는 알루미늄 함유광물상은 pH 6.0~6.5 구간에서의 H<sup>+</sup> 완충현상과는 무관하다. 이 같은 완충현상은

토양 구성광물 중 1:1 및 2:1형의 규산염점토광물의 중화반응, 그리고, 토양의 양이온교환반응의 영향일 가능성이 높다. 대상시료의 경우 일부 카올리나이트 및 HIS(혹은, HIV)가 함유되어 있으며, 이들 광물의 완충능력이 약염기성 및 중성에서 상당히 높게 나타난다(Langmuir, 1997). 또한 대상시료는 18~28 cmol/kg의 양이온교환능(Table 2) 값을 갖고 있어, 중성환경에서 수소이온 교환반응을 통한 높은 완충능력을 가질 수 있음을 지시한다.

#### 완충능력 감소에 따른 토양산성화

pH 6.0에서의 완충현상은 현무암기원 토양의 경우 약  $1.0 \times 10^2$  몰수의  $H^+$ 가 공급되었을 때 거의 소실되었으며, 화산쇄설암기원토양은 완충효과가 사라지기 시작하는 시점까지 약  $2.1 \times 10^2$  몰수의  $H^+$ 가 첨가되었다. 실제로 강우로부터 토양에 연간 공급되는  $H^+$ 의 몰수를 계산해 보면 약  $1.35 \times 10^5$ 로 실내 주상실험의 규모효과를 고려하더라도 현저하게 작은 양이다. 이는 대상시료의 양이온교환능에 비해 상대적으로 매우 낮은 염기성양이온포화도(BS, 5% 내외)에 의해 설명될 수 있으며, 이러한 결과는 이미 많은 산성강우에 의한 강한 용출작용이 진행되어 중성환경에서의 완충능력이 상당부분 상실되었음을 지시한다. 또한 토양층의 높은 공극률(>50%)은 강우가 비교적 빠른 시간에 Bo층에 도달하도록 하여 오랜 시간 동안 지속적인 토양과  $H^+$ 와의 반응을 유도할 수 있어, 완충능력의 감소로 인한 토양의 산성화는 그 진행이 가속화 될 가능성이 있다.

현재까지의 실험결과 pH 4.0에서의 완충작용은 현무암기원 토양의 경우 약  $2.6 \times 10^2$  몰수의  $H^+$ 가 공급되었을 때 거의 소실되었으며, 화산쇄설암기원 토양은 완충효과가 사라지기 시작하는 시점까지 약  $3.3 \times 10^2$  몰수의  $H^+$ 가 첨가되었다. 프로토-이모골라이트 등 알루미늄함유광물상에 의해서 완충작용이 조절되는 이 구간에서 이들 광물의 함량 및 용해도 특성이 완충능력을 좌우할 것이다. 장기적인 주상실험을 통해 완충능력의 종말점까지의 실험 결과와 토양 시료의 광물상의 변화를 직접 모니터링한 자료가 추가되면 토양 산성화를 예측하는 기초적인 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 제주도 토양에 대한 산성화 진행여부 및 그 속도에 대한 정확한 예측을 위하여는 지속적인 산성강우에 대한 모니터링과 함께, 토양의 구성광물 조성비 및 구성광물의 용해도 특성, 그리고 다양한 특성을 갖는 토양의 분포에 대한 정보가 파악되어야 할 것이다.

#### 결론

다양한 pH조건에서의 배치 평형실험에서 다량의 알루미늄 함유 광물상을 갖는 제주도 안디줄 토양 Bo 층의 알루미늄 거동이  $Al(OH)_3$ , 이모골라이트 혹은 프로토-이모골라이트 등의 고상에 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. Bo 층 토양의 광물조성, 배치 평형실험결과, 그리고 주상실험 결과를 종합해 볼 때, pH 4.0 부근에서 뚜렷한 완충효과는 깎사이트 및 프로토-이모골라이트의 용해도 특성에 의해서 좌우되는 것으로 해석된다. pH 6 내외의 토양은 규산염 광물의 용해도 및 염기성양이온의 양이온교환반응에 의해 완충작용이 진행되고 있으나, 낮은 염기성포화도는 이러한 완충효과 오래 지속되지 못할 것임을 지시한다.

#### 참고 문헌

- 이광식, 이인성, 최만식, 박은주 (1997) 제주도 강수의 환경 동위원소 연구. 지질학회지, 33, 139-147.
- 이규호, 송윤구, 문희수, 문지원, 김인준 (2002)  $Al_{13}$ -tridecamer의 자연계 생성조건에 대한 열역학적 고찰. 자원환경지질, 35, 103-112.
- Charlton, S.R., Macklin, C.L., and Parkhurst, D.L.(1997) Water-Resources Investigations Report 97-4222, U.S. Geological Survey. Lakewood, Colorado.
- Lalände, 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., 43, 231-234.
- Langmuir, D. (1997) Aqueous Environmental Geochemistry. p.149-192., Prentice Hall, Inc., 600p.
- Lumsdon, D.G. and Famer, V.C. (1995) Solubility characteristics of proto-imogolite sols: how silicic acid can de-toxify aluminum solutions. European J. Soil Science, 46, 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*, 43, 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, 29-55.
- Palmer, D.A. and Wesolowski, D.J. (1992) Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution : II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solution from 30 to 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1093-1111.
- Parkhurst, D.L. (1995) *Water-Resources Investigations Report 95-4227*, U.S. Geological Survey. Lakewood, Colorado.
- 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.
- Thomsen, J., Johnson, K.S., and Petty, R.L.(1983) Determination of reactive silicate in seawater by flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 55, 2378-2382.
- 
- 2002년 5월 21일 원고접수, 2002년 6월 2일 게재승인.