

## 제주도 Non-Andic 토양의 광물학적 진화

하대호<sup>1</sup> · 유장한<sup>2</sup> · 문희수<sup>1</sup> · 이규호<sup>1</sup> · 송윤구<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템학과, <sup>2</sup>한국지질자원연구원

## Mineralogical Evolution of Non-Andic Soils, Jeju Island

Dae-Ho Ha<sup>1</sup>, Jang-Han Yoo<sup>2</sup>, Hi-Soo Moon<sup>1</sup>, Gyoo Ho Lee<sup>1</sup> and Yungoo Song<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

While about 80% of Jeju soils are classified as Andisols, the soils derived from volcanic ash in Dangsabong are not Andisols. There is a significant difference of precipitation in localities of Jeju island. The study area is characterized by the lowest amount of annual rainfall in Jeju Island, and by the layered silicates as dominant solid phase in clay fraction. The purpose of this study was to characterize the mineralogy of the non-Andic soils in detail, especially hydroxy-interlayered silicates. Two major soil horizons are recognized in the soil profile developed in the Dangsabong area, which can be designated as A and C. The soil pH(H<sub>2</sub>O), ranges from 6.6 to 7.3 increasing with depth, is higher than that of typical Andisols(pH<6.0). While the pH(NaF), ranges from 9.49 to 9.81, indicates that significant amount of amorphous phases might be present as exchanging complexes. It is estimated to about 1.54-2.88 wt% by using chemical selective dissolution. The organic content of surface horizon is about 2 wt%. This soil are composed of quartz, feldspar and olivine as major constituents with minor of silicate clays. Quartz is frequently observed in A and distinctly decreases in its amount with depth, while olivine is dominant phase in C and rarely observed in A. In the <0.2 $\mu$ m size fraction, smectite and kaolinite/smectite interstratification are dominant with minor of illite. The amounts of smectite decrease with depth, while the amounts of kaolinite/smectite interstratification increase with depth, which indicates the trend of mineral transformation with increasing the degree of weathering. The proportion of kaolinite in kaolinite/smectite interstratification is about 85%, and is not changed significantly through the profile. In the 2-0.2 $\mu$ m size fraction, vermiculite, smectite, illite and kaolinite are major components with minor of chlorite. Most of chlorite are interstratified with smectite. Chlorite which is not interstratified with smectite occurs only in surface horizon. The proportion of the chlorite in the chlorite/smectite interstratification is 59-70(%) and increases with depth. Hydroxy-interlayered vermiculite(HIV) with hydroxy-Fe/Al in their interlayers occurs in both A and C horizon. The amounts of hydroxy-Fe/Al decrease with depth. Hydroxy-interlayered smectite(HIS) of which interlayers might be composed of hydroxy-Mg/Al occurs only in C horizon. As the results of mineralogical investigation for the soil profile in the study area, clay minerals might be changed and evolved through the following weathering sequences: 1) Smectite Kaolinite, HIS, Vermiculite, 2) Vermiculite HIV Chlorite.

**Key words :** Dangsabong, volcanic ash, layered silicates, HIV, HIS, chlorite/smectite, kaolinite/smectite

화산 쇄설물을 모재로 하여 발달한 제주도 토양은 많은 양의 비정질 물질을 포함하는 Andisols이 대부분을 차지하고 있으나, 강수량이 상대적으로 적은 제주도 서부 지역에서는 Andisols의 특징을 보이지 않는 토양이 발달하고 있다. 서부 해안에 접해 있는 당산봉에는 이와 같이 층상규산염광물이 우세한 non-Andic 토양이 나타난다. 본 연구는 당산봉 토양에 나타나는 층상 규산염 광물의 조성 및 풍화에 따른 이들 점토광물의 진화 과정을 밝히는데 그 목적이 있다. 연구 지역 토양은 A층과 C층이 발달해 있으며 B층은 나타나지 않는다. pH(H<sub>2</sub>O)는 일반적인 화산 쇄설물 기원 토양(<6.0)보다 높은 6.6 - 7.3으로 하부로 갈수록 증가한다. pH(NaF)는 9.49 - 9.81로 비정질 물질의 존재를 지시하는 9.4보다 높게 나타나며, 선택적 용해법을 이용하여 구한 비정질 물질의 양은 0.55-1.02 wt%로 매우 낮다. 유기물 함량은 표토에서 2.00wt%로 Andisol에 비해 매우 낮다. 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이며, 점토 입도를 구성하는

\*Corresponding author: yungoo@yonsei.ac.kr

층상규산염 광물은 입도와 풍화정도에 따라 차이를 보인다.  $<0.2\mu\text{m}$  입도의 주 구성 점토 광물은 스멕타이트, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물, 일라이트이다. 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 카올리나이트의 비율은 85-86%로 깊이에 관계없이 일정하다. 풍화가 진행될수록 스멕타이트의 함량은 감소하며, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 함량은 증가한다.  $2-0.2\mu\text{m}$  입도의 주 구성 점토 광물은 질석, 스멕타이트, 일라이트, 카올리나이트, 녹니석이다. 녹니석은 표토에서만 나타나며, 하부에서는 나타나지 않는다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물 내의 녹니석 함량은 59-70%이며 풍화가 진행될수록 양은 증가한다. 그러나 풍화의 정도가 낮은 제일 하부에서는 녹니석/스멕타이트 혼합층광물이 나타나지 않는다. 질석과 스멕타이트의 일부는 층간이 hydroxy-Al/Mg/Fe으로 채워진 hydroxy-interlayered vermiculite(HIV)와 hydroxy-interlayered smectite(HIS)의 형태로 나타난다. HIV는 A층과 C층 모두에서 나타나며, 층간 물질은 hydroxy-Fe/Al이다. 층간의 hydroxy-Fe/Al의 양은 표토로 갈수록 증가하며, HIV를 형성하는 질석의 층전하도 표토에서 높게 나타난다. HIS는 C층에서만 나타나며, 층간 물질은 hydroxy-Mg/Al이며, hydroxy-Mg가 우세하다. 본 지역의 토양에서는 풍화가 진행될수록 스멕타이트는 카올리나이트와 질석, HIS로 진화하였으며, 질석은 HIV를 거쳐 녹니석으로 진화하였을 것으로 사료된다.

**주요어** : 당산봉, 화산 쇄설물, 층상 규산염 광물, 혼합층광물, HIV(hydroxy-interlayered vermiculite), HIS(hydroxy-interlayered smectite)

## 1. 서 론

제주도는 제4기 현무암질 용암의 폭발로 형성된 화산섬으로, 제주도의 토양은 화산 폭발에 의해 쌓인 화산 쇄설물을 모재로 하여 발달하였다. 화산 쇄설물은 풍화의 진행이 빠르며 결과적으로 많은 양의 비정질 물질을 형성한다. 제주도는 이런 비정질 물질을 포함하는 Andisols이 전체 토양의 80%에 달한다. 모재 외에 토양형성에 영향을 미치는 또 다른 요인은 기후이다. 기후 인자로는 기온, 강수량, 증발량, 습도, 계절 등이 있으며, 이 중 특히 화산 쇄설물의 토양화를 좌우하는 인자는 기온과 강수량이다(Shoji *et al.*, 1993). 제주도의 연평균 강수량은 1,872mm로 한 반도 강수량의 약 1.5배에 해당한다. 그러나 강수량은 지역별로 큰 차이를 보인다. 제주의 남부는 연평균 강수량은 2,055mm인데 반해 서부는 1,089mm에 불과하다. 이러한 강수량의 지역적 차이로 인해 서부해안 지역에는 제주도 토양의 대부분을 차지하는 Andisols과는 다른 특성을 갖는 토양이 발달해있다(Song and Yoo, 1994; Shin and Tavernier, 1988). 서부 지역에 발달한 토양은 유기물의 함량 및 비정질 물질의 함량이 Andisols에 비해 현저히 낮으며, 층상 규산염 광물이 점토 입도의 주요 구성 광물이다. 화산쇄설물 기원의 토양 내에 존재하는 층상 규산염 광물은 화산 쇄설물 기원의 토양의 연구에 있어서 중요한 관심사이다. 제주도 토양에 대한 기존의 연구는 주로 토양학적 및 농화학적인 관점에서 수행되어 왔으며(Lee *et al.*, 1983; Song and Yoo, 1994; Yoo and Song, 1984), 점토 광물

에 대한 연구는 적었다. 또한 제주도의 토양에서도 HIV의 존재를 지시하는 연구결과는 있었으나(Shin and Tavernier, 1988) 이에 대한 심도있는 광물학적 연구는 미비한 편이다. 본 연구에서는 서부지역에서 산출되는 Andisols로 발달하지 않은 당산봉 지역 토양을 대상으로 심도에 따라 광물학적 및 화학적 특성을 알아보았다. 특히, HIV(hydroxy-interlayered vermiculite)와 HIS(hydroxy-interlayered smectite) 및 함께 산출되는 혼합층 광물 등 점토광물의 특성 및 함량 변화 규명을 통해 풍화에 따른 점토광물의 진화 과정을 유추하고자 하였다.

## 2. 시 료

제주도의 서해안에 접해있는 당산봉은 지리적으로 고산리에서 북서쪽으로 약 1.5km 떨어진 곳에 위치해 있다(Fig. 1a). 당산봉은 플라이스토세 전기 이후 제주도 서부에 발달한 기생화산들 중의 하나이다(Kim *et al.*, 1986). 당산봉 화산체는 말굽모양의 응회구와 그 내부에 발달한 분석구, 상단과 북부의 용암으로 구성되어 있다(황상구, 1998). 응회구의 주성분은 현무암질 성분의 화산회, 라필리(lapilli), 블록(block) 등이며, 분석구는 분석(cinder), 화산탄, 스패터(spatter)로 구성되어 있다. 지질단위와 그 층서는 응회구, 분석구, 현무암 용암, 수월봉 응회암 순이다. 연구지역의 토양은 농촌진흥청 농업기술연구소의 토양 분류기준에 의해 동귀-구업-용흥 토양군 중 산방통에 속한다(농업기술연구소, 1976). 동귀-구업-용흥 토양군은 주로 북제주군 해안 변에 넓게 분포되어 있으며 경사는 대체로 30% 미

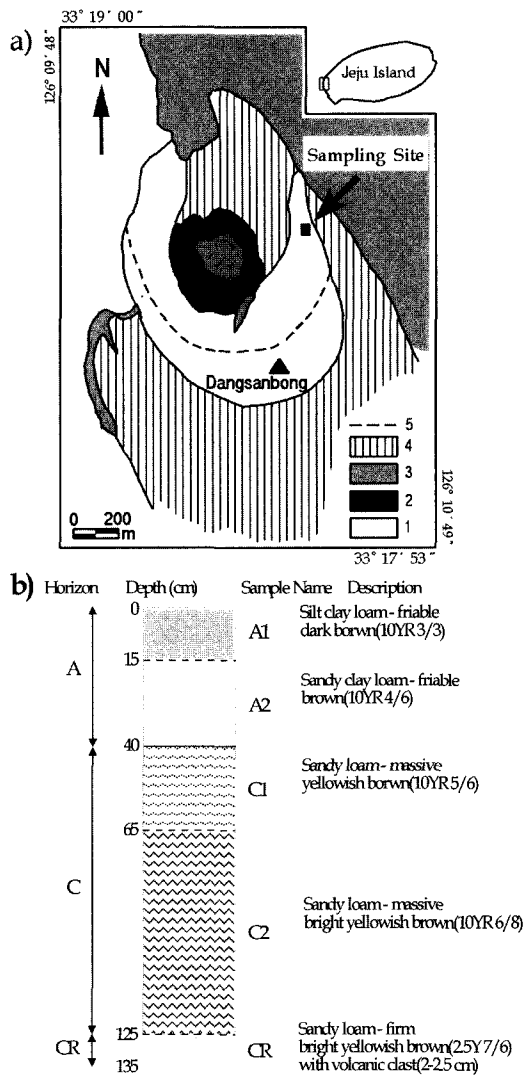


Fig. 1. Geologic map of the Dangsansbong volcano and soil profile of the sampling site. 1: Dangsansbong tuff cone, 2: Cinder cone, 3: Basalt lava, 4: Suwolbong tuff, 5: Ring tuff.

만이다. 산방통은 사질 응회암질 역암을 모재로한 토양으로 구릉지 및 급경사지에 분포되어있다. 이 토양은 사양질(sandy loam)로 토양배수가 매우 양호하고 토심이 얇다(Table 1). 유기물 함량은 적고(<2wt%) 토양반응은 중성이며, 양이온교환능(CEC)은 비교적 높고(19-45 cmolc/kg), 염기포화도(base saturation)가 높다(76-94%) (Table 2). 시료 채취는 당산봉 응회구가 수월봉 응회암층과 만나는 동쪽 사면에서 실시하였다 (Fig. 1b). 발을 개간하기 위해 인위적으로 절삭된 단면

에서 토양 발달 정도와 깊이에 따라 시료를 채취하였다. 응회구를 모재로하여 발달한 토양은 A층과 C층만이 발달했을 뿐 B층은 관찰되지 않았다. A층은 토양의 조직과 유기물의 함량에 따른 색깔의 차이에 따라 A1과 A2로 나누었으며, C층은 토양의 조직에 따라 C1과 C2로 나누었다. C층 아래에는 C층에 비해 토양의 성숙도가 낮은 CR층이 나타났다. C1과 C2에서는 모암의 흔적이 발견되지 않았으며, CR에서는 2-2.5cm의 화산 쇄설물(volcanic clast)이 함께 나타났다.

### 3. 연구방법

채취한 시료는 60°C에서 오븐 건조시킨 후, 체를 이용하여 2mm 이하 시료를 분리한 후, pH, 양이온교환능, 염기이온 포화도, 유기물 함량을 측정하였다. 토양의 입도 분석을 위해 분산을 억제하는 인자를 제거하는 화학적 처리를 실시하였고, 광물학적인 연구를 위해 XRD와 IR을 이용하였다. 광물학적인 연구는 점토 입도를 주 대상으로 하였으며, 입도별 차이를 알아보기 위해 조립질 점토 입도(0.2-2µm)와 세립질 점토 입도(<0.2µm)로 나누어 실험을 실시하였다. 점토 광물에 대한 정확한 동정을 위해 선택적인 용해법을 체계적으로 실시하였다.

#### 3.1 pH 측정

토양 pH는 증류수, 1M KCl, 1M NaF를 이용하여 측정하였다. 증류수와 KCl pH는 시료와 용액을 1:3의 비율로 혼합한 후 1시간 교반 후 측정하였다(Soil Survey Staff, 1996). 비정질 물질의 영향을 알아보기 위해 1M NaF pH를 측정하였으며, 시료와 용액의 비율은 1:50으로 하였다(Fieldes and Perrot, 1966).

#### 3.2. 양이온교환능과 염기이온 포화도 측정

토양의 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 1M NH<sub>4</sub>OAc(pH 7)를 이용한 치환법으로 구하였다(Soil Survey Staff, 1992). 먼저 시료의 치환 가능한 자리를 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온으로 치환시킨 후 시료를 증류하여 기화되는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>를 boric acid(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)를 이용하여 포집하였다. 모아진 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 양은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 적정하여 구하였다. 염기이온 포화도(base saturation, BS)는 양이온교환능을 구하는 실험에서 얻어진 CEC와 염기이온의 농도 비를 이용하여 구하였다.

#### 3.3. 유기물 함량 측정

유기물 함량은 potassium dichromate(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)을 이

Table 1. Particle size distribution(wt%) of bulk samples.

sample	sand 50 $\mu$ m-2mm	silt 2-50 $\mu$ m	clay			soil texture
			total	coarse	fine	
			<2 $\mu$ m	0.2-2 $\mu$ m	<0.2 $\mu$ m	
A1	17.9	49.1	33.0	12.4	20.6	silt clay loam
A2	49.1	26.7	24.1	8.6	15.6	sandy clay loam
C1	62.0	19.6	18.4	6.1	12.3	sandy loam
C2	66.8	18.7	14.5	4.8	9.6	sandy loam
CR	75.3	17.9	6.9	2.8	4.1	sandy loam

Table 2. Properties of bulk samples.

Sample	Depth (cm)	pH			CEC* (cmol <sub>c</sub> /kg)	exchangeable cations (cmol <sub>c</sub> /kg)				total	BS** (%)	OC** (wt%)
		H <sub>2</sub> O	KCl	NaF		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>			
		A1	0-15	6.63		5.34	9.49	19.0	4.47			
A2	15-40	7.07	5.21	9.63	30.9	9.26	18.76	0.16	0.73	28.91	93.56	1.21
C1	40-65	7.2	5.16	9.53	37.8	8.44	25.25	0.11	1.48	35.28	93.33	0.59
C2	65-125	7.26	5.36	9.55	42.3	8.83	25.3	0.16	1.46	35.75	84.51	0.84
CR	125-135	7.38	5.30	9.81	44.7	11.01	22.2	0.40	1.78	35.39	79.17	0.80

\*CEC: Cation exchange capacity, \*\*BS: Base saturation, \*\*\*OC: Organic matter contents

용해 유기물을 산화시킨 다음 잔존  $K_2Cr_2O_7$ 을 diphenylamine과 0.2N Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate을 이용해 적정하여 구하였다. 곱게 간 시료에 분해액(potassium dichromate)을 첨가한 후 200°C 가열판(hot plate)에 올려놓고, 기포가 생기기 시작하는 순간을 끓는점으로 잡아 5분간 가열하였다. 지시약인 diphenylamine을 첨가한 후 0.2N Ammonium iron(II) sulfate hexahydrate를 이용해 적정하였다(Nelson and Sommers, 1982).

### 3.4. 입도 분석

토양 입도(texture) 분석을 위해 다음과 같은 전처리를 실시하였다. 우선, 탄산염 광물을 제거하기 위해 건조된 원시료 10g에 NaOAc(pH 5) 40ml를 가하였다. 셰이커(shaker)를 이용하여 24시간 교반 후 원심 분리기를 이용하여 여액을 제거하였다. 유기물을 제거하기 위해 탄산염 처리된 시료 10g에 10ml  $H_2O_2$ 를 넣고 20ml NaOAc(pH 5)를 완충용액으로 첨가하였다. 처리 후 90°C에서 가열하여 남아있는  $H_2O_2$ 를 완전 제거하였다. 철 산화물 제거는 sodium dithionite( $Na_2S_2O_4$ )를 이용하였으며, Na-citrate와 Na-bicarbonate를 완충용액(buffer)으로 이용하였다(DCB). 탄산염과 유기물을 제거한 시료 10g에 0.3M Na-citrate와 1M Na-bicarbonate의 혼합용액(pH 3) 200ml를 첨가하고, 물

중탕을 이용해 75 로 가열한 후 5g의 Na-dithionite를 추가하였다. 용액은 1분간 연속적으로 흔들어 주고, 이후 15분간 가끔씩 흔들어 주었다. 전처리가 완료된 후 포화 NaCl 용액 10ml를 첨가 하고 원심분리시켜 토양을 회수하였다. 이 과정을 2회 반복 실시하였다. 입도분리는 샌드(sand, 50 $\mu$ m-2mm), 실트(silt, 2-50 $\mu$ m), 점토입도(clay, <2 $\mu$ m)로 나누었으며(Jackson, 1985) 점토 입자는 다시 0.2-2 $\mu$ m와 <0.2 $\mu$ m로 분리하였다. 먼저 46 m 체를 이용한 wet sieving을 통해 샌드 입도를 분리한 후, 실트와 점토입도는 원심 분리를 이용하였다. 이때  $Na_2CO_3$ 용액(pH 10)을 분산제로 사용하였다. 점토입도는 고속원심분리기를 이용해 다시 <0.2 $\mu$ m와 0.2-2 $\mu$ m로 분리한 후 동결 건조시켰다.

### 3.5 X-선 회절 분석

원시료, 샌드, 실트에 대한 부정방위(random mount) 분석과 0.2-2 $\mu$ m와 <0.2 $\mu$ m로 세분된 점토입도에 대한 정방위(preferred oriented mount) 분석을 실시하였다. 사용장비는 흑연 단색화 장치가 부착된 MXP 18A RINT-2500 X-선 회절분석기(MacScience Co., Ltd, Japan)를 이용하였다. 분석조건은 CuK (1.54050Å), 40kV/30mA, 발산슬릿 1mm, 산란슬릿 1mm, 수광슬릿 0.15mm로 측정하였다. 정방위 시료는 필터 여과법(filter transfer method)으로 제작하였으며,

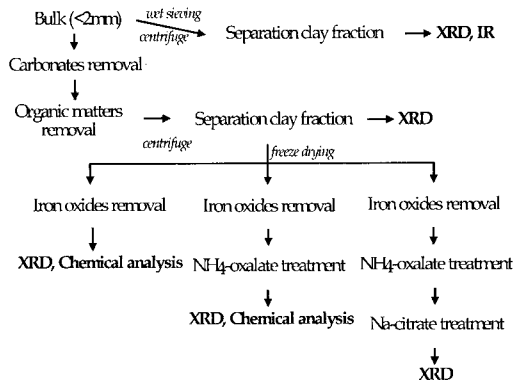


Fig. 2. Schematic of experimental procedure for the mineralogical study.

층간 양이온 교환도 1N KCl, MgCl<sub>2</sub>용액을 이용하여 필터법으로 실시하였다(Moore and Reynolds, 1989). K으로 치환된 시료에 대해서는 각각 110°C, 300°C, 550°C에서 2시간씩 열처리를 실시하였다. 층간을 Mg로 치환시킨 시료에 대해서는 ethylene glycol(EG) 처리를 실시하였다. 점토 입도에 대해서는 다음 절에서 설명되는 연속적인 선택적 용해법을 실시한 시료에 대하여도 XRD를 실시하였다(Fig. 2).

3.6 선택적 용해법

연속적인 선택적 용해법은 탄산염 광물 및 유기물 처리, acid oxalate 처리, DCB 처리를 포함한다. 탄산염 광물 및 유기물 제거는 원시료에 대해 NaOAc(pH 5)와 과산화 수소를 이용하여 실시하였다. 점토시료 (<2µm)에 0.3M Na-citrate와 1M Na-bicarbonate의 혼합용액(pH 3)을 첨가한 후 물 증탕으로 75°C로 가열하였다. 여기에 0.5g의 Na-dithionite를 첨가하여 15분간 반응시켰다. 3000rpm으로 30분간 원심분리시킨 후 점토 입도를 모았다. 이런 과정을 2회 반복 실시하였다. DCB와 NH<sub>4</sub>-oxalate의 연속적 처리를 위해서 DCB 처리를 2회 실시한 후 0.15M의 NH<sub>4</sub>-oxalate(pH 3)를 첨가하여 빛을 차단한 상태에서 4시간 동안 셰이커에서 흔들어 반응시켰다. 점토입도는 XRD 분석을 위해 0.2-2µm와 <0.2µm로 분리하였다. DCB, NH<sub>4</sub>-oxalate, Na-citrate의 연속 처리를 위해서는 DCB와 NH<sub>4</sub>-oxalate의 연속 처리된 점토 입도에 0.3M Na-citrate를 첨가한 후 100°C에서 4시간 동안 반응시켰다.

3.7 IR 분석

점토 시료에 대하여 FT-IR 분석을 실시하였다

(Perkin Elmer,Paragon1000). 시료는 XRD를 실시한 시편에서 일부를 취하였다. 이 시료는 치환시키지 않은 원시료, K 치환시킨 시료와 300°C, 550°C 열처리한 시료를 포함한다. 시료와 KBr을 1:250으로 혼합 후 진공상태에서 디스크를 제작하였다. 만들어진 디스크는 오븐에서 두 시간 건조(100°C)시킨 후 측정하였다. IR 내부는 질소 가스로 충전하였으며, 분해능(resolution)은 2cm<sup>-1</sup>이고 간격(interval)은 1cm<sup>-1</sup>의 조건으로 10회 반복 측정하였다.

4. 결 과

4.1 입도분포

Table 1은 원시료(bulk, <2mm)에 대한 입도 분석 결과이다. 깊이가 증가함에 따라 샌드의 함량은 증가하며, 실트와 점토의 함량은 감소한다. 표토인 A1에서는 실트의 함량이 49wt%로 가장 높으며 점토의 함량은 33wt%, 샌드의 함량은 18wt%로, 미사질식양토이다. A2는 샌드의 함량이 49wt%로 A1에 비해 약 2.5배 정도로 높으며, 실트의 양이 26wt%로 감소하는 사질식양토이다. C1, C2, CR에서는 깊이에 따라 실트의 양은 변화가 적고, 샌드와 점토의 함량 변화는 크나 이들 모두 사질양토에 속한다. 점토 입도는 모든 시료에서 <0.2µm 입도의 함량이 0.2-2µm 입도의 양의 거의 두 배로, 전 깊이에 걸쳐 세립질 점토가 우세하게 나타난다.

4.2 pH, 양이온교환능, 염기이온포화도

토양의 pH(H<sub>2</sub>O)는 6.6-7.3이며, 표토인 A1에서 약산성을 보이고 깊이가 깊어질수록 증가하여 C층에서는 약알칼리성을 보인다(Table 2). pH(KCl)는 5.1-5.3이고, 전체 깊이에 걸쳐 그 값의 변화가 적다. pH(NaF)는 9.5-9.8 정도이며, 하부로 갈수록 증가한다. 이러한 pH(NaF)는 알로페인이나 이모골라이트의 존재를 지지하는 9.4보다 높은 것으로 이 토양에 비정질 광물이 존재함을 지지한다(Fieldes and Perrott, 1966). 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 19-45cmol/kg로 표토에서 가장 낮으며 CR은 44.7cmol/kg로 가장 높다. 유기물 함량은 표토인 A1과 A2에서 2-1-2wt% 이고, 하부에서는 1wt% 미만으로 나타난다. 염기 이온 포화도(base saturation, BS)는 A2가 93.56%로 가장 높은 값을 보인다. 치환성 양이온은 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 대부분을 차지하며 K<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>의 비율은 상대적으로 낮다(Table 2). 치환성 양이온의 함은

Table 3. Oxalate and Na-pyrophosphate extractable Al, Si, Fe and short range ordered materials from bulk samples.

	Al <sub>o</sub>	Si <sub>o</sub>	Fe <sub>o</sub>	Al <sub>p</sub> **	Si <sub>p</sub> **	Fe <sub>p</sub> **	$\frac{Al_o - Al_p}{Si_o}$	Factor	SOM***(wt%)
A1	172	86	414	26	31	17	1.68	6.369	1.54
A2	152	114	422	19	36	14	0.92	4.844	1.95
C1	151	174	391	12	37	10	0.79	4.589	2.25
C2	152	210	388	8	39	9	0.69	4.370	2.57
CR	154	244	284	7	50	9	0.60	4.205	2.88

\*Acid oxalate extractable Al, Si, Fe(mmol/kg)  
 \*\*Na-pyrophosphate extractable Al, Si, Fe(mmol/kg)  
 \*\*\*Short range ordered material

A1에서 가장 낮으며(14.38cmol<sub>e</sub>/kg) 그 아래 토양에서는 비슷하게 나타난다(29-36cmol<sub>e</sub>/kg). Mg<sup>2+</sup>는 C층에서 높게 나타나며, Ca<sup>2+</sup>는 CR에서 가장 높은 값을 보인다. 표토는 낮은 CEC와 함께 치환성 양이온 양도 다른 층에 비해 현저히 낮게 나타난다. 전체적으로 표토인 A층(A1, A2)이 풍화 정도가 낮은 C층(C1, C2, CR)보다 치환성 양이온의 농도가 낮다.

4.3 원시료의 선택적 용해 처리 결과

원시료에 대하여 acid oxalate와 Na-pyrophosphate를 이용한 선택적 용해법을 실시하였다(Table 3). Acid oxalate에 용해되는 Si는 86-244mmol/kg로 표토에서 하부로 갈수록 증가하는 경향을 보인다. Al은

151-172mmol/kg로 A1에서 가장 높으며, A2 - CR에서는 비슷한 값을 보인다. Fe는 표토에서 높게 나타나며 하부로 갈수록 감소하는 경향을 보인다. Na-pyrophosphate에 용해되는 Si는 31-50mmol/kg으로 하부로 갈수록 증가한다. Al의 양은 7-26(mmol/kg)으로 하부로 갈수록 감소한다. Fe는 9-17mmol/kg로 Si, Al에 비해 적게 나타난다. 점토 광물의 층간 물질 성분을 유추하기 위해 점토 입도에 대하여 DCB 처리와 acid oxalate 처리 후 용액을 분석하였다. DCB에 의해 용해되는 Si의 양은 A1에서 99mmol/kg이며 심도가 깊어짐에 따라 증가하는 경향을 보이며, C2에서 가장 높다(Fig. 10). Al과 Fe의 양은 A1에서 가장 높게 나타나며, 심도가 깊어짐에 따라 감소하는 경향을 보인다. Mg는 Al, Fe에 비해 매우 적은 양(9-

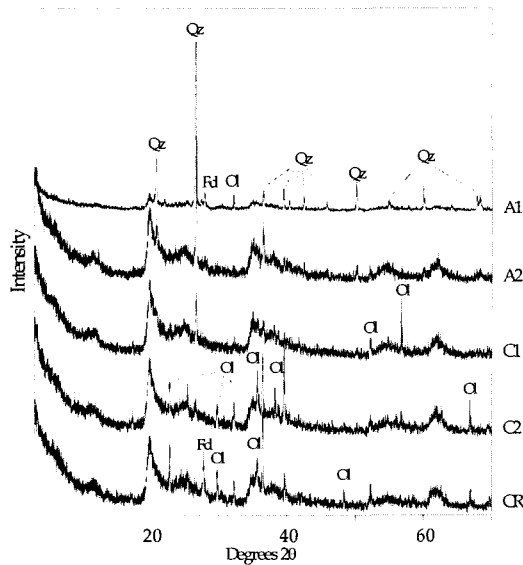


Fig. 3. XRD patterns of bulk samples from the Dangsanbong soil profile. Qz: quartz, Ol: olivine, Fd: feldspar.

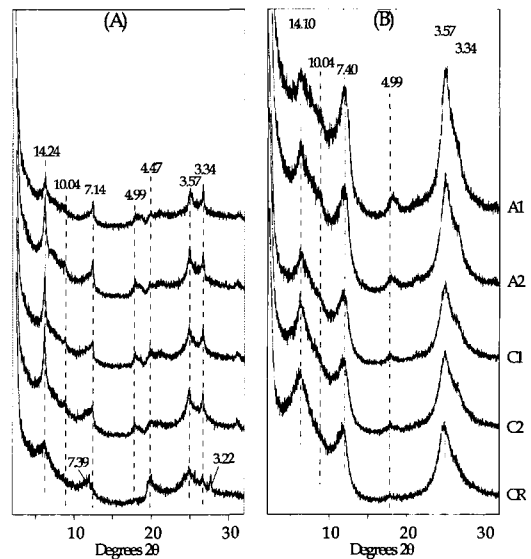


Fig. 4. XRD patterns of clay fractions. A: 0.2-2µm B: <0.2µm.

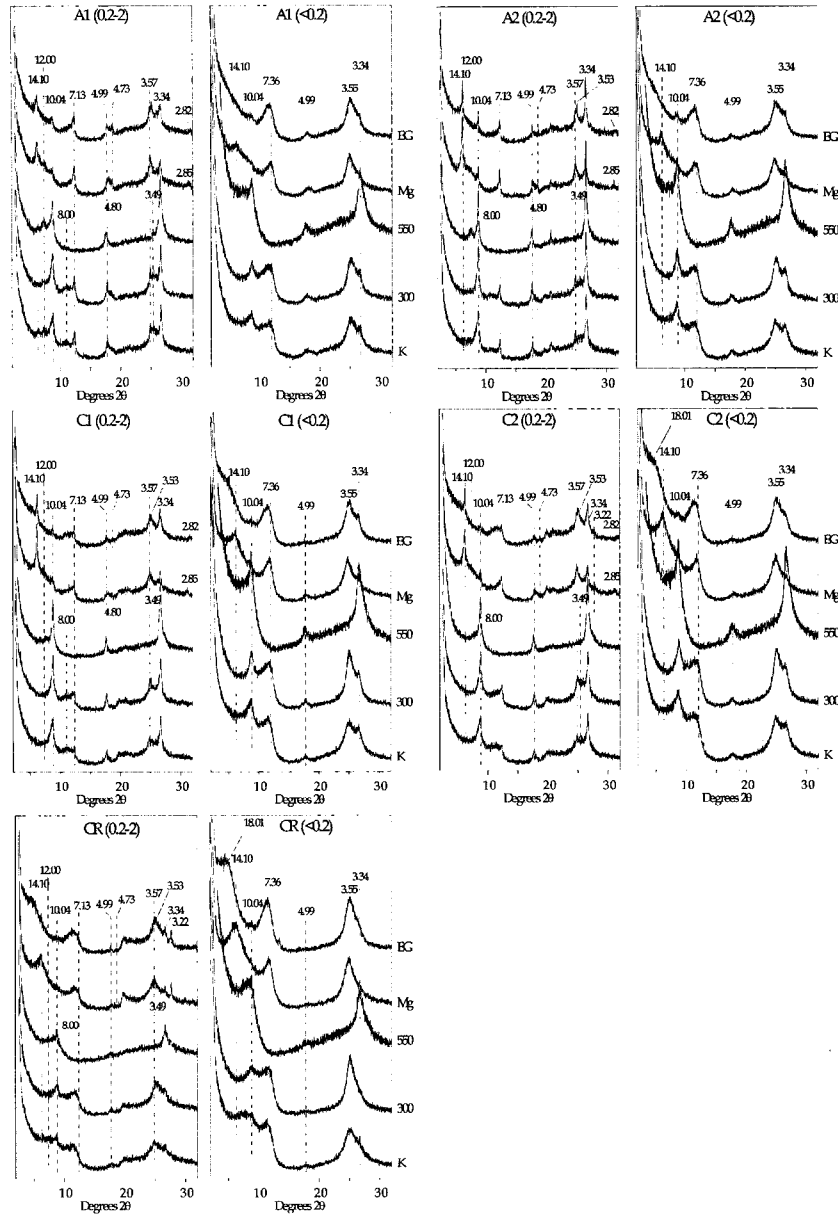


Fig. 5. XRD patterns of clay size fractions after removal of carbonate and organic matter. K: K-saturated, Mg: Mg-saturated, EG: Etylene glycol treated after Mg-saturation, 300 and 550: heated at 300°C and 550°C for 2 hours after K-saturation.

20mmol/kg)을 보인다. Acid oxalate에 용해되는 Mg의 양은 XRD에서 팽창성 광물이 확인된 C1과 C2에서 62-108mmol/kg로 A1, A2에 비해 높게 나타난다. Fe의 양도 C1과 C2에서 높게 나타난다.

#### 4.4 X-선 회절 분석

##### 4.4.1 원시료의 광물 조성

원시료와 샌드, 실트의 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이다(Fig. 3). XRD 결과를 바탕으로 한 반정량 결과, A1 및 A2는 석영, 감람석, 장석이 주 구성 광물이며, 장석은 사장석 계열( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )과 K-장석( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )이 모두 나타난다. C1 역시 석영, 감람석, 장석이 주 구성 광물이나, 장석은 사장석만 나타나며, K-장석은 나타나지 않는다. C2는 감람석, 석영이

주 구성광물이며 장석은 발견되지 않았다. CR은 감람석과 장석이 주 구성 광물이다.

#### 4.4.2 점토 입도 시료

화학적 전처리 및 충전 양이온 치환을 실시하지 않은 점토 입도에 대해 XRD 분석을 실시하였다. 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도에서는 A1-C2에 걸쳐서 14.24의 피크가 뚜렷하며, CR에서 피크의 폭이 넓게 나타난다(Fig. 4A). 10.04은 A1-C2에서 관찰되며 CR에서는 관찰되지 않는다. 12 근처의 넓은 피크는 A1-C1에서, 7.14의 피크는 A1-C2에서 관찰된다. 석영(3.34)은 A1-C2에서 뚜렷하나 CR에서는 다소 피크의 강도(intensity)가 약해지며 장석(3.22)이 함께 관찰된다. 모든 시료의 <0.2 $\mu\text{m}$  입도에서 14.10의 피크가 관찰되며, 피크의 폭이 상대적으로 넓다(Fig. 4B). 탄산염 광물과 유기물을 제거한 후 충간을 K으로 치환시킨 시료에 대하여 300°C, 550°C 열처리를 실시하였으며, Mg 치환시킨 시료는 에틸렌글리콜(EG) 처리를 실시하였다(Fig. 5). A1의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도를 K 치환 후 300°C로 열처리했을 때 저각도로 이동하는 14Å은 HIS(hydroxy-interlayered smectite) 혹은 HIV(hydroxy-interlayered vermiculite)로 사료된다. 550로 열처리했을 때는 300에서 14Å의 피크가 강해지는 전형적인 녹니석의 특징을 보이며, 또한 12Å 피크의 강도도 증가한다. 12Å은 혼합층이 존재할 가능성을 지시하며, 550°C 열처리 시 강해지는 것으로 보아 녹니석을 포함하는 혼합층의 가능성을 보여 준다. 550°C 열처리 시 나타나는 녹니석의 피크는 K 치환시 7.13Å의 피크에 비해 그 강도가 약한데, 이는 카올리나이트의 존재 가능성을 지시한다. Mg 치환 후 상은 건조된 시료의 14.10Å피크는 EG 처리했을 때 팽창하지 않는 것으로 보아 질석이며, 10.04Å피크는 일라이트를 지시한다. EG 처리 시 14Å 및 7.13Å 피크의 저각도쪽에 나타나는 숄더(shoulder)는 스멕타이트 혹은 스멕타이트를 포함한 혼합층상 광물의 존재 가능성을 지시한다(Brindley, 1966; Suquet *et al.*, 1975). A1의 <0.2 $\mu\text{m}$  입도를 K 처리했을 때 나타나는 10.04Å피크는 Mg 치환시 14.10Å으로 이동하는 피크와 10에 남아있는 피크로 갈라진다. 10Å을 유지하는 피크는 4.99Å의 피크와 함께 일라이트를 지시한다. 14Å을 보이는 피크는 EG 처리시 저각도로 팽창하여 피크가 사라지는데 이는 이 광물이 스멕타이트임을 지시한다. 7.36Å의 피크는 550°C 열처리 시 사라지며, Mg 치환 후 EG처리했을 때 저각도로 이동하는 것으로 보아 스멕타이트와 카올리나이트를 포함하는 혼

합층상 광물의 가능성을 보여준다. A2의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1과 비슷한 양상으로 나타나나, 550°C 열처리 시 녹니석의 피크가 나타나지 않는다. A2의 구성 점토 광물은 카올리나이트, 일라이트, 질석과 팽창성 2:1 층상 규산염 광물이며, HIV, HIS 및 혼합층 광물의 존재 가능성을 포함한다. A2의 <0.2 $\mu\text{m}$  입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1과 비슷한 양상으로 나타난다. 주 구성광물은 스멕타이트와 혼합층 광물이다. C1과 C2의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1, A2와 비슷한 양상으로 나타난다. 그러나 K 치환 후 상은 건조한 시료에서는 12Å피크가 나타나지 않으며, 550Å 가열 시에 12Å의 피크가 작게 나타난다. EG 처리 시 나타나는 일라이트의 피크는 A1, A2에 비해 그 강도가 낮고, 14.10Å의 팽창 정도는 A1, A2에 비해 크다. 2:1 층상 규산염 광물은 질석 및 팽창성 광물이며, 12은 혼합층의 피크일 수 있다. CR의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도의 XRD 결과는 상부층과는 매우 다른 특징을 보인다. 10 피크가 우세하며 Mg 치환 시 14Å으로 이동하고, EG 처리 시 저각도로 팽창한다. 7.5Å피크는 EG 처리 시 저각도로 이동하여 스멕타이트와 혼합층 광물의 존재 가능성을 지시해 준다.

#### 4.4.3 선택적 용해법으로 처리된 점토 입도 시료

점토 광물의 충전물질의 특성을 알아보기 위해 DCB, acid oxalate 및 Na-citrate를 연속적으로 처리하였다. A1의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도에서 K 치환 후 나타나는 14Å의 피크는 DCB 처리 시 뚜렷하지 않으며, acid oxalate 처리 후 사라진다(Fig. 6). 이는 HIV 혹은 HIS의 층간에 존재하는 hydroxy-interlayered Al/Mg/Fe (hydroxy-Al/Mg/Fe)가 용해되어 사라졌기 때문이다. EG 처리 시 팽창성을 보이는 2:1 층상광물이 나타나지 않으므로 이 광물은 HIV이다. A1을 acid oxalate 처리 후 550°C 열처리한 결과에서는 이전 단계의 화학처리 시에는 불분명했던 14Å의 피크를 보인다. 이는 녹니석의 존재를 확인시켜 준다. 특징적인 피크로 K 치환 시 3.52Å과 3.57Å이 확실히 구분된다. 이는 녹니석의 (004)와 카올리나이트의 (002)피크이다. A2의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도를 DCB, acid oxalate 처리 후 EG 처리했을 때 16Å의 피크가 나타난다(Fig. 6). 이 피크는 DCB 처리 전에는 나타나지 않았던 피크로 DCB 처리 시 HIV 혹은 HIS의 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe가 용해되었을 가능성을 지시한다.



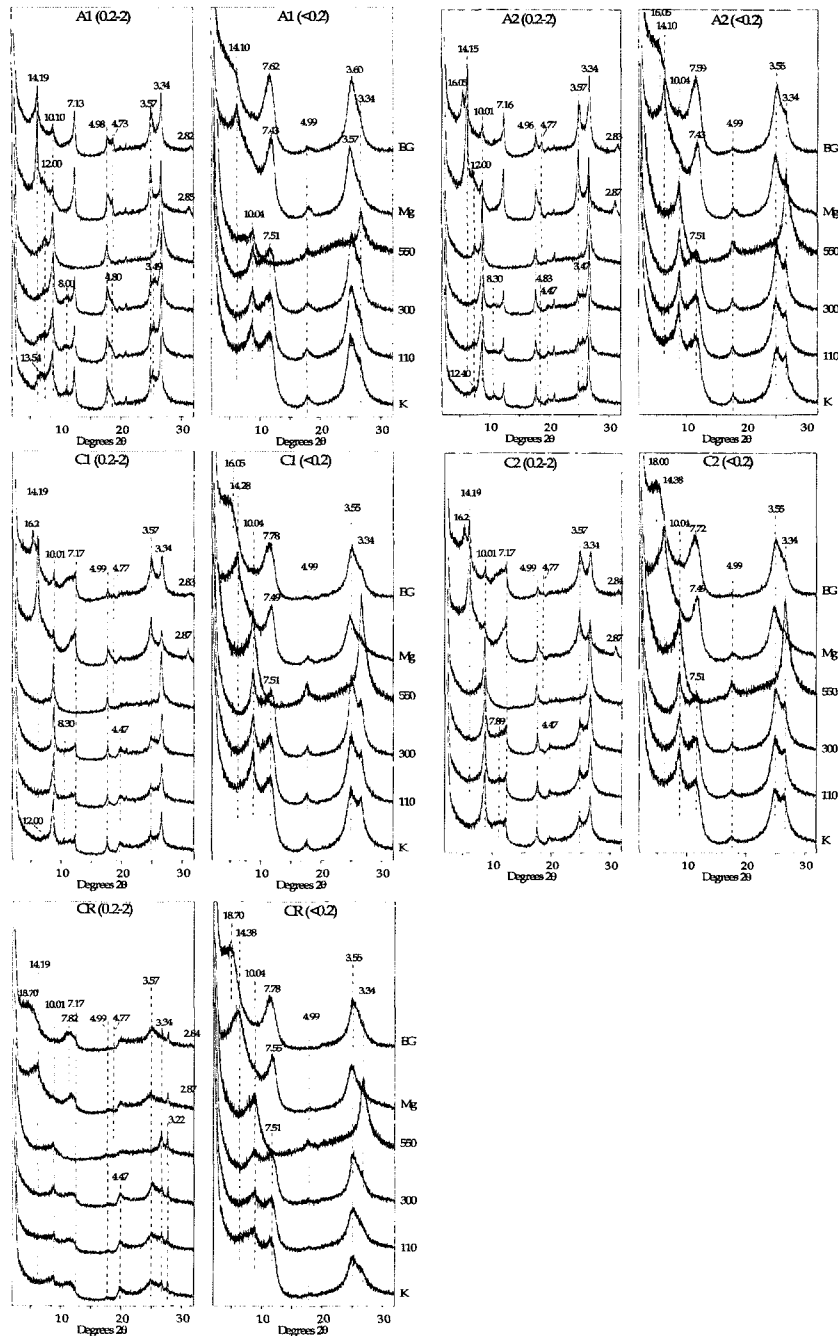


Fig. 6. XRD patterns of clay size fractions after removal of carbonate, organic matter, and free iron oxide. K: K-saturated, Mg: Mg-saturated, EG: Etylene glycol treated after Mg-saturation, 110, 300 and 550: heated at 110°C, 300°C and 550 for 2 hours after K-saturation.

C1과 C2의 0.2-2 $\mu$ m 입도의 XRD 결과는 화학적 처리 결과에 따라 특징적으로 나타난다. EG 처리 시

팽창성은 DCB를 처리하기 전에는 나타나지 않으며, DCB 처리 시 약 16Å의 강한 피크를 보이며, acid

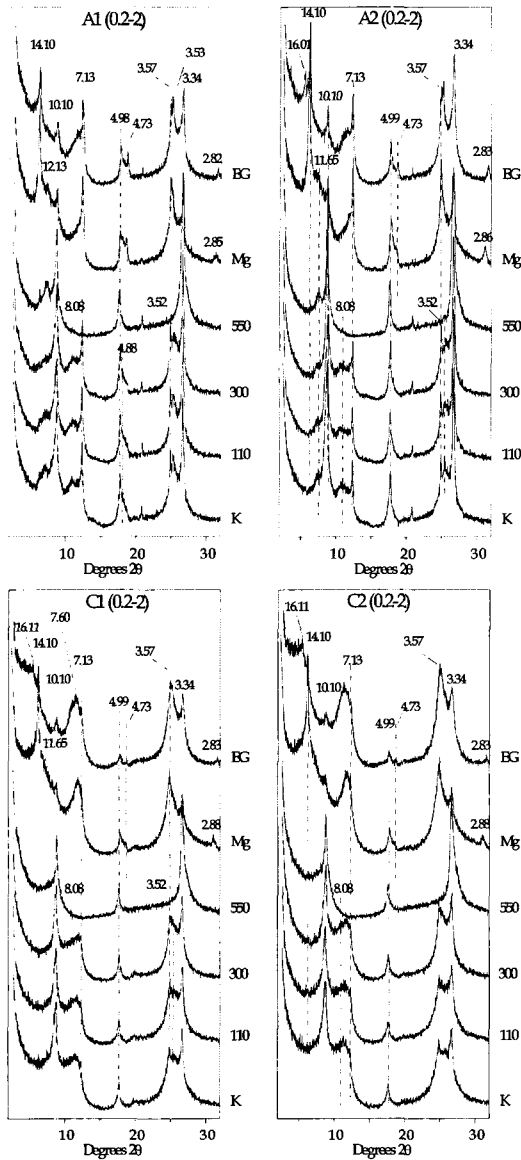


Fig. 7. XRD patterns of coarse clay size fractions(0.2-2 $\mu$ m) treated with Na-Oxalate for 4h after removal carbonate, organic matter, and free iron oxide. K: K-saturated, Mg: Mg-saturated, EG: Etylene glycol treated after Mg-saturation, 110 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C and 550: heated at 110 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C, and 550 $^{\circ}$ C for 2 hours after K-saturation.

oxalate 처리 후에는 보다 고각도로 팽창한다(Fig. 7). 이는 HIV 혹은 HIS의 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe가 DCB, acid oxalate 처리에 따라 단계적으로 용해되어 나왔음을 지시한다. DCB 및 acid oxalate 처리된 시료에 대해 Na-citrate 처리를 실시

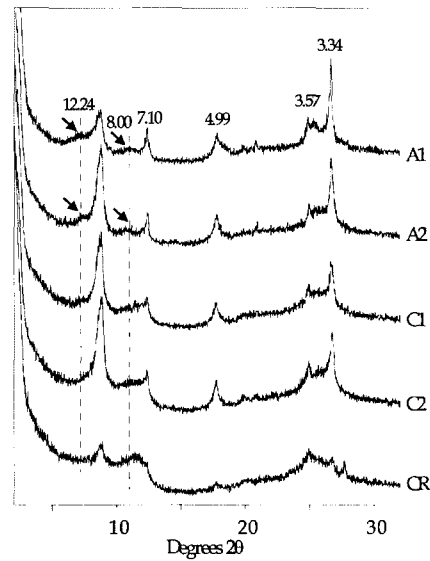


Fig. 8. XRD patterns of coarse clay size fractions(0.2-2 $\mu$ m) saturated with K after treated with Na-Oxalate and Na-citrate for 4h, respectively.

하였다. 처리된 시료는 K으로 층간을 치환 후 XRD를 실시하였다(Fig. 8). 결과는 이전 단계의 화학처리를 한 시료를 K 치환한 결과와 유사하게 나타났다. A1과 A2에서 나타나는 12Å과 8Å의 피크가 잘 나타난다. 이는 혼합층이 HIV 혹은 HIS와 관계가 없음을 지시한다.

#### 4.5 IR 분석

Fig. 9는 C1의 화학 처리에 따른 점토 입도의 FT-IR 분석 결과이다. 분석결과 모든 시료와 입도에서 C1과 거의 같은 결과를 보인다. OH의 신축진동 구간인 3750 - 3400 $\text{cm}^{-1}$ 에서 3700, 3620 $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 띠가 분명하게 나타난다. 이는 카올리나이트의 피크로 550 열처리 시 사라진다. 따라서 카올리나이트는 전 시료에 걸쳐 우세하게 나타남을 확인 할 수 있다. 0.2-2 $\mu$ m의 입도에서 나타나는 880 $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 띠는 열 처리 후에도 남아 있으며, DCB 처리 시 사라진다. 이는 철산 화물과 관련된 피크로 생각되어 진다.

## 5. 고찰

연구 시료의 점토 입도는 질석, 스�멕타이트, 녹니석의 2:1 층상 규산염 광물과 일라이트, 카올리나이트

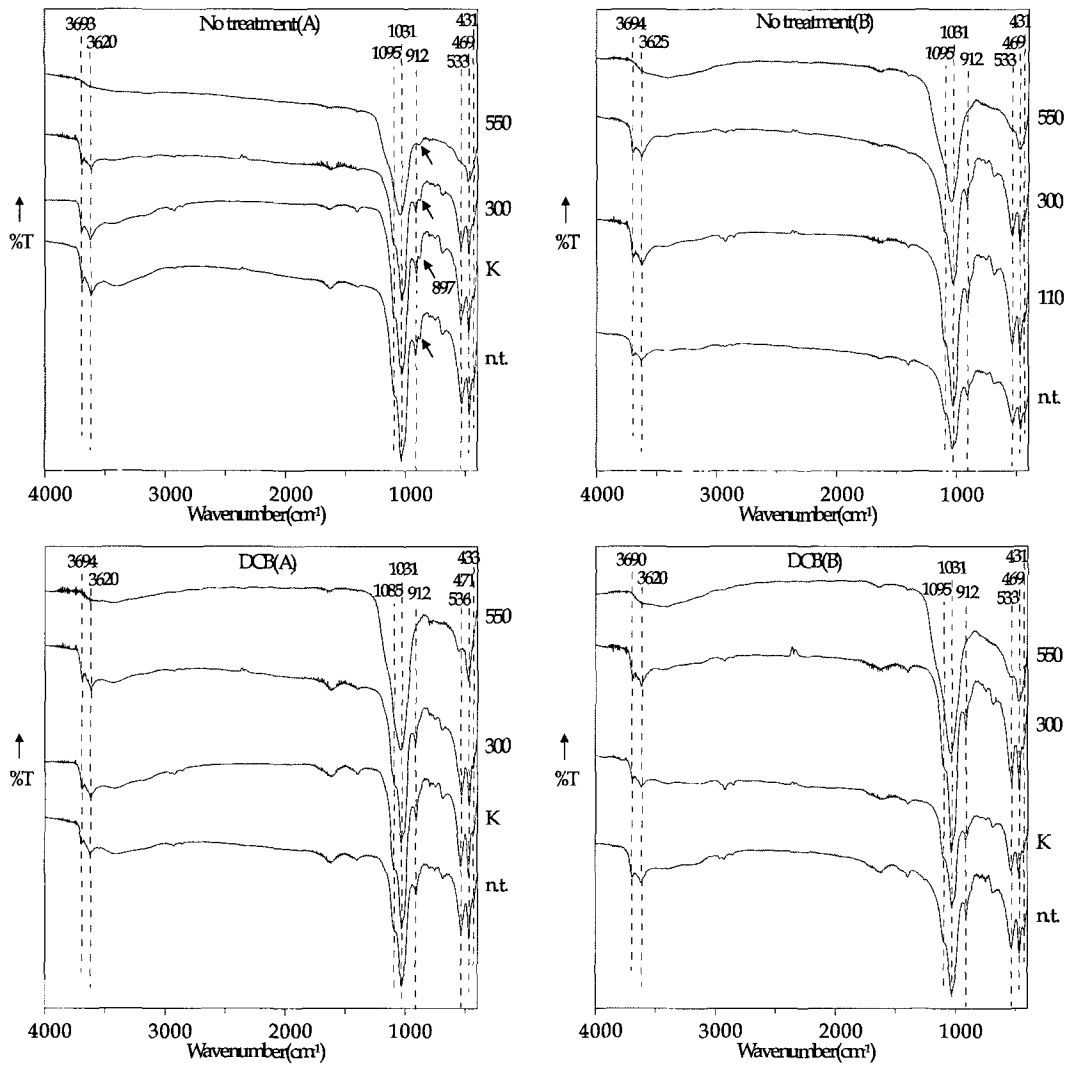


Fig. 9. Infrared spectra of C1. Upper: no treatment, lower: treated with DCB, A: 0.2-2 $\mu$ m, B: <0.2 $\mu$ m.

트의 1:1 층상 규산염 광물이 나타난다. 0.2-2 $\mu$ m 입도의 XRD 결과에서 질석, 스멕타이트, 녹니석의 2:1 층상 규산염 광물과 일라이트, 카올리나이트의 1:1 층상 규산염 광물의 존재를 확인 할 수 있다. 본 시료에서 녹니석의 피크는 뚜렷하게 관찰되지 않는다. 녹니석과 카올리나이트가 혼재되는 경우 열처리 외에도 카올리나이트의 (002)와 녹니석의 (004) 피크를 이용해 그 둘을 구별할 수 있으며(문희수, 1996), Acid oxalate 처리한 시료에서 이 두 피크가 분명히 구별되는 것으로 A층에 카올리나이트의 존재함을 확인 할 수 있다. 또한 녹니석의 (001)에 비해 (004) 피크의 강도가 높은 것으로 규산염층과 수산화

층의 Fe 함량이 높음을 알 수 있다. C층에 나타나는 질석은 acid oxalate 처리 후 EG로 층간을 팽창시켰을 때 저각도로 팽창하지 않고 남아있는 14Å의 피크로 확인할 수 있다. CR의 0.2-2 $\mu$ m 입도의 구성 광물은 스멕타이트, 일라이트이다. <0.2 $\mu$ m 입도의 구성 광물은 CR의 0.2-2 $\mu$ m 입도의 구성 광물과 같다. 화산 쇄설물 기원의 토양에서는 이상의 층상규산염 광물 외에 HIV, HIS와 함께 혼합층 광물이 혼하게 나타난다(Zhang *et al.*, 1994; Bautista-Tulin, 1997; Inoue, 1981; Mizota, 1982). 연구 지역 시료의 점토 입도에 대한 XRD 결과에서도 HIV, HIS와 함께 혼합층 광물의 존재가능성을 확인

할 수 있다. 본 토양에서 나타나는 HIV, HIS 그리고 혼합층의 특성 및 풍화진행에 따른 토양의 화학적, 점토 광물학적 진화에 대해 고찰하고자 한다.

### 5.1. HIS와 HIV광물

0.2-2 $\mu$ m 입도 시료는 Mg 치환 후 EG 처리 시 팽창성 정도가 화학처리에 따라 변화하는 특징을 보인다 (Fig. 5). 이러한 XRD 결과는 HIV와 HIS의 존재 가능성을 지시한다. 화산 쇄설물 기원의 토양에서 질석과 스펙타이트는 HIV와 HIS 형태로 흔히 나타난다 (Barnhisel and Berstch, 1989). HIV와 HIS의 층간에 존재하는 물질(hydroxy-interlayered material)은 hydroxy-Al과 hydroxy-Mg가 대부분이며, 일부 토양에서 hydroxy-Fe가 존재한다. HIS 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe는 EG 처리 시 스펙타이트의 팽창성을 제한하며(Bautista-Tulin, 1997; Inoue, 1981), acid oxalate와 DCB 처리를 통해 제거 될 수 있다 (Rich, 1968; Wada and Kakuto, 1983; Matsue and Wada, 1988; Barnhisel and Berstch, 1989; Ghabru *et al.*, 1990). Hydroxy-Al/Mg/Fe가 제거된 스펙타이트는 EG 처리 시 다시 팽창한다. 이런 성질을 이용해 본 시료에 존재하는 HIV와 HIS의 존재 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

#### 5.1.1 HIV

탄산염 광물과 유기물을 제거한 A1의 0.2-2 $\mu$ m 입도의 XRD 결과는 HIV의 존재를 지시한다. K 치환시 나타나는 14Å의 피크는 300°C 열처리 시 저각도로 이동하며 EG 처리 시 팽창하지 않는다. 이는 전형적인 HIV의 특징이다. DCB 처리 시 14Å의 피크는 사라지는데 이는 DCB 처리를 통해 층간 물질이 제거되었기 때문이다. DCB 처리한 A2, C1, C2의 0.2-2 $\mu$ m 입도를 EG 처리 때 팽창성 광물이 나타난다. 이러한 팽창성은 DCB 처리를 하지 않은 시료에서는 나타나지 않는다. 이 같은 결과는 팽창성 2:1 층상 규산염 광물 내에 존재하는 hydroxy-Fe/Mg/Al이 DCB 처리 시 제거되었기 때문이다. 일반적인 HIS와 HIV는 K 치환 시 14Å을 유지하는 특성을 보인다(Barnhisel and Bertsch, 1989). 본 시료에서 DCB를 처리하지 않은 XRD 결과에서 K 치환 시 14Å은 A1에서는 나타나지만 A2-C2에서는 관찰되지 않는다. 이는 A2-C2의 HIV와 HIS의 층간을 채우는 양이 적기 때문이다. K 치환 시 층간을 채우는 물질의 양에 따라 HIV와 HIS의 (001)피크는 10.1 - 10.5Å까지 이동한다(Barnhisel,

1965). 따라서 HIV 혹은 HIS의 층간물질의 양은 A1이 A2 - C2에 비해 많다. 본 시료에서 존재하는 HIV 혹은 HIS의 EG 처리 시 팽창정도는 16.05 - 16.20Å이다. AIPEA의 정의에 의하면, 충전하에 따라 질석(0.6 - 0.9, half unit cell)과 스펙타이트(0.2 - 0.6, half unit cell)를 구분한다(Bailey, 1980). 그러나 충전화 측정의 어려움 때문에 일반적으로 두 광물은 유기물 처리 시 팽창성에 따라 구분한다(Borchardt, 1989). 질석은 14Å을 유지해 팽창하지 않으며, 스펙타이트는 17Å까지 팽창한다. 그러나 질석은 충전하뿐만 아니라 전하가 발생하는 위치에 따라 그 팽창성이 좌우된다 (Harward *et al.*, 1969; Robert, 1973, Malla and Douglas, 1987). 이것은 사면체판과 팔면체판에서의 층간과의 거리가 다르고, 따라서 팔면체판에서 기인하는 전하는 사면체판에서보다 큰 인력을 작용하여 팽창성을 높이기 때문이다. 삼팔면체 일라이트와 삼팔면체 질석은 그들의 충전하가 대부분 사면체판의 Si4+가 Al<sup>3+</sup>로 치환되면서 생성된다(Robert, 1973). 그러나 토양에 나타나는 이팔면체 질석의 충전하는 사면체판뿐만 아니라 팔면체판에서도 상당히 높게 나타난다(Malla and Douglas, 1987). 따라서 토양에 존재하는 이팔면체 질석은 팔면체판의 Al<sup>3+</sup>를 Fe<sup>2+</sup> 혹은 Mg<sup>2+</sup>가 치환하면서 전하가 형성됨으로 같은 충전하라도 팽창성이 삼팔면체보다 커지게 된다. 본 시료의 팽창정도 (16.05 - 16.20Å)는 이팔면체 질석의 구조적인 특성과 충전하에 기인하는 것으로 생각되어진다. 깊이가 깊어짐에 따라 팽창성이 증가하는 것은 질석의 충전하가 감소하거나 팔면체판에서 기인하는 전하가 깊이에 따라 증가하기 때문이다. 결론적으로 A1, A2, C1, C2에서 HIV가 존재하며, 그들의 K 치환시 피크의 위치로 보아 A1의 층간에 존재하는 물질이 A2, C1, C2의 층간에 존재하는 물질에 비해 그 양이 많다. HIV의 충전하는 하부에서 상부 토양으로 갈수록 증가한다.

#### 5.1.2 HIS

Acid oxalate 처리한 C1, C2 시료의 0.2 - 2 $\mu$ m 입도를 EG 처리했을 때 17Å보다 저각도의 팽창을 보인다. 이러한 팽창성은 스펙타이트의 특징으로 C1과 C2에 스펙타이트가 포함되어 있음을 알 수 있다. Acid oxalate 처리 전에는 팽창성을 보이지 않는 것으로 스펙타이트의 층간에 hydroxy-Al/Mg 등과 같은 층간 물질이 존재하여 팽창을 제한하기 때문이다. 따라서 C1과 C2에는 acid oxalate 처리 시 층간의 물질이 제거되는 HIS가 존재하는 것을 알 수 있다.

Table 4. Extracted Si, Al, and Fe from clay size fraction by DCB, and acid oxalate treatment (unit: mmol/kg).

	DCB treatment					Acid oxalate treatment				
	Si <sub>d</sub>	Al <sub>d</sub>	Fe <sub>d</sub>	Mg <sub>d</sub>	Mn <sub>d</sub>	Si <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub>	Fe <sub>o</sub>	Mg <sub>o</sub>	Mn <sub>o</sub>
A1	99	213	1379	9	16	96	202	104	16	nd
A2	129	141	1186	10	12	118	171	118	30	nd
C1	147	87	872	20	10	183	169	166	108	1
C2	161	84	750	16	7	158	158	163	62	nd
CR	135	89	516	14	9	197	253	238	39	2

nd: not detected

5.1.3 HIV와 HIS의 층간 물질

HIV와 HIS의 층간은 일반적으로 hydroxy-Al/Mg/Fe로 채워져 있으며, 점토 입도에 대한 DCB와 acid oxalate를 처리한 결과 용해되는 Al, Fe, Mg의 양으로 HIV와 HIS의 층간에 존재하는 물질(hydroxy-interlayered materials)의 성분을 유추할 수 있다. 일반적으로 DCB 처리는 hydroxy-Fe/Al/Mg를 용해시키며, 이 중 hydroxy-Fe의 용해에 많이 이용된다 (Ghabru *et al.*, 1990). Acid oxalate는 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg의 용해에 많이 이용된다(Rich,

1968; Wada and Kakuto, 1983; Matsue and Wada, 1988; Barnhisel and Berstch, 1989). A1-C2는 DCB와 acid oxalate에 의해 용해되는 층간 물질이 존재하며 이는 hydroxy-Al/Mg일 가능성이 높다. Acid oxalate 처리 시 용해되는 hydroxy-Al/Mg는 DCB 처리 후에는 용해되지 않으므로, DCB 처리 시 용해되는 층간 물질은 hydroxy-Fe일것으로 사료 된다. 실제 DCB 처리 시 Fe는 Al, Mg에 비해 높게 나타나지만 산화철의 존재로 인해 모든 Fe가 층간에서 빠져 나왔다고 단정짓기는 어렵다(Fig. 10). C1과 C2의 시료는 acid oxalate를 처리에 층간 물질이 용해되는 HIS를 포함한다. Acid oxalate 처리한 용액의 화학분석 결과에서 Al은 A1과 A2에 비해 그 양이 높지 않다(Fig. 10). Mg의 경우 A1과 A2는 16-30mmol/kg인 반면 C1과 C2에서 62-108mmol/kg으로 높게 나타난다(Table 4). 일반적으로 산성토양에서는 hydroxy-Al이 층간물질을 형성하며, hydroxy-Mg는 염기성 조건에서 형성된다 (Rich, 1968). C1과 C2의 pH(H<sub>2</sub>O)는 염기성(7.25-7.37)으로 C1과 C2의 층간에 hydroxy-Mg가 존재할 가능성이 높다.

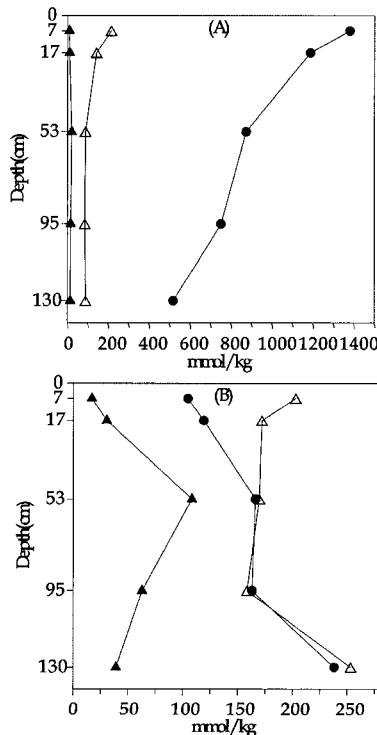


Fig. 10. Extractable Al, Fe, Mg from clay size fractions with (A)DCB, and (B)acid oxalate treatment. solid triangle: Mg, open triangle: Al, solid circle: Fe.

5.2. 혼합층 광물의 광물학적 특성

점토 입도의 XRD 결과는 혼합층 광물의 존재를 지시하며, 입도에 따라 종류가 다르게 나타난다. <0.2µm의 입도에서는 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물이 나타나며, 0.2-2µm의 입도에서는 녹니석/스멕타이트 혼합층광물이 우세하다.

5.2.1 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물

모든 시료의 <0.2µm와 CR의 0.2-2µm 입도의 XRD 결과는 혼합층 광물이 존재함을 지시한다. A1에서 Mg 치환 시 나타나는 7.43Å은 EG 처리 시 7.62Å으로 팽창하므로 혼합층을 이루는 광물 중의 하나는 스멕타이트이다. K 치환과 열 처리 결과에서 나

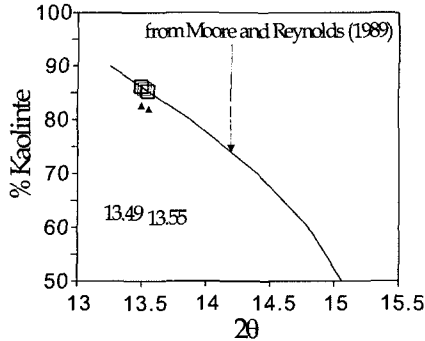


Fig. 11. The portion of kaolinite in kaolinite/smectite interstratification.

Table 5. Mineral compositions of clay size fractions obtained by NEWMODE.

	size ( $\mu\text{m}$ )	Kaolinite/ Smectite	%	
			Smectite	Mica
A1	<0.2	90	6	4
A2	<0.2	88	8	4
C1	<0.2	88	10	2
C2	<0.2	82	16	1
CR	<0.2	80	18	1
	0.2-2	80	14	4

Table 6. The peak position of chlorite/EG-smectite interstratification (0.2-2 $\mu\text{m}$ ).

	002/002		% Chlorite
	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	
A1	11.94	7.40	70
A2	11.77	7.51	64
C1	11.62	7.60	59
C2	11.62	7.60	59

타나는 7.5 $\text{\AA}$ 부근의 피크에서 이 혼합층이 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물임을 알 수 있다(Wiewiora, 1971; Hughes *et al.*, 1987). 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 혼합비율은 EG 처리한 시료에 나타나는 001/002의 피크 위치와 002/005의 피크 위치, 그리고 그들의 차이에 의해 일반적으로 구할 수 있다(Cradwick and Wilson, 1972). 본 시료에 나타나는 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 피크 위치는 피크 분할(peak decomposition)을 이용하여 구하였다(Lanson and Besson, 1992). 피크 분할에 의해 구한 001/002의 피크 위치와 002/005의 피크 위치는 A1-

CR에서 큰 차이를 보이지 않는다. 두 피크의 위치차이 ( $\Delta 2\theta$ )를 이용하여 Moore and Reynolds(1989)가 제시한 도표를 통해 구한 카올리나이트의 비율은 85-86%이다(Fig. 11). 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물과 함께 나타나는 스멕타이트와 일라이트의 상대적인 양을 NEWMODE를 이용해 구하였다. NEWMODE의 결과는 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물과 스멕타이트, 일라이트의 합성 피크이며, 이때 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물 내의 카올리나이트의 양은 85%로 고정하였다. 시료의 XRD 결과는 하부에서 상부로 갈수록 저각도의 스멕타이트의 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이에 따라 하부에서 상부로 갈수록 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 양은 80%에서 90%로 증가하며, 스멕타이트의 양은 14%에서 6%로 감소한다(Table 5).

#### 5.2.2 녹니석/스멕타이트 혼합층광물

A1, A2, C1의 0.2-2 $\mu\text{m}$  입도를 K 치환 시켰을 때 12 $\text{\AA}$ 과 함께 8 $\text{\AA}$ 의 피크가 나타난다. 이 피크는 110 $^{\circ}\text{C}$ , 300 $^{\circ}\text{C}$  열처리 시 이동하지 않으며, 300 $^{\circ}\text{C}$  열처리 시 그 강도가 다소 감소하였다가 550 열처리 시 12 $\text{\AA}$ 의 강도가 증가한다. 이들은 혼합층의 피크로 생각되어진다. EG 처리 시 12 $\text{\AA}$ 은 저각도로 팽창하며, 7 $\text{\AA}$ 의 저각도 쪽에 솔더가 생긴다. 따라서 이 혼합층은 스멕타이트를 포함한다. 스멕타이트 외에 12 $\text{\AA}$ 과 8 $\text{\AA}$ 을 만족시키는 다른 하나의 광물은 녹니석이다(Brydon *et al.*, 1961). C2는 EG 처리 시 혼합층의 특징을 보인다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 혼합비율은 녹니석/EG-스멕타이트의 002/002, 004/005의 피크 위치와 그들의 차이로 유추할 수 있다. 본 시료에서 004/005 피크는 질석, 카올리나이트, 일라이트의 피크에 묻혀 그 위치를 찾기가 어렵기 때문에 002/002 피크로 그들의 혼합비율을 유추할 수밖에 없다. 002/002 피크는 스멕타이트, 카올리나이트의 피크와 비슷한 위치에서 나타나기 때문에 이들을 분리하기 위해 피크 분할(peak decomposition)을 이용하였다(Lanson, 1992). 녹니석/EG-스멕타이트의 002/002 피크의 2 $\theta$ 는 A1에서 11.94 $^{\circ}$ 이고 A2, C1에서 저각도로 이동한다(Table 6). 자연상에 존재하는 대부분의 녹니석/스멕타이트 혼합층광물은 R1 타입이거나 녹니석이 50% 이상인 R0 타입이다(Moore and Reynolds, 1989). 본 연구 시료에 나타나는 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 002/002 피크의 저면 간격을 Moore and Reynolds(1989)가 제시한 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 비를 구하는 도

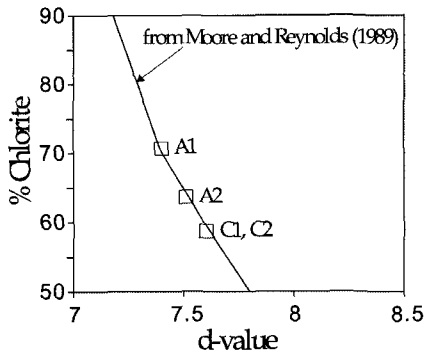


Fig. 12. The portion of chlorite in chlorite/smectite interstratification.

표에 도시한 결과 녹니석 함량은 A1에서 70%이고 C1에서는 59%로 감소한다(Fig. 12). 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 001/001 피크의 강도는 002/002 피크에 비해 작고, 550°C 열처리 시 그 강도가 증가한다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물과 함께 나타나는 스멕타이트와 카올리나이트의 상대적인 양은 다른 광물들의 간섭으로 NEWMODE로 구하는데 한계를 보였다.

5.3. 풍화에 따른 화산 쇄설물 기원 토양의 진화

5.3.1 비정질 물질

일반적으로 화산쇄설물 기원의 토양은 비정질 물질을 다량으로 함유한 Andisols로 발달하며(Duchaufour, 1984; Shoji and Fujiwara, 1984; Saigusa and Shoji, 1986) 토양 형성과정에서 기후의 영향을 많이 받는다. 특히 Andisols의 형성과 특성을 좌우하는 인자는 기온과 강수량이다(Shoji et al., 1993). 강수량은 Andisols의 pH(H<sub>2</sub>O)와 침출을 좌우하는 중요한 인자이며, 단순한 강수량이 Andisols의 특성을 좌우하기보다는 강수량의 차이에 따른 pH(H<sub>2</sub>O)와 침출 정도의 상호 함수에 따라 토양 특성이 결정된다. 강수량 증가는 염기이온의 침출이 심하게 발생하여 표토의 pH(H<sub>2</sub>O)를 강산성(<4.9)으로 만든다. 결과적으로 표토에는 2:1 층상 규산염 광물과 Al/Fe-유기물 복합체, 유기물이 집적된다(Shoji et al., 1982; Shoji and Fujiwara, 1984). 그러나 강수량 증가가 Si의 과도한 침출을 가져오면 표토에 Si의 농도를 감소시켜 비정질 물질이 생성된다(Parfitt, 1990). 제주도의 토양의 80%는 비정질 물질이 점토 입도의 주 구성 광물인 Andisols인데 비해 연구 지역에서는 층상규산염 광물이 주 구성 광물이며 비정질 물질의 함량(1.54-2.88wt%)은 낮다(Song and

Yoo, 1994; Shin and Tavernier, 1988). 이는 제주도의 지역에 따른 강수량의 차이가 주 요인으로 사료된다. 제주도의 연평균 강수량은 1,872mm인데 비해, 본 연구지역의 연평균 강수량은 1,280mm으로 매우 낮은 편이다. 시료에 대한 화학 분석 결과 연구 지역에서의 SiO<sub>2</sub>의 함량은 37 - 49wt%로 제주도에 나타나는 Andisols의 SiO<sub>2</sub>의 함량(22 - 30wt%)에 비해 매우 높다(Shin and Tavernier, 1988). 이는 연구 지역이 상대적으로 적은 강수량에 의해 Si의 침출이 감소하여 비정질 물질의 생성이 억제되었음을 지시한다.

연구 시료의 pH(NaF)는 9.49 - 9.81로 알로페인이나 이모골라이트의 존재를 지시하는 9.4보다 높게 나타난다(Fieldes and Perrott, 1966). 알로페인과 이모골라이트의 양을 알아보는 데는 선택적 용해법이 이용된다(Parfitt and Childs, 1988). Acid oxalate에 용해되는 Al(Al<sub>0</sub>), Si(Si<sub>0</sub>)와 Na-pyrophosphate에 용해되는 Al(Al<sub>p</sub>)은 알로페인과 이모골라이트의 Al/Si의 비를 구하는데 이용된다(Childs et al., 1983; Farmer et al., 1983; Parfitt and Wilson, 1985). 비정질 물질의 Al/Si는 다음과 같다.

$$\frac{Al}{Si} = \frac{Al_0 - Al_p}{Si_0}$$

이 식은 acid oxalate로 용해할 때 비정질 물질 외에 유기물 복합체에서 용해되는 Al의 양을 보정해 준다. 일반적으로 이모골라이트의 Al/Si의 몰 비는 1-2이며, 때로는 이 조성 밖에 것도 알로페인에 포함시킨다(문희수, 1996). 연구 시료의 Al<sub>0</sub>-Al<sub>p</sub>/Si<sub>0</sub>는 0.60 - 1.68로 표토를 제외하면 1보다 적게 나타난다(Table 3). 이러한 Al<sub>0</sub>-Al<sub>p</sub>/Si<sub>0</sub>의 비로부터 변환 지수(conversion factor)를 구하였으며(Parfitt, 1990), 이 변환 지수와 Si<sub>0</sub>를 이용해 비정질 물질의 함량을 계산하였다. 비정질 물질의 양은 1.54 - 2.88wt%이다. Si<sub>0</sub>와 비정질 물질의 양은 깊이가 증가함에 따라 증가한다. 이는 비정질 물질의 형성을 억제하는 Si의 양이 하부로 갈수록 감소하는데 기인하는 것으로 사료된다.

5.3.2 점토 광물

연구지역에 발달한 토양의 상부층과 하부층의 모질물은 같으며, 상부로 갈수록 풍화도가 증가한다. Si의 집적으로 점토입도에서의 비정질 광물의 함량은 매우 낮은 편이며, 상대적으로 층상규산염 광물이 주 구성 광물을 이룬다. 연구 지역의 점토 광물의 구성은 입도

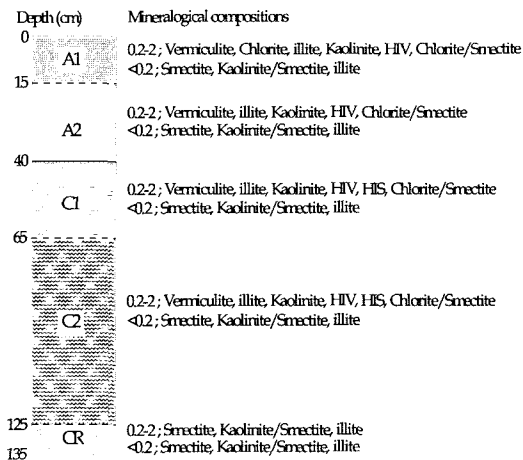


Fig. 13. Variation of mineralogical compositions of clay size fractions with depth.

및 풍화 정도에 따라 특징적으로 나타난다(Fig. 13). 연구 시료의 0.2-2 $\mu$ m 입도의 점토의 구성은 풍화 정도에 따라 특징적으로 나타난다. 녹니석은 풍화 정도가 가장 높은 표토에만 존재하며 하부에서는 나타나지 않는다. 하부 토양에서 녹니석은 녹니석/스멕타이트의 혼합층으로 존재하며, 가장 풍화를 적게 받은 CR에서는 녹니석이 나타나지 않는다. 일반적으로 녹니석은 다른 점토 광물에 비해 불안정하며, 따라서 풍화가 진행되면 질석, HIV, HIS 혹은 스멕타이트로 쉽게 변질된다(Churchman, 1980; Ross and Kodama, 1974; Herbillion and Makumbi, 1975). 풍화가 많이 진행된 토양에서 나타나는 녹니석은 질석 혹은 스멕타이트가 HIV, HIS를 거쳐 녹니석으로 진행되는 것으로 해석할 수 있다(Barnhisel and Berstch, 1989). Inoue(1981)는 화산쇄설물 기원의 일본 토양에서의 질석과 스멕타이트가 HIV, HIS를 거쳐 녹니석으로 진행되는 것을 보고하고 있다.

본 시료에서는 녹니석과 함께 HIV가 나타난다. 모체에 녹니석이 포함되어있지 않은 본 연구지역에서는 나타나는 HIV는 풍화가 진행됨에 따라 질석의 층간에 hydroxy-물질이 쌓여 형성된 것으로 해석할 수 있다(MacEwan and Wilson, 1980; Kittrick, 1983; Barnhisel and Berstch, 1989). HIV는 표토와 심부에 걸쳐 나타나며, 층간물질은 hydroxy-Fe/Al이다. HIV에 존재하는 hydroxy-Fe/Al의 양은 풍화가 진행 될 수록 증가하며, 충전하도 풍화도가 높을 수록 증가하는 경향을 보인다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물 내의 녹니석의 비율은 풍화가 진행될 수록 증가하며, 이러한 양상은 풍

화가 진행됨에 따라 녹니석의 양이 증가하는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 연구 지역의 하부에는 HIS가 나타나며 상부에서는 나타나지 않는다. HIS는 스멕타이트의 풍화 산물이며, 풍화가 진행됨에 따라 HIS가 질석으로 진화된 것으로 해석할 수 있다(Inoue, 1981). <0.2 $\mu$ m 입도는 하부에서 상부로 갈수록 스멕타이트 양은 감소하고 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 양은 증가한다. 풍화도에 따른 이러한 점토 광물의 변화는 pH(KCl)의 결과와도 부합된다. 일반적으로 토양의 pH(KCl)는 pH 의존 전하(pH-dependent charge) 자리에 존재하는 Al과 관계된다. 이런 pH 의존 전하 자리는 층상 규산염 광물과 관계된다. 점토 광물의 함량은 하부에서 상부로 갈수록 7wt%에서 33wt%로 크게 증가한다. 그럼에도 pH(KCl)는 5.1-5.3로 깊이에 따른 변화가 적다. 이것은 하부의 스멕타이트가 상부로 갈수록 카올리나이트와 녹니석으로 진화하여 pH(KCl)에 영향을 주지 않았기 때문이다. 따라서 본 연구지역에서는 풍화가 진행됨에 따라 스멕타이트는 HIS, 카올리나이트, 질석으로 진화하였으며, 질석은 HIV를 거쳐 녹니석으로의 진화가 진행되고 있는 것으로 사료된다.

## 6. 결 론

당산붕 토양의 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이다. 석영은 표토에서 우세하게 나타나며, 감람석은 하부토양에서 우세하게 나타난다. 토양의 유기물 함량은 0.8-2wt%로 매우 낮으며, pH(H<sub>2</sub>O)는 6.6-7.3으로 일반적인 Andisols의 pH(H<sub>2</sub>O)인 <6.0에 비해 높게 나타난다. 토양의 pH(NaF)는 9.49-9.81이며, 비정질 광물은 1.54-2.88(wt%)로 토양의 심도가 깊어짐에 따라 증가한다. 0.2-2 $\mu$ m 입도의 점토에서는 질석, 스멕타이트, 일라이트, 카올리나이트, 녹니석이 주 구성 광물이다. 이와 함께 녹니석/스멕타이트 혼합층광물이 존재하며, 질석과 스멕타이트의 일부는 층간이 hydroxy-Al/Mg/Fe으로 채워져 있다. C층에서는 HIS와 HIV가 나타나며, A층에서는 HIV만이 존재한다. HIV 층간 물질은 DCB 처리를 통해 제거될 수 있는 hydroxy-Fe/Al이 우세할 것으로 사료된다. HIS의 층간 물질은 acid oxalate 처리를 통해 제거되는 hydroxy-Mg/Al이며, 이 중 hydroxy-Mg가 우세한 것으로 사료된다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 녹니석 비율은 59-70%로 하부로 풍화가 진행될수록 녹니석 비율이 증가한다. <0.2 $\mu$ m 입도의 주 구성 광물은 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물,



일라이트, 스멕타이트이다. 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 카올리나이트의 비율은 84 - 86%로 깊이에 관계없이 일정하다. 풍화가 진행될수록 스멕타이트의 양은 감소하며, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 양은 증가한다. 본 토양에 나타나는 점토광물은 풍화가 진행됨에 따라 스멕타이트는 카올리나이트, HIS, 질석으로 진화하며, 질석은 HIV를 거쳐 녹니석으로 진화하는 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 2002학년도 연세대학교 학술연구비(2002-1-0167)의 부분적인 지원에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

농업기술연구소 (1976) 제주도 정밀토양도.  
 문희수 (1996) 점토광물학, 민음사. p. 145-290  
 황상구 (1998) 제주도 당산봉 화산의 형성과정. 암석학회지, 7권, p. 1-14.  
 Bailey, S.W. (1980) Summary of recommendation of AIPEA Nomenclature Committee. Clay Miner., v. 15, p. 85-93.  
 Barnhisel, R.I. (1965) The formation and stability of aluminum interlayers in clays. Ph.D. diss., Virginia Polytechnic Inst., Blacksburge. Diss. Abstr. p. 65-5066.  
 Barnhisel, R.I. and Berstch, P.M. (1989) Chlorites and Hydroxy interlayered vermiculite and smectite. p. 729-788. In J.B. Dixon and S.B. Weed(eds.) Minerals in soil environment. SSSA. Mdison, WI.  
 Bautista-Tulin, A.T. and Inoue, K. (1997) Hydroxy-interlayered minerals in Japanese soils influenced by eolian deposition. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 61, p. 631-640.  
 Borchartd, G.A. (1989) Montmorillonite and other smectite minerals. p. 239-330. In J.B. Dixon and S.B. Weed(eds.) Minerals in soil environment. SSSA. Mdison, WI.  
 Brindley, G.W. (1966) Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. Clay Miner. Bull., v. 6, p. 237-259.  
 Brydon, J.E., Clark, J.S. and Osborn, v. (1961) Dioctahedral chlorite. Can. Mineral., v. 6, p. 595-609.  
 Childs, C.W., Parfitt, R.L. and Lee, R. (1983) Movement of aluminum as an inorganic complex in some podzolised soils, New Zealand. Geoderma, v. 29, p. 39-155.  
 Churchman, G.J. (1980) Clay minerals formed micas and chlorites in some New Zealand soils. Clay Miner., v. 15, p. 59-76.  
 Duchaufour, P. (1984) Pedologie, Masson, Paris.  
 Eswaran, H. (1972) Morphology of allophane, imogolite and halloysite. Clay Miner., v. 9, p. 281-285.  
 Famer, V.C., Russell, J.D. and Smith, B.F.L. (1983) Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe

and Si in a podzol Bs hirizon. J. Soil Sci., v. 34, p. 571-576.  
 Fieldes, M. and Perrott, K.W. (1966) The nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. N.Z. J. Sci., v. 9, p. 623-629.  
 Gee, G.W. and Bauder, J.W. (1986) Particle-size Analysis. p. 383-411. In Methods of soil analysis: Part 1 - Physical and mineralogical methods. 2nd(ed.), SSSA Book series, Madison, Wisconsin USA.  
 Ghabru, S.K., mermut, A.R. and Arnaud, R.J. (1990) Isolation and characterization of an Iron-rich chlorite-like mineral from soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 54, p. 281-287.  
 Harward, M.E., Carstea, D.D. and Sayegh, A.H. (1969) Properties of vermicylites and smecties: expansion and collapse. Clays Clay Miner., v. 16, p. 437-447.  
 Herbillion, A.J. and Makumbi, M.H. (1975) Weathering chlorite in a soil derived from a chlorite-schist under humid tropic conditions. Geoderma, v. 13, p. 89-104.  
 Hughes, R.E., DeMaris, P.J., White, W.A. and Cowin, D.K. (1987) Origin of clay minerals in Pennsylvanian strata of the Illinois Basin. In Schultz, L.G., van Olphen, H. and Mumpton, F.A.(eds.) Internatl. Clay Conf., Denver, 1985, The clay minerals Society, Bloomington, Ind., p. 97-104.  
 Inoue, K. (1981) Implication of eolian dusts to 14 minerals in the volcanic ash soils in Japan. Pedologist v. 25, p. 97-118.  
 Inoue, K. and Naruse, T. (1991) Accumulation of Asian long-range eolian dust in Japan and Korea from the late Pleistocene to the Holocene. p. 25-42. In S. Okuda et al.(eds.) LOESS Geomorphological hazards and processes. Catena Suppl. 20. Catena Verlag, Cremlingen, Germany.  
 Jackson, M.L. (1985) Soil chemical analysis-Advanced course. 2nd edition. 11th printing. Published by the author, Madison, Wisconsin. 53705, p. 100-113.  
 Kim, D.H., Hwang, J.H., Hwang, S.L., Howells, M.F. and Reedman, A.J. (1986) Tuff rings and cones on Jeju Island, Korea. J. Geol. Soc. Korea, v. 22, p. 1-9.  
 Kittrick, J.A. (1983) Chlorites differentiated from intergrade smectites and vermiculites by solution stability criteria. Clays Clay Miner., v. 31, p. 317-318.  
 Lanson, B and Besson, G. (1992) Characterization of the end of smectite-to-illinte transformation: Decoposition of X-ray patterns. Clays and Clay Minerals., v. 40, p. 40-52.  
 Lee, S.K., Cha, K.S. and Kim, I.T. (1983) Studies on the physico-chemical properties and characterization of soil organic matter in Jeju Volcanic Ash Soil. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. v. 16.  
 MacEwan, D.M.C. and Wilson, M.J. (1980) Interlayers and intercalation complexes of clay minerals. p. 197-248. In Brindley, G.W. and Brown, G.(eds.) Crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London.  
 Malla, P.B. and Douglas, L.A. (1987a) Layer charge properties of smectite and vermiculites: Tetrahedral vs. Octahedral. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 51, p. 1362-1366.  
 Mausue, N. and Wada, K. (1988) Interlayer materials of partially interlayered vermiculite in Dystrichrepts derived from Tertiary sediments. J. Soil Sci., v. 39, p.

- 155-162.
- McKeague, J.A. and Day, J.H. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiation various classes of soils: *Can. J. Soil Sci.*, v. 46, p. 13-22.
- Mizota, C. (1982) Tropospheric origin of quartz in Ando soils and Red-Yellow soils on basalts. *Japan. Soil Sci., Plant Nutr.* v. 28, p. 517-522.
- Mizota, C. and Inoue, K. (1988) Eolian dust contribution to soil development on volcanic ashes in Japan. p. 547-557. In D.I. Kinloch et al.(eds.) *Proc. Int. Soil Classif. 9th, Japan. 20 July-1 Aug. 1987.* Soil Manage. Support Serv., Washington, DC.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C. (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford and New York.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 539-579. In A.L. Page et al.(eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr. 9. 2nd ed.* ASA and SSSA, Madison, WI.
- Nesbitt, H.W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, v. 279, p. 206-210.
- Parfitt, R.L. (1990) Allophane in new Zealand - a review. *Aust. J. Soil Res.*, v. 28, p. 343-360.
- Parfitt, R.L. and Chlids, C.W. (1988) Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer methods. *Aust. J. Soil Res.*, v. 26, p. 121-144.
- Parfitt, R.L. and Wilson, A.D. (1985) Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand. *Catena Suppl.*, v. 7, p. 1-8.
- Rich, C.I. (1968) Hydroxy interlayers in expansible layer silicate. *Clays Clay Miner.*, v. 16, p. 15-30.
- Robert, M. (1973) The experimental transformation of mica toward smectite. Relative importance of total charge and tetrahedral substitution. *Clays Clay Miner.*, v. 21, p. 167-174.
- Ross, G.J. and Kodama, H. (1974) Experimental transformation of a chlorite into a vermiculite. *Nature*, v. 255, p. 133-134.
- Saigusa, M. and Shoji, S. (1986) Surface weathering in Zao tephra dominated by mafic glass. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 32, p. 617-628.
- Shin, J.S. and Travernier, R. (1988) Composition and genesis of volcanic ash soils in Jeju Island. II. Mineralogy of sand, silt and clay fractions. *J. Miner. Soc. Korea*, v. 1, p. 40-47.
- Shoji, S., Dahlgren, R. and Nanzyo, M. (1993) Genesis of volcanic ash soils. p. 37-71. In Shoji et al.(eds.) *Volcanic ash soils; Genesis, properties and utilization.* Developments in Soil Sci. 21, Elsevier.
- Shoji, S. and Fujiwara, T. (1984) Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan: Their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Sci.*, v. 137, p. 216-226.
- Shoji, S., Fujiwara, Y., Yamada, I. and Saigusa, M. (1982) Chemistry and clay mineralogy of Ando soils, Brown forest soils, and Podzolic soils formed from recent Towada ashes, northeastern Japan. *Soil Sci.*, v. 133, p. 69-86.
- Song, K.C. and Yoo, S.H. (1994) Andic properties of major soils in Cheju Island III. Condition for Formation of Allophane. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.*, v. 27, p. 149-157.
- Suquet, H., de la Calle, C., Pezerat, H. (1975) Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.*, v. 23, p. 1-9.
- Wada, K. and Kakuto, Y. (1983) Intergradient vermiculite-kaolinite mineral in Korean Ultisols. *Clays Clay Miner.*, v. 31, p. 183-190.
- Walsh, J.N. (1980) The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicates rocks using inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta*, v. 35B, p. 107-111.
- Wiewiora, A. (1971) A mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland: *Clays and Clay minerals*, v. 19, p. 415-416.
- Yoo, S.H. and Song, K.C. (1984) Chemical characteristics of soils in Cheju Island I. Variations in chemical characteristics with altitude. *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.*, v. 17.