

대기 중 이산화탄소의 증가가 산림 토양의 화학적 풍화작용에 미치는 영향

오 능 환*

서울대학교 환경대학원 환경계획학과

(2014년 8월 25일 접수; 2014년 9월 24일 수정; 2014년 9월 26일 수락)

The Effects of Elevated Atmospheric CO₂ on Chemical Weathering of Forest Soils

Neung-Hwan Oh*

Department of Environmental Planning, Graduate School of Environmental Studies,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 25, 2014; Revised September 24, 2014; Accepted September 26, 2014)

ABSTRACT

Chemical weathering of forest soils can reduce atmospheric CO₂ concentration over geologic time scales, providing many essential elements for life. Although many studies have been conducted on the effects of elevated atmospheric CO₂ on forest carbon storage using open top chambers and FACE (Free air CO₂ enrichment) facilities since the 1990s, studies on chemical weathering of forest soils under elevated CO₂ are relatively rare. Here I review on how elevated atmospheric CO₂ can affect the chemical weathering of forest soils and suggest directions on future research. Despite the recent advances in chemical weathering of forest soils under elevated atmospheric CO₂, it is still not clear how the large volume of forest soils would react under the condition. Future studies on weathering of forest soils covering large areas from the tropics to the polar regions with carefully monitored pre-treatment data would provide key information on how soils, the Earth's life sustaining engine, change under climate change.

Key words: CO₂, FACE, OTC, Weathering

I. 서 론

대기 중 이산화탄소의 증가가 산림에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 진행되었고, 이에 대한 메타분석(meta-analysis)과 총설(review) 또한 이미 많이 발표되었다(Korner, 2006; Hungate *et al.*, 2009; Norby and Zak, 2011). 마찬가지로 토양의 풍화작용에 대한 영향에 대한 연구와 리뷰 논문도 많이 발표되었으나(Berner *et al.*, 2004; Brantley *et al.*, 2011) 이 둘

의 관계를 연결지어 설명하는 총설은 드물다. 여기에서는 대기 중 CO₂의 증가가 산림토양의 화학적 풍화작용에 미치는 영향에 대한 기존의 연구 결과를 정리하고 향후 산림 관리에 필요한 연구에 대해 제언한다.

1.1. 흙과 바위의 화학적 풍화작용이 갖는 지구과학적 의미

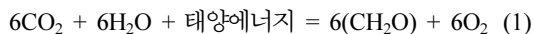
흙과 바위의 풍화작용(weathering)이란 흙과 바위를 구성하는 성분들이 분해되는 여러 반응을 통칭하는 것



* Corresponding Author : Neung-Hwan Oh
(ultisol@gmail.com)

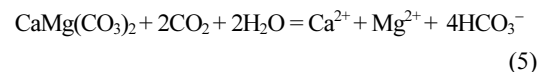
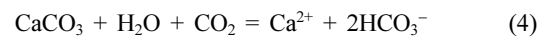
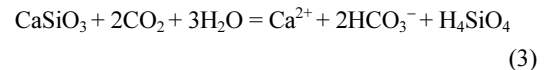
으로 물리적 풍화작용과 화학적 풍화작용으로 나눌 수 있다(Schlesinger and Bernhardt, 2013). 풍화작용에는 바위 틈새의 물이 얼고 녹는 과정을 통해 바위가 깨지는 것처럼 온도와 압력의 변화에 따른 물리적 풍화작용(physical weathering)과 원자와 원자 사이의 결합이 약해져 흙과 바위의 구성 성분에 변화가 생기는 화학적 풍화작용(chemical weathering)이 있다. 풍화작용, 그 중에서도 특히 화학적 풍화작용이 중요한 이유로는 첫째, 대기 중 CO₂의 농도가 지질학적 연대에 걸쳐 화학적 풍화작용에 의해 조절되는 것과(Berner, 2004), 둘째, 지구상 모든 생명체의 생명 현상을 유지시키는 데 꼭 필요한 많은 영양소(예: Ca, Mg, K, P)의 궁극적 기원이 바위임을 들 수 있다(Schlesinger and Bernhardt, 2013).

이산화탄소가 화학적 풍화작용에 쓰이는 주요 반응물이기 때문에 토양의 화학적 풍화작용은 육상 생태계의 탄소순환과 밀접하게 연관되어 있다(Berner, 2004). 대기 중 CO₂는 식물의 광합성에 의해 유기물로 흡수된 후(식 1의 정반응), 광합성에 의해 생성된 유기물질이 썩는 과정(미생물에 의한 호흡)과 식생의 뿌리 호흡에 의해 토양 내 CO₂로 변환된다(식 1의 역반응). 그 결과 대기 중 CO₂의 농도는 현재 약 400ppmv (parts per million by volume)인 반면 이 농도보다 100배 이상 높은 토양 내 CO₂의 농도도 종종 측정되며(Jackson *et al.*, 2009), 특히 뿌리 호흡과 미생물 호흡에 의해 흙 속으로 방출된 CO₂의 확산이 토양 내 미세입자(예: 점토)에 의해 방해받아 대기 중 CO₂의 확산에 비해 더 어렵기 때문에 산림토양 내 CO₂의 농도가 증가할 수 있다(Oh *et al.*, 2005). 따라서 광합성과 호흡의 순 효과(net effect)만 놓고 보면 대기 중에 존재하는 CO₂가 식물에 의해 땅 속으로 이동한 것으로 이해할 수 있다.

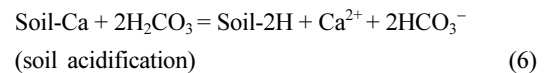


식생은 탄소, 수소, 산소(식 1) 외에도 다른 영양분(예: Ca, P 등)을 얻어 성장하는데, 많은 주요 또는 미량 영양소의 궁극적인 기원은 바위에 포함된 원소이며, 이 원소들을 녹여내는 과정이 화학적 풍화작용이고, 그 결과 식물이 영양분을 흡수할 수 있게된다. 토양 내 호흡에 의해 늘어난 CO₂와 물이 반응하여 탄산을 형성하고(식 2), 새롭게 만들어진 탄산은 다양한 광물(예: 규산염, 탄산염)을 풍화시켜 중탄산염 이온

(HCO₃⁻)을 만드는 반응을 통해 토양 내 CO₂는 소모된다(식 3~5)(Berner *et al.*, 1983). 즉, 여러 반응과 과정을 거쳐 대기 중 CO₂가 식생을 통해 지하로 이동된 후 풍화작용을 통해 소모된다(식 1~6).



토양 내 양이온 치환반응을 통해서도 탄산이 소모되며 그 결과 토양은 산성화되고 중탄산염 이온은 물에 녹아 유역으로부터 유출될 수 있다(식 6).



종합하면, 자연계에 존재하는 산(예: 탄산, 황산, 질산)과 염기(예: 탄산염, 규산염)의 대규모 중화 반응을 흙과 바위의 화학적 풍화작용의 한가지 예로 이해할 수 있다. 이 과정을 통해 바위가 흙으로 쪼개지고, 새로 생긴 흙 역시 계속 풍화작용을 거치며 더 미세한 흙으로 분해되거나 최종적으로는 흙의 구성 성분이 모두 녹아 강물을 통해 바다로 흘러 나가며, 이 때 생명활동에 꼭 필요한 영양 성분(예: P, Ca) 역시 토양 수로 흘러 나와 육상 생태계의 식물 성장에 도움을 주고, 육상생태계는 강을 통해 바다로 연결되어 바다 생태계에까지 영양소를 공급한다(Schlesinger and Bernhardt, 2013). 이렇게 강을 통해 해양으로 빠져나간 중탄산염 이온은 생물권으로 흡수되어 탄산염을 생성한 후(식 4의 역반응) 해저에 침적되거나 맨틀로 섭입됨으로써 지상에서 제거되어 대기 중 CO₂ 농도를 낮추게 된다(Berner, 2004). 이처럼 탄산염의 생성 과정에서 다시 CO₂를 대기 중으로 방출하므로 육상 생태계에서 일어나는 화학적 풍화작용 중 탄산염의 경우는 순 효과만 본다면 대기 중 CO₂를 줄이는 효과가 없으며, 단지 육상에 있던 탄산염을 바다속으로 옮겨 놓은 것으로 이해할 수 있다. 반면, 규산염 광물은 탄산에 의한 풍화작용에 대기 중 CO₂가 소모되어 중탄산염을 생성하므로 여전히 CO₂를 줄이는 순 효과가 있을 수 있다(Berner *et al.*, 1983; Hartmann *et al.*, 2013).

1.2. 산림토양의 화학적 풍화

토양의 화학적 풍화에 생물권, 특히 산림이 미치는 영향을 정량하려는 연구는 토양의 화학적 풍화에 의해 수목의 성장에 필수적인 영양분이 공급되기 때문에 산림 관리의 측면에서 꾸준히 수행되어 왔다(Markewitz and Richter, 2000; Cho *et al.*, 2012). 산림 토양에 탄산염이나 규회석(wollastonite)을 뿌려 토양 내 양이온 치환 용량을 올려 산성비에 의한 산림, 하천, 호수의 피해를 복구하려는 전통적인 연구(Newton *et al.*, 1996; Cho *et al.*, 2009; Cho *et al.*, 2012)에 더해 최근에는 대기 중 CO₂를 줄이기 위한 방법의 하나로 지구공학(geo-engineering)적 측면에서(Russell *et al.*, 2012) 산림토양에 규산염 또는 탄산염 가루를 뿌려 풍화를 촉진시키려는 아이디어 또한 제시되었다(Hartmann *et al.*, 2013).

산림 토양 내 뿌리와 미생물의 호흡에 의해 발생한 CO₂에 의한 풍화작용 외에도, 수목의 근권(rhizosphere)에 공생하는 미생물(예: mycorrhizae)에 의해서도 유기산이 유출되며, 이는 주변의 pH를 낮추고 금속 이온과도 착물(chelation)을 형성하여 토양의 풍화를 촉진시킨다(Griffiths *et al.*, 1994; Strobel, 2001; Blum *et al.*, 2002). 토양 내 미생물에 의한 질산화 반응이나 황화물의 산화과정, 또는 대기 중에서 침적되는 질산이나 황산에 의해서도 토양의 풍화는 진행되고 토양은 산성화될 수 있다(Stark and Hart, 1997; Markewitz *et al.*, 1998; Raymond and Oh, 2009). 또한, 산림은 증발산 과정을 통해 지역의 강수량을 높일 수 있고, 이는 토양수에 녹아 있던 상대적으로 높은 농도의 이온과 영양염류를 밖으로 유출시키고, 토양수를 묽은 상태로 낮춰줌으로써 다양한 광물의 용해 반응이 새롭게 진행될 수 있도록 돕는다(Shukla and Mintz, 1982; Moulton *et al.*, 2000). 이러한 풍화작용의 결과 토양층이 발달하고 산림토양의 깊이가 깊어질 수 있다(Richter and Markewitz, 1995).

산림이 토양의 화학적 풍화에 미치는 영향을 정량하는 방법으로는 크게 보아 화학적 풍화의 결과물로 남은 토양의 성분을 정량하고 기반암 성분과 비교하는 방법(Oh and Richter, 2005)과 토양수와 강물을 통해 빠져나가는 풍화작용의 결과물(예: Ca²⁺, HCO₃⁻ 이온)을 정량하는 방법이 있다(Moulton *et al.*, 2000). 하와이 섬의 식생(주로 *Metrosideros polymorpha*, *Sadleria cyatheoides*, *Cibotium glaucum*, *Vaccinium reticulatum*)

이 있는 곳과 없는 곳에서 채취한 현무암 시료를 광학현미경과 전자탐침미세분석기를 이용하여 비교 분석한 결과 식생에 의한 풍화 속도가 그렇지 못한 곳에 비해 최소 약 10배 큰 것으로 추정되었다(Cochran and Berner, 1996). 아이슬란드의 산림 지역과 산림이 없는 유역에서 흘러나오는 하천의 Ca와 Mg 농도를 비교한 연구에서는 산림이 있는 지역이 나지(bare ground)에 비해 약 4배 정도 많은 Ca²⁺과 Mg²⁺ 이온이 유출되었고, 질량 수지(mass balance)를 이용한 같은 연구에서 산림에 의해 사장석(plagioclase)의 경우엔 약 2배, 휘석(pyroxene)의 경우엔 약 10배 정도 풍화가 촉진되는 것으로 보고되었다(Moulton *et al.*, 2000). 스위스 알프스의 화강편마암 지대에서 300m부터 2500m고도에 걸쳐 하천을 통해 빠져 나오는 양이온과 Si를 정량한 연구에서는 산림에서 빠져나오는 양이온의 양이 나지의 약 25배에 해당하는 것을 보여주었고, 고도에 따른 온도차이에 따라 줄어드는 풍화작용의 영향이 약 3배임을 고려하여 산림의 풍화작용이 나지에 비해 약 8배임을 추정하였다(Drever and Zobrist, 1992). 정리하면, 하천을 통해 빠져나가는 원소의 질량수지만 분석하여 산림에 의한 풍화작용을 정량하면 유역 내 암석의 종류에 따라 풍화작용이 과대 또는 과소 추정될 위험이 있으나(Bouchez *et al.*, 2014) 대략 산림에 의해 풍화작용이 2~8배 늘어나는 것으로 이해할 수 있다.

II. 대기 중 CO₂의 증가가 토양의 화학적 풍화작용에 미치는 영향

대기 중 CO₂ 농도가 증가함에 따라 토양과 토양수의 화학적 조성이 몇 개의 연속적인 과정에 의해 간접적으로 바뀔 수 있다. 첫째, 대기 중 CO₂ 증가에 의한 광합성량의 증가, 둘째, 늘어난 광합성량과 함께 늘어난 토양 내 호흡, 셋째, 늘어난 토양 내 호흡에 의한 토양 내 CO₂ 농도 증가와 이에 따른 탄산의 형성, 그리고 탄산에 의한 화학적 풍화작용의 증가가 그것이다(Fig. 1). 각 연결 고리에 대한 기존의 연구 결과를 아래에 정리하였다.

2.1. 대기 중 CO₂ 농도가 증가할 때 순일차생산량이 증가하는가?

대기 중 CO₂ 농도의 증가(이하 “eCO₂”로 표기)에

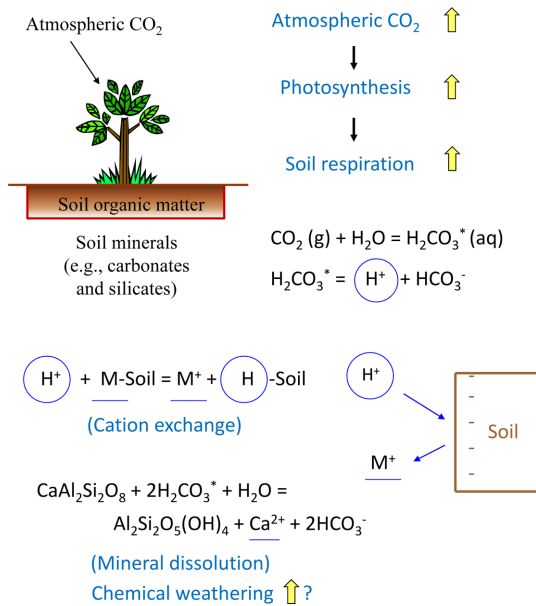


Fig. 1. A hypothetical pathway of enhanced weathering and soil acidification under elevated atmospheric CO₂

다른 나무와 숲 생태계의 탄소순환 변화를 이해하기 위해 상부개방형 온실(Open top chamber: OTC) 실험과 Free air CO₂ enrichment(FACE) 연구가 침엽수종, 활엽수종, 농작물, 관목류 등 다양한 식생을 대상으로 추진되었다(De Graaff *et al.*, 2006). 전형적인 OTC 연구의 경우 지름 약 3m, 높이 3m 정도의 크기로, 식물생육상(phytotron)에서 행해진 같은 목적의 연구에 비해 자연조건에 더 근접한 조건을 갖추긴 했으나 제한된 지름과 높이 안에서 서식할 수 있는 어린 나무만을 대상으로 할 수 있기 때문에 2-3년 동안만 연구 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 연구결과를 바탕으로 지역적 또는 전 지구적으로 확장시켜 산림의 대기 중 CO₂ 저감 능력에 대한 정책적 시사점을 도출하기에는 많은 한계를 지니고 있다(Norby and Zak, 2011).

수목을 대상으로 한 FACE 연구의 경우 지름이 30m, 높이는 25m 정도로 OTC에 비하여 괄목할 만한 규모의 성장을 보여 더 장기적으로(<약 18년) 연구가 진행되었다. 1994년 Duke Forest에서 시작된 예비 실험을 필두로 총 다섯 곳, 즉, 미국의 Duke FACE (*Pinus taeda*, 1996년 본실험 시작), Aspen FACE (*Populus tremuloides*, *Acer saccharum*, *Betula papyrifera*, 1998년 시작), ORNL (Oak ridge national laboratory) FACE

(*Liquidambar styraciflua*, 1998년 시작), 이탈리아의 POP-EUROFACE (*Populus alba*, *Populus nigra*, 1999년 시작), 그리고 스위스의 Canopy Crane FACE (*Fagus sylvatica*, *Quercus petraea*, 2000년 시작)에서 대기 중 CO₂ 농도보다 200ppmv를 더 올려 약 550ppmv인 조건에서 연구를 진행하였다(Ainsworth and Long, 2005; Norby *et al.*, 2005; Bader *et al.*, 2013). 스위스에서 2000년부터 2008년까지 진행된, 약 100년 생 수목을 대상으로 한 Canopy Crane FACE 연구(Bader *et al.*, 2013)를 제외하면, 대부분의 FACE 연구에서 상대적으로 어린 나무를 대상으로(실험 초기 나무의 나이 < 13년) 대기 중 이산화탄소 증가가 산림 생태계에 미치는 영향에 대해 조사하였다(Norby *et al.*, 2005).

대부분의 FACE와 OTC 연구에서 대기 중 CO₂ 농도가 올라갈 때 산림의 광합성이 증가하고(Ainsworth and Long, 2005) 이에 따라 산림의 생체량 역시 늘어날 수 있음이 관찰되었다(De Graaff *et al.*, 2006). OTC와 같은 상대적으로 단기적인 실험에서 대부분 700ppmv로 eCO₂의 농도를 맞춘 반면, FACE에서는 대개 약 550ppmv로 eCO₂의 농도를 맞추었으므로 각 연구결과를 직접 비교하긴 어렵지만, 수목을 대상으로 한 33개의 OTC와 FACE 연구결과를 모아 종합했을 때 지상과 지하에서 생체량이 평균 약 30% 늘어났다(De Graaff *et al.*, 2006). OTC연구결과는 배제하고 FACE 연구 결과만을 종합하였을 때도 스위스를 제외한 네 곳의 산림 FACE 연구지에서 지역별, 수종별 차이에도 불구하고 실험 초기(< 6년)에는 eCO₂ 하에서 상대적으로 매우 균일한 약 20%의 NPP(순일차생산량, net primary productivity) 증가가 관찰되었다(Norby *et al.*, 2005). 그러나, 총 11년에 걸친 ORNL FACE에서의 장기 연구 결과를 확인했을 때는 점점 줄어드는 토양 내 질소가 제한 요소로 작용하여 eCO₂가 NPP를 증가시키는 효과가 실험 초기의 24%에서 11년째에는 9%로 줄어들었다(Norby *et al.*, 2010).

이는 시간이 지남에 따라 eCO₂의 효과가 감소하고, 질소가 제한요소로 작용할 수 있다는 점진적 질소제한(progressive nitrogen limitation: PNL) 가설(Luo *et al.*, 2004)을 지지해 줄 수 있는 실험 결과이다(Garten *et al.*, 2011). 그러나, ORNL FACE에서 이어진 후속 연구에서는, 상대적으로 깊은 토양에서(> 30 cm) 질소의 무기화과정(N mineralization)에 의해 질소가

공급되어 수목의 질소 요구량이 다소 완화될 수 있음을 보여주었다(Iversen *et al.*, 2011; Iversen *et al.*, 2012). 또한, ORNL FACE 를 제외한 다른 네 곳의 산림을 대상으로 한 FACE 연구지에서는 PNL 현상이 관찰되지 않았고(Norby and Zak, 2011), 특히 스위스 FACE 연구지에서는 수목이 쓸 수 있는 토양 내 질소량, 특히 질산염 이온의 농도가 오히려 늘어나(Schleppi *et al.*, 2012) 100년 이상된 자연림의 eCO₂에 대한 반응은 새로 식재한 인공림의 반응과 매우 다를 수 있음이 확인되었다. 스위스 FACE에서는 토양수의 양 또한 증가했으므로, eCO₂ 하에서 늘어난 토양수에 의한 질산염 이온 농도의 묽힘 효과를 상쇄하고도 남을 정도로 토양 내 질산염 이온이 많이 증가했음을 의미한다. 이는 eCO₂ 하에서 노령림의 생장에 의한 질소의 흡수는 늘지 않은 반면 증가한 토양 수분으로 인하여 토양 내 질산화 반응은 증가하였기 때문으로 추정되었다(Schleppi *et al.*, 2012). 상대적으로 어린 산림의 경우 eCO₂에 대한 반응으로 NPP의 증가가 실험 초기 수 년에 걸쳐서는 즉각적으로 나타날 수 있고, 따라서 식생에 의한 토양 내 질소의 흡수도 증가하여 토양 내 질소량이 점차 줄어들 수 있다. 그러므로, 장기적인 관점에서는 질소의 영향이 eCO₂효과와 비교할 때 커질 수 있으리라 예상되지만, 이에 대한 실측 자료는 여전히 부족한 상태이다.

2.2. 대기 중 CO₂가 증가할 때 토양호흡량이 증가하는가?

산림에 의해 생성된 NPP가 수목의 어떤 부위(잎, 목재, 잔뿌리, 굵은 뿌리)에 축적되는지에 따라 생성된 유기화합물의 화학적 안정성이나 토양 입단(microaggregate)에 의한 물리적 안정성이 달라질 수 있고, 이는 미생물에 의한 토양탄소의 분해에 영향을 미칠 수 있다(Jastrow *et al.*, 2005). 여기에 더해 토양 입자의 크기도 토양 내 공극의 분포와 통기성에 영향을 미칠 수 있고(Richter *et al.*, 1999; Oh *et al.*, 2005), 외부에서 추가되는 질소의 양에 따라서도 eCO₂ 하에서의 토양호흡은 달라질 수 있다(Jackson *et al.*, 2009). 기존의 OTC와 FACE를 종합한 메타분석 연구에서 eCO₂ 하에서 NPP의 증가는 뚜렷한 반면 토양탄소의 축적량은 변이의 폭이 커서 토양탄소의 축적량이 변화하지 않는다는 결론과 늘어난다는 결론이 함께 보고되었으며, 높은(> 30kg N ha⁻¹) 질소량이

외부에서 주어질 때 토양 내 탄소축적량 역시 늘어날 수 있음이 확인되었다(Jastrow *et al.*, 2005; De Graaff *et al.*, 2006; Luo *et al.*, 2006; Van Groenigen *et al.*, 2006; Hungate *et al.*, 2009).

ORNL FACE에서는 실험이 시작된지 12년 후 약 20%의 토양탄소 축적이 보고된 반면 Duke FACE에서는 실험 시작 9년 후 토양의 미네랄층(A 층 이하)에서 통계학적으로 유의한 토양탄소 축적은 보고되지 않는 등 지역별 수종별로 다른 결과를 얻었다(Lichter *et al.*, 2008; Norby and Zak, 2011). 토양탄소가 축적되지 않거나 축적되더라도 소량 늘는 다수의 FACE연구결과로부터 광합성에 의해 생성된 탄소가 빠르게 순환하여 시스템을부터 빠져나가고 있음을 유추할 수 있고, 이는 FACE 연구지에서 꾸준히 추적된 토양호흡 자료를 이용하여 확인할 수 있다.

지역별, 수종별 편차가 있으나 대체로 토양표면을 통해 대기 중으로 빠져나가는 CO₂의 양(CO₂ efflux)은 증가하였고, eCO₂하에서 토양호흡이 평균 16%~39% 증가하였다(King *et al.*, 2004). 반면, 스위스의 Canopy FACE에서는 다른 FACE 연구결과와는 달리 eCO₂ 하에서 토양호흡의 증가가 관찰되지 않았다(Bader and Korner, 2010). 이 연구에서는 토양 내 CO₂가 대기 중으로 빠져나가지 않고 축적되는 경향을 확인했는데, 이는 eCO₂ 하에서 기공이 더 닫히는 수목의 생리학적 반응에 의해 토양 내 수분이 증가하면서 토양 내 CO₂가 대기로 확산되기 어렵기 때문으로 추정되었다(Bader *et al.*, 2013).

이와는 달리 Duke FACE에서는 실험이 진행됨에 따라 CO₂ efflux가 eCO₂ 하에서 >30%까지 꾸준히 증가했으며, 토양 내 CO₂ 분압(pCO₂) 역시 15cm~100cm 깊이에서 36%~60% 까지 증가하여 약 100,000ppmv에 이르는 높은 토양 CO₂ 농도가 관찰되었다(Jackson *et al.*, 2009). 이처럼 높은 토양 내 CO₂의 분압과 토양 호흡이 유지되는 이유는 eCO₂ 하에서 땅 속으로 들어온 탄소(예: 뿌리)가 미생물의 활동을 촉진시키고 그 결과 토양내 유기물의 분해가 이루어지기 때문으로 추정되었다(Drake *et al.*, 2011). 이 때 토양 내 유기물에 포함되어 있던 질소가 분해된 후 수목이 흡수할 수 있게 되어 대기 중 이산화탄소의 증가가 다시 질소의 공급을 늘리는 양의 되먹임(positive feedback)을 불러와 Duke FACE에서는 PNL에 의해 제한받지 않은 채 NPP를 증가시킬 수 있는 것으로 유추되었다

(Lichter *et al.*, 2008). 따라서, eCO_2 하에서 식생, 특히 목질부에 탄소가 꾸준히 축적되는 반면 토양탄소는 분해되어, 토양탄소의 축적 대신 토양호흡이 증가할 수 있음이 보고되었다(Drake *et al.*, 2011).

2.3. 토양호흡이 증가할 때 화학적 풍화작용이 증가하는가?

FACE와 OTC연구에서 주된 관심은 식생과 토양의 탄소 저장 능력인 반면 토양호흡의 증가에 따른 화학적 풍화작용을 직접 조사한 예는 드물다. 또한, 연구된 토양의 깊이도 대부분 1m 이하로, 연구대상지에 분포하는 흙의 종류에 따라 토양의 깊이가 달라질 수 있긴 하지만, 상대적으로 얇은 흙을 대상으로 연구가 진행되었다.

미국 미시간 주에서 이루어진 지름 3.3m의 OTC연구에서는 1997년에 *Populus tremuloides*와 설탕단풍나무(*Acer saccharum*)를 식재한 후 1999년까지 탄산염과 규산염이 포함된 사질 토양을 대상으로 eCO_2 (약 700ppmv)와 토양 내 질소함유량의 차이가 토양의 풍화작용에 얼마나 영향을 주는지 이해하기 위해 최대 125cm 깊이까지 pCO_2 를 측정하고, 15cm 깊이의 토양수 내 주요 이온의 농도를 측정하여 비교하였다(Williams *et al.*, 2003). 비록 통계적으로 유의하지는 않았으나 토양 내 질소함유량이 높을 때 eCO_2 하에서 토양 pCO_2 가 41% 증가하였다. 같은 조건에서 토양수 내 중탄산염 이온의 농도도 27% 증가하였으나, 토양수 내 주요 양이온 농도의 증가는 미미하고 통계적으로도 유의하지 않았으며(Ca^{2+} : 3% 증가, Mg^{2+} : 5% 증가), 이는 eCO_2 가 토양풍화에 미치는 효과가 토양 내 질소함유량 차이에 의한 효과에 의해 가려질 수 있음을 시사한다(Williams *et al.*, 2003).

스위스 Canopy FACE연구지에서 토양 깊이 5cm에서의 용존무기탄소(dissolved inorganic carbon, DIC) 플럭스는 연구가 진행된 8년에 걸쳐 eCO_2 하에서 50%만큼 증가(+2.8g C m⁻² yr⁻¹)하였다. 그러나, 15cm 깊이에서의 DIC의 플럭스는 5cm 깊이에서의 플럭스와 비교해서 증가하진 하였으나 eCO_2 에 의한 차이는 관측되지 않았다(Bader *et al.*, 2013). 토양이 깊어짐에 따라 pCO_2 가 늘어나고 이에 따라 DIC의 농도는 증가할 수 있으므로(Richter and Markewitz, 1995; Oh *et al.*, 2005) 깊은 토양의 풍화작용에 대한 직접적인 조사자료가 여전히 필요하다.

미국 위스콘신 주에서 이루어진 Aspen FACE 연구에서는 15cm, 30cm, 125cm 깊이에서 스포도졸(Alfic Haplorthod) 토양 내 pCO_2 , 토양수 pH와 온도를 측정하였고 이를 바탕으로 DIC 농도를 계산하였다(Karberg *et al.*, 2005). 1998년에 측정 장비를 설치하고, 2002년 5월 1일부터 10월 28일 까지 2주간격으로 각 항목의 측정이 이뤄졌는데, eCO_2 하에서 모든 깊이별 자료를 사용하였을 때 평균 14%의 토양 내 pCO_2 의 증가가 관찰되었다(Karberg *et al.*, 2005). 또한, 늘어난 pCO_2 에 의해 토양수내 DIC 역시 22% 증가한 것으로 추정되었다. 연구지 토양의 탄산염 광물의 함량이 낮아서, 증가한 DIC는 규산염 광물의 풍화에 의한 것으로 추정되었으나, 같은 결과를 토양의 산성화에 의해서도(식 6) 설명할 수 있고, 양이온 농도의 변화에 대한 언급이 빠져 있으며 실험 기간이 6개월로 매우 짧은 편이어서 eCO_2 하에서의 풍화작용의 결과를 명확히 설명하기엔 부족함이 있다.

Aspen FACE 보다 장기적인 관점에서 eCO_2 하의 산림토양 풍화작용에 대한 연구가 Duke FACE에서 진행되었다. Duke FACE에서 대기 중 CO_2 를 약 55%만큼 올린 후 2년간 200cm 깊이에서 채취한 토양수 분석 결과 토양수에 포함된 양이온은 271% 증가, 알칼리도는 162% 증가, 그리고 Si 농도는 25%가 증가하는 것으로 나타났다(Andrews and Schlesinger, 2001). 양이온 증가는 토양 내 양이온 치환반응과 광물(mineral)의 용해 반응으로 증가할 수 있으나 Si 농도는 광물의 용해 반응에 영향 받는 것을 고려할 때(Oh and Richter, 2004) 대부분의 토양수 내 양이온은 양이온 치환반응에 의한 것이며 이에 따라 토양이 산성화되는 것으로 추정되었다. 이 밖에도 지하수로 유출되는 DIC의 플럭스가 약 33%나 증가할 수 있는 것으로 추정됨으로써 대기 중 CO_2 농도 증가에 대해 화학적 풍화작용이 음의 되먹임(negative feedback)으로 작용하여 대기 중 CO_2 농도의 증가를 완화시킬 수 있음을 시사하였다(Andrews and Schlesinger, 2001).

그러나, 이후로도 계속해서 진행된, 총 5년에 걸친 토양수 자료 분석 결과, Duke FACE에서 관측된 토양수 내 양이온 농도와 알칼리도의 증가는 대기 중 CO_2 의 증가에 따른 영향이라기 보다는 FACE 시설이 위치한 곳의 토양 성질이 서로 다른 것이 원인일 가능성이 높다는 의견이 제시되었다(Oh *et al.*, 2007). FACE 시설이 위치한 곳의 토양은 화강암(granite) 또

는 화강편마암(granitic gneiss)으로부터 유래한, 비교적 산성 조건을 띠는 흙에서부터 휘록암(diabase) 또는 반려암(gabbro)등에서 유래한, 비교적 염기성을 띠는 흙까지 포함하고 있어 같은 CO₂ 농도 조건이라 하더라도 풍화작용에 대한 반응성이 달라질 수 있다(Oh and Richter, 2005). FACE 시설 주변(가장 가까운 실험구에서 반경 약 300m 이내)의 토양을 채취한 후 측정된 근처 토양의 pH 역시 200cm 깊이에서 4.7에서 8.1에 걸쳐 나타남으로써 풍화작용에 대한 반응성이 서로 다른 토양 위에 FACE 시설이 설치되었음을 시사하였다(Oh *et al.*, 2007). 또한, 최초 FACE 시설을 설치할 때 90cm 깊이까지 채취한 토양시료의 분석 결과, eCO₂ 실험구가 설치된 곳의 토양이 풍화작용에 더 많이 반응할 수 있음이 확인되어, eCO₂ 하에서 늘어난 토양수의 양이온 농도가 모두 대기 중 CO₂의 증가에 의한 것이라고 결론 내리기는 어렵다. 특히 실험 초기부터 eCO₂ 하에서 채취된 토양수의 양이온 농도가 이미 높았고, 시간이 지나도 이 농도의 차이가 유지됨을 시간과 양이온 농도의 상호작용을 조사함으로써 확인하였다(Oh *et al.*, 2007). 산림을 대상으로 한 다섯 곳의 FACE 연구 중 이 연구처럼 토양 깊이 200cm까지 5년이 넘는 기간 동안 풍화작용을 추적하여 보여 준 예는 없으나 각 실험구가 세워진 곳의 토양의 성질이 다르기 때문에 명확하게 eCO₂의 영향을 정량하지는 못하였다.

산림을 대상으로한 연구는 아니지만, 중국의 비농사 지역에서 이루어진 FACE 실험 결과 토양수 내 양이온 농도가 eCO₂ 조건 하에서 증가할 수 있음을 보여주었다. 이 실험에서는 늘어난 토양 내 CO₂와 유기산에 의해 혐기성 조건이 토양수 내에 더 쉽게 조성되며, 그 결과 철과 망간을 포함한 흙에서 Fe²⁺와 Mn²⁺ 이온이 토양수로 흘러나오고 이들이 양이온치환 반응을 일으켜 토양수내 주요 양이온 농도가 상승할 수 있음을 보여주었다(Cheng *et al.*, 2010). 마찬가지로, 독일의 Braunschweig에서 행해진 농작물(winter wheat, winter barley)을 대상으로 한 FACE 실험에서는 90cm 깊이의 토양에서 2.7g C m⁻² yr⁻¹에서 4.9g C m⁻² yr⁻¹으로 용존탄소의 유출이 81% 증가하였다. 그러나, 이 연구에서는 늘어난 유출량의 대부분을 eCO₂ 조건 하에서 기공이 닫힘으로써 줄어든 증발산량과 이에 따른 토양내 수분 함유량의 증가에 의한 것으로 결론지었고 이는 토양수 내 DIC 농도의

증가 보다는 토양 내 수분 함유량의 증가가 주요 원인이 보고되었다(Siemens *et al.*, 2012).

FACE 는 아니지만, 중국 아열대 지역(Guangzhou)에서 수행된 OTC연구에서는 기존 풍화작용 연구의 단점을 보완하였다. 이 연구가 기존의 OTC 실험과 다른 점은 OTC 아래 70cm 깊이에 물이 통과하지 못하도록 벽돌벽을 설치하여 토양층을 통과하는 모든 토양수가 한 곳으로 모일 수 있게 함으로써 70cm 깊이를 통과하는 토양수의 양과 양이온 농도를 정량한 후 이를 이용해 주요 이온의 플럭스를 계산한 것이다(Liu *et al.*, 2014). 토양 층에 물이 통과하지 못하도록 차단막을 설치한 후 그 깊이에서 흘러 나오는 물의 양과 그 안에 포함된 이온의 농도를 정량했던 기존의 연구로는 미국 허버드브룩(Hubbard Brook) 연구지의 모래상자 실험(Sand box experiment)이 있으나(Berner *et al.*, 1998), 이를 OTC에 적용시켜 eCO₂ 하에서 유출된 주요 이온의 플럭스를 직접 정량한 연구는 중국의 연구가 유일하다. 이 연구에서 3년에 걸쳐 대기 중 CO₂의 농도를 700ppm으로 증가시킨 결과 염기성 양이온(base cation)의 유출이 각 년당 220%, 115%, 106%만큼 증가하였다. 이 증가량은 OTC를 빠져나온 물의 양(각 년당 69%, 18%, 20% 증가)과 농도의 증가 모두에 기인하였음을 보여주어 대기 중 CO₂ 농도가 증가할 때 중국 아열대지역의 산림은 토양 내 양이온의 유출에 의해 식생의 성장이 제한받을 가능성을 보여주었다(Liu *et al.*, 2014). 그러나, OTC 시설의 지름이 3m이고, 높이가 4.5m로 기존의 OTC 연구와 비슷하여 장기간에 걸친 변화를 추적하기는 어려웠다.

III. eCO₂ 하에서의 우리나라 산림토양의 풍화작용 연구

우리나라의 산림토양은 대부분 토양 발달의 초기에 있는 엔티솔(Entisol)이나 인셉티솔(Inceptisol)로 구분되며(Brady and Weil, 2008), 토양의 양이온치환용량이 상대적으로 적은 편이다. 임업연구원에서 1984년부터 1990년까지 전국의 산림토양을 대상으로 조사한 915개의 토양단면 연구 결과(Jeong *et al.*, 2002; Jeong *et al.*, 2003) 양이온치환용량은 화성암 모재인 토양이 13.24cmol_c kg⁻¹, 변성암 모재인 토양이 12.44cmol_c kg⁻¹, 퇴적암 모재인 토양이 10.34cmol_c

kg⁻¹으로 조사되었다(Jeong *et al.*, 2003). 이는 eCO₂ 하에서 토양이 산성화되는 속도가 빨라질 경우 Ca²⁺이 제한 원소가 될 가능성이 있음을 시사한다.

국내의 산림이 기후변화 하에서 얼마나 탄소를 축적할 수 있는지 추정하기 위한 연구는 늘어나고 있고(Byun *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2013), 토양호흡에 대한 연구자료 또한 축적되고 있으나(Lee *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2013), 해외의 FACE나 OTC 연구처럼 eCO₂ 조건을 조성하고 우리나라의 수목과 토양을 대상으로 수년에 걸쳐 탄소순환에 대한 연구에 이용할 수 있는 시설은 국립산림과학원의 OTC 시설이 유일하다(Lee *et al.*, 2012). 2009년 완공된 후 주요 수종의 식재와 토양의 안정화 기간을 거쳐 2010년부터 본격적인 가동에 들어간 이 연구에서는 2050년과 2100년에 다다를 것으로 예상되는 대기 중 CO₂ 농도에 맞춰, 각각 현재 대기 중 CO₂ 농도의 1.0, 1.4, 1.8배로 맞춘 OTC 두 구씩 총 여섯 구(세 구는 중부 온대지역 대표 수종, 다른 세 구는 고산지역 대표 수종)의 OTC가 설치되었다(Lee *et al.*, 2012). 비록 각 수종에 대한 OTC 구 안에서의 반복은 있으나 통계처리를 위한 반복구가 없어 연구결과 해석에 어려움이 예상되나 우리나라 온대지역 수종과 토양의 eCO₂ 하에서의 반응을 이해하려는 최초의 시도이다. 이 연구에서는 기존의 토양을 나무를 식재하기 전에 1m 깊이까지 굴착하여 제거한 후 동일 지역의 산림토양으로 교체함으로써, 추후 연구결과를 해석할 때 토양의 비균질성보다는 eCO₂의 영향에 중점을 둔 해석이 가능해졌다.

IV. 결론과 제언

eCO₂ 하에서 식생과 토양의 변화를 추적하기 위해 산림 식생을 대상으로 세계 여러 곳에서 OTC와 FACE 실험이 진행되었고, 대부분의 어린 산림의 경우 대기 중 CO₂ 농도가 올라갈 때 산림의 광합성이 증가하고, 이에 따라 산림의 생체량 역시 늘어날 수 있음이 관찰되었다. 그러나, 오래 자라는 수목의 특성을 고려할 때, 3년 정도의 실험 기간만이 가능했던 OTC 연구결과를 제외하고, 약 10년이 넘게 관측이 가능했던 FACE 연구의 결과만을 종합하면, eCO₂하에서 NPP가 꾸준히 유지된 곳이 있는 반면 시간이 지남에 따라 점차적으로 감소한 곳도 있었다. 이는 eCO₂에

대한 가장 기본적인 수목의 반응(즉 광합성과 발산)은 단순하지만, 새로 생성된 유기탄소와 산림생태계 내 여러 요소와의 복잡한 상호작용과 되먹임 작용의 결과 다른 제한요소(예: 질소)가 eCO₂의 효과를 넘어설 수 있음을 의미한다.

산림식생과 토양 내 탄소 축적에 대한 연구결과는 많이 발표되었으나 토양의 풍화작용을 깊은 토양까지 포함하여 조사한 연구결과는 드물다. 산림을 대상으로 한 FACE 연구 중 토양 깊이 200cm까지 약 5년에 걸쳐 풍화작용을 추적하여 보여 준 예는 있으나 FACE 시설이 세워진 곳의 토양의 성질이 달라 eCO₂가 토양의 풍화작용에 미치는 영향을 명확히 정량하지는 못하였다. 앞으로의 eCO₂ 연구를 계획할 때 필요한 점, 연구 방향, 그리고, 기존 eCO₂ 연구의 한계를 아래에 정리하였다.

1. 다양한 지역 또는 고도에 걸친 eCO₂ 연구가 필요하다. 대부분의 eCO₂ 연구가 온대 지역에서 상대적으로 어린 단순동령림을 대상으로 진행되었고, 토양탄소의 저장량이 많은 극지와 열대에서의 연구가 여전히 빠져있어 eCO₂ 하에서 전 지구적으로 풍화작용이 어떻게 달라질지 예측하기에는 여전히 어려움이 따른다. 특히 연구의 범위가 커질수록 예상하지 않았던 요소의 영향, 예를 들면, 수종간의 경쟁, 병충해, 개미에 의한 토양 내 탄산염 축적(Dorn, 2014), 덩굴류의 번성 등에 의해 각 영향이 상쇄되어 작은 범위(예: 수 m²의 OTC)에서는 큰 영향으로 관측되던 현상도 훨씬 커진 범위(예: 수십 km²의 유역)에서는 매우 적어질 수 있다(Leuzinger *et al.*, 2011).

2. 토양의 풍화작용은 기후, 식생, 모재(parent material), 경사 등의 요인에 의해 영향을 받을 수 있는데, 지역에 따른 토양의 변이는 연구자들 사이에 악명이 높을 정도인 만큼 eCO₂ 연구 시작 전에 연구지 토양의 특성을 미리 꼼꼼히 파악하는 것이 필요하다. 비록 전형적인 OTC 실험은 지름 3m 정도의 작은 규모여서 수목을 대상으로 한 실험을 3년 이상 지속 시키기 어려우나 지름 약 10m 정도의 더 큰 규모의 OTC도 가능하고, OTC 내 토양을 균일화 할 수 있으므로 자연조건에서 진행된 FACE 실험에 비해 결과 해석에 유리할 수 있다.

3. 비교하고자 하는 대상 외 다른 조건은 모두 같은 FACE 연구지를 찾는 것이 현실적으로 어려울 수 있으니, 본 실험이 시작되기 전(pre-treatment)의 자료

를 추적하는 것이 필요하다. 이는 eCO₂연구에만 국한되지는 않고, 다른 환경과 생태 연구에서도 시작일을 기준으로 그 전과 후의 연구대상지의 변화를 추적한 후 그 경향을 분석함으로써 연구지의 비균질성에 의한 결과 해석의 오류를 피할 수 있다.

4. 깊은 토양에 대한 연구가 필요하다. 세근(fine root)의 호흡과 미생물의 유기물 분해 등 토양 내 생물의 활동은 대체로 유기물이 많이 축적되어 있는 토양 표면과 가까운 깊이에서 활발하다. 또한, 깊은 토양을 대상으로 한 연구에서는 흙을 파내는 과정 상의 어려움과 연구지를 훼손시킬 위험이 있다. 그러나, 풍화작용을 일으키는 CO₂의 농도가 대체로 토양이 깊어질수록 증가하고, 시간이 흐르며 풍화가 진행될수록 지표 아래 수 미터에 이르는 막대한 부피를 가질 수 있는 깊은 토양이 생성될 수 있다. 토양의 전체 부피가 늘어날수록, 유기탄소 역시 깊은 토양 내에 더 저장되어 있을 수 있다는 최근의 연구를 고려할 때 (Fontaine *et al.*, 2007; Iversen *et al.*, 2012) 깊은 토양이 토양 전체에서 차지하는 중요성이 커질 수 있으나, 상대적으로 연구량이 적어(Jandl *et al.*, 2014) 앞으로 보다 많은 연구가 집중되어야 할 필요가 있다.

적 요

산림토양의 화학적 풍화작용은 대기 중 CO₂의 농도를 지질학적 연대에 걸쳐 줄이는 기작일 뿐만 아니라 수목의 생장에 필요한 많은 영양소를 연계해주는 중요한 반응이다. 대기 중 CO₂의 농도 증가(eCO₂)가 산림의 탄소 저장 능력에 미치는 영향에 대한 연구는 1990년대부터 상부 개방형 온실(Open top chamber) 실험과 FACE(Free air CO₂ enrichment) 실험을 통해 활발히 이루어졌으나 eCO₂가 산림토양의 풍화작용에 미치는 영향에 대한 연구는 그 중요성에도 불구하고 상대적으로 드물다. 이 총설에서는 대기 중 CO₂의 증가가 산림토양의 화학적 풍화작용에 미치는 영향에 대한 기존의 연구 결과를 정리하고 앞으로 필요한 연구에 대해 제언한다. 산림토양의 풍화작용이 eCO₂ 하에서 어떻게 변화할 지에 대해 과거에 비해 진전된 연구 결과가 최근 보고되었으나 거대한 부피를 가진 산림 토양이 미래의 eCO₂ 대기 하에서 어떻게 반응할 지는 여전히 명확하지 않다. 연구 대상지의 실험군 처리 전 자료를 세밀히 분석하고, 열대 지방에서 극지

에 이르는 넓은 지역을 포괄하는 산림토양의 풍화작용에 대한 연구를 진행하면 지구의 생명체를 지속시키는 동력인 토양이 기후변화 하에서 어떻게 변화할 지에 대한 중요한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 국립산림과학원(FG 0500-2009-01)과 2011-2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2011-0024706).

REFERENCES

- Ainsworth, E. A., and S. P. Long, 2005: What have we learned from 15 years of free-air CO₂ enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy, *New Phytologist* **165**(2), 351-371, doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01224.x.
- Andrews, J. A., and W. H. Schlesinger, 2001: Soil CO₂ dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO₂ enrichment, *Global Biogeochemical Cycles* **15**(1), 149-162.
- Bader, M. K. F., and C. Korner, 2010: No overall stimulation of soil respiration under mature deciduous forest trees after 7 years of CO₂ enrichment, *Global Change Biology* **16**(10), 2830-2843, doi:10.1111/j.1365-2486.2010.02159.x.
- Bader, M. K. F., S. Leuzinger, S. G. Keel, R. T. W. Siegwolf, F. Hagedorn, P. Schleppi, and C. Korner, 2013: Central European hardwood trees in a high-CO₂ future: synthesis of an 8-year forest canopy CO₂ enrichment project, *Journal of Ecology* **101**(6), 1509-1519, doi:10.1111/1365-2745.12149.
- Berner, E. K., R. A. Berner, and K. L. Moulton, 2004: Plants and mineral weathering: Present and past, in *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, edited by J. I. Drever, Elsevier, San Diego.
- Berner, R. A. (2004): *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO₂ and O₂*, Oxford University Press, Oxford ; New York.
- Berner, R. A., A. C. Lasaga, and R. M. Garrels, 1983: The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon-dioxide over the past 100 million years, *Am. J. Sci.* **283**(7), 641-683.
- Berner, R. A., J. L. Rao, S. Chang, R. O'Brien, and C. K. Keller, 1998: Seasonal variability of adsorption and exchange equilibria in soil waters, *Aquatic Geochemistry* **4**(2), 273-290.
- Blum, J. D., A. Klaue, C. A. Nezat, C. T. Driscoll, C. E. Johnson, T. G. Siccama, C. Eagar, T. J. Fahey, and G. E. Likens, 2002: Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems,

- Nature* **417**(6890), 729-731.
- Bouchez, J., V. Galy, R. G. Hilton, J. Gaillardet, P. Moreira-Turcq, M. A. Perez, C. France-Lanord, and L. Maurice, 2014: Source, transport and fluxes of Amazon River particulate organic carbon: Insights from river sediment depth-profiles, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **133**, 280-298, doi:10.1016/j.gca.2014.02.032.
- Brady, N. C., and R. R. Weil, 2008: *The Nature and Properties of Soils*, 14th ed., xiv, 965p, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Brantley, S. L., J. P. Megonigal, F. N. Scatena, Z. Balogh-Brunstad, R. T. Barnes, M. A. Bruns, P. Van Cappellen, K. Dontsova, H. E. Hartnett, A. S. Hartshorn, A. Heimsath, E. Herndon, L. Jin, C. K. Keller, J. R. Leake, W. H. McDowell, F. C. Meinzer, T. J. Mozdzer, S. Petsch, J. Pett-Ridge, K. S. Pregitzer, P. A. Raymond, C. S. Riebe, K. Shumaker, A. Sutton-Grier, R. Walter, and K. Yoo, 2011: Twelve testable hypotheses on the geobiology of weathering, *Geobiology* **9**(2), 140-165, doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00264.x.
- Byun, J., W.-K. Lee, S. Choi, S. Oh, S. Yoo, T. Kwon, J. Sung, and J. Woo, 2012: Vulnerability assessment for forest ecosystem to climate change based on spatio-temporal information, *Korean Journal of Remote Sensing* **28**(1), 159-169. (In Korean with English abstract).
- Cheng, L., J. Zhu, G. Chen, X. Zheng, N. H. Oh, T. W. Ruffy, D. D. Richter, and S. Hu, 2010: Atmospheric CO₂ enrichment facilitates cation release from soil, *Ecology Letters* **13**(3), 284-291, doi:10.1111/j.1461-0248.2009.01421.x.
- Cho, Y., C. T. Driscoll, and J. D. Blum, 2009: The effects of a whole-watershed calcium addition on the chemistry of stream storm events at the Hubbard Brook Experimental Forest in NH, USA, *Science of the Total Environment* **407**(20), 5392-5401, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.06.030.
- Cho, Y., C. T. Driscoll, C. E. Johnson, J. D. Blum, and T. J. Fahey, 2012: Watershed-Level Responses to Calcium Silicate Treatment in a Northern Hardwood Forest, *Ecosystems* **15**(3), 416-434, doi:10.1007/s10021-012-9518-2.
- Cochran, M. F., and R. A. Berner, 1996: Promotion of chemical weathering by higher plants: Field observations on Hawaiian basalts, *Chemical Geology* **132**(1-4), 71-77.
- De Graaff, M.-A., K.-J. van Groenigen, J. Six, B. Hungate, and C. van Kessel, 2006: Interactions between plant growth and soil nutrient cycling under elevated CO₂: a meta-analysis, *Global Change Biology* **12**(11), 2077-2091, doi:10.1111/j.1365-2486.2006.01240.x.
- Dorn, R. I., 2014: Ants as a powerful biotic agent of olivine and plagioclase dissolution, *Geology* **42**, doi:10.1130/G35825.1.
- Drake, J. E., A. Gallet-Budynek, K. S. Hofmockel, E. S. Bernhardt, S. A. Billings, R. B. Jackson, K. S. Johnsen, J. Lichter, H. R. McCarthy, M. L. McCormack, D. J. P. Moore, R. Oren, S. Palmroth, R. P. Phillips, J. S. Phippen, S. G. Pritchard, K. K. Treseder, W. H. Schlesinger, E. H. DeLucia, and A. C. Finzi, 2011: Increases in the flux of carbon belowground stimulate nitrogen uptake and sustain the long-term enhancement of forest productivity under elevated CO₂, *Ecology Letters* **14**(4), 349-357, doi:10.1111/j.1461-0248.2011.01593.x.
- Drever, J. I., and J. Zobrist, 1992: Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**(8), 3209-3216, doi:10.1016/0016-7037(92)90298-w.
- Fontaine, S., S. Barot, P. Barre, N. Bdioui, B. Mary, and C. Rumpel, 2007: Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply, *Nature* **450**(7167), 277-U210, doi:10.1038/nature06275.
- Garten, C. T., Jr., C. M. Iversen, and R. J. Norby, 2011: Litterfall N-15 abundance indicates declining soil nitrogen availability in a free-air CO₂ enrichment experiment, *Ecology* **92**(1), 133-139.
- Griffiths, R. P., J. E. Baham, and B. A. Caldwell, 1994: Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil, *Soil Biology & Biochemistry* **26**(3), 331-337, doi:10.1016/0038-0717(94)90282-8.
- Hartmann, J., A. J. West, P. Renforth, P. Kohler, C. L. De La Rocha, D. A. Wolf-Gladrow, H. H. Durr, and J. Scheffran, 2013: Enhanced chemical weathering as a geoengineering strategy to reduce atmospheric carbon dioxide, supply nutrients, and mitigate ocean acidification, *Reviews of Geophysics* **51**(2), 113-149, doi:10.1002/rog.20004.
- Hungate, B. A., K.-J. van Groenigen, J. Six, J. D. Jastrow, Y. Luo, M.-A. de Graaff, C. van Kessel, and C. W. Osenberg, 2009: Assessing the effect of elevated carbon dioxide on soil carbon: a comparison of four meta-analyses, *Global Change Biology* **15**(8), 2020-2034, doi:10.1111/j.1365-2486.2009.01866.x.
- Iversen, C. M., T. D. Hooker, A. T. Classen, and R. J. Norby, 2011: Net mineralization of N at deeper soil depths as a potential mechanism for sustained forest production under elevated CO₂, *Global Change Biology* **17**(2), 1130-1139, doi:10.1111/j.1365-2486.2010.02240.x.
- Iversen, C. M., J. K. Keller, C. T. Garten, and R. J. Norby, 2012: Soil carbon and nitrogen cycling and storage throughout the soil profile in a sweetgum plantation after 11 years of CO₂-enrichment, *Global Change Biology* **18**(5), 1684-1697, doi:10.1111/j.1365-2486.2012.02643.x.
- Jackson, R. B., C. W. Cook, J. S. Phippen, and S. M. Palmer, 2009: Increased belowground biomass and soil CO₂ fluxes after a decade of carbon dioxide enrichment in a warm-temperate forest, *Ecology* **90**(12), 3352-3366.
- Jandl, R., M. Rodeghiero, C. Martinez, M. F. Cotrufo, F. Bampa, B. van Wesemael, R. B. Harrison, I. A. Guerrini, D. D. Richter, L. Rustad, K. Lorenz, A. Chabbi, and F. Miglietta, 2014: Current status, uncertainty and future needs in soil organic carbon monitoring, *Science of the Total Environment* **468**, 376-383, doi:10.1016/j.scitotenv.

- 2013.08.026.
- Jastrow, J. D., R. M. Miller, R. Matamala, R. J. Norby, T. W. Boutton, C. W. Rice, and C. E. Owensby, 2005: Elevated atmospheric carbon dioxide increases soil carbon, *Global Change Biology* **11**(12), 2057-2064, doi:10.1111/j.1365-2486.2005.01077.x.
- Jeong, J., C. Kim, K. Goo, C. Lee, H. Won, and J. Byun, 2003: Physico-chemical properties of Korean forest soils by parent rocks, *Journal of Korean Forest Society* **92**(3), 254-262. (In Korean with English abstract).
- Jeong, J. H., K. S. Koo, C. H. Lee, and C. S. Kim, 2002: Physico-chemical properties of Korean forest soils by regions, *Journal of Korean Forest Society* **91**(6), 694-700. (In Korean with English abstract).
- Karberg, N. J., K. S. Pregitzer, J. S. King, A. L. Friend, and J. R. Wood, 2005: Soil carbon dioxide partial pressure and dissolved inorganic carbonate chemistry under elevated carbon dioxide and ozone, *Oecologia* **142**(2), 296-306.
- King, J. S., P. J. Hanson, E. Bernhardt, P. DeAngelis, R. J. Norby, and K. S. Pregitzer, 2004: A multiyear synthesis of soil respiration responses to elevated atmospheric CO₂ from four forest FACE experiments, *Global Change Biology* **10**(6), 1027-1042.
- Korner, C., 2006: Plant CO₂ responses: an issue of definition, time and resource supply, *New Phytologist* **172**(3), 393-411, doi:10.1111/j.1469-8137.2006.01886.x.
- Lee, E.-H., J.-H. Lim, and J.-S. Lee, 2010: A review on soil respiration measurement and its application in Korea, *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* **12**(4), 264-276. (In Korean with English abstract).
- Lee, J.-C., D.-H. Kim, G. N. Kim, P.-G. Kim, and S.-H. Han, 2012: Long-term climate change research facility for trees: CO₂-enriched open top chamber system, *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* **14**(1), 19-27. (In Korean with English abstract).
- Lee, J.-H., J.-S. Yi, Y.-M. Chun, N.-y. Chae, and J.-S. Lee, 2013: Discussion of soil respiration for understanding ecosystem carbon cycle in Korea, *Korean Journal of Ecology and Environment* **46**(2), 310-318. (In Korean with English abstract).
- Leuzinger, S., Y. Q. Luo, C. Beier, W. Dieleman, S. Vicca, and C. Korner, 2011: Do global change experiments overestimate impacts on terrestrial ecosystems?, *Trends in Ecology & Evolution* **26**(5), 236-241, doi:10.1016/j.tree.2011.02.011.
- Lichter, J., S. A. Billings, S. E. Ziegler, D. Gaidnh, R. Ryals, A. C. Finzi, R. B. Jackson, E. A. Stemmler, and W. H. Schlesinger, 2008: Soil carbon sequestration in a pine forest after 9 years of atmospheric CO₂ enrichment, *Global Change Biology* **14**(12), 2910-2922, doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01701.x.
- Liu, J. X., D. Q. Zhang, W. J. Huang, G. Y. Zhou, Y. L. Li, and S. Z. Liu, 2014: Quantify the loss of major ions induced by CO₂ enrichment and nitrogen addition in subtropical model forest ecosystems, *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* **119**(4), 676-686, doi:10.1002/2013jg002343.
- Luo, Y., B. Su, W. S. Currie, J. S. Dukes, A. C. Finzi, U. Hartwig, B. Hungate, R. E. McMurtrie, R. Oren, W. J. Parton, D. E. Pataki, M. R. Shaw, D. R. Zak, and C. B. Field, 2004: Progressive nitrogen limitation of ecosystem responses to rising atmospheric carbon dioxide, *Bioscience* **54**(8), 731-739, doi:10.1641/0006-3568(2004)054[0731:pnloer]2.0.co;2.
- Luo, Y. Q., D. F. Hui, and D. Q. Zhang, 2006: Elevated CO₂ stimulates net accumulations of carbon and nitrogen in land ecosystems: A meta-analysis, *Ecology* **87**(1), 53-63.
- Markewitz, D., and D. D. Richter, 2000: Long-term soil potassium availability from a Kanhapludult to an aggrading loblolly pine ecosystem, *Forest Ecology and Management* **130**, 109-129.
- Markewitz, D., D. D. Richter, H. L. Allen, and J. B. Urrego, 1998: Three decades of observed soil acidification in the calhoun experimental forest: Has acid rain made a difference?, *Soil Science Society of America Journal* **62**(5), 1428-1439.
- Moulton, K. L., J. West, and R. A. Berner, 2000: Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering, *American Journal of Science* **300**(7), 539-570.
- Newton, R. M., D. A. Burns, V. L. Blette, and C. T. Driscoll, 1996: Effect of whole catchment liming on the episodic acidification of two Adirondack streams, *Biogeochemistry* **32**(3), 299-322.
- Norby, R. J., E. H. DeLucia, B. Gielen, C. Calfapietra, C. P. Giardina, J. S. King, J. Ledford, H. R. McCarthy, D. J. P. Moore, R. Ceulemans, P. De Angelis, A. C. Finzi, D. F. Karnosky, M. E. Kubiske, M. Lukac, K. S. Pregitzer, G. E. Scarascia-Mugnozza, W. H. Schlesinger, and R. Oren, 2005: Forest response to elevated CO₂ is conserved across a broad range of productivity, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(50), 18052-18056.
- Norby, R. J., J. M. Warren, C. M. Iversen, B. E. Medlyn, and R. E. McMurtrie, 2010: CO₂ enhancement of forest productivity constrained by limited nitrogen availability, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**(45), 19368-19373, doi:10.1073/pnas.1006463107.
- Norby, R. J., and D. R. Zak, 2011: Ecological Lessons from Free-Air CO₂ Enrichment (FACE) Experiments, in *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, Vol 42*, edited by D. J. Futuyama, H. B. Shaffer and D. Simberloff, pp. 181-203, doi:10.1146/annurev-ecolsys-102209-144647.
- Oh, N. H., M. Hofmockel, M. L. Lavine, and D. D.

- Richter, 2007: Did elevated atmospheric CO₂ alter soil mineral weathering?: an analysis of 5-year soil water chemistry data at Duke FACE study, *Global Change Biology* **13**(12), 2626-2641.
- Oh, N. H., H. S. Kim, and D. D. Richter, 2005: What regulates soil CO₂ concentrations? - A modeling approach to CO₂ diffusion in deep soil profiles, *Environmental Engineering Science* **22**(1), 38-45.
- Oh, N. H., and D. D. Richter, 2004: Soil acidification induced by elevated atmospheric CO₂, *Global Change Biology* **10**(11), 1936-1946.
- Oh, N. H., and D. D. Richter, 2005: Elemental translocation and loss from three highly weathered soil-bedrock profiles in the southeastern United States, *Geoderma* **126**(1-2), 5-25.
- Park, C.-w., J. Lee, M. Yi, C. Kim, G. S. Park, R. H. Kim, K. H. Lee, and Y. Son, 2013: Estimation of change in soil carbon stock of *Pinus densiflora* forests in Korea using KFSC model under RCP 8.5 climate change scenario, *Climate Change Research* **4**(2), 77-93. (In Korean with English abstract).
- Raymond, P. A., and N. H. Oh, 2009: Long term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulfur budgets, *Earth and Planetary Science Letters* **284**(1-2), 50-56, doi:10.1016/j.epsl.2009.04.006.
- Richter, D. D., and D. Markewitz, 1995: How deep is soil?, *Bioscience* **45**, 600-609.
- Richter, D. D., D. Markewitz, S. E. Trumbore, and C. G. Wells, 1999: Rapid accumulation and turnover of soil carbon in a re-establishing forest, *Nature* **400**(6739), 56-58.
- Russell, L. M., P. J. Rasch, G. M. Mace, R. B. Jackson, J. Shepherd, P. Liss, M. Leinen, D. Schimel, N. E. Vaughan, A. C. Janetos, P. W. Boyd, R. J. Norby, K. Caldeira, J. Merikanto, P. Artaxo, J. Melillo, and M. G. Morgan, 2012: Ecosystem Impacts of Geoengineering: A Review for Developing a Science Plan, *Ambio* **41**(4), 350-369, doi:10.1007/s13280-012-0258-5.
- Schleppi, P., I. Bucher-Wallin, F. Hagedorn, and C. Korner, 2012: Increased nitrate availability in the soil of a mixed mature temperate forest subjected to elevated CO₂ concentration (canopy FACE), *Global Change Biology* **18**(2), 757-768, doi:10.1111/j.1365-2486.2011.02559.x.
- Schlesinger, W. H., and E. S. Bernhardt, 2013: *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, 3rd ed., Academic Press, San Diego, California.
- Shukla, J., and Y. Mintz, 1982: Influence of land-surface evapotranspiration on the Earth's climate, *Science* **215**(4539), 1498-1501, doi:10.1126/science.215.4539.1498.
- Siemens, J., A. Pacholski, K. Heiduk, A. Giesemann, U. Schulte, R. Dechow, M. Kaupenjohann, and H.-J. Weigel, 2012: Elevated air carbon dioxide concentrations increase dissolved carbon leaching from a cropland soil, *Biogeochemistry* **108**(1-3), 135-148, doi:10.1007/s10533-011-9584-0.
- Stark, J. M., and S. C. Hart, 1997: High rates of nitrification and nitrate turnover in undisturbed coniferous forests, *Nature* **385**(6611), 61-64, doi:10.1038/385061a0.
- Strobel, B. W., 2001: Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review, *Geoderma* **99**(3-4), 169-198, doi:10.1016/s0016-7061(00)00102-6.
- Van Groenigen, K. J., J. Six, B. A. Hungate, M. A. de Graaff, N. van Breemen, and C. van Kessel, 2006: Element interactions limit soil carbon storage, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**(17), 6571-6574, doi:10.1073/pnas.0509038103.
- Williams, E. L., L. M. Walter, T. C. W. Ku, G. W. Kling, and D. R. Zak, 2003: Effects of CO₂ and nutrient availability on mineral weathering in controlled tree growth experiments, *Global Biogeochemical Cycles* **17**(2), Art. No. 1041, doi:10.1029/2002GB001925.