제주도 당산봉 토양의 광물학적 진화

Mineralogical Transformation of a Soil derived from
Volcanic Sediments, Dangsanbong, Jeju Island

연세대학교 대학원

지구시스템과학과

하 대 호

제주도 당산봉 토양의 광물학적 진화

Mineralogical Transformation of a Soil derived from Volcanic Sediments, Dangsanbong, Jeju Island

지도 문 희 수 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2001년 6월 일

연세대학교 대학원

지구시스템과학과

하 대 호

하대호의 석사 학위논문을 인준함

심사위원________________________ 인

심사위원________________________ 인

심사위원________________________ 인

연세대학교 대학원

2001년 6월 일

감사의 글

관심과 사랑으로 지도해 주신 문회수 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 언제나 건강하시기를 기원합니다. 학부와 대학원 과정 동안 가르침을 주신 민경덕 교수님, 유강민 교수님, 권성택 교수님, 한정상 교수님, 원중선 교수님, 우남칠 교수님께 감사를 드립니다.

논문을 처음 시작하던 제주도 필드에서부터 지금까지, 늘 가까이에서 저를 지도해 주시고 가장 큰 힘이 되어주신 두 분께 특별히 감사를 드립니다. 송윤구 교수님, 규호형 고맙습니다.

관심으로 지켜봐 주신 김재곤 박사님과 이수정 박사님께도 감사를 드립니다. 같은 연구실에서 동고동락하던 문지원, 전철민, 성기훈 선배님과 일모, 성윤, 정현, 승신, 용희, 석찬, 신열에게 감사의 마음을 전합니다. 대학원 생활 동안 많은 힘이 되어준 나의 동기들, 원진, 효재, 승찬, 재봉, 형섭을 비롯한 대학원 선후배님들, 그리고 나화련씨께 감사를 드립니다.

힘들 때나 기쁠 때나 함께 해준 종훈, 용준, 준석, 승우, 병민, 재호 이하 FCC 가족들에게 감사의 마음을 전합니다.

지금까지 저를 믿고 지켜봐 준 사랑하는 가족들과 학위의 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

차 례

List of Figures

List of Tables

국문 요약

제주도 당산봉 토양의 광물학적 진화

화산 쇄설물을 모재로하여 발달한 제주도 토양은 많은 양의 비정질 물질을 포함하는 Andisols이 우세하게 나타난다. 강수량이 상대적으로 적은 제주도 서부 지역에서는 Andisols의 특징을 보이지 않는 토양이 특징적으로 발달하며, 이 지역의 토양은 층상 규산염 광물이 우세하게 발달해 있다.

서해안에 접해있는 당산봉은 층상 규산염 광물이 우세한 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_2O)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 2wt%로 Andisol에 비해 매우 낮다

주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이며, 점토 입도를 구성하는 층상규산염 광물은 입도와 풍화정도에 따라 차이를 보인다. 주원소 분석 결과 Si의 양은 제주도에서 나타나는 Andisols(22-30wt%)보다 높은 37-49wt%로 비정질 물질의 생성을 억제하여 층상 규산염 광물을 형성하는 요인으로 작용한다. 주원소를 이용한 풍화지수는 표토로 갈수록 풍화도가 증가함을 보여준다.

<0.2㎛ 입도의 주 구성 점토 광물은 스멕타이트, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물, 일라이트이다. 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 카올리나이트의 비율은 84-86%로 깊이에 관계없이 일정하다. 풍화가 진행될수록 스멕타이트의 함량은 감소하며, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 함량은 증가한다.

2-0.2㎛ 입도의 주 구성 점토 광물은 질석, 스멕타이트, 일라이트, 카올리나이

트, 녹니석이다. 녹니석은 표토에서만 나타나며, 하부에서는 나타나지 않는다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물 내의 함량은 59-70%로 풍화가 진행될수록 녹니석의 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 진행 될수록 스멕타이트는 카올리나이트와 질석, HIS로 진화하였으며, 질석은 HIV를 거쳐 녹니석으로 진화하였을 것으로 사료된다.

핵심되는 말 :

당산봉, 화산 쇄설물, 층상 규산염 광물, 혼합층광물, HIV(hydroxy-interlayered vermiculite), HIS(hydroxy-interlayered semectite).

제1장 서론

제주도는 제4기 현무암질 용암의 폭발로 형성된 화산섬으로, 제주도의 토양은 화산 폭발에 의해 쌓인 화산 쇄설물을 모재로하여 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 광물에 대한 깊이 있는 연구는 미비한 편이다.

본 연구는 서부지역에 나타나는 Andisols로 발달하지 않은 토양의 깊이에 따른 점토광물의 특성과 화학적 특성을 알아보는 것을 그 목적을 한다.

연구는 제주도 당산봉에 나타나는 토양을 대상으로 수행하였다. 당산봉은 제주도 서해안에 접한 분석구로서 플라이스토세에 감람석 현무암질 용암의 폭발에 의해 형성되었다(Kim *et al*., 1986). 시료는 당산봉 사면의 단면에서 깊이에 따라 채취하였다. pH, CEC, 화학 분석 등을 통해 토양의 화학적 특성을 알아보고, XRD

와 IR을 통해 광물학적인 연구를 수행하였다. 화산 쇄설물 기원 토양에서는 흔히 HIV(hydroxy-interlayered vermiculite)와 HIS(hydroxy-interlayered semectite)가 나타난다. 제주도의 토양에서도 HIV의 존재를 지시하는 연구결과는 있었으나 이에 대한 깊이 있는 연구는 미비했다(Shin and Tavernier, 1988). 본 연구는 이러한 HIV와 HIS의 특성을 밝히는데 중점을 두었으며, 이와 함께 당산봉 토양에서 나타나는 혼합층 광물의 특성을 밝히고자 하였다. 이를 바탕으로 점토 광물의 깊이에 따른 분포를 알아보고 궁극적으로 풍화에 따른 점토 광물의 진화를 유추하고자 하였다.

제2장 연구지역 및 시료채취

2.1. 연구지역의 지질

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 응회구가 속해있는 제주도는 환동해 알칼리 암석구 내에 있는 화산섬으로서 분출은 주로 플라이오세 후기부터 플라이스토세 전기에 일어났으며 역사시대까지 연속되었다(Nakamura *et al.*, 1989). 제주도는 대부분 현무암질 용암으로 구성되어 있으며, 소량의 화성쇄설암과 화산쇄설층이 나타난다. 화학성분상으로는 알칼리 감람석 현무암에서 조면암에 이르는 암석계열에 속한다(원종관, 1976; Lee, 1982).

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. 초기의 분출활동은 화구가 해수 속에 잠긴 상태에서 진행됨으로써 습윤한 테프라수지상분사(tephra finger jet) 활동상이었고, 중기의 분출활동은 축조된 응회구로 인해 해수 공급이 부분적으로 차단됨으로써 보다 덜 습윤한 테프라의 연속 분승(continuous uprush) 활동상과 테프라수지상분사 활동상이 교대로 발생되었으며, 후기의 분출활동은 응회구의 더 높은 축조로 말미암아 물의 공급이 더욱 제한됨으로써 초써쩨이언분사(surtseyan) 활동상으로 전환되었다. 당산봉 응회구 하부의 구성 암층은 응회구 속에 포함되어 있는 블록으로부터 추정할 수 있다. 이 블록들은 다공질로서 유리질인 것과 치밀하면서 결정질인 것이 있으며 대부분 알칼리 감람석 현무암에 속한다.

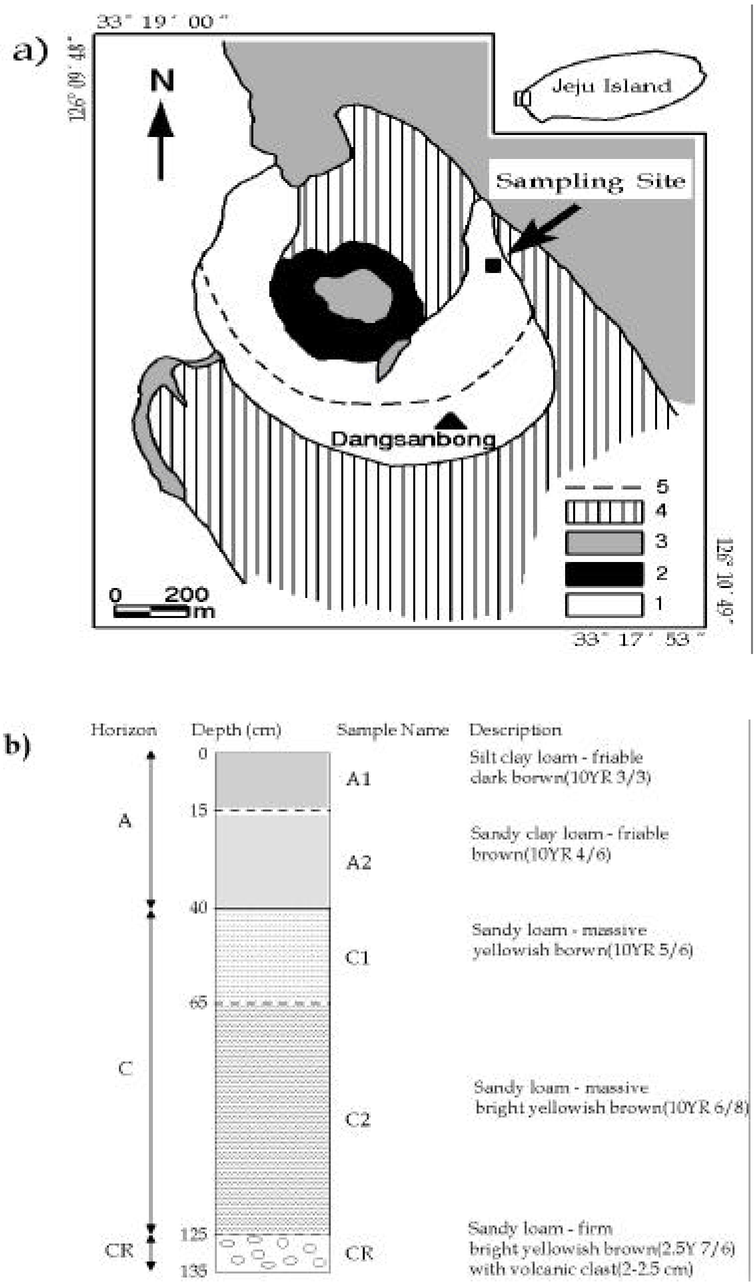


Fig. 1. Geologic map of the Dangsanbong volcano(a) and soil profile of sampling site(b). 1: Dangsanbong tuff cone; 2: cinder cone; 3: basalt lava; 4: Suwolbong tuff; 5: ring fault.

다음의 당산봉의 지질각론은 황상구(1998)의 연구 결과에서 인용하였다.

응회구

당산봉 응회구는 북쪽이 트인 말굽형 응회구를 이루며, 그 길이가 서측부에서 1,125m이고 동측부에서 1,075m이다(Fig. 1a). 최고봉의 해발 고도는 148m이고 하부는 해수면에 잠겨있다.

당산봉 응회구는 현무암질 성분의 화산회(ash, <2mm), 라필리(lapilli, 2-64mm), 블록(block, >64mm)등으로 구성되고, 이들은 각 층(bed)과 층 내에서 구성비율이 다양하다. 화산회는 대부분 유리질 샤아드(shard)로 구성되고 결정립의 비율은 2-5%이다. 결정립은 대부분 감람석이고 사장석과 휘석이 소량 포함된다. 라필리는 다공상 유리질 현무암과 블록상 결정질 현무암이 대부분이다. 다공상 라필리는 유리질 석기에 사장석과 감람석 반정을 갖는다. 결정질 라필리는 사장석, 휘석, 감람석, 불투명광물로 구성된 석기 내에 흔히 감람석 반정을 갖는다. 블록은 현무암이 우세하다.

분석구

당산봉 분석구는 당산봉 응회구의 분화구 중심부에 놓여 있다. 분석구의 주 구성 성분은 분석, 화산탄, 스패터이고 블록이 소량 포함된다. 분석은 입도 분류에 의해 라필리에 해당되며, 기공은 35-50% 정도를 차지하는 심다공질(highly vesicular)이다. 스패터들은 대개 15-20cm 크기이며 분석구의 상부에서만 발견된다. 블록들은 분석구 내부에서 암회색으로 간혹 발견되지만 대부분 분석구의 표층에 넓게 덮여 있다.

현무암 용암

현무암 용암은 응회구 외부에서 응회구의 말단부위를 덮으면서 넓게 퍼져있다. 이들은 지형적으로 평탄한 용암대지를 형성하며, 용암대지의 사면 경사는 전체적으로 0.5° 이하로 대부분 서쪽으로 경사진다(김동학 외, 1989). 이 용암 대지는 수

많은 현무암 용암으로 구성되어 있으며, 그 표층대가 매우 다공질로서 최고 20-40%의 기공도를 나타낸다.

수월봉 응회암층

수월봉 응회암층은 당산봉 분석구 북쪽 약 400m에서부터 시작하여 남쪽으로 연장되며 용암대지 상위에만 존재하고 응회구, 분석구와 현무암 용암 상부에는 존재하지 않는다. 이 응회암층은 남서쪽 해안에서 최고 78m이지만 이곳으로부터 멀어질수록 점점 얇아지며, 이의 북동쪽에 위치하는 본 역에서는 1m 이하로 얇아지고 북쪽에서는 20cm 이하로 얇아진다. 이 층은 갈회색을 띄고 대부분 화산회로 구성되며 고결되지 않고 느슨한 반고결 상태이다.

2.2. 기후

제주도지역의 강수량은 연평균 약 1,872mm이며(한국수자원공사, 1992), 지역에 따라 강우의 양에 많은 차이를 보인다(Table 1). 가장 많은 강수량을 보이는 곳은 남부지역으로 연평균 2,055mm이고, 가장 적은 강수량을 보이는 곳은 서부지역으로 연평균 1,089mm이다(제주발전연구원, 1999). 제주도의 서부에 위치한 당산봉에서 동남 쪽으로 1.5km 떨어진 고산리의 연평균 강수량은 1,280mm(1986-1991)이다(기상청, 1991).

Table 1. Mean annual climatic data of Jeju Island. (1993 1999)

Location	Precipitation(mm)	Evaporation(mm)	Temperature(℃)
East	1,975.6	-	15.2
West	1,089.4	-	15.6
South	2,055.8	1,159.1	16.6
North	1,494.6	1,337.7	16.0
Gosanri	1,280.0	-	-

2.3. 시료채취

연구지역의 토양은 농촌진흥청 농업기술연구소의 토양 분류기준에 의해 동귀-구엄-용흥 토양군 중 산방통에 속한다(농업기술 연구소, 1976). 동귀-구엄-용흥 토양군은 주로 북제주군 해안 변에 넓게 분포되어 있으며 경사는 대체로 30% 미만이다. 산방통은 사질 응회암질 역암을 모재로한 토양으로 구릉지 및 급경사지에 분포되어있다. 이 토양은 보통 사양질(sandy loam)로 토양배수가 매우 양호하고 토심이 얕다. 이 토양의 유기물 함량은 적고(<2wt%) 토양반응은 중성이며, 양이온교환능(CEC)은 비교적 높고(13-27me/100gr) 염기포화도(base saturation)도 높다(49-94%).

시료 채취는 당산봉 응회구가 수월봉 응회암층과 만나는 동쪽 사면에서 실시하였다(Fig. 1b). 밭을 개간하기 위해 인위적으로 절삭된 단면에서 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. C1와 C2에서는 모암의 흔적이 발견되지 않았으며, CR에서는 2-2.5cm의 화산 쇄설물(volcanic clast)이 함께 나타났다.

제3장 연구 방법

채취한 시료는 60℃에서 오븐 건조시킨 후, 체를 이용하여 2mm 이하 시료를 분리하였다. 모든 화학적, 광물학적 실험은 분리된 2mm 이하 시료를 대상으로 실시하였다.

토양의 일반적인 특성을 알아보기 위해 pH, 양이온교환능, 염기이온 포화도, 유기물 함량을 측정하였다. 토양의 입도 분석을 위해 분산을 억제하는 인자를 제거하는 화학적 처리를 실시하였으며, 원시료(bulk, <2mm)에 대한 화학분석을 실시하였다. 광물학적인 연구를 위해 XRD와 IR을 이용하였다. 광물학적인 연구는 점토 입도를 주 대상으로 하였으며, 입도별 차이를 알아보기 위해 조립질 점토 입도(0.2-2㎛)와 세립질 점토 입도(<0.2㎛)로 나누어 실험을 실시하였다. 점토 광물에 대한 정확한 동정을 위해 선택적인 용해법을 체계적으로 실시하였다.

본 연구에서 사용된 실험방법을 상세하게 기술하면 다음과 같다.

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_4OAc(pH 7)를 이용한 치환법으로 구하였다(Soil Survey Staff, 1992). 먼저 시료의 치환 가능한

자리를 NH_4^+ 이온으로 치환시킨 후 시료를 가열하여 기화되는 NH_4^+를 boric acid(H_3BO_3)를 이용하여 포집하였다. 모아진 NH_4^+의 양은 H_2SO_4를 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 dichromaic($K_2Cr_2O_7$)을 이용해 유기물을 녹여낸 다음 diphenylamine과 0.2N Ammonium iron(Ⅱ) sulfate hexahydrate을 이용해 적정하여 구하였다. 곱게 간 시료에 분해액(potassium dichromaic)을 첨가한 후 200℃ 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.

3.4. 입도 분석

토양의 입도(texture)를 알아보기 위해 탄산염, 유기물 그리고 철 산화물을 제거하는 전처리를 실시하였다(Gee *et al*., 1998). 전처리 된 시료는 wet sieving과 퇴적법에 의해 입도 분리를 실시하였다(Fig. 2)

탄산염 광물을 제거하기 위해 건조된 원시료 10g에 NaOAc(pH 5) 40ml를 혼합하였다. 쉐이커(shaker)를 이용하여 24시간 흔들어 준 후 원심 분리기를 이용하여 시료를 가라앉힌 후 여액을 따라 내었다.

유기물 제거는 과산화 수소(hydrogen peroxide, H_2O_2)를 이용하였으며, NaOAc(pH 5)를 버퍼(buffer)로 이용하였다. 탄산염이 제거된 10g 원시료(bulk)에 대해 10ml H_2O_2와 20ml NaOAc를 첨가하였다. 처리 후 90℃에서 가열하여 남아있는 H_2O_2를 완전 제거하였다.

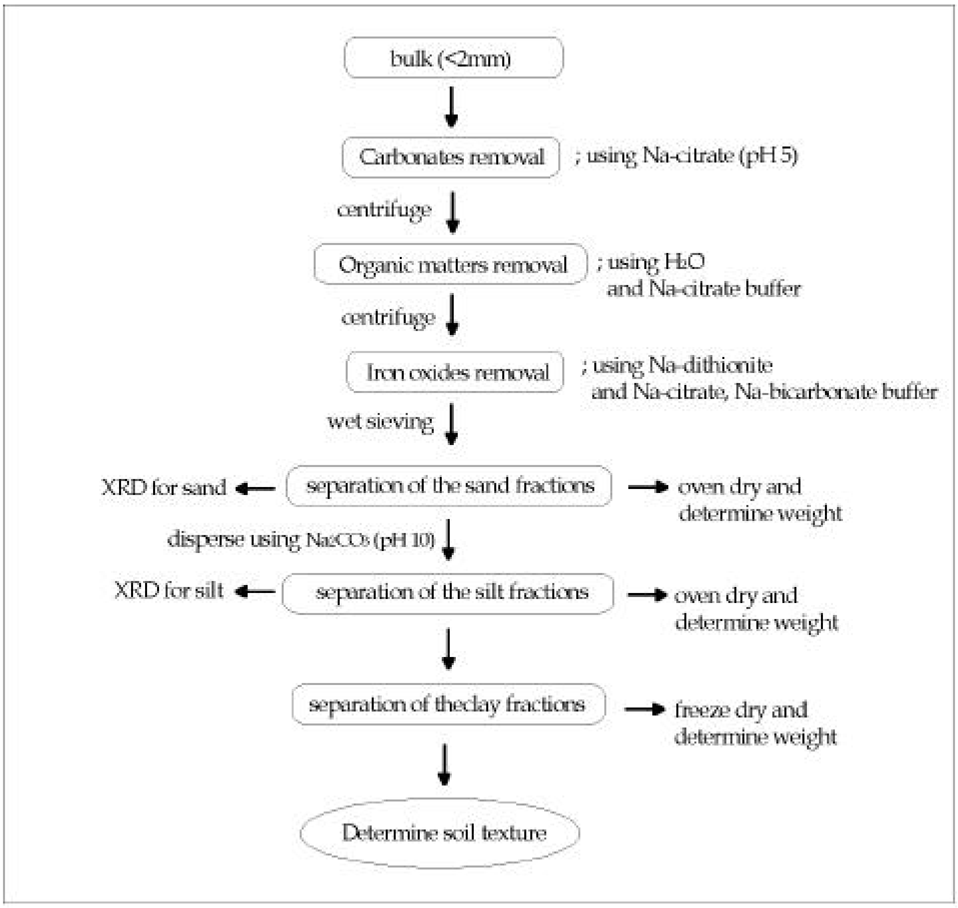


Fig. 2. Procedures for soil texture analysis.

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 첨가하였다. 이 시료와 혼합용액이 든 용기를 물 중탕을 이용해 75℃로 가열한 후 5g의 Na-dithionite를 첨가하였다. 용액은 1분간 연속적으로 흔들어 주고, 이후 15분간 가끔씩 흔들어 주었다. 10ml의 포화된 NaCl 용액을 첨가한 후 원심분리시켜 토양을 회수하였다. 이 과정을 2회 반복 실시하였다.

탄산염, 유기물 그리고 철 산화물을 제거한 시료에 대해 입도 분리를 실시하였다. 입도 분리는 샌드(sand, 50㎛-2mm), 실트(silt, 2-50㎛), 점토입도(clay, <2㎛)로 분리하였다(Jackson, 1985). 점토 입자는 다시 0.2-2㎛와 <0.2㎛로 분리하였다.

먼저 46μm 체를 이용한 wet sieving을 통해 샌드를 분리하였다. 분리된 샌드는 오븐에서 건조한 후 무게를 측정하였다. 실트와 점토입도의 분리는 원심 분리기를 이용하였다. 이때 Na_2CO_3(pH 10)를 분산제로 사용하였다. 실트는 오븐 건조한 후 무게를 측정하였다. 점토입도는 원심분리기를 이용해 다시 <0.2㎛와 0.2-2㎛로 분리한 후 동결 건조시켜 각각의 무게를 측정하였다.

3.5. 화학 분석

원시료의 주원소, 미량원소 및 희토류 원소(rare earth element, REE)의 거동을 알아보기 위해 화학 분석을 실시하였으며, 비정질 물질의 양을 알아보기 위해 선택적 용해법을 실시하였다.

토양 시료의 주원소, 미량 원소 및 REE에 대한 화학분석은 영국 런던대학 Royal Holloway and Bedford New College 실험실에 의뢰하여 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry)를 용하여 분석하였다 (Walsh, 1980).

원시료에 대해 선택적 용해법은 Na-pyrophosphate와 acid oxalate 처리를 포함한다(McKeague and Day, 1966). 반응시킨 용액에 대한 Si, Al, Fe 분석은

ICP-AES를 이용하였으며, 분석 전 종이 필터를 이용해 필터링을 실시하였다. 그 처리는 각각 다음과 같이 실시하였다.

원시료 1g에 Na-pyrophosphate(pH 10) 100ml를 첨가 후 12시간 동안 흔들어 주었다. 3000rpm으로 30분간 원심분리 시킨 후 용액을 추출하였다. Acid oxalate 처리는 NH_4-oxalate를 이용하였다. 원시료 300mg에 0.15M의 (pH 3) 150ml를 첨가하여 빛을 차단한 상태에서 4시간 동안 쉐이커에서 흔들어 반응시켰다. 3000rpm으로 30분간 원심분리 시킨 후 용액을 추출하였다.

3.6. X-선 회절 분석

X-선 회절 분석(XRD)은 원시료, 샌드, 실트에 대한 부정방위 분석과 점토입도에 대한 정방위 분석을 실시하였다. 사용장비는 흑연 단색화 장치가 부착된 MXP 18A RINT-2500 X-선 회절분석기(MacScience Co., Ltd, Japan)를 이용하였다. 타겟은 CuK$_\alpha$이며, 40kV/30mA, 발산슬릿 1mm, 산란슬릿 1mm, 수광슬릿 0.15mm로 측정하였다.

원시료와 샌드, 실트에 대한 부정방위 XRD를 실시하였다. 원시료는<2mm 이하의 시료이며, 샌드와 실트는 입도 분석에서 분리 된 시료를 건조 시켜 부정방위 시료를 제작하였다(Fig. 3).

점토 입도는 0.2-2㎛와 <0.2㎛ 입도를 분리하여 XRD를 실시하였다. 점토 입도에 대한 정방위 시료는 필터 여과법(filter transfer method)으로 제작하였으며, 층간 양이온 교환도 필터법을 이용하였다(Moore and Reynolds, 1989). 양이온 교환 시 KCl, $MgCl_2$의 농도는 각각 1N이다.

정방위로 제작된 시료는 데시케이터(desiccator)에서 충분히 건조시킨 후 측정하였다. K 치환된 시료에 대해서는 각각 110℃, 300℃, 550℃ 열처리를 실시하였으며, 열처리 시간은 2시간씩으로 하였다. 층간을 Mg로 치환시킨 시료에 대해서는 etylene glycol(EG) 처리를 실시하였다. EG 처리는 하루 밤 동안 충분히 시킨 후 XRD 측정을 실시하였다.

점토 입도에 대한 정방위 분석은 화학처리하지 않은 원시료 외에 연속적인 선택적 용해법을 실시한 점토 입도를 대상으로 실시하였다(Fig. 3). 연속적인 선택적 용해법은 탄산염 광물 및 유기물 처리, DCB 처리, acid oxalate 처리를 포함한다.

탄산염 광물 및 유기물 제거는 원시료에 대해 NaOAc(pH 5)와 과산화 수소를 이용하여 실시하였다. 퇴적법에 따라 점토 입도를 분리한 후 XRD 분석을 실시하였으며, 동결건조를 통해 점토 입도를 모았다. 이후의 연속적인 선택적 용해법은 동결 건조로 모은 점토 입도를 대상으로 실시하였다.

DCB 처리는 다음과 같이 실시하였다. 동결건조 된 점토시료(<2㎛)에 0.3M Na-citrate와 1M Na-bicarbonate의 혼합용액(pH 3)을 첨가한 후 물 중탕으로 75℃로 가열하였다. 여기에 0.5g의 Na-dithionite를 첨가하여 15분간 반응시켰다. 3000rpm으로 30분간 원심분리 시킨 후 점토 입도를 모았다. 이런 과정을 2회 반복 실시하였다.

DCB와 NH_4-oxalate의 연속적 처리는 다음과 같이 실시하였다. DCB 처리를 2회 실시한 후 0.15M의 NH_4-oxalate(pH 3)를 첨가하여 빛을 차단한 상태에서 4시간 동안 쉐이커에서 흔들어 반응시켰다. 점토입도는 XRD 분석을 위해 0.2-2㎛와 <0.2㎛로 분리하였다.

DCB, NH_4-oxalate, Na-citrate의 연속 처리는 다음과 같이 실시하였다. DCB와 NH_4-oxalate의 연속 처리된 점토 입도에 0.3M Na-citrate를 첨가한 후 100℃에서 4시간 동안 반응시켰다. 점토 입도를 모으기 위한 원심 분리 방법은 DCB 처리 시와 동일하다. 점토입도는 XRD 분석을 위해 0.2-2㎛와 <0.2㎛ 이하로 분리하였다.

3.7. IR 분석

점토 시료에 대한 FT-IR 분석을 실시하였다(Fig. 3). 시료는 XRD를 실시한 시편에서 일부를 취하였다. 이 시료는 치환시키지 않은 원시료, K 치환시킨 시료와 300℃, 550℃ 열처리한 시료를 포함한다. 시료와 KBr을 1:250으로 혼합 후 진공상태에서 디스크를 제작하였다. 만들어진 디그크는 오븐에서 두 시간 건조(10

0℃) 시킨 후 측정하였다. IR 내부는 질소 가스로 충진하였으며, 분해능 (resolution)은 2cm^{-1}이고 간격(interval)은 1cm^{-1}의 조건으로 측정하였다.

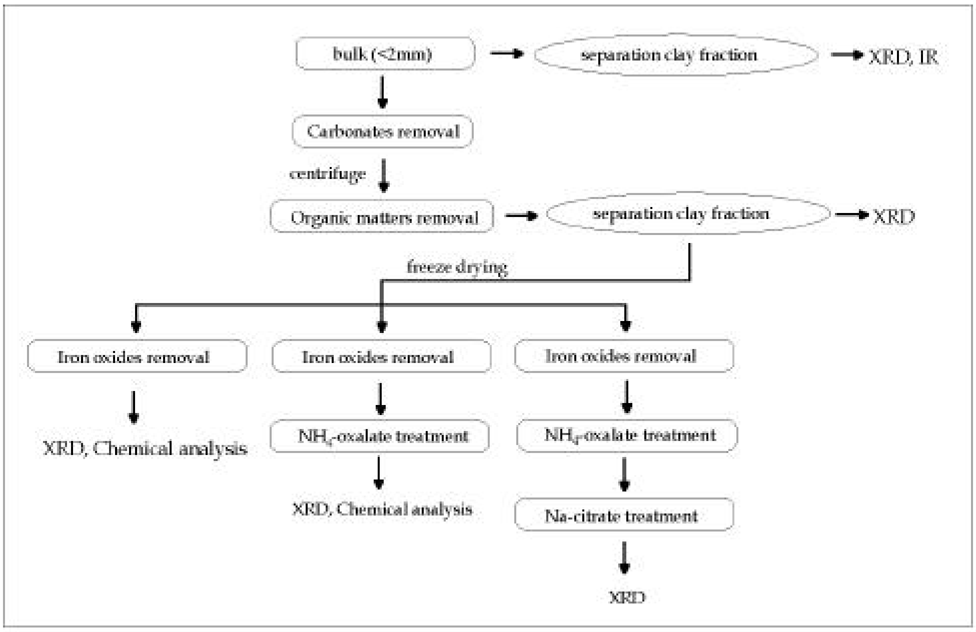


Fig. 3. Procedures for XRD, IR, and Chemical analysis.

제4장 결과

화산 쇄설물 기원의 토양에 나타나는 점토 광물의 특성을 연구하기 위해 당산봉 토양에서 토양 발달 정도에 따라 다섯 단계의 시료를 채취하였다. 채취된 시료에 대해 화학적, 광물학적 실험을 실시하였으며, 특히 광물학적 실험은 점토 입도에 대한 연속적인 화학적 처리에 따른 XRD 분석에 중점을 두었다.

4.1. 토양의 조직 및 광물 조성

4.1.1. 입도 분포

Table 2는 오븐 건조된 원시료(bulk, <2mm)에 대한 입도 분석 결과이다. 깊이가 증가함에 따라 샌드의 함량은 증가하며, 실트와 점토의 함량은 감소한다(Fig. 4). 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 따른 실트의 양은 변화가 적으나 깊이에 따라 샌드와 점토의 함량 변화는 크나 이들 모두 사질양토에 속한다. 점토 입도는 모든 시료에서 <0.2㎛ 입도의 함량이 0.2-2㎛ 입도의 양의 거의 두 배로, 전 깊이에 걸쳐 세립질 점토가 우세하게 나타난다.

Table 2. Particle size distribution(wt%) of bulk samples.

sample	sand	silt	clay			soil texture
			total	coarse	fine	
	50㎛-2mm	2-50㎛	<2㎛	0.2-2㎛	<0.2㎛	
A1	17.85	49.12	33.01	12.42	20.59	silt clay loam
A2	49.11	26.74	24.14	8.56	15.58	sandy clay loam
C1	61.99	19.55	18.44	6.12	12.30	sandy loam
C2	66.80	18.70	14.48	4.83	9.64	sandy loam
CR	75.27	17.79	6.93	2.80	4.12	sandy loam

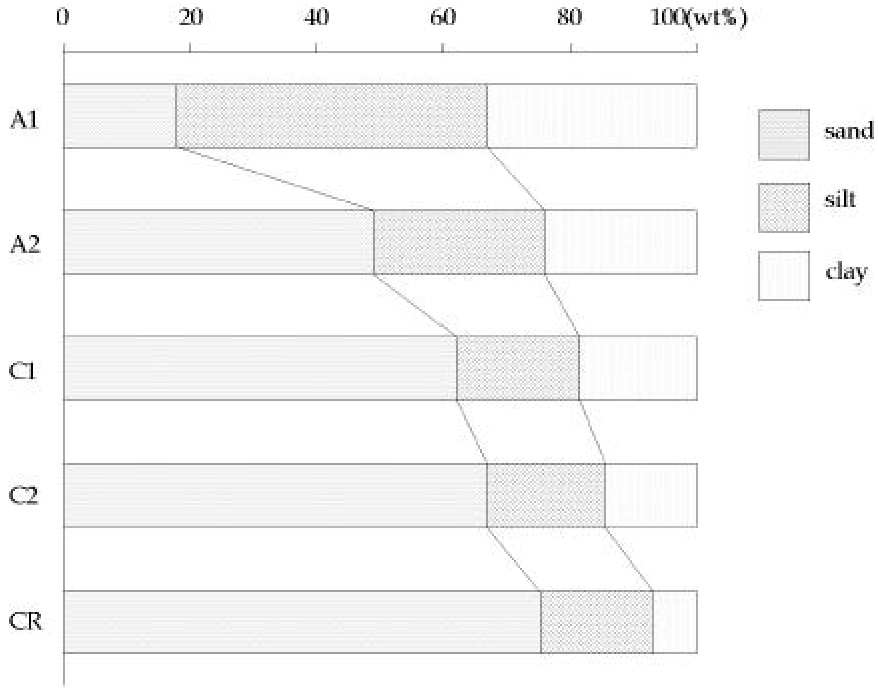


Fig. 4. Variation in size fractions of bulk samples.

4.1.2. 원시료, 샌드, 실트의 광물 조성

원시료와 샌드, 실트의 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이다(Fig. 5, 6, 7). XRD 결과를 바탕으로 한 반정량 결과, 각 시료에서 입도에 따른 구성 광물의 차이는 거의 없지만 양적인 차이를 보이며, 깊이에 따라 구성 광물의 차이를 보인다(Table 3).

A1은 석영, 감람석, 장석이 주 구성 광물이다. 석영은 원시료, 샌드, 실트에서 모두 우세하게 나타난다. 원시료에서 나타나는 감람석은 실트보다 샌드 입도에서 우세하게 나타난다. 장석은 사장석 계열($NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$)과 K-장석

($KAlSi_3O_8$)이 모두 나타난다. 사장석은 K-장석보다 우세하게 나타나며 실트 입도에서 우세하다. K-장석은 원시료와 샌드에서 관찰되며 실트 입도에서는 나타나지 않는다.

A2는 석영, 감람석, 장석이 주 구성광물이다. 석영은 원시료, 샌드, 실트에서 우세하게 나타나며, 샌드보다 실트 입도에서 더 우세한 경향을 보인다. 감람석은 원시료와 실트 입도에서는 잘 나타나지 않고 샌드 입도에서 우세하게 나타난다. 장석은 실트에서 우세하게 나타나며, 사장석이 K-장석보다 우세하다.

C1은 석영, 감람석, 장석이 주 구성 광물이다. 석영은 샌드보다 실트에서 우세하게 나타난다. 감람석은 샌드에서 우세하게 나타나며 실트 입도에서는 관찰되지 않는다. 장석은 사장석만 나타나며, K-장석은 나타나지 않는다. 사장석은 실트에서 우세하며, 샌드에서는 관찰되지 않는다.

C2는 감람석, 석영이 주 구성광물이다. 감람석은 실트보다 샌드 입도에서 우세하게 나타난다. 석영은 실트 입도에서 우세하며, 샌드에서는 거의 관찰되지 않는다. C2에서는 장석이 나타나지 않는다.

CR는 감람석과 장석이 주 구성 광물이다. 감람석은 샌드 입도에서 우세하게 나타나며, 실트에서는 약하게 나타난다. 장석은 모두 사장석으로 샌드와 실트에서 우세하며, 특히 실트에서 우세하다.

깊이에 따른 주 구성 광물의 변화는 다음과 같다.

석영은 표토인 A층에서 우세하게 나타나며, 하부로 갈수록 그 양이 감소한다. 가장 하부 토양인 CR에서는 석영이 나타나지 않는다. 감람석은 CR의 주 구성 광물이며, 상부인 A층까지 연속적으로 나타난다. 감람석의 상대적인 양은 상부로 갈수록 감소한다. 장석은 CR에서는 우세하며 그 상부인 C2에서는 나타나지 않는다. C1과 A층에서는 다시 장석이 나타난다. CR층에 나타나는 장석은 사장석 계열이 우세하며, C1과 A층에서는 사장석과 K-장석이 모두 나타난다. C1과 A층에서는 사장석 계열이 우세하며, K-장석은 A층에만 나타난다.

Table 3. Semiquantitative mineralogical composition of bulk, sand, and silt size fraction based on XRD analysis.

		31			32			33		
		bulk	sand	silt	bulk	sand	silt	bulk	sand	silt
Qz		++++	++++	++++	+++	+	+++	++	+	+++
Ol		+	++	+	(-)	+	nd	+	+++	nd
Fd	Pl	++	+	++	+	nd	++	(-)	nd	++
	K	+	+	nd	(-)	nd	+	nd	nd	nd

		34			35		
		bulk	sand	silt	bulk	sand	silt
Qz		+	(-)	++	nd	nd	nd
Ol		++++	+++	++	++++	++++	+
Fd	Pl	nd	nd	nd	+++	+++	++++
	K	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Qz: Quartz; Ol: Olivine; Fd: Feldspar; Pl: Plagioclase series; K: K-feldspar series;
+: the number is relative amounts of each mineral; (-): negligible;. nd: not detected.

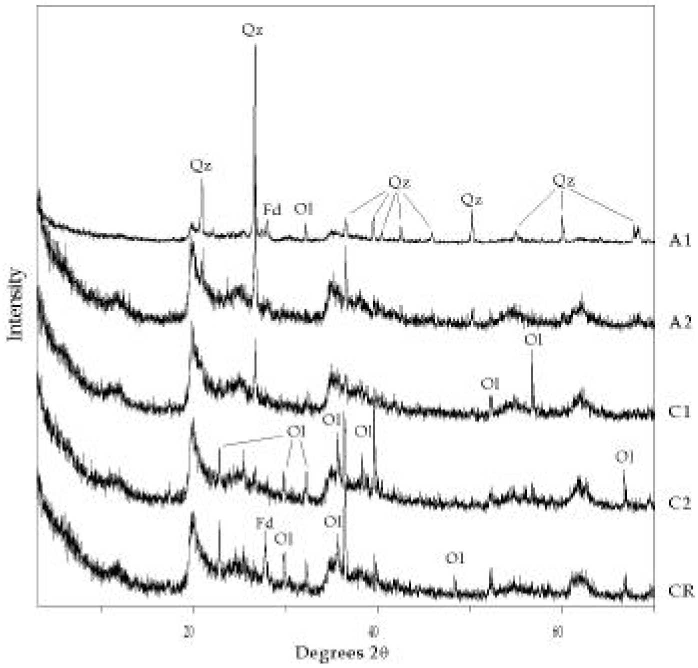


Fig. 5. XRD patterns of bulk samples. Qz: quartz; Ol: olivine; Fd: feldspar.

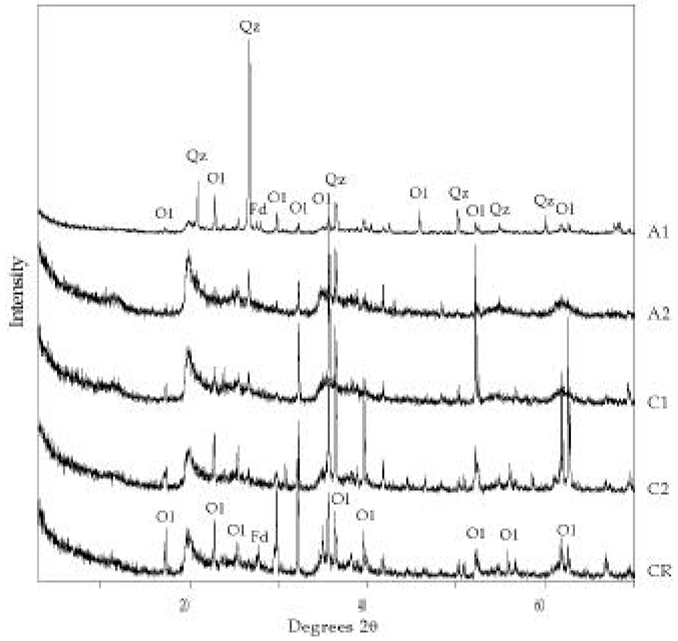


Fig. 6. XRD patterns of sand size fractions. Qz: quartz; Ol: olivine; Fd: feldspar.

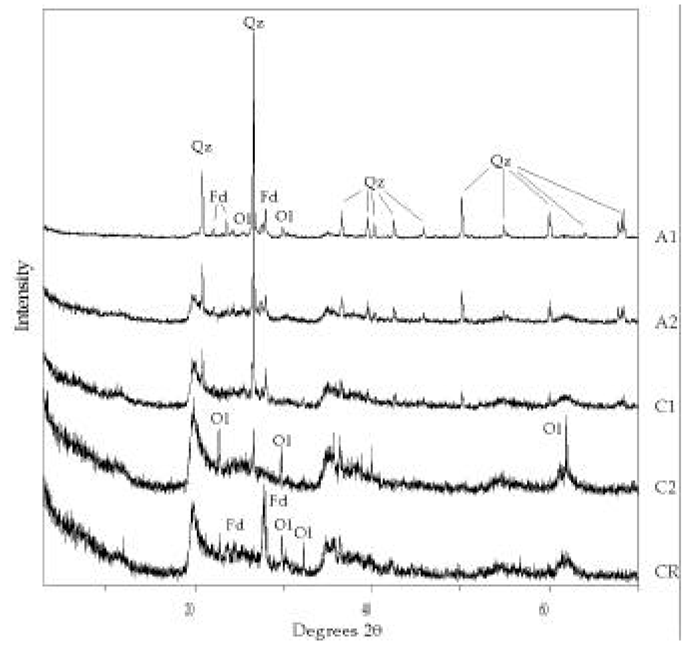


Fig. 7. XRD patterns of silt size fractions. Qz: quartz; Ol: olivine; Fd: feldspar.

4.2. 화학적 특성

4.2.1. pH, 양이온교환능, 염기 이온 포화도

토양의 pH(H_2O)는 6.6-7.3이며, 표토인 A1에서 약산성을 보이고 깊이가 깊어질수록 증가하여 C층에서는 약알칼리성을 보인다(Table 4,). pH(KCl)는 5.1-5.3이고, 전체 깊이에 걸쳐 그 값의 변화가 적다(Fig. 8). pH(NaF)는 9.5-9.8 정도이며, 하부로 갈수록 증가한다. 이러한 pH(NaF)는 알로페인이나 이모골라이트의 존재를 지시하는 9.4보다 높은 것으로 이 토양에 비정질 광물이 존재함을 지시한다 (Fieldes and Perrott, 1966).

양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 19-35$cmol_c$/kg로 표토에서 가장 낮게 나타나며 C1과 C2에서 비교적 높게 나타난다. CR에서도 30$cmol_c$/kg로 A층(A1, A2)보다 높게 나타나는 특징을 보인다.

유기물 함량은 표토인 A1과 A2에서 2-1.2wt% 이고, 하부에서는 1wt% 미만으로 나타난다.

Table 4. Properties of the bulk samples.

Sample	Depth (cm)	pH			CEC ($cmol_c$/kg)	BS (%)	O.C (wt%)
		H_2O(1:3)	KCl(1:3)	NaF(1:50)			
A1	0-15	6.632	5.338	9.49	19	75.32	2.00
A2	15-40	7.073	5.213	9.63	26	125.69	1.21
C1	40-65	7.197	5.162	9.53	35	109.76	0.59
C2	65-125	7.257	5.364	9.55	32	127.07	0.84
CR	125-135	7.375	5.303	9.81	30	126.59	0.80

O.C: Organic contents; CEC: Cation exchange capacity; BS: Base saturation,

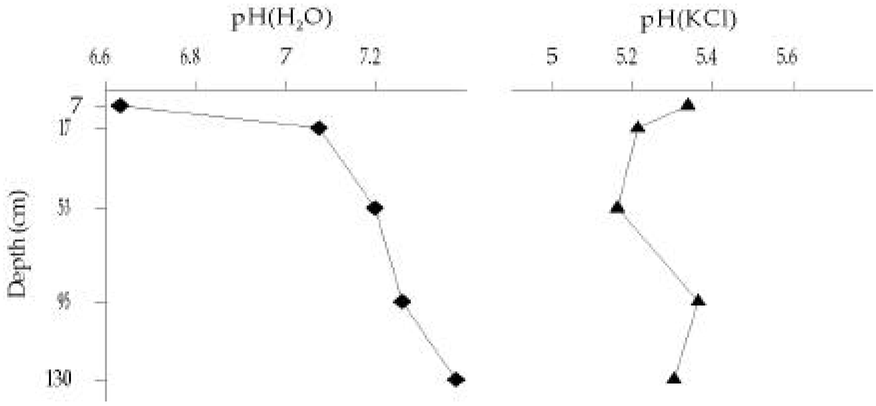


Fig. 8. Variation of pH with depth.

염기 이온 포화도(base saturation, BS)**는 표토인** A1**에서** 75.32%**이고 그 하부에서는** 100%**보다 높게 나타난다**. **치환성 양이온은** Ca^{2+}**와** Mg^{2+}**가 대부분을 차지하며** K^{+}**과** Na^{+}**의 비율은 상대적으로 낮다**(Table 5). **치환성 양이온의 전체 양은** A1**에서 가장 낮으며**(14cmol$_c$/kg) **그 아래 토양에서는 비슷하게 나타난다**(32-40cmol$_c$/kg). Mg^{2+}**는** C**층에서 높게 나타나며**, Ca^{2+}**는** C2**와** CR**에서 높게 나타난다**. **표토는 낮은** CEC**와 함께 치환성 양이온 양도 다른 층에 비해 현저히 낮게 나타난다**. **전체적으로 표토인** A**층**(A1, A2)**이 풍화 정도가 낮은** C**층**(C1, C2, CR) **보다 치환성 양이온의 농도는 낮다**.

Table 5. Exchangeable cation concentration of the bulk samples.

sample	exchageable cation(cmol$_c$/kg)				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	total
A1	4.47	9.48	0.10	0.33	14.38
A2	9.26	21.59	0.24	1.23	32.32
C1	11.23	25.25	0.23	1.48	38.19
C2	13.51	25.30	0.40	1.46	40.67
CR	13.88	22.20	0.49	1.40	37.97

4.2.2. 주원소, 미량원소 및 희토류 원소 함량

원시료(bulk, <2mm)의 주원소 함량은 Table 6과 같다. 전체 시료에서 SiO_2의 함량은 36.4-49.0wt% 정도로 염기성 용암의 특징을 보인다. SiO_2 제외한 나머지 원소 중 Al_2O_3의 양이 14.1-17.8w%로 가장 높게 나타난다. Al_2O_3의 함량은 A1에서 14.1wt%이며 A2-C1은 17.8wt%이다. A2-CR에서는 깊이가 깊어질수록 그 양이 감소하는 경향을 보인다. Fe_2O_3은 전체적으로 11.4-16.5wt%로 나타나며 표토인 A1에 비해 A2-CR에서 큰 값을 보인다. MgO와 CaO는 각각 2.0-10.6wt%와 0.15-1.16wt% 정도로 깊이에 따라 그 변화가 뚜렷하며, 깊이가 깊어질수록 그 함량이 증가한다.

미량 원소 중 Ba, Cr, Ni, V는 상대적으로 부화되어 있으며 절대적인 양은 A1이 하부 시료에 비해 적게 나타난다(Table 7). Co, Cu, Li, Sc, Y는 상대적으로 그 양이 적으며, 절대적인 양은 전 시료에 걸쳐 비슷하게 나타난다. V는 모든 원소 중 시료에 따른 양적 차이가 가장 큰 원소이다. 깊이에 따른 함량의 경향성을 보이는 원소는 Li, V, Y, Zn이다. 깊이가 깊어짐에 따라 Li, V의 함량이 감소하며, Y, Zn의 함량은 증가한다.

원시료의 희토류 원소 함량은 운석에서의 희토류 원소 함량(Taylor and McLennan, 1985)으로 표준화 시켰다(Table 8). 전체적으로 경희토류 원소(La, Ce, Nd)가 중희토류 원소(Dy, Yb)에 비해 부화되어 있다.

Table 6. Major elements composition(wt%) of bulk samples.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Total
A1	49.06	14.18	11.43	2.06	0.15	0.60	1.02	1.85	0.08	0.18	82.14
A2	36.88	17.81	16.18	3.26	0.46	0.19	0.38	2.59	0.07	0.21	78.03
C1	36.65	17.81	16.53	5.85	0.51	0.13	0.24	2.66	0.07	0.22	80.82
C2	36.42	15.65	15.60	9.58	0.63	0.08	0.14	2.43	0.07	0.22	80.82
CR	37.59	14.73	14.63	10.63	1.16	0.18	0.09	2.30	0.12	0.21	81.64

Table 7. Concentrations of trace elements in bulk samples.

	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn
						ppm					
A1	363	51	351	43	28	284	20	87	141	30	74
A2	460	70	482	61	16	431	29	73	199	17	88
C1	511	74	501	65	18	486	30	73	131	18	100
C2	554	71	474	61	13	493	28	85	109	24	115
CR	481	66	447	60	10	426	27	123	71	32	118

Table 8. Chondrite-normalized of rare earth elements abundance in bulk samples.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb
A1	134	77	68	44.5	29.1	15.2	10.9
A2	84	84	47	44.6	26.3	12.1	10.1
C1	87	104	44	39.1	29.6	12.6	10.5
C2	109	96	48	39.8	32.4	14.4	11.3
CR	134	86	52	38.5	36.4	17.1	11.7

4.2.3. 선택적 용해 결과

원시료에 대하여 acid oxalate와 Na-pyrophosphate를 이용한 선택적 용해법을 실시하였다(Table 9).

Acid oxalate에 용해되는 Si는 86-244mmol/kg로 표토에서 하부로 갈수록 증가하는 경향을 보인다. Al은 154-172mmol/kg로 A1에서 가장 높게 나타나며, 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.

Table 9. Extractable Al, Si, and Fe(mmol/kg) from bulk sample by acid oxalate, and Na-pyrophosphate.

	Al_o*	Si_o*	Fe_o*	Al_p**	Si_p**	Fe_p**
A1	172	86	414	26	31	17
A2	152	114	422	19	36	14
C1	151	174	391	12	37	10
C2	152	210	388	8	39	9
CR	154	244	284	7	50	9

* : acid oxalate extractable Al, Si, Fe.

** : Na-pyrophospahte extractable Al, Si, Fe.

점토 입도에 대한 DCB 처리와 acid oxalate 처리 후 점토 광물의 층간 물질 성분을 유추하기 위해 화학분석을 실시하였다(Table 10.)

DCB에 의해 용해되는 Si의 양은 A1에서 99mmol/kg이며 심도가 깊어짐에 따라 증가하는 경향을 보이며, C2에서 가장 높다(Table 10). Al과 Fe의 양은 A1에서 가장 높게 나타나며, 심도가 깊어짐에 따라 감소하는 경향을 보인다. Mg는 Al, Fe에 비해 매우 적은 양(9-20mmol/kg)을 보인다.

Table 10. Extracted Si, Al, and Fe(mmol/kg) by DCB, and acid oxalate from clay size fraction.

	DCB					Acid oxalate				
	Si	Al	Fe	Mg	Mn	Si	Al	Fe	Mg	Mn
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.

Acid oxalate에 용해되는 Mg의 양은 XRD에서 팽창성 광물이 나타나는 C1과 C2에서 62-108mmol/kg로 A1, A2에 비해 높게 나타난다. Fe의 양도 C1과 C2에서 높게 나타나는데, Si의 양은 96-197mmol/kg으로 깊이가 깊어질수록 증가한다. Al은 A2, C1, C2에 비해 A1과 CR에서 높게 나타난다.

4.3. 점토 입도의 광물학적 특성

점토 입도의 광물학적 특성을 알아보기 위해 XRD와 IR 분석을 실시하였다. 점토 입도는 입도에 따른 특성을 알아보기 위해 0.2-2㎛와 <0.2㎛로 분리하여 각각에 대해 분석을 실시하였다.

4.3.1. XRD 분석

탄산염 광물과 유기물을 제거한 시료에 대한 XRD 분석을 통해 시료의 구성 점토 광물을 동정하였으며, 연속적인 선택적 용해법을 실시한 시료의 XRD 결과를 바탕으로 층간물질의 특성을 규명하고자 하였다. 연속적인 선택적 용해법은 DCB, acid oxalate, Na-citrate 처리를 포함한다.

점토 광물의 동정; 화학적 전처리와 층간 양이온 치환을 실시하지 않은 점토 입도에 대해 XRD 분석을 실시하였다. 0.2-2㎛ 입도의 XRD 피크는 14.24Å, 12.0Å, 10.04Å, 7.14Å의 저면 간격을 보인다(Fig. 9A). 14.24Å의 피크는 A1-C2에서 뚜렷하게 나타나며, CR에서 넓게(broad) 나타난다. 10.04Å은 A1-C2에서 관찰되며 CR에서는 관찰되지 않는다. 12Å 근처에 나타나는 넓은 피크는 A1, A2 그리고 C1에서 관찰된다. 7.14Å의 피크는 A1-C2에서 관찰된다. 점토 광물 외에 3.34Å의 피크는 석영을 지시한다. 3.34Å은 A1-C2에서 뚜렷하며, CR에서 다소 피크의 강도(intensity)가 약하다. CR에서는 이 외에 장석의 피크인 3.22Å이 관찰된다.

<0.2㎛ 입도의 시료에서는 14.10Å, 10.04Å, 7.40Å의 피크가 관찰된다(Fig. 9B). 14.10Å은 A1-CR의 모든 시료에서 관찰되며, 피크의 폭이 상대적으로 넓게 나타난다.

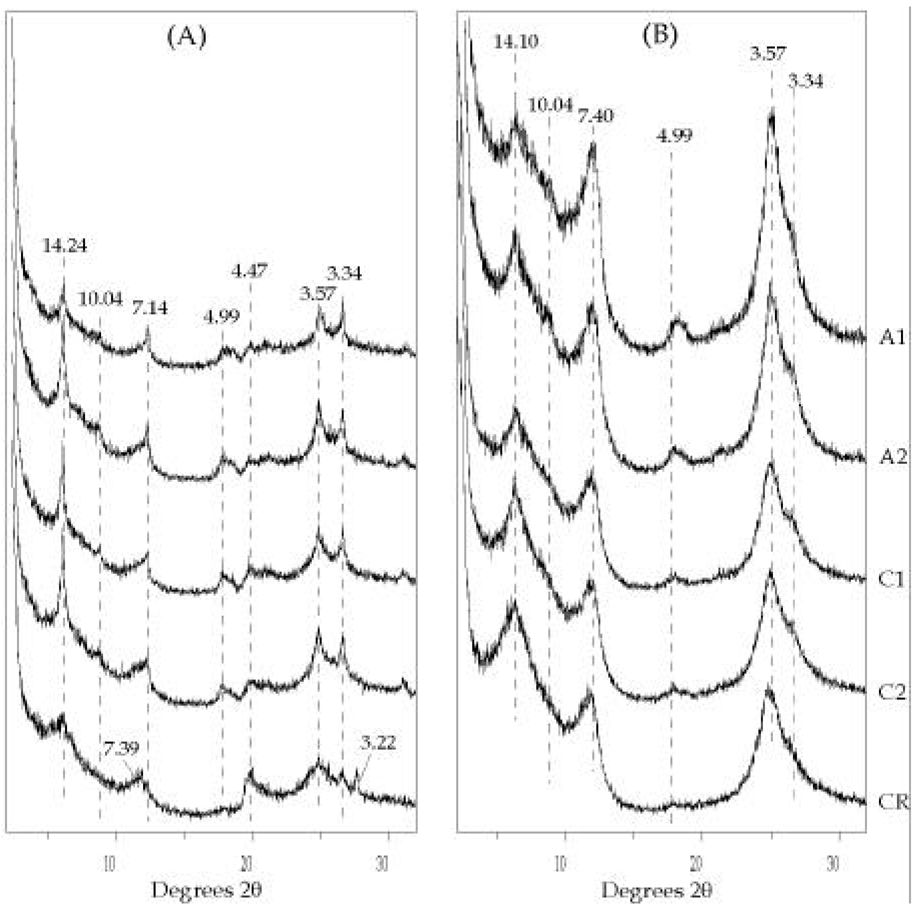


Fig. 9. XRD patterns of untreated clay size fractions. A: 0.2-2㎛; B: <0.2㎛

점토 광물의 동정을 위해 탄산염 광물과 유기물을 제거한 후 층간을 K과 Mg으로 치환시킨 후 XRD 분석을 실시하였다. K 치환시킨 시료는 300℃, 550℃ 열처리를 실시하였으며, Mg 치환시킨 시료는 에틸렌글리콜(EG) 처리를 실시하였으며 그 결과는 Fig. 10에 도시하였다.

A1의 0.2-2㎛ 입도를 K 치환 후 상온건조 시켰을 때의 XRD 결과는 14Å, 12Å, 10.0Å, 7.13Å 피크로 나타난다. 300℃로 열처리했을 때 저각도로 이동하는 14Å은 HIS(hydroxy-interlayered smectite) 혹은 HIV(hydroxy-interlayered vermiculite)이다. 550℃로 열처리했을 때는 300℃에서 보다 14Å의 피크가 강해지고, 또한 12Å의 피크도 더욱 강하게 나타난다. 강해지는 14Å은 전형적인 녹니석의 특징이다. 12Å은 혼합층이 존재할 가능성을 지시하며, 550℃ 열처리 시 강해지는 특징은 이 혼합층이 녹니석을 포함할 가능성을 지시한다. 550℃ 열처리 시 나타나는 녹니석의 피크는 K 치환시 7.13Å의 피크에 비해 그 강도가 약하다. 이는 카올리나이트의 존재 가능성을 지시한다. Mg 치환 후 상온 건조된 시료는 14.10Å, 12.00Å, 10.04Å, 7.13Å의 피크로 나타난다. 14.10Å은 EG 처리했을 때 팽창하지 않는 질석이며, 10.04Å는 일라이트를 지시한다. EG 처리 시 14Å의 저각도와 7.13Å의 저각도에 나타나는 숄더(shoulder)는 스멕타이트 혹은 스멕타이트를 포함한 혼합층상 광물의 존재 가능성을 지시한다(Brindley, 1966; Suquet *et al.*, 1975). 층상 규산염 광물 외에 석영이 나타난다.

A1의 <0.2㎛ 입도를 K 처리했을 때 나타나는 피크는 10.04Å, 7.36Å이다. 10.04Å은 Mg 치환했을 때 14.10Å으로 이동하는 피크와 10Å에 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℃ 열처리 시 사라지며, Mg 치환 후 EG처리했을 때 저각도로 이동하는 특징을 보인다. 이러한 특징은 이 광물이 스멕타이트와 카올리나이트를 포함하는 혼합층상 광물일 가능성을 보여준다. 층상 규산염 광물 외에 석영이 존재하며 그 양은 0.2-2㎛ 입도보다 적다.

A2의 0.2-2㎛ 입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1과

비슷한 양상으로 나타난다. K 치환시 14.10Å의 피크는 HIV, HIS이며, 12.00Å 피크는 혼합층 광물의 존재 가능성을 지시한다. 12.00Å 피크는 550℃ 열처리 시 강화된다. A2에서는 550℃ 열처리 시 녹니석의 피크가 나타나지 않는다. A2의 구성 점토 광물은 카올리나이트, 일라이트, 질석과 팽창성 2:1 층상 규산염 광물이다. 그리고 HIV, HIS 및 혼합층 광물의 존재 가능성을 포함한다.

A2의 <0.2㎛ 입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1과 비슷한 양상으로 나타난다. 주 구성광물은 스멕타이트와 혼합층 광물이다.

C1과 C2의 0.2-2㎛ 입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과는 A1, A2와 비슷한 양상으로 나타난다. 그러나 K 치환 후 상온 건조한 시료에서는 12Å 피크가 나타나지 않으며, 550℃ 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, 12Å은 혼합층의 피크일 수 있다. 이 외에 석영이 나타난다.

C1과 C2의 <0.2㎛ 입도를 K 치환, 열처리, Mg 치환, EG 처리했을 때 결과에서 2:1 층상 규산염 광물은 일라이트와 팽창성 광물이다. EG 처리 시 7.6Å 근처에서 나타나는 피크는 A1에서와 마찬가지로 혼합층 광물일 가능성 있으며, 18Å 부근의 저각도에서 나타나는 넓은 피크도 혼합층의 존재 가능성을 지시한다.

CR의 0.2-2㎛ 입도의 XRD 결과는 상부층과는 매우 다른 특징을 보인다. K 치환 후 상온 건조 시 상부층에서 나타나는 10Å의 강한 피크와 7Å의 피크는 나타나지 않는다. CR의 우세한 피크는 상부층의 <0.2㎛의 피크와 같은 넓은 10Å, 7.5Å이다. 10Å의 피크는 Mg 치환 시 14Å으로 이동하며, EG 처리 시 저각도로 팽창하며, 7.5Å의 피크는 EG 처리 시 저각도로 이동한다. 이는 스멕타이트와 혼합층 광물이 존재할 가능성을 지시한다. 4.99Å은 일라이트의 존재를 지시하며, 석영과 함께 사장석의 피크가 나타난다.

CR의 <0.2㎛의 결과는 상부층의 <0.2㎛의 결과와 유사한 양상을 보인다. 18Å 근처의 피크는 상부층에 비해 더욱 뚜렷하게 나타난다.

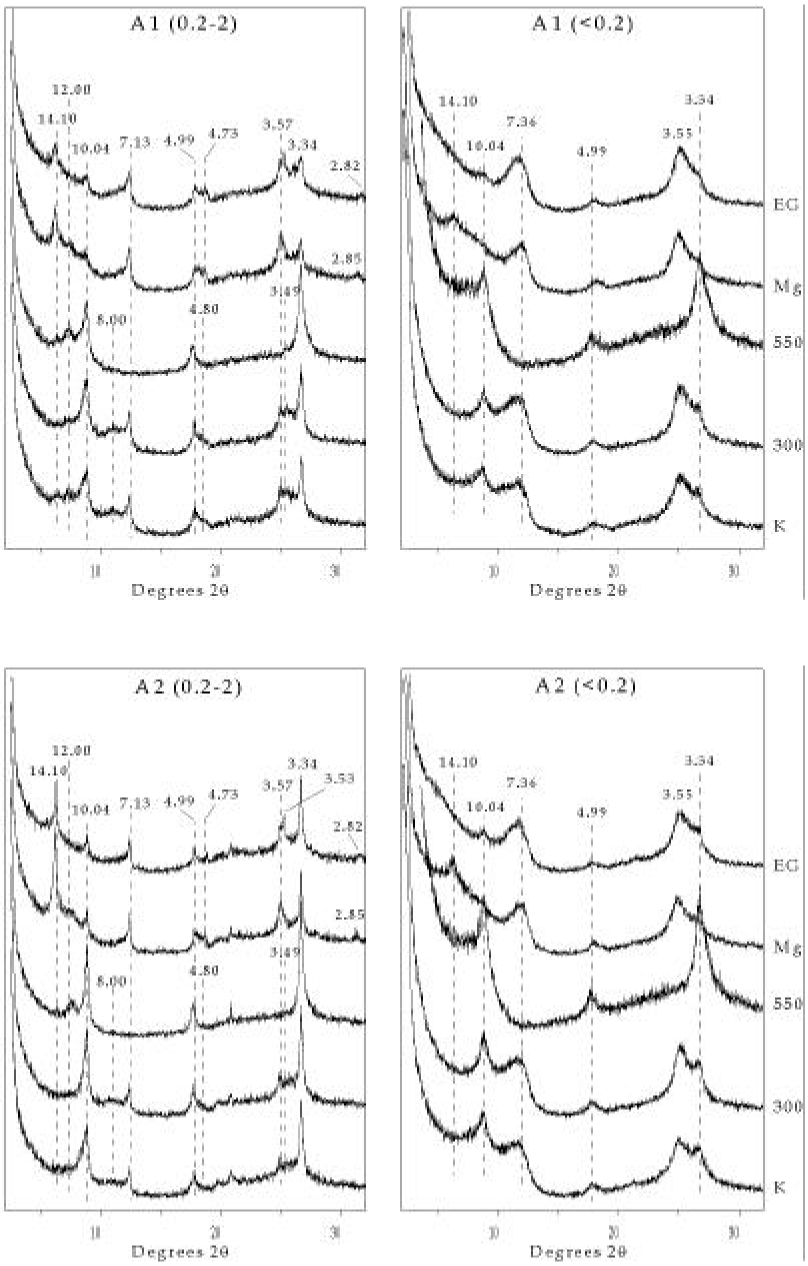


Fig. 10. XRD patterns of clay size fractions, after removal of carbonate, organic matter. K: K saturated; 300, 550: heated at 300℃, and 550℃ for 2 hours after K saturation; Mg: Mg saturated; EG:Etylene glycol treated after Mg saturation.

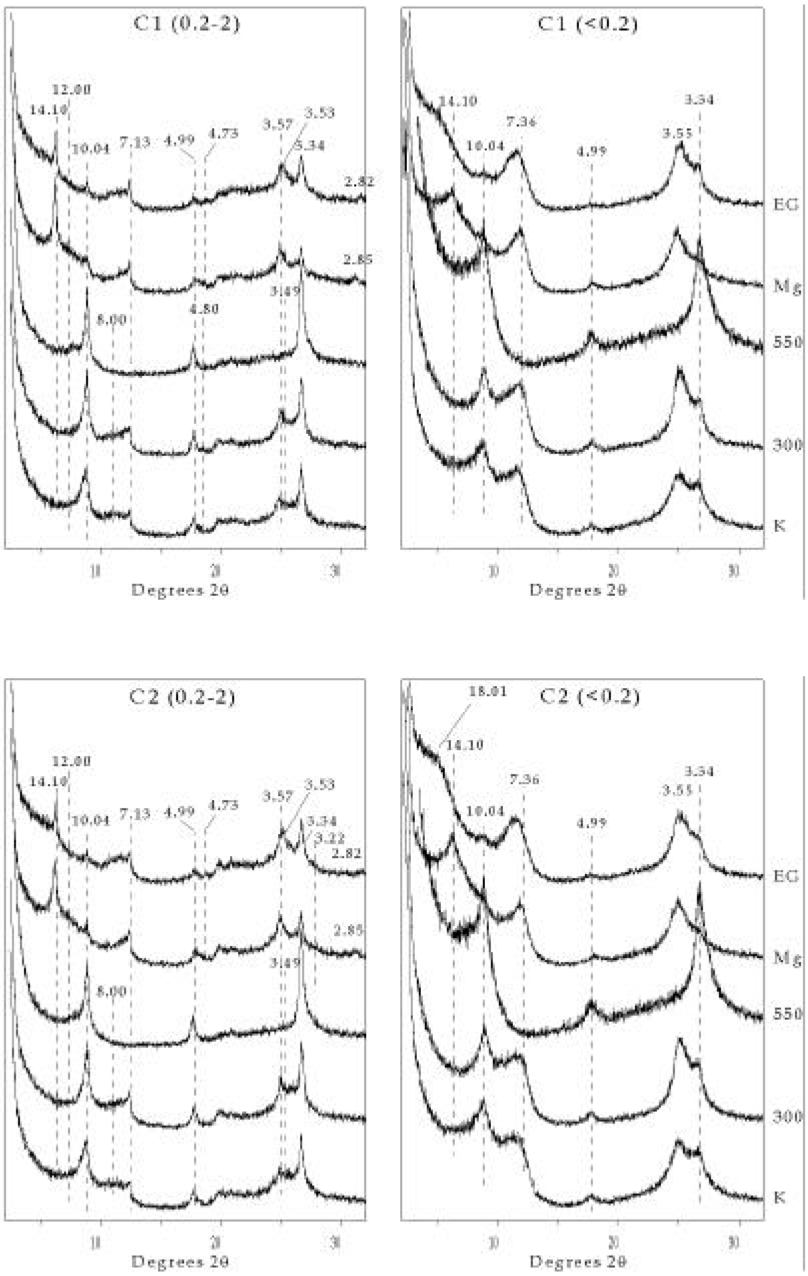


Fig. 10. continued.

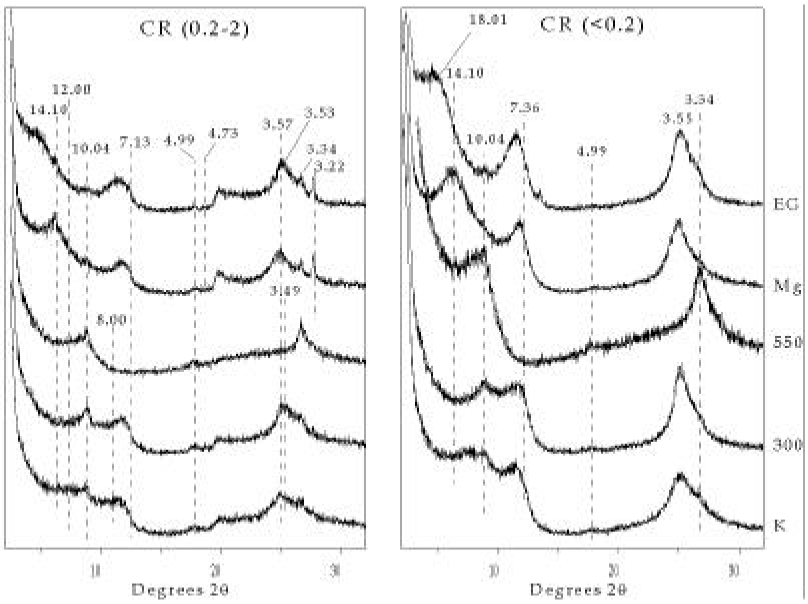


Fig. 10. continued.

선택적 용해법을 실시한 시료에 대한 XRD 분석; 점토 광물의 층간물질의 특성을 알아보기 위해 DCB, acid oxalate **및** Na-citrate**를 연속적으로 처리하였다**.

A1**의** 0.2-2㎛ **입도에서** K **치환 후 나타나는** 14Å**의 피크는** DCB **처리 시 뚜렷하지 않으며**, acid oxalate **처리 후 사라진다**(Fig. 11,12) **이는** HIV **혹은** HIS**의 층간에 존재하는** hydroxy-interlayed Al/Mg/Fe (hydroxy-Al/Mg/Fe)**가 용해되어 사라졌기 때문이다**. EG **처리 시 팽창성을 보이는** 2:1 **층상광물이 나타나지 않으므로 이 광물은** HIV**이다**. A1**을** acid oxalate **처리 후** 550℃ **열처리한 결과에서는 이전 단계의 화학처리 시에는 불분명했던** 14Å**의 피크를 보인다**. **이는 녹니석의 존재를 확인시켜 준다**. **특징적인 피크로** K **치환 시** 3.52Å**과** 3.57Å**이 확실히 구분된다**. **이는 녹니석의** (004)**와 카올리나이트의** (002) **피크이다**.

A2**의** 0.2-2㎛ **입도를** DCB, acid oxalate **처리 후** EG **처리했을 때** 16Å**의 피크가 나타난다**(Fig. 11,12). **이 피크는** DCB **처리 전에는 나타나지 않았던 피크로** DCB **처리 시** HIV **혹은** HIS**의 층간에 존재하는** hydroxy-Al/Mg/Fe**가 용해되었**

을 가능성을 지시한다.

C1과 C2의 0.2-2㎛ 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 oxalate 처리 후에는 보다 고각도로 팽창한다(Fig. 11,12). 이는 HIV 혹은 HIS의 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe가 DCB, acid oxalate 처리에 따라 단계적으로 용해되어 나왔음을 지시한다.

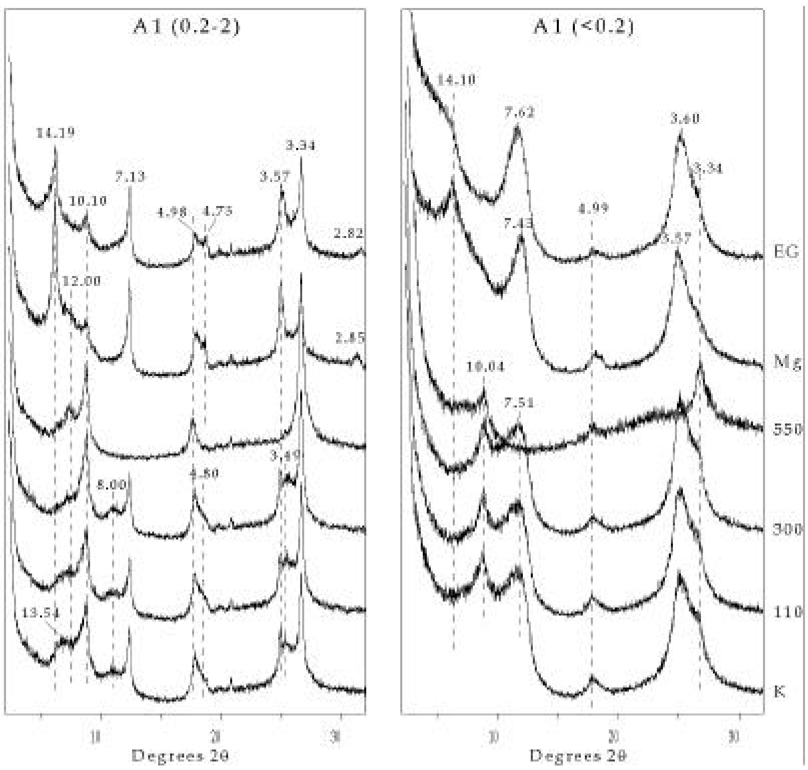


Fig. 11. XRD patterns of clay size fractions, after removal of carbonate, organic matter and free iron oxide. K: K saturated; 110, 300, 550: heated at 110℃, 300℃, and 550℃ for 2 hours after K saturation; Mg: Mg saturated; EG: Etylene glycol treated after Mg saturation.

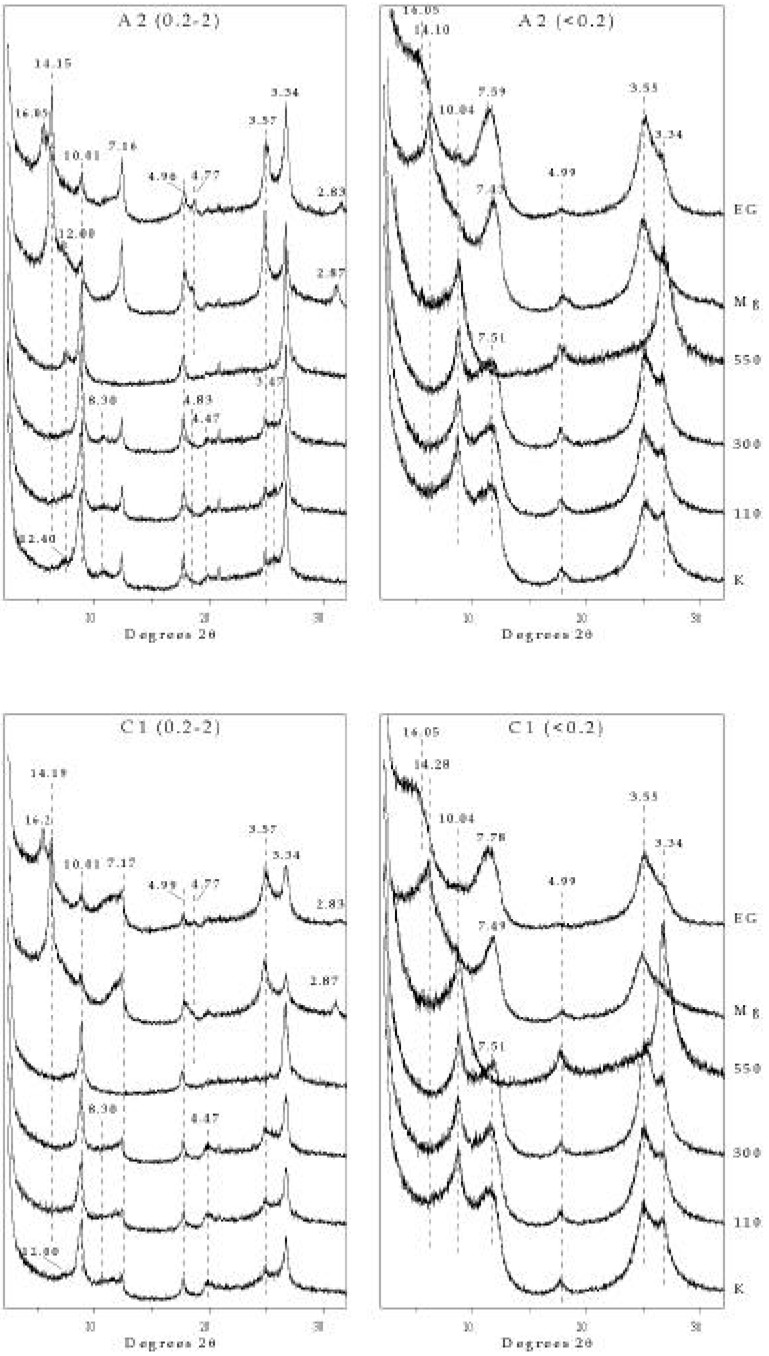


Fig. 11. continued.

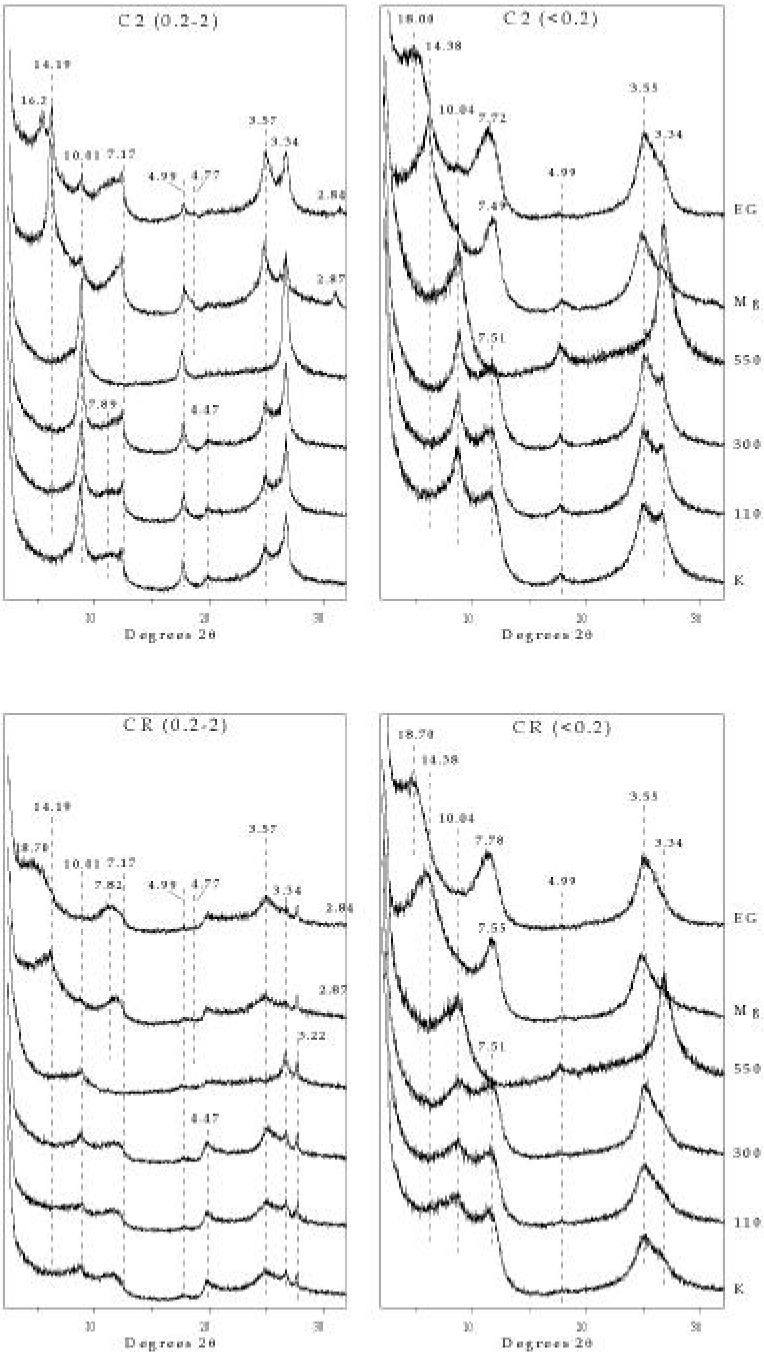


Fig. 11. continued.

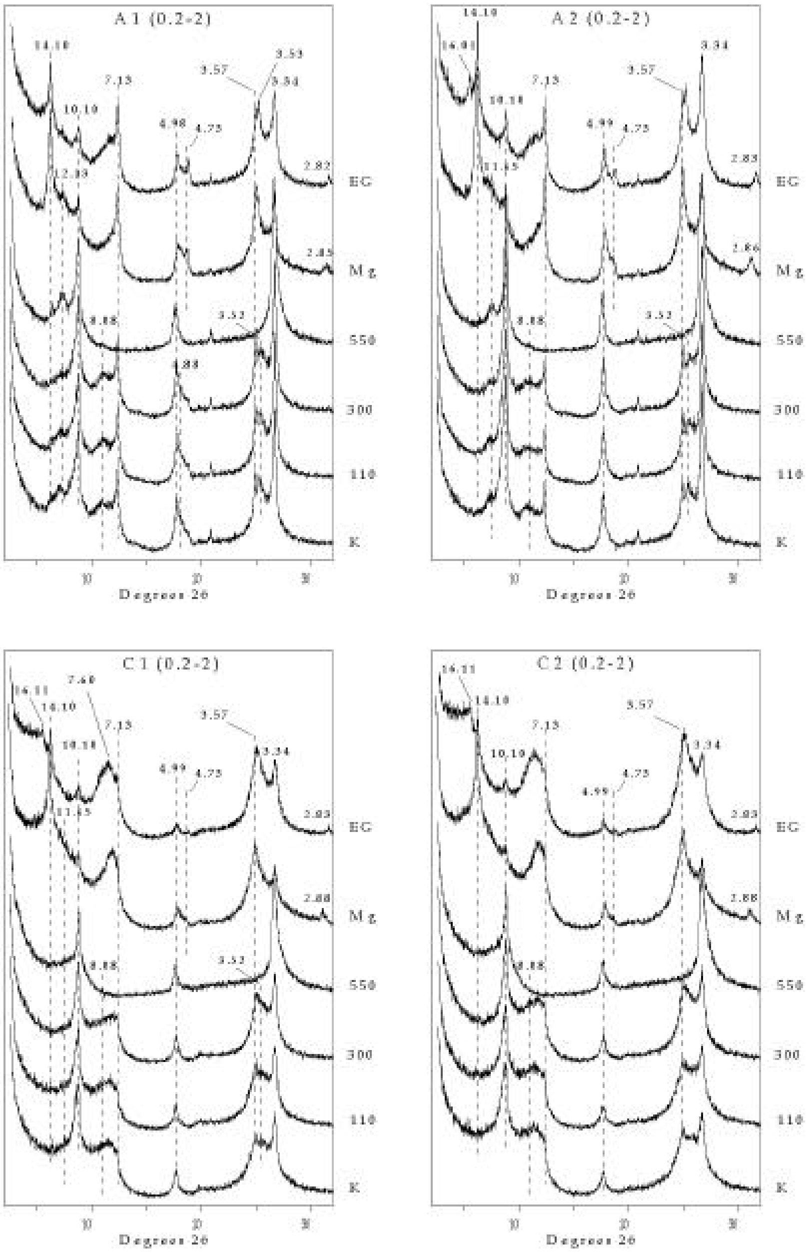


Fig. 12. XRD patterns of coarse clay size fractions(2-0.2㎛) treated with Na-Oxalate for 4h, after removal carbonate, organic matter, and free iron oxide. K: K saturated; 110, 300, 550: heated at 110℃, 300℃, and 550℃ for 2 hours after K saturation; Mg: Mg saturated; EG: Etylene glycol treated after Mg saturation.

DCB 및 acid oxalate 처리된 시료에 대해 Na-citrate 처리를 실시하였다. 처리된 시료는 K으로 층간을 치환 후 XRD를 실시하였다(Fig. 13). 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.

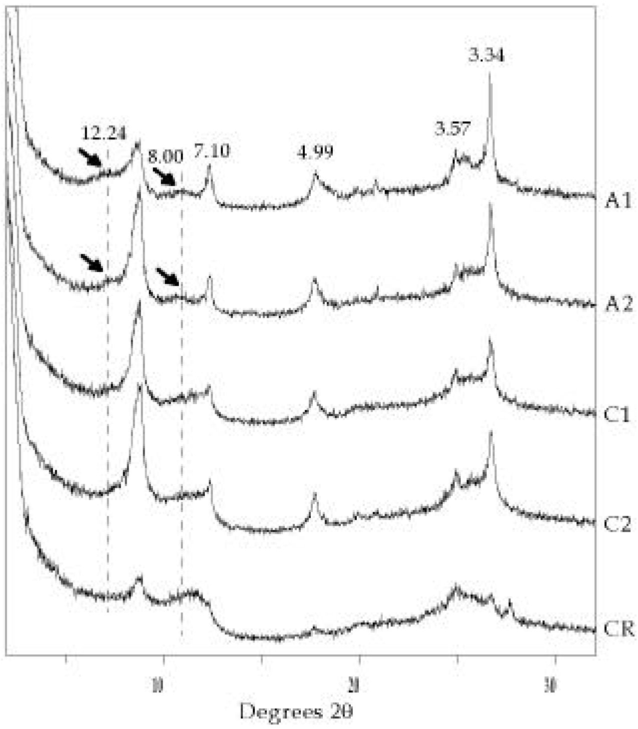


Fig. 13. XRD patterns of coarse clay size fractions(2-0.2㎛) saturated with K, after removal of carbonate, organic matter, and free iron oxide, and treated with Na-Oxalate, and Na-citrate for 4h, respectively.

4.3.2. IR 분석

Fig. 14는 C1의 화학 처리에 따른 점토 입도의 FT-IR 분석 결과이다. 분석결과 모든 시료와 입도에서 C1과 거의 같은 결과를 보인다. OH의 신축진동 구간인

3750-3400cm^{-1}에서 3700, 3620cm^{-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㎛의 입도에서 나타나는 880cm^{-1}의 흡수 띠는 열 처리 후 에도 남아 있으며, DCB 처리 시 사라진다. 이는 철산화물과 관련된 피크로 생각되어 진다.

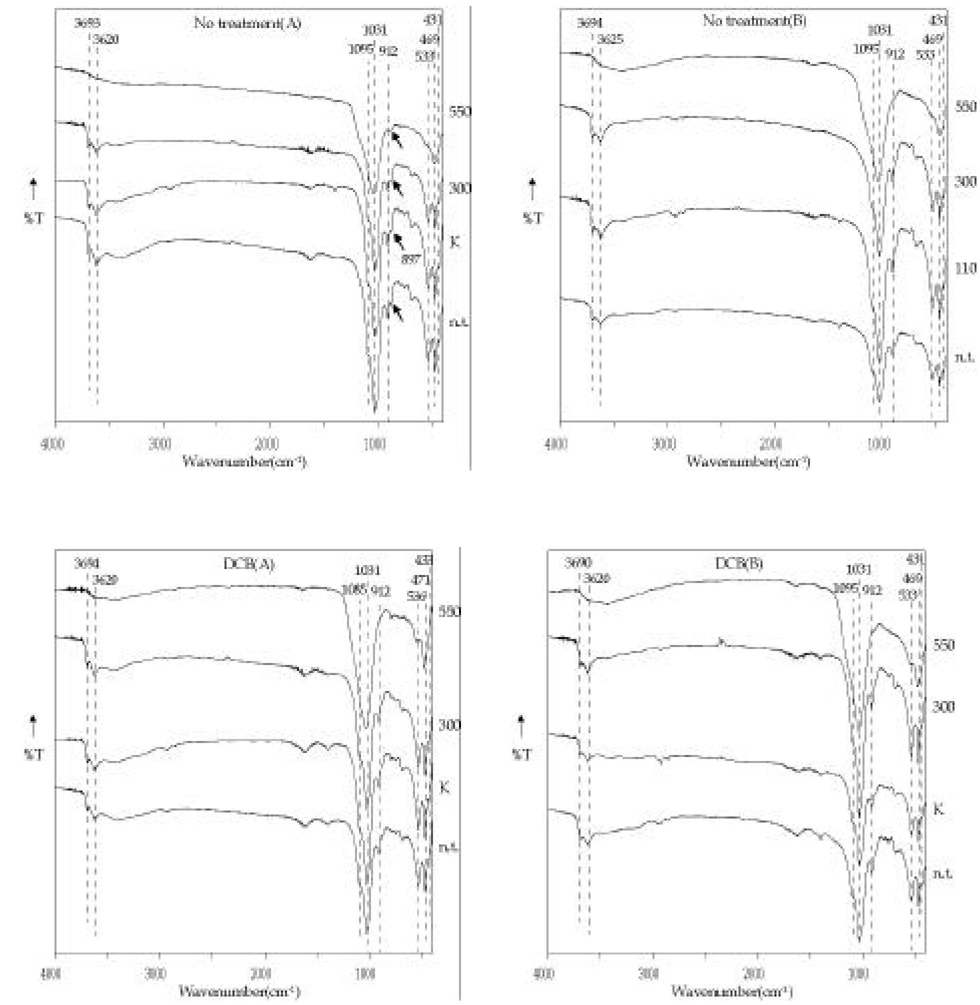


Fig. 14. Infrared spectra of C1. Upper one is untreated and lower one is treated with DCB. A: 2-0.2㎛; B: <0.2㎛.

제5장 고찰

XRD 결과 연구 시료의 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이다. 석영은 A층에서 우세하며, 하부로 갈수록 감소한다. 장석은 A층과 CR층에서 우세하며 C층에서은 장석의 XRD 피크는 약하다. 이러한 석영과 장석의 깊이에 따른 분포는 주원소의 분포 및 토양에서의 비정질 물질과 층상규산염 광물의 형성에 영향을 미친다.

연구 시료의 점토 입도는 질석, 스멕타이트, 녹니석의 2:1 층상 규산염 광물과 일라이트, 카올리나이트의 1:1 층상 규산염 광물이 나타난다. 0.2-2㎛ 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 수산화층의 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㎛ 입도의 구성 광물은 스멕타이트, 일라이트이다. <0.2㎛ 입도의 구성 광물은 CR의 0.2-2㎛ 입도의 구성 광물과 같다.

화산 쇄설물 기원의 토양에서는 이상의 층상규산염 광물 외에 HIV, HIS와 함께 혼합층 광물이 흔하게 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 확인할 수 있다. 본 토양에서 나타나는 HIV, HIS 그리고 혼합층의 특성 및 풍화진행에 따른 토양의 화학적, 점토 광물학적 진화에 대해 고찰하고자 한다.

5.1. HIS와 HIV는 존재하는가?

0.2-2㎛ 입도 시료는 Mg 치환 후 EG 처리 시 팽창성 정도가 화학처리에 따라 변화하는 특징을 보인다(Table 11). 이러한 XRD 결과는 HIV와 HIS의 존재 가능성을 지시한다.

화산 쇄설물 기원의 토양에서 질석과 스멕타이트는 HIV와 HIS 형태로 흔히 나타난다. HIV와 HIS의 층간에 존재하는 물질(hydroxy-interlayered material)은 hydroxy-Al과 hydroxy-Mg가 대부분이며, 일부 토양에서 hydroxy-Fe가 존재한다(Quigley and Martin, 1963; Thomas and Coleman, 1964; Singleton and Harward, 1971). HIS 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe는 EG 처리 시 스멕타이트의 팽창성을 제한한다(Bautista- Tulin, 1997; Inoue, 1981). HIV와 HIS의 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg/Fe는 acid oxalate와 DCB 처리를 통해 제거 될 수 있다(Rich, 1986; Wada and Kakuto, 1983; Matsue and Wada, 1988; Barnhisel and Berstch, 1989; Ghabru, 1990). Hydroxy-Al/Mg/Fe가 제거된 스멕타이트는 EG 처리 시 다시 팽창한다. 이런 성질을 이용해 본 시료에 존재하는 HIV와 HIS의 존재 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

Table 11. Two theta and d-value for clay size fraction(0.2-2㎛) after each chemical treatment and EG treatment.

	Carbonate, and OM*		DCB		Acid oxalate	
	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
A1	6.26	14.10	6.22	14.19	6.26	14.10
A2	6.26	14.10	5.50	16.05	5.50	16.05
C1	6.24	14.15	5.42	16.29	<5.28**	>16.72
C2	6.26	14.10	5.32	16.59	<5.28**	>16.72

* : Carbonate and organic matters removal.

** : broad peak

HIV ; 탄산염 광물과 유기물을 제거한 A1의 0.2-2㎛ 입도의 XRD 결과는 HIV의 존재를 지시한다. K 치환시 나타나는 14Å의 피크는 300℃ 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㎛ 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 치환시 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, 층전하에 따라 질석(0.6-0.9, half unit cell)과 스멕타이트(0.2-0.6, half unit cell)를 구분한다(Bailey, 1980). 그러나 층전화 측정의 어려움 때문에 일반적으로 두 광물은 유기물 처리 시 팽창성에 따라 구분한다(Borchardt, 1989). 질석은 14Å을 유지해 팽창하지 않으며, 스멕타이트는 17Å까지 팽창한다. 그러나 질석은 층전하뿐만 아니라 전하가 발생하는 위치에 따라 그 팽창성이 좌우된다(Harward *et al*., 1969; Robert, 1973, Malla *et al*., 1987). 이것은 사면체판과 팔면체판에서의 층간과의 거리가 다르고, 따라서 팔면체판에서 기인하는 전하는 사면체판에서보다 큰 인력을 작용하여 팽창성을 높이기 때문이다. 삼팔면체 일라이트와 삼팔면체 질석은 그들의 층전하가 대부분 사면체판의 Si^{4+}가 Al^{3+}로 치환되면서 생성된다(Robert, 1973). 그러나 토양에 나타나는 이팔면체 질석의 층전하는 사면체판뿐만 아니라 팔면체판에서도 상당히 높게 나타난다(Malla *et* *al*., 1987). 따라서 토양에 존재하는 이팔면체 질석은 팔면체판의 Al^{3+}를 Fe^{2+} 혹은 Mg^{2+}가 치환하면서 전하가 형성됨으로 같은 층전하라도 팽창성이 삼팔면체보다 커지게 된다. 본 시료의 팽창정도(16.05-16.20Å)는 이팔면체 질석의 구조적인 특성과 층전하에 기인하는 것으로 생각되어진다. 깊이가 깊어짐에 따라 팽창성이 증가하는 것은 질석의 층전하가 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 층전하는 하부에서 상부 토양으로 갈수록 증가한다.

HIS ; Acid oxalate 처리한 C1, C2 시료의 0.2-2㎛ 입도를 EG 처리했을 때 17 Å보다 저각도의 팽창을 보인다. 이러한 팽창성은 스멕타이트의 특징으로 C1과 C2에 스멕타이트가 포함되어 있음을 알 수 있다. Acid oxalate 처리 전에는 팽창성을 보이지 않는 것으로 스멕타이트의 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.

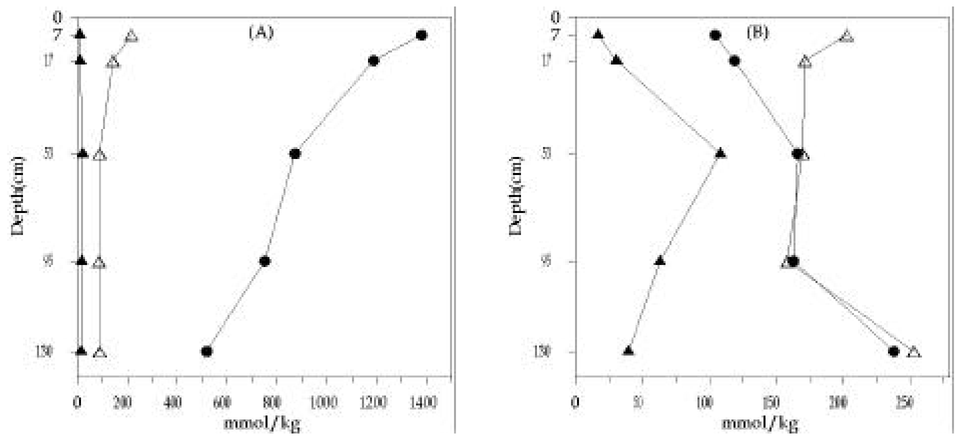


Fig. 15. Extractable Al, Fe, and Mg from clay size fractions with DCB, and acid oxalate. A: DCB treatment; B: acid oxalate treatment; open triangle: Al; solid triangle: Mg; solid circle: Fe.

HIV와 HIS의 층간에 존재하는 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, 1990). Acid oxalate는 층간에 존재하는 hydroxy-Al/Mg의 용해에 많이 이용된다(Rich, 1986; Wada and Kakuto, 1983; Matsue and Wada, 1988; Barnhisel and Berstch, 1989).

A1-C2는 DCB와 acid oxalate에 용해되는 층간 물질이 존재한다. Acid oxalate에 용해되는 층간 물질은 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-Fe일 가능성이 높다. 실제 DCB 처리 시 Fe는 Al, Mg에 비해 높게 나타나지만 산화철의 존재로 인해 모든 Fe가 층간에서 빠져 나왔다고 단정짓기는 어렵다(Fig. 15).

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. 15). Mg의 경우 A1과 A2는 16-30mmol/kg인 반면 C1과 C2에서 62-108mmol/kg으로 높게 나타난다. 일반적으로 산성토양에서는 hydroxy -Al이 층간물질을 형성하며, hydroxy-Mg는 염기성 조건에서 형성된다(Rich, 1986). C1과 C2의 pH(H_2O)는 염기성(7.25-7.37)으로 C1과 C2의 층간에 hydroxy-Mg가 존재할 가능성이 높다.

5.2. 혼합층 광물의 광물학적 특성

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

카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물; 모든 시료의 <0.2㎛와 CR의 0.2-2㎛ 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 나타나는 7.5Å 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 피크위치는 피크 분할(peak decomposition)을 이용하여 구하였다(Lanson, 1992). 저각도와 고각도에서 피크는 스멕타이트와 일라이트, 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 피크로 분리된다(Fig. 16).

피크 분할에 의해 구한 001/002의 피크 위치와 002/005의 피크 위치는 A1-CR에서 큰 차이를 보이지 않는다(Table 12). 001/002과 002/005를 이용해 카올리나이트와 스멕타이트의 비율을 구할 때는 둘의 절대적인 위치보다는 둘의 차이를 이용하는 것이 더욱 효과적이다(Cradwick and Wilson, 1972). 두 피크의 위치차이($\Delta 2\theta$)를 이용하여 Moore와 Reynolds(1989)가 제시한 도표를 통해 구한 카올리나이트의 비율은 84-86%이다(Fig. 17).

카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물과 함께 나타나는 스멕타이트와 일라이트의 상대적인 양을 NEWMODE를 이용해 구하였다(Fig. 18). 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 관찰 할 수 있다. 이에 따라 하부에서 상부로 갈수록 카올리나이트/스멕타이트 혼합층광물의 양은 80%에서 90%로 증가하며, 스멕타이트의 양은 14%에서 6%로 감소한다(Table 13).

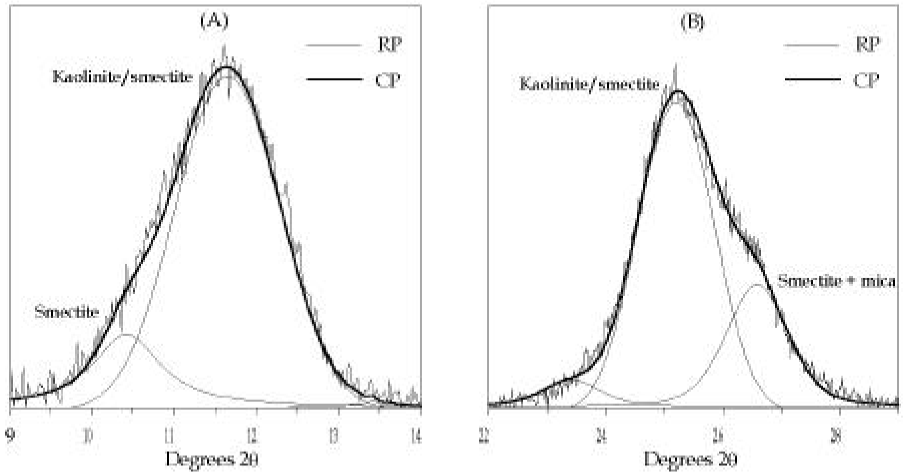


Fig. 16. Decomposition for XRD pattern of A1(<0.2㎛), after DCB, and EG treatment. RP: row pattern; CP: calculated pattern,; A: 001/002; B: 002/005 of kaolinite/smectite interstratification.

Table 12. The peak position of kaolinite/EG-smectite interstratification.

		001/002		002/005		Δ2θ
	size(㎛)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	
A1	<0.2	11.64	7.59	25.19	3.53	13.55
A2	<0.2	11.62	7.60	25.12	3.54	13.50
C1	<0.2	11.57	7.64	25.06	3.55	13.49
C2	<0.2	11.61	7.61	25.16	3.53	13.55
CR	<0.2	11.54	7.66	25.08	3.54	13.54
	2-0.2	11.57	7.64	25.09	3.54	13.52

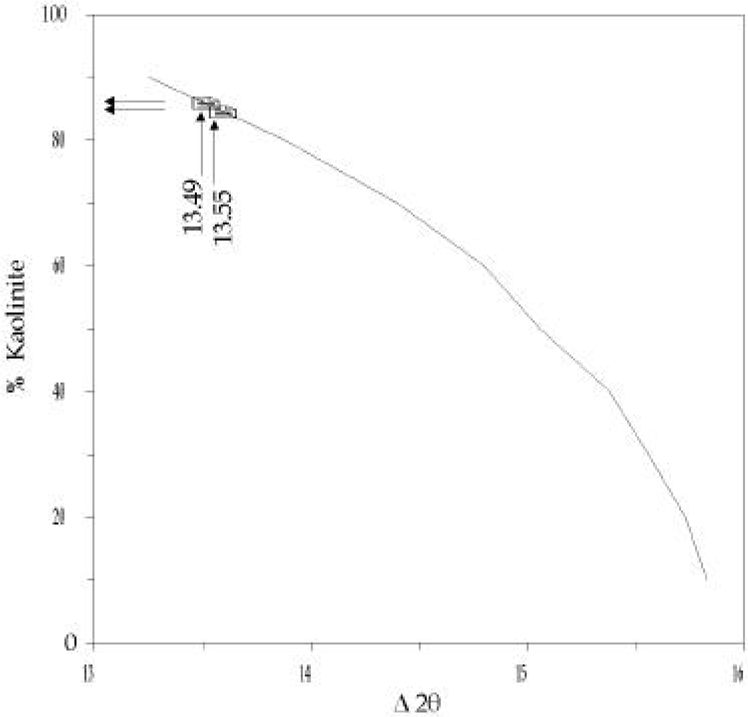


Fig. 17. The proportion of kaolinite in kaolinite/smectite interstratification.

Table 13. Mineral compositions of clay size fraction obtained by NEWMODE.

	size(㎛)	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

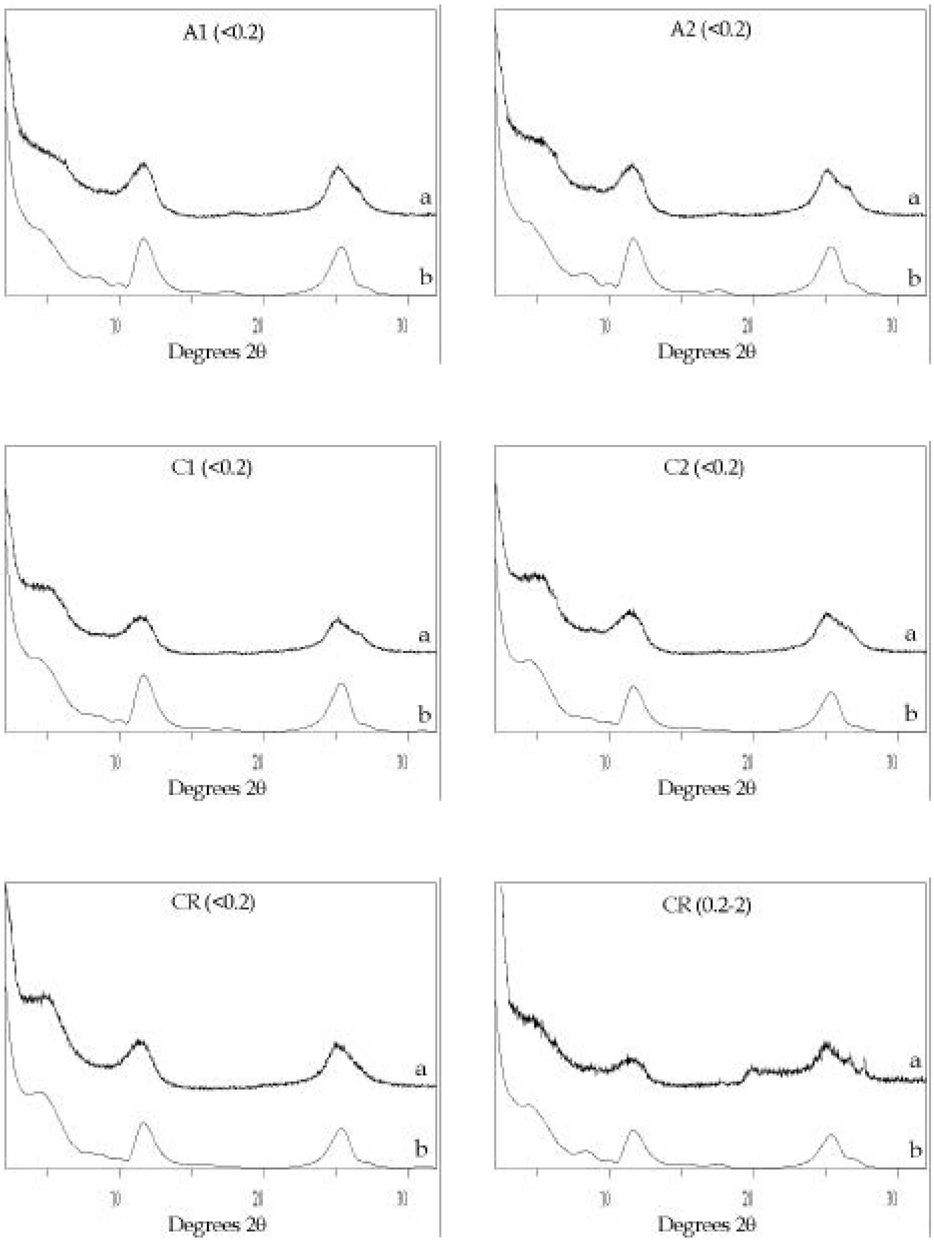


Fig. 18. Comparison of XRD patterns. a: EG treatment after DCB treatment; b: calculated with NEWMODE.

녹니석/스멕타이트 혼합층광물; A1, A2, C1의 0.2-2㎛ 입도를 K 치환 시켰을 때 12Å과 함께 8Å의 피크가 나타난다. 이 피크는 110℃, 300℃ 열처리 시 이동하지 않으며, 300℃ 열처리 시 그 강도가 다소 감소한다. 550℃ 열처리 시 12Å의 강도가 증가한다. 이들은 혼합층의 피크로 생각되어진다. EG 처리 시 12Å은 저 각도로 팽창하며, 7Å의 저각도에 숄더가 생긴다. 따라서 이 혼합층은 스멕타이트를 포함한다. 스멕타이트 외에 12Å과 8Å을 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). 피크 분할은 스멕타이트, 녹니석/스멕타이트 혼합층광물, 카올리나이트 피크의 구분을 가능하게 해준다(Fig. 19).

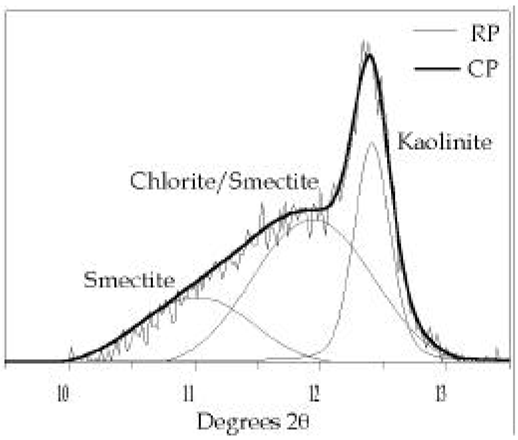


Fig. 19. Decomposition for XRD pattern of A1 (0.2-2㎛), after DCB, and EG treatment. RP: row pattern; CP: calculated pattern.

녹니석/EG-스멕타이트의 002/002 피크의 2θ는 A1에서 11.94Å이고 A2, C1에서 저각도로 이동한다(Table 14). 자연상에 존재하는 대부분의 녹니석/스멕타이트 혼합층광물은 R1 타입이거나 녹니석이 50% 이상인 R0 타입이다(Moore and Reynolds, 1989). 본 연구시료에 나타나는 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 002/002 피크의 저면 간격을 Moore와 Reynolds(1989)가 제시한 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 비를 구하는 도표에 도시한 결과 녹니석 함량은 A1에서 70%이고 C1에서는 59%로 감소한다(Fig. 20). 녹니석/스멕타이트 혼합층광물의 001/001 피크의 강도는 002/002 피크에 비해 작고, 550℃ 열처리 시 그 강도가 증가한다. 따라서 혼합층을 이루는 녹니석은 Fe 함량이 높은 녹니석이다(Brown and Brindley, 1980). 녹니석/스멕타이트 혼합층광물과 함께 나타나는 스멕타이트와 카올리나이트의 상대적인 양은 다른 광물들의 간섭으로 NEWMODE로 구하는데 한계를 보였다.

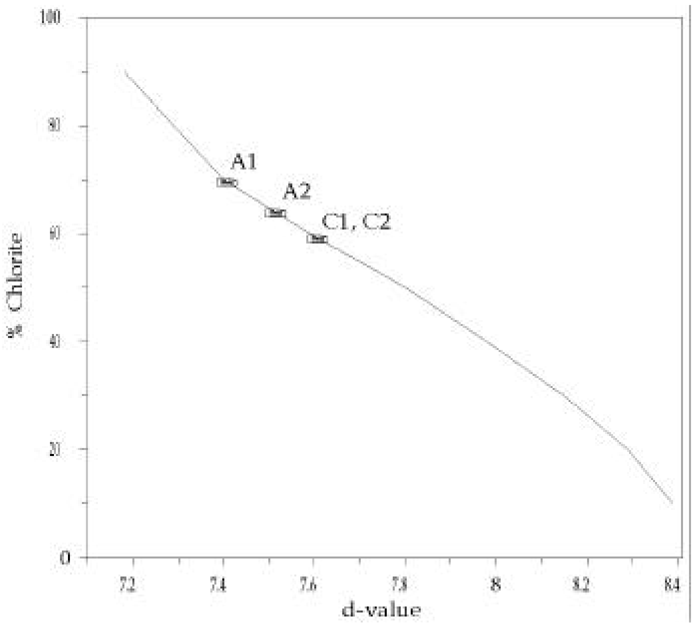


Fig. 20. The proportion of chlorite in chlorite/smectite interstratification.

Table 14. The peak position of chlorite/EG-smectite interstratification (0.2-2㎛).

	002/002		% Chlorite
	2θ	d(Å)	
A1	11.94	7.40	70
A2	11.77	7.51	64
C1	11.62	7.60	59
C2	11.62	7.60	59

5.3. 풍화에 따른 화산 쇄설물 기원 토양의 진화

5.3.1. 화학적 변화

Fig. 21은 각 단면의 원소 함량을 풍화에 대한 이동성이 적은 TiO_2에 대한 상대 비로 나타낸 것이다(Nesbitt, 1979). 변화도를 구한 식은 다음과 같다.

$$variaton(\%) = \frac{(element/\ TiO_2)_{sample} - (element/\ TiO_2)_{reference}}{(element/\ TiO_2)_{reference}} \times 100$$

기준이 되는 시료는 CR이다. 양의 값은 CR에 비해 상대적으로 부화된 것이며 음의 값은 CR에 비해 상대적으로 그 함량이 줄어 든 것을 의미한다. Al_2O_3와 K_2O, Na_2O, CaO는 표토에 부화되는 경향을 보인다. Na^+와 Ca^{2+}는 화산 쇄설물의 풍화 시 가장 침출이 잘 되는 원소이며, Al^{3+}와 K^+ 역시 풍화 시 하부에 집적되는 경향을 보인다(Wada, 1986; Kurashima *et al*., 1981). 그럼에도 불구하고 이런한 원소들의 함량이 표토에서 높게 나타나는 본 시료에 존재하는 장석의 분포와 관계가 있을 것으로 사료된다. Si는 비교적 침출(leaching)이 잘 되는 원소임에도 표토에 그 함량이 가장 높게 나타난다. 이는 연구지역의 강수량과 밀접한 관계를 가지며 Si의 이러한 분포 특성은 점토 입도의 구성 광물에 영향을 미친다.

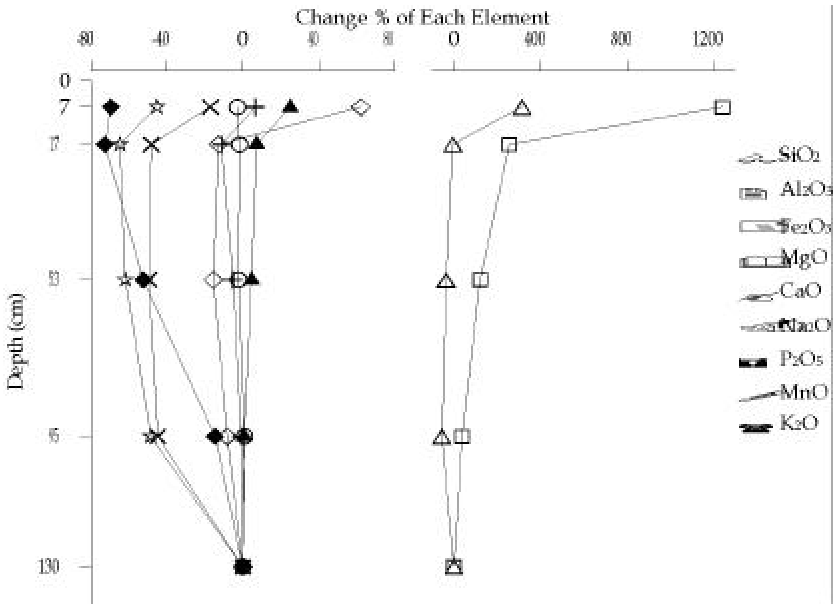


Fig. 21. The change of relative amounts of each elements to TiO_2.

원시료에 대한 주원소 분석 결과를 이용해 풍화지수(weathering index)를 구하는 방법은 풍화대의 풍화 정도를 알아보는데 이용된다. 풍화에 약하고 이동성이 좋은 염기원소(K_2O, Na_2O, CaO, MgO)와 비교적 이동성이 적은 원소(Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2)의 상대적 몰농도를 이용하여 풍화지수를 구하는 방법은 많이 이용된다(Coleman, 1982; Jenny, 1941). 또한 원소의 이동이 활발한 지역에서는 염기이온의 깊이에 따른 상대적 몰농도를 이용해 풍화지수를 구할 수 있다(Parker, 1970).

Fig. 22는 각 시료의 주원소 함량에 대한 깊이에 따른 풍화지수의 변화를 나타낸 것이다. 풍화 지수는 주원소의 몰농도(molecular weight)의 상대적인 양으로 나타낸다.

각각의 풍화지수는 다음과 같은 식에 의해 구해진다. 여기서 각각의 원소는 몰농도 값이다.

$$Base/R_2O_3 = \frac{K_2O + Na_2O + CaO + MgO}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2},$$

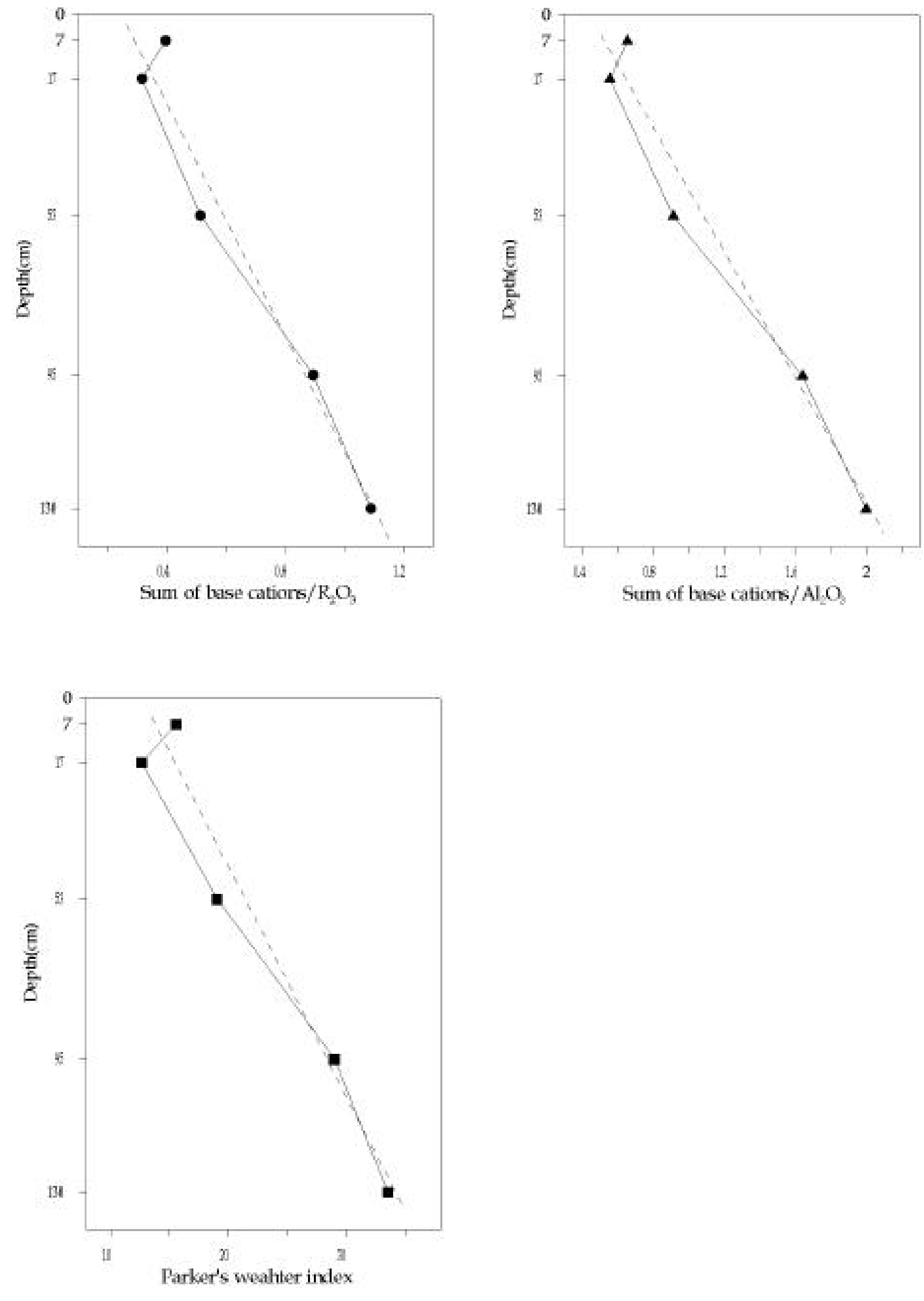


Fig. 22. Weathering indices of bulk samples.

$$Base/Allumina = \frac{K_2O + Na_2O + CaO + MgO}{Al_2O_3},$$

$$Parker's \quad weathering \quad index = (\frac{K_2O}{0.25} + \frac{Na_2O}{0.35} + \frac{CaO}{0.7} + \frac{MgO}{0.9}) \times 100$$

각각의 풍화 지수의 값의 변화는 깊이에 따라 비슷한 양상을 보인다. 표토인 A1과 A2는 비슷한 값을 보이며, A2에 비해 A1의 값이 약간 높게 나타난다. 전체 깊이에 따른 변화 양상은 깊이가 깊어짐에 따라 풍화 지수가 증가하는 양상을 보인다. 이는 하부 토양에서 상부로 갈수록 풍화 정도가 높음을 지시한다.

각각의 시료에서 미량 원소 함량과 희토류 원소 함량의 전체적인 경향성은 비슷하다(Fig. 23,24). 이는 표토와 하부 토양의 근원 물질이 같음을 지시한다. 깊이에 따른 전체적으로 경희토류 원소(La, Ce, Nd)가 중희토류 원소(Dy, Yb)에 비해 부화되어 있다.

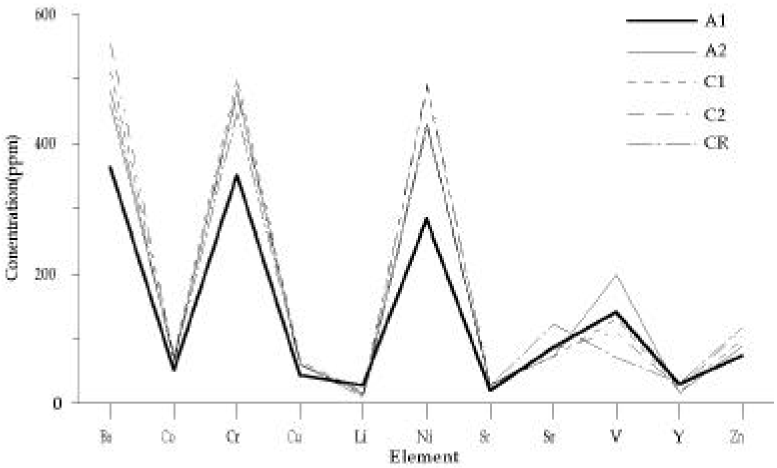


Fig. 23. Trace elements variation diagram for bulk.

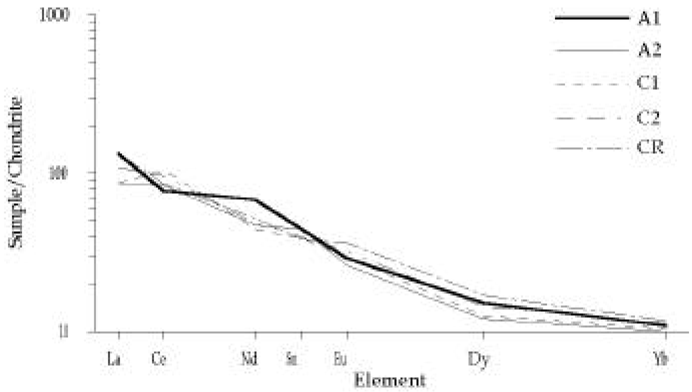


Fig. 24. Chondrite-normalized Rare Earth Element patterns for bulk.

5.3.2. 광물학적 변화

층상 규산염 광물의 형성; 연구지역의 토양은 화산쇄설물을 모재로 발달하였다. 일반적으로 화산쇄설물 기원의 토양은 비정질 물질을 다량으로 함유한 Andisols로 발달한다(Duchaufour, 1984; Shoji and Fujiwara, 1984; Saigusa and Shoji, 1986). **화산 쇄설물 기원의 토양 형성은 기후의 영향을 많이 받는다. 특히 Andisols의 형성과 특성을 좌우하는 인자는 기온과 강수량이다**(Shoji *et al.*, 1993). **강수량은 Andisols의 pH(H_2O)와 침출을 좌우하는 중요한 인자이며, 단순한 강수량이 Andisols의 특성을 좌우하기보다는 강수량의 차이에 따른 pH(H_2O)와 침출 정도의 상호 함수에 따라 토양 특성이 결정된다. 강수량 증가는 염기이온의 침출이 심하게 발생하여 표토의 pH(H_2O)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 감소 시켜 비정질 물질이 생성된다**(Parfitt, 1990). **강수량이 적을 때는 pH(H_2O)가 증가하여**(>4.9) **표토에서 allophane 광물의 함량이 증가하고 Al/Fe-유기물 복합체의 양은 감소한다. 반면에 강수량의 감소가 Si의 침**

출의 감소를 초래하면 비정질 물질의 생성을 억제한다.

제주도의 토양의 80%는 비정질 물질이 점토 입도의 주 구성 광물인 Andisols 인데 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. 제주의 연평균 강수량은 1,872mm인데 비해, 본 연구지역의 연평균 강수량은 1,280mm으로 매우 낮은 편이다. 연구 지역에서의 SiO_2의 함량은 37-49wt%로 제주도에 나타나는 Andisols의 SiO_2의 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.

비정질 물질; 연구 시료의 pH(NaF)는 9.49-9.81로 알로페인이나 이모골라이트의 존재를 지시하는 9.4보다 높게 나타난다(Fieldes and Perrott, 1966). 알로페인과 이모골라이트의 양을 알아보는데는 선택적 용해법이 이용된다(Parfitt and Childs, 1988). Acid oxalate에 용해되는 Al(Al_o), Si(Si_o)와 Na-pyrophosphate에 용해되는 Al(Al_p)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.

$$\frac{Al}{Si} = \frac{Al_o - Al_p}{Si_o}$$

Table 15. pH(NaF) and the amounts of short-range-order materials.

	pH(NaF)	Si_o mmol/kg	$\frac{Al_o - Al_p}{Si_o}$	Factor	SOM* wt%
A1	9.49	86	1.68	6.369	1.54
A2	9.63	114	0.92	4.844	1.95
C1	9.53	174	0.79	4.589	2.25
C2	9.55	210	0.69	4.370	2.57
CR	9.81	244	0.60	4.205	2.88

* : short-range-order materials

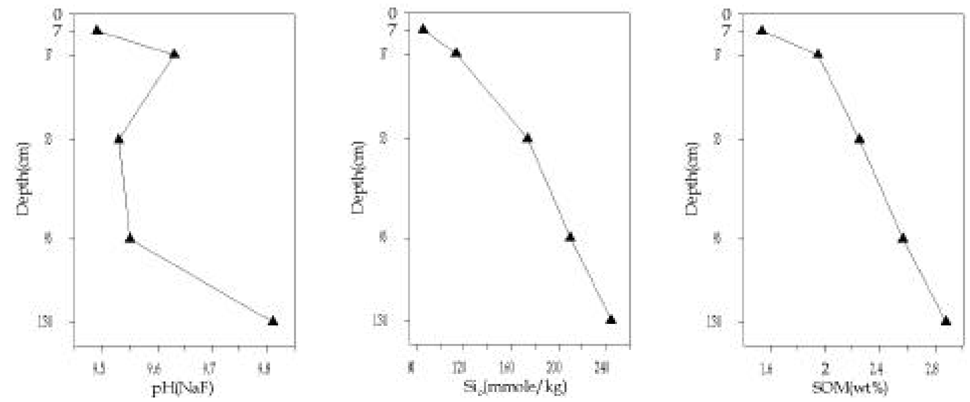


Fig. 25. pH(NaF), Si_o, and short-range-order materials of bulk samples.

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).

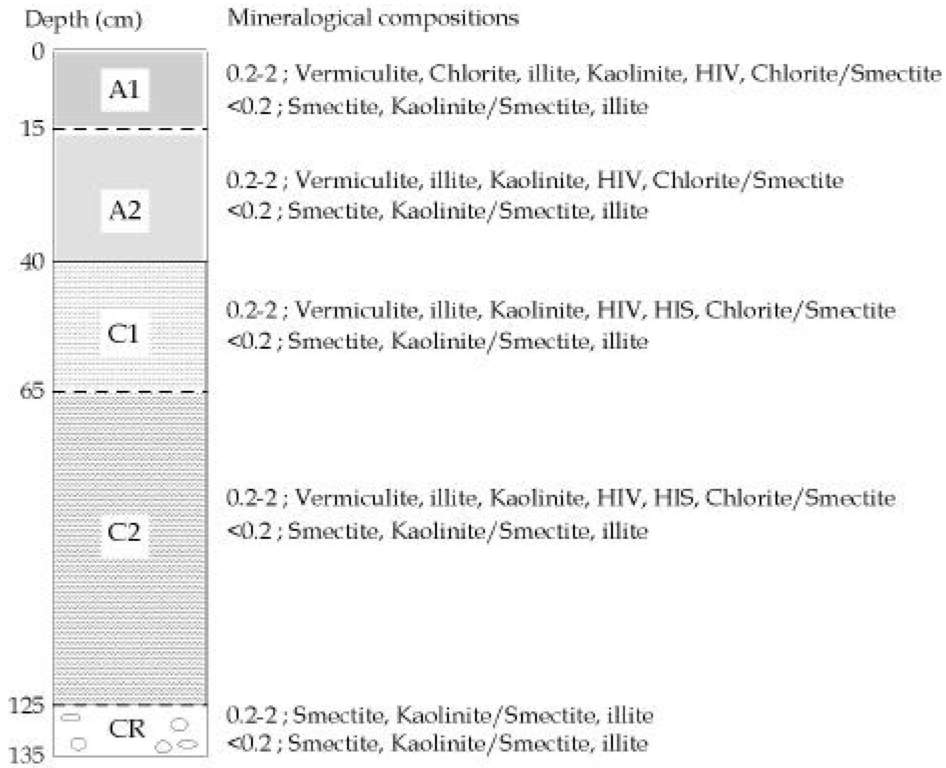
연구 시료의 Al_o-Al_p/Si_o는 0.60-1.68로 표토를 제외하면 1보다 적게 나타난다(Table 15). 이러한 Al_o-Al_p/Si_o의 비로부터 변환 지수(conversion factor)를 구하였으며(Parfitt, 1990), 이 변환 지수와 Si_o를 이용해 비정질 물질의 함량을 계산하였다. 비정질 물질의 양은 1.54-2.88wt%이다. Si_o와 비정질 물질의 양은 깊이가 증가함에 따라 증가한다(Fig. 25). 이는 비정질 물질의 형성을 억제하는 Si의 양이 하부로 갈수록 감소하는데 기인하는 것으로 사료된다.

점토 광물의 진화; 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 및 풍화 정도에 따라 특징적으로 나타난다(Fig. 26).

연구 시료의 0.2-2㎛ 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; Herbillon 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 진행됨을 보고하고 있다.

Fig. 26. Variation of mineralogical compositions of clay size fractions with depth.



본 시료에서는 녹니석과 함께 HIV가 나타난다. 모재에 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 hyroxy-Fe/Al이다. HIV에 존재하는 hyroxy-Fe/Al의 양은 풍화가 진행 될 수록 증가하며, 층전하도 풍화도가 높을 수록 증가하는 경향을 보인다. 녹니석/스멕타이트 혼합층광물 내의 녹니석의 비율은 풍화가 진행될 수록 증가하며, 이러한 양상은 풍화가 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㎛ 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.

석영과 장석의 기원; 당산봉 토양은 현무암 대지에서 폭발했으며, 화산을 일으킨 용암은 감람석을 포함한 현무암질 용암이다(황상구, 1998). 따라서 화산 쇄설물 내에 다량의 석영의 존재를 기대할 수 없다. 그러나 연구 토양의 표토에서 석영이 우세하게 나타나며, 그 양은 깊이가 깊어짐에 따라 감소하고 제일 하부에서

는 나타나지 않는다. 풍화에 강한 석영의 이러한 분포는 표토에 석영이 공급되었을 가능성을 지시한다. 최근의 연구들은 일본과 한국의 화산 쇄설성 기원의 토양에서 나타나는 석영이 중국에서 불어오는 황사에서 기원했을 가능성을 지시한다 (Mizota and Inoue, 1988; Inoue and Narse, 1991). 석영 외에도 시료에 나타나는 장석의 분포는 대상 토양에 외부 물질의 공급되었을 가능성을 지시한다. 화산 쇄설물에 포함된 장석은 풍화에 약하며 화산 유리질 물질 함께 초기에 대부분의 풍화를 받는다(Eswaran, 1972). 장석은 A층과 CR층에서 우세하게 나타난다. 따라서 모재에 장석이 포함되어 있었음을 알 수 있다. 그러나 CR층에서 C층으로 풍화가 진행되면서 장석은 나타나지 않는다. 이는 모재에 존재했던 장석이 C층으로 풍화가 되면서 모두 사라졌음을 지시한다. 따라서 A층에 나타나는 장석은 모재에 존재하던 것이 아니라 외부 기원일 가능성이 높을 것으로 사료된다. 이러한 석영과 장석의 분포는 주원소의 깊이에 따른 변화를 해석하기 어렵게 만든다. 본 연구 지역의 토양은 석영과 장석을 포함하는 외부 기원 물질의 영향을 받았을 가능성이 있으며, 앞으로 본 지역에 관한 연구에 있어서 이런 점에 염두에 두어야 할 것이다.

제6장 결론

화산 쇄설물을 모재로하여 발달한 제주도 당산봉 토양에 대한 화학적, 광물학적 연구에 대한 결론을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 당산봉 토양의 주 구성 광물은 석영, 장석, 감람석이다. 석영은 표토에서 우세하게 나타나며, 감람석은 하부토양에서 우세하게 나타난다.

둘째, 토양의 유기물 함량은 0.8-2wt%로 매우 낮으며, pH(H_2O)는 6.6-7.3으로 일반적인 Andisols의 pH(H_2O)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.

셋째, 0.2-2㎛ 입도의 점토에서서는 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.

넷째, <0.2㎛ 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 점토 광물은 풍화가 진행됨에 따라 스멕타이트는 카올리나이트, HIS, 질석으로 진화하며, 질석은 HIV를 거쳐 녹니석으로 진화하는 것으로 사료된다.

참고문헌

김동학, 황재하, 황상구, 최성자 (1989) **제주도 화산활동 연구(II). 과학기술처** KR-88-(B)-4, p. 1-49.

농업기술연구소 (1976) **제주도 정밀토양도.**

문희수 (1996) **점토광물학. 민음사.** p. 145-290.

원종관 (1976) **제주도의 화산암류에 대한 암석화학적 연구. 지질학회지.** v. 12, p. 207-226.

제주발전연구원 (1999) **제주도지하수순환시스템조사.** p, 34-44.

한국수자원공사 (1993) **제주도수자원종합개발계획수립 보고서.**

황상구 (1998) **제주도 당산봉 화산의 형성과정. 암석학회지.** v. 7, 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(ed.) 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.

Brindley, G.W. (1966) Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. Clay Miner. Bull. v. 6, p. 237-259.

Brown, G.E. and Brindley, G.W. (1980) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. v. 5, p. 305-359. *In* Brindley, G.W. and Brown, G.E.(ed.) Crustal structures of clay minerals and their X-ray identification.

Mineral. Soc., London.

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.

Colman, S.M. (1982) Chemical weathering of basalts and andesites: Evidence from weathering rinds. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.

Cradwick, P.D., and Wilson, M.J. (1972) Calculated x-ray diffraction profiles for interstratified kaolinite-montmorillonite. Clay Miner. v. 9, p. 395-405.

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 edition. 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.(ed). Internatl. Clay Conf., Denver, 1985, The clay minerals Sciety, Bloomington, Ind., p. 97-104.

Inoue, K. (1981) Implication of eolian dusts to 14Å 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. (ed.) 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.

Jenny, H. (1941) Factors of soil formation. McGraw-Hill, New York.

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.

Kurashima, K. Shoji, S. and Yamada, I. (1981) Mobilities and related factors of chemical elements in the top soils of Andisols in Tohoku, Japan: 1.

Mobility sequence of major chemical elements. Soil Sci. v. 132, p. 300-307.
Lee, M.W. (1982) Petrology and geochemistry of Jeju volcanic island, Korea. Sci. Rpt. Tohoku Univ., v. 3, p. 177-256.
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.(ed). 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 partialy 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.* (ed.) Proc. Int. Soil Classif. 9th, Japan. 20 July-1 Aug. 1987. Soil Manage. Support Serv., Washington, DC.
Moore, D.M. and Reynols, R.C. (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford and New York.
Nakamura, E., Campbell, I.H., McCulloch, M.T. and Sun, S.S. (1989) Chemical

geodynamics in a back arc region around the Sea of Japan: Implications for the genesis of alkaline basalts in Japan, Korea and China. J. Geophys. Res., v. 94, p. 4634-4654.

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.

Parker, A (1970) An index of weathering for silicate rocks. Geol. Mag., v. 107, p. 501-502.

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(London), 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 vocanic 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. (ed.) 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 Podozolic soils formed from fecent Towada ashes, northeastern Japan. Soil Sci., v. 133, p. 69-86.

Soil Survey Staff (1992) Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigation Rep. 42. USDA-NRCS. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

Soil Survey Staff (1996) Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigation Rep. 42. USDA-NRCS. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

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.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The continental crust: It's composition and evolution. Blackwell, Oxford.

Wada, K. and Kakuto, Y. (1983) Intergradient verniculite-kaolinite mineral in Korean Ultisols. Clays Clay Miner. v. 31, p. 183-190.

Wada, K. (1986) Part Ⅱ. Database, Kurobokudo Co-operative Reserch Group. p. 115-276. *In* K, Wada (ed.) Ando soils in Japan. Kyushu University Press, Fukuka, Japan.

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 coils in Cheju Island I. Variations in chemical characteristics with altitude. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. v. 17.

Zhang, Y.F., Inoue, K. and Sase, T. (1994) A long-range transported eolian dust found in tephra of the Iwata Volcano after the fall of the Toya Ash. Quat. Res. v. 33, p. 131-151.

Abstract

Mineralogical Transformation of a Soil derived from Volcanic Sediments, Dangsanbong, Jeju Island

Ha, dae-ho

Dept. of Earth System Sciences

The Graduate School

Yonsei University

About 80% of Jeju soils derived from volcanic ash are classified as Andisols, while the soils derived from Dangsanbong is not Andisols. There is a significant difference in distribution of precipitation in Jeju island. The study area is characterized by the lowest amount of annual rainfall in Jeju Island, and the layered silicates as dominant solid phase in clay fraction of the volcanogenic soils. The purpose of this study is to characterize the layer silicates and to clarify the formation and weathering sequences of Dangsanbong soils.

Two master soil horizons are recognized in the soil profile developed in the Dangsanbong area, which can be designated as A and C. The soil pH(H_2O), ranges from 6.6 to 7.3 increasing with depth, is higher than that of typical Andisols. 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 1.54-2.88wt% by using chemical selective dissolution. The organic content of surface horizon is about 2wt%. 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, where olivine is dominant phase in C, and is rarely observed in A.

In the <0.2㎛ 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/smecite 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 severely through the profile.

In the 2-0.2㎛ 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 sequence; 1) Smectite → Kaolinite, HIS, Vermiculite, 2) Vermiculite → HIV → Chlorite.

Key words :

Dangsanbong, volcanic ash, layered silicates, HIV, HIS, chlorite/smectite, kaolinite/smectite, weathering sequence.