

한우 사육에 이용한 황토(풍화토)의 입도분리에 따른 광물성분 및 화학적 특성

Mineralogy and Chemical Properties according to Particle Size Separation of Hwangto (Reddish Residual Soil) used in Feeding of Cattle

황진연 (Jin Yeon Hwang) · 박현진 (Hyun Jin Park) · 양경희 (Kyung Hee Yang) ·
이효민 (Hyomin Lee)

부산대학교 지구환경시스템학부 지질학과
(Department of Geology, Pusan National University, Busan 609-735, E-mail: hwangjy@pusan.ac.kr)

요약 : 전북 익산지역의 한우사육에 사용한 황토를 gravel, sand, silt, coarse clay, fine clay으로 입도분리하여 각 분리된 시료에 대해서 광물성분 및 화학적 특성 등을 검토하였다. 광물성분의 분석 결과, gravel과 sand에는 석영과 장석이 주로 포함되고, clay와 silt에는 카올린광물 및 일라이트 등의 점토광물이 우세하며, 산화철광물은 fine clay에서 주로 포함된다. 주성분원소에서는 입경이 작은 시료일수록 Al, Fe, H₂O의 함량이 증가하여 점토광물의 함량 증가와 잘 일치하였다. 미량성분원소에서는 Zn, Rb, Sr, Ba, Pb 등이 입도에 따라 큰 함량 차이를 보였다. Ba, Sr은 장석이 많은 sand에 다량 함유되어 주로 장석에 존재하는 것으로 나타났다. 본래 황토 시료에 상당량 함유된 Pb 및 Sm은 입도분리된 시료에는 적은 함량을 나타내어, 입도 분리 과정에서 제거되기 쉬운 형태로 존재하는 것으로 보인다. Nb, La, Th, Ce 등은 silt 시료에 가장 많은 함량을 보였다. 이들 이외의 거의 모든 원소에서 점토광물의 함량이 많이 함유된 작은 입도시료에서 미량원소의 함량이 증가하는 경향 나타나 이들 대부분이 점토광물내에 주로 존재하는 것으로 보인다. 교환성양이온 함량과 산 및 알카리에 의한 용탈 원소 함량 등은 입자가 작은 점토시료에서 높게 나타났다. 따라서 가축사료 등 황토의 활용에 있어서 천연상태의 황토를 그대로 사용하는 것보다는 입도 분리에 의한 정제를 행한 미립의 점토분을 주로 사용하는 것이 황토의 이온교환성, 원소 용탈성, 흡착성, 흡수성 등의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 나타났다.

주요어 : 황토, 광물성분, 화학성분, 가축사료, 입도분리, 점토광물

ABSTRACT : Mineral composition and chemical properties of Hwangto (reddish residual soil) that used in feeding of cattles at Iksan, Jeollabuk-do, Korea were examined according to particle size separation such as gravel, sand, silt, coarse clay and fine clay. Mineral composition analyses reveal that gravel and sand are mainly composed of quartz and feldspars and that kaolin mineral and illite are dominant in clay and silt. Iron oxides are mainly included in fine clay. According to chemical analyses of major elements, Al, Fe and H₂O contents are increased with decreasing of particle size. This trend well agrees with increase of clay minerals in smaller particles. Chemical analyses of trace elements indicate that contents of Zn, Rb, Sr, Ba, Pb significantly differ with particle sizes. Ba and Sr are included in feldspars since these elements are abundant in sand containing abundant feldspars. Pb and Sm are abundant in sample before particle size separation, but the contents are significantly decreased after separation. Therefore, most of these elements appear to be existed as removable phase. Nb, La, Th, Ce are more abundant in silt. The contents of all the other trace elements tend to be increased in smaller particles containing more clay minerals. The

contents of exchangeable cations and leachable elements in acid and alkali solutions are high in clay samples. All the above results indicate that using the portion of smaller particle of Hwangto for livestock feed rather than bulk Hwangto can improve cation exchangeable capacity, ion leaching capacity and sorption properties.

Key words : hwangto (reddish residual soil), mineralogy, chemical composition, livestock feed, particle size separation, clay mineral

서 언

우리나라에서 황토라고 불리워지는 적갈색 풍화토는 건축재, 침대, 사료, 양어, 의약, 적조 제거 등으로 요즘 널리 이용되고 있다. 우리나라에서 일반적으로 통용되는 황토는 붉거나 누르스름한 풍화토를 말하지만, 학술적인 용어로 사용되는 “바람에 의해 운반되어 퇴적된 담황색 내지 황회색을 띠는 실트질 퇴적물” 즉 풍성 퇴적물인 黄土(Loess)의 용어와는 글자가 같아서 혼동하는 경우가 많다. 최근 우리나라에서 여러 용도로 이용되는 황토는 실제로 암석이 화학적 풍화작용을 받아 변질되어 토양화된 풍화잔류토(풍화토)이다(황진연 외, 2000). 따라서 본 논문에서 황토의 용어는 풍화잔류토의 의미로 기술한다. 이와 같이 황토는 토양의 일종이므로 토양에 관련된 일반적인 농학적 및 환경학적 분야의 연구에 포함되므로 이에 관련된 많은 기초적 연구가 있다고 볼 수 있다. 그리고 풍화토의 생성과정에 대한 지질학적, 지화학적, 광물학적인 연구들도 다수 있다(엄명호 외, 1991; 1992a; 1992b; 1993; 남기상, 조규성, 1993; 황진연, 장명익, 1994; 이석훈, 김수진, 2000; 김의선 외, 2001). 그러나 황토만을 대상으로 하는 연구는 황토가 유행되기 시작한 이후 최근에 이르러 황토의 여러 특성에 대한 연구(황진연 외, 2000; 정의덕 외, 1999a; 1999b; 조현구 외, 2001)가 나오기 시작하고 있다. 그러나 황토에 대한 다방면의 이용도에 비하여 황토 자체의 특성과 응용에 대한 학술적인 연구는 아직 부족한 실정이다.

황토는 가축의 보조사료로도 많이 이용되고 있지만, 황토 자체의 이해와 그 효능에 대한 학술적 뒷받침이 미흡한 상태로 사용되고 있다. 특히 한우 사육 농가에서는 황토를 사료로 급여하여 사육하는 경우가 많이 있다. 따라서 이번 연구에서는 실제로 한우 사육에 사용하는

황토시료를 대상으로 이에 대한 광물성분 및 화학성분 등의 특성을 검토하였다. 황토에는 굵은 자갈에 해당되는 입자에서 점토에 이르기까지 다양한 입자들로 구성되어 있으며, 석영, 장석, 점토광물, 산화철광물 등의 여러 광물이 혼재되어 있다. 따라서 황토의 유효한 특성 파악과 효과적 이용을 모색하기 위해서 황토 시료를 입도별로 분리하여 각 입도에 따른 광물성분과 화학적 특성을 밝히고자 연구하였다. 이러한 연구는 한우 사육 등의 가축 사료로 황토를 이용할 때 보다 효과적으로 활용할 수 있는 유효한 자료를 제공하는 데 목적이 있다.

시료 및 연구방법

본 연구에는 전북 익산지역에 넓게 분포하는 중생대 주라기 화강암을 모암으로 하는 풍화잔류토인 적갈색의 황토를 사용하였다. 이 곳에는 적갈색의 황토층이 두껍고 넓게 비교적 잘 발달되어 있다. 전북 익산시 함라면 신대리에 위치하는 한우축산농장에서 한우사료용으로 실제로 사용하고 있는 황토를 채취하여 이를 대상으로 각종 실험을 행하였다. 이 곳 익산지역에는 황토가 많이 분포되어 있고, 한우의 사육에 황토를 급여하는 축산농가가 많아 황토를 급여한 한우가 특산품으로 판매되고 있는 실정이다.

채취한 황토 시료는 실내에서 자연건조시킨 후 표준체를 이용하여 자갈 및 모래를 분리하고 그 입도비를 측정하였다. 그리고 황토시료를 탄산나트륨용액에 분산시킨 후에 수중침강법에 의하여 coarse clay ($2 \mu\text{m}$ 이하) 및 fine clay ($0.2 \mu\text{m}$ 이하)의 점토분으로 분리하였다. 원심분리로 침강하지 않는 fine clay의 현탁액은 응집제인 NaCl로 응집 및 침강시킨 후 membrane tube (molecularporous membrane No. 132680)에 넣고 염분을 제거하여 분리하였다. 이렇게 입도 분리된 시료는 X-선 회절분석을 행하여 구성광

물을 식별하였다. X-선 회절분석은 Rigaku사 Geigerflex 2301을 사용하여 CuK α 선으로 Ni-filter를 사용하였다. 측정조건은 전압 30 Kv, 15 mA, scan speed는 $2^\circ 2\theta/\text{min}$, 시정수 1 sec, slit 조건은 $1^\circ \sim 0.3 \text{ mm} \sim 1^\circ$ 로 측정하였다.

수용액 내에서 황토의 현탁성을 향상시키고 미립분의 효과적인 분리방법을 검토하기 위하여 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 인산나트륨($(\text{NaPO}_3)_6$)을 분산제로 사용하였다. 그리고 SCINCO사제 UV S-2100 UV-Spectrophotometer를 이용해서 410 nm에서 분산제의 농도에 따른 UV흡광도(%)를 측정하여 현탁성을 검토하였다.

입도 분리된 황토시료에 대해서 화학분석(XRF, ICP/MS)을 행하였고, 점토시료에 대해서는 시차주사열용량분석(DSC)을 행하였다. 그리고 양이온치환용량(CEC)을 측정하였고 Micromeritics사제 AccuPyc 1330 Pycnometer를 사용하여 밀도를 측정하였다. 교환성양이온의 함량은 NH_4OAc 을 사용한 간이법(농업기술연구소, 1988)에 따라 분석하였다. 또한 「Standard Soil Color Charts」(小山, 竹原, 1999)를 사용하여 색상(Hue), 명도(Value)/채도(Chroma)를 결정하였다.

주성분원소의 화학분석은 기초과학지원연구소 부산분소의 Philips사제 모델 Philips PW 2400 X-선 형광분석(XRF)로 실시하였고, 미량성분원소와 희토류원소의 화학분석도 기초과학지원연구소 부산분소 소재, PERKIN ELMER사제 모델 ELAN 6100 유도결합플라즈마 질량분석(ICP/MS)을 사용하였다. 시차주사열용량분석(DSC)은 한국해양대학교 금속공학과 소재, MAC SCIENCE사제 모델 DSC-3300을 사용하였다. 시료는 각각 25 mg씩 사용하여, 분당 10°C 의 승온속도로 측정하였다.

산, 알칼리에 의한 용출 실험은 입도 분리된 시료 0.2 g에 50 mL의 0.1 N HCl 및 0.1 N NaOH을 각각 넣은 후 항온 진탕기를 이용하여 25°C 를 유지하면서 1시간 흔들어 반응시켰다. 반응시킨 용액은 원심분리를 하고, 다시 거름 종이로 거른 후 그 여액을 유도결합플라즈마 원자방출분광분석(ICP/AES)을 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

입도 분리와 분산 특성

입도 분리

축산 농가에서는 큰 돌들이 포함되지 않은 부드러운 황토는 그대로 가축에 급여하기도 하며, 경우에 따라 채망을 이용하여 굵은 것을 골라낸 것을 사용하기도 한다. 황토를 사료용으로 채굴하여 모아둔 더미를 대상으로 시료를 채취하여 입도분석을 하였다. 우선 자연건조된 황토 시료를 #9 (2 mm) 체로 쳐서 자갈크기의 입자를 분리해 내었다. 그 결과 2 mm 이하 입경(모래 이하)의 비율은 51.8%, 2 mm 이상 입경(자갈)의 비율은 48.2%로 나타났다. 약 절반에 가까운 비율로 2 mm 이상 입자가 매우 많이 포함되었다. 이것은 실제로 황토를 구성하는 광물 입자가 아니고, 건조된 황토가 덩어리로 응집되어 있었기 때문이다. 이러한 것은 실제 황토를 채로 쳐서 입도를 분리할 때 나타날 수 있는 것이므로 이 점을 고려하여야 할 것이다. 따라서 실제 입도 크기로 분리하기 위하여 황토 시료를 물에 충분히 세척하여 #9 (2 mm) 체에 통과시켜서 순수 자갈을 분리해 내었다. 이렇게 분리한 결과, 전체 황토에 대한 2 mm 이상 입자의 비율은 15.5%이며, 2 mm 이하 입자의 비율은 84.5%로 작은 입도가 크게 증가되어 나타났다.

미립의 황토입자를 분리하기 위하여 2 mm 이하의 황토시료와 탄산나트륨용액을 사용하여 충분히 현탁시킨 후, #230 (1/16 mm) 체에 통과시켜 sand와 silt를 분리하였다. 그리고 분리된 silt 이하의 입도를 원심분리기를 이용한 수중침강법에 의하여 silt와 $2 \mu\text{m}$ 이하인 clay를 분리하였다. 이렇게 분리된 clay를 다시 원심분리법으로 coarse clay와 fine clay로 분리하였다. 이상의 과정으로 분리된 각 입도를 건조시켜 중량에 대한 입도 비율을 구하였다. 그 결과, 실험에 사용한 황토 시료는 gravel 15.5%, sand 31.7%, silt 27.6%, coarse clay 22.7%, fine clay 2.5%으로 나타났다. 입자가 큰 gravel과 sand가 차지하는 비율이 47% 정도이고, 입자가 작은 silt와 clay가 53% 정도로 나타났다. 여기서 sand와 silt가 가장 많은 비율을 나타내고 fine clay가 가장 적은 함량을 나타냈다.

천연상태 그대로의 황토 시료(이하 bulk라고

함)와 각 입도로 분리한 황토 시료(gravel, sand, silt, coarse clay, fine clay)에 대해서 구성광물 및 여러 특성에 대하여 검토하였다. 이들 입도에 따라 색도의 차이가 나타났으므로, 표준색도표를 이용하여 색상, 명도, 채도를 결정하여 Table 1에 나타냈다. 입도별로 색깔의 차이를 보이는 것은 주로 각 입도별 시료를 구성하고 있는 광물조성에 의한 것으로 보인다. Gravel 및 sand가 10 YR로서 비교적 옅은 황색을 보이는 것은 무색광물인 석영과 장석의 함량이 비교적 많기 때문이며, silt 및 coarse clay가 7.5 YR로서 진한 황색을 띠는 이유는 석영과 장석이 함량이 줄어드는 반면에 점토광물 및 산화철광물의 비율이 커지기 때문이다. Fine clay가 10 R로서 진한 붉은색을 띠는 것은 fine clay 내에 포함된 산화철광물에 기인하는 것으로 생각되며, 이러한 산화철광물은 그 함량은 매우 적지만 극미립 물질로 황토 전체에 분산되어 있기 때문에 적갈색을 나타내어 전체적인 황토의 색을 좌우하는 것으로 사료된다.

분산제에 의한 분산 특성

천연상태의 황토는 증류수에 현탁시키면 수십분 이내로 대부분의 입자가 응집되어 침전되는 양상을 보인다. 따라서 황토의 현탁성을 향상시키고 미립분의 효과적인 분리를 위해서는 분산제의 사용이 필히 요구된다. 분산제로는 인산나트륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 가성소다, 과산화수소 등의 여러 가지가 있지만 이번 연구에서는 비교적 일반적으로 사용되는 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 인산나트륨(NaPO_3)을 채택하여 분산제의 농도에 따른 황토의 현탁성을 조사하였다.

이들 분산제를 여러 농도의 용액으로 만들고, 각 용액 1000 mL에 2 mm 이하 입径의 황토 시료 100 g을 넣고 충분히 혼합하여 1시간 방치하였다. 그리고 그 상부의 액체를 채취하여 파장 410 nm에서 UV흡광도(%)를 측정하여 현탁성을 검토하였다. Fig. 1에 나타낸 결과와 같이, 탄산나트륨의 경우는 농도가 0.26~1.56 g/L까지는 급격히 증가하고, 1.56~2.60 g/L에서 최대의 흡광도를 나타냈으며, 그 이상의 농도에서는 감소하였다. 이것으로 볼 때 1.56 g/L의 탄산나트륨 농도가 황토의 분산에 효과적인 최적농도로 사료된다. 인산나트륨의 경우에는 매

Table 1. The colors according to particle sizes of Hwangto

Particle sizes	Hue	Value / Chroma
Bulk	7.5 YR	7 / 8
Gravel	10 YR	8 / 3
Sand	10 YR	8 / 4
Silt	7.5 YR	7 / 8
Coarse clay	7.5 YR	6 / 8
Fine clay	10 R	5 / 8

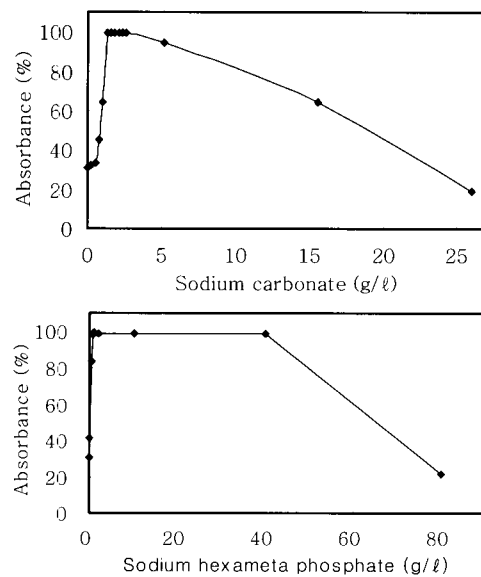


Fig. 1. Light absorbance for estimating turbidity of supernatant solution after mixing of Hwangto and dispersing agents.

우 낮은 농도에서도 흡광도가 급격히 증가하여 1.0~40.0 g/L의 넓은 범위에서 최대 흡광도를 나타내어 분산이 매우 양호한 것으로 보인다. 여기서도 아주 높은 농도에서는 흡광도가 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과로 보아 인산나트륨을 사용할 경우는 황토의 현탁에 효과적인 최적농도는 약 1 g/L인 것으로 나타났다.

입도별 광물조성과 특성

전체 구성광물

황토에 포함된 전체적인 구성광물을 알기 위해 각 입도별 시료에 대해 X-선 회절분석을 행하여, 그 결과를 Table 2에 정리하여 나타냈다. 황토에 포함되는 전체적인 구성광물은 석영과

Table 2. Mineral composition according to particle sizes of Hwangto

Particle sizes	Quartz	Feldspar	Illite	Kaolin mineral	HIV	Iron oxides
Bulk	++	+	+	++	+	+
Gravel	+++	+				
Sand	+++	+++	+	+		
Silt	++	+	++	++		
Coarse clay	+		++	+++	+	
Fine clay			++	++	+	++

HIV : Hydroxy interlayered vermiculite.
 +++ : Abundant, ++ : Moderate, + : Rare.

장석, 운모, 일라이트, 카오린광물 등이 나타난다. 장석은 주로 K-장석으로 구성된다. Gravel로 분리된 시료에서는 석영이 대부분이며 장석이 소량 함유되어있다. Sand 역시 석영과 장석이 주를 이루며 소량의 일라이트와 카오린광물이 나타난다. Silt에서는 석영과 장석의 함량이 줄어들고 일라이트와 카오린광물의 함량이 많아진다. Coarse clay에서는 일라이트, 카오린광물, 버미큘라이트 등의 점토광물이 주를 이루며 석영은 소량 함유되어있다. Fine clay에서는 전체적으로 X-선 회절선의 강도가 약하게 나타났는데, 이는 미립이고 결정도가 낮은 광물이 다량 포함되기 때문으로 생각된다. Fine clay에서도 일라이트, 카오린광물, 버미큘라이트 등의 점토광물이 많이 포함되며, 특히 침철석(goethite)에 가까운 산화철광물이 포함된다. 전술한 바와 같이 Fine clay의 함량은 전체 황토에서 차지하는 비율이 약 2~3%로 매우 적으며, fine clay에서도 점토광물이 상당량 함유되기 때문에 실제적인 산화철광물의 함량은 극히 적은 것으로 판단된다.

점토광물

황토 시료에 포함된 점토광물의 판별을 위해서 coarse clay (<2 μm)와 fine clay (<0.2 μm)에 대하여 정방위시편을 만들어 각각 무처리, 에틸렌글리콜처리, K 포화처리(25℃), K 포화 후 가열처리(300℃, 550℃) 등을 수행하였다. Fig. 2는 coarse clay의 X-선 회절 패턴을 나타냈다. 여기서 7 Å 회절선은 에틸렌글리콜 처리에서 거의 변화가 없으며, K로 포화한 후의 X-선 회절선도 본래와 거의 변함이 없다. K 포화 후 300℃로 1시간 동안 가열한 후에도 회절선의

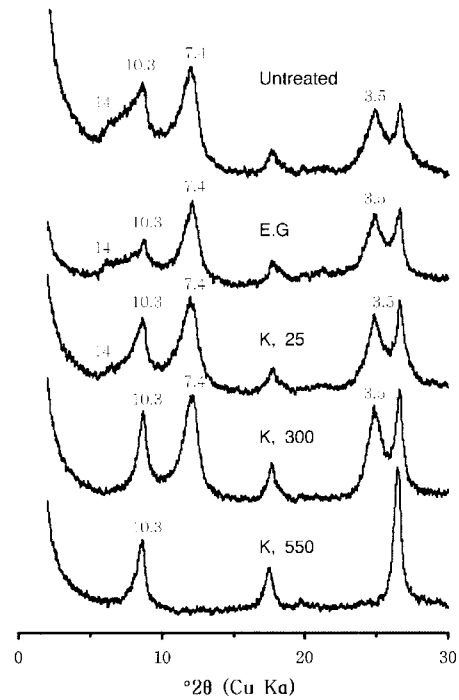


Fig. 2. X-ray diffraction patterns after various treatments of coarse clay fraction separated from Hwangto. Spacing are in Å. E.G: Treated with ethylene glycol, K, 25: K saturation and air-dry, K, 300: K saturation and heating at 300℃, K, 500: K saturation and heating at 550℃.

변화가 없다가 550℃로 1시간 동안 가열하면 7 Å 회절선과 3.5 Å 회절선이 사라진다. 이러한 결과로 보아 이 광물은 카오린광물에 해당한다. 10 Å 회절선은 에틸렌글리콜처리, K 포화 후 300℃, 550℃ 가열처리에서도 회절선의 이동이 보이지 않으므로 일라이트임이 확인된다. 비교적 약하게 나타나는 14 Å 회절선은 에틸렌글리콜처리 및 K 포화(25℃)까지는 회절선의 변화가 없지만, K 포화 후 300℃, 550℃ 가열처리에서 10 Å로 회절선이 이동한다. 이것으로 볼 때 층간에 Al과 수산기(OH)를 가지는 수산화층간 버미큘라이트(HIV: hydroxy interlayered vermiculite)에 해당되는 것으로 보인다(Barnhisel and Bertsch, 1989). 이 광물을 녹니석-버미큘라이트 중간체광물 혹은 Al-버미큘라이트라고 부르기도 한다(岩生周一 외, 1985). Fine clay로 분리된 시료에서는 점토광물의 X-선회절선이 전체적으로 폭넓고 약하게 나타났지만 점토광물

의 종류는 같았다. Coarse clay에 비하여 카오린 광물의 회절선 강도가 크게 감소하고 HIV에 해당하는 회절선이 약간 더 크게 나타났다.

Coarse clay와 fine clay의 열적 특성을 검토하기 위해 시차주사열용량분석(DSC)을 행하여 Fig. 3에 나타냈다. 여기서 보듯이 80~100℃ 부근에 흡착수 및 층간수의 탈수에 의한 흡열 반응이 나타나고, 구조수의 탈수에 의한 490 및 537℃의 흡열반응이 나타난다. 그리고 물라이트 등의 고온성 광물로서의 전이에 의한 860 및 927℃의 발열반응이 나타난다. 이 두 곡선은 전체적으로 유사한 패턴을 보이지만 반응온도에서 약간의 차이를 나타냈다. 일반적으로 물라이트의 생성은 1000℃ 부근에서 나타나지만 fine clay의 미립성과 낮은 결정도 때문에 낮은 온도에서 전이가 발생하는 것으로 사료된다. 그리고 fine clay에서는 coarse clay보다 40℃ 정도 낮은 온도인 490℃에서 흡열반응이 일어나는데 이것도 역시 그 미립성과 낮은 결정도 때문에 구조수의 탈수가 낮은 온도에서 일어나는 것으로 생각된다.

입도별 화학 성분 및 특성

주성분원소

각 입도로 분리한 시료에 대해 화학분석을 행하여 주성분원소와 미량성분원소 및 희토류 원소의 함량을 조사하였다. 주성분원소의 분석 결과(Table 3), 입도에 따라 원소함량에 많은 차이를 나타냈다. 전체적으로 보면, SiO₂의 함량은 41.78~94.05%, Al₂O₃는 2.49~31.29%, Fe₂O₃는 0.90~14.35%, K₂O는 1.75~6.16%, L.O.I (작열감량, 주로 H₂O)는 0.5~10%의 범위로 아주 큰 폭의 차이를 나타낸다. 이는 전술한 광물 조성의 차이에 크게 기인하기 때문으로 볼 수 있다. Fig. 4에는 입도의 크기별로 주성분원소의 함량 변화를 그래프로 나타냈다. 여기서 보듯이 입경의 크기에 따라 체계적으로 주성분의 변화가 잘 나타나고 있다. SiO₂의 함량은 gravel에서 가장 많은데, 이것은 gravel 내의 석영의 함량에 기인하며 입자의 크기가 감소할수록 그 함량도 감소한다. 반면에 Al₂O₃ 함량은 입자의 크기가 감소할수록 증가하는데, 이것은 점토광물의 함량이 많아지기 때문이다. K₂O의 함량은 sand에서 가장 많은데, 이것은 K-장석의 함량과

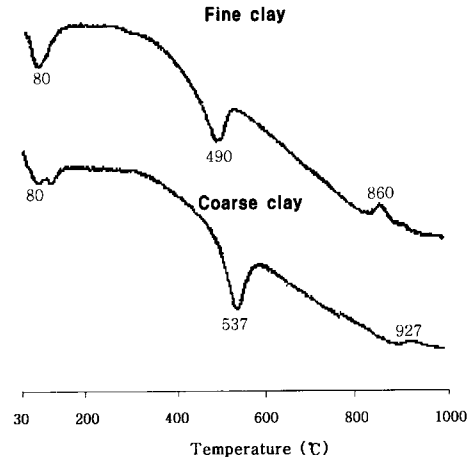


Fig. 3. DSC curves of coarse and fine clays separated from Hwangto.

Table 3. Major element compositions according to particle sizes of Hwangto (Unit : wt%)

Elements	Bulk	Gravel	Sand	Silt	Coarse clay	Fine clay
SiO ₂	59.19	94.05	70.89	53.57	44.64	41.78
Al ₂ O ₃	22.45	2.49	15.53	26.59	31.29	30.33
Fe ₂ O ₃	5.50	0.90	3.23	5.31	8.70	14.35
K ₂ O	4.38	1.16	6.16	4.45	3.22	1.75
TiO ₂	0.67	0.23	0.69	0.85	0.46	0.47
CaO	0.03	0.01	0.04	0.04	0.11	0.13
MnO	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.08
MgO	0.54	0.05	0.25	0.69	0.87	0.95
Na ₂ O	0.18	0.08	0.42	0.49	0.66	0.31
L.O.I	6.59	0.47	2.87	7.34	10.06	9.84
Total	99.55	99.45	100.09	99.35	100.05	99.99

Fe₂O₃: Total Fe.

관계되는 것으로 X-선 회절분석 결과와 일치한다. Fine clay에서는 가장 많은 Fe 함량을 나타내는데, 이것은 산화철광물에 기인하는 것으로 보인다. H₂O의 함량은 coarse clay에서 가장 높고 입도가 증가할수록 감소하는데 이것은 점토광물의 함량에 기인하는 것으로 보인다. 이러한 결과는 황토의 화학성분은 입도와 그에 따른 구성광물에 기인하는 것임을 말한다. 이처럼 가축사료로 급여할 때 입도에 따라 투입되는 무기질 원소의 종류와 함량이 달라지게 된다.

미량성분 및 희토류원소

입도별 시료의 미량성분원소 함량은 Table 4

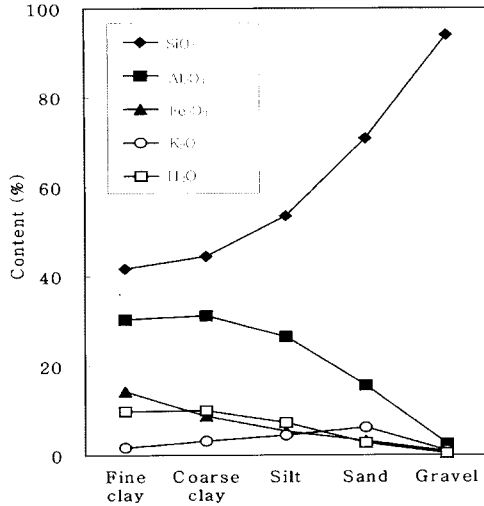


Fig. 4. A diagram showing variation of major elements according to particle sizes of Hwangto.

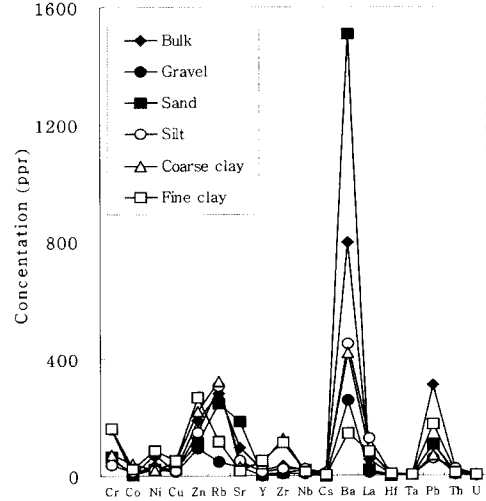


Fig. 5. A diagram showing variation of trace elements according to particle sizes of Hwangto.

Table 4. Trace element compositions according to particle sizes of Hwangto (Unit : ppm)

Elements	Bulk	Gravel	Sand	Silt	Coarse clay	Fine clay
Cr	57.13	157.61	66.27	38.22	71.13	161.03
Co	10.90	2.40	5.13	12.16	42.56	23.34
Ni	32.91	72.61	25.69	19.75	20.26	87.10
Cu	21.08	14.39	24.98	18.54	46.55	49.81
Zn	187.18	91.88	112.15	147.90	219.95	268.77
Rb	280.76	46.64	246.73	305.93	324.29	116.20
Sr	94.82	31.46	186.58	51.76	31.61	18.69
Y	18.92	1.70	4.68	12.87	42.76	52.34
Zr	33.82	7.79	11.01	25.33	125.83	112.15
Nb	19.84	7.83	19.58	24.01	14.53	14.75
Cs	8.95	0.62	0.52	8.64	17.19	2.16
Ba	797.04	256.67	1508.92	450.79	420.45	144.49
La	54.69	9.89	20.29	126.63	80.71	82.95
Hf	2.90	0.96	0.95	2.27	4.65	6.32
Ta	4.12	2.14	3.72	4.40	2.57	2.73
Pb	307.50	105.86	108.07	58.04	67.72	175.81
Th	22.10	3.93	9.12	23.30	5.95	11.11
U	2.91	0.76	1.80	3.22	3.03	4.08

에 나타낸 바와 같이 전체적으로 볼 때 Zn, Rb, Sr, Ba, Pb의 함량이 비교적 많이 포함된다. 그리고 입도에 따라서 그 함량의 변화가 크게 나타나는데 이들의 변화를 Fig. 5에 그림으로 나타냈다. 미량원소 중에서 가장 큰 함량변화를 보이는 것은 Ba이며, sand에서 1508 ppm, fine

clay에서 144 ppm으로 변화폭이 아주 크다. 그 다음으로는 Rb, Pb, Zn, Sr 등이 비교적 큰 변화폭을 나타낸다. Co, Cu, Zn, Rb, Y, Zr, Lu, Hf, U 등의 많은 원소들은 대체로 입자의 크기가 미립일수록 그 함량이 높으며 Co, Nb, Cs, Ba은 fine clay에서 coarse clay보다 오히려 그 함량이 줄어든다. Cr, Ni은 gravel, fine clay에서 그 함량이 많아진다. Nb, La, Th은 silt에서 그 함량이 커지며 Sr, Ba은 sand에서 비교적 높은 함량을 나타낸다. 이것은 sand의 광물조성과 관계되는 것으로 sand에 포함된 K-장석 내에 Sr, Ba의 치환이 용이하기 때문이며, 특히 Ba의 높은 함량으로 보아 Ba은 주로 K-장석 내에 존재함을 알 수 있다. Fine clay에서 비교적 높은 함량을 보이는 원소는 Ni, Cu, Y, Hf, Pb, U이며 이것은 fine clay 내의 미립 점토광물 및 산화철 광물의 영향으로 보인다. Pb의 함량은 bulk에서 다른 시료에 비해 그 함량이 아주 높게 나타난다. 이것으로 보아 Pb는 그 수용액에 의한 입도 분리과정에서 제거되기 쉬운 형태로 존재함을 알 수 있다. 이와 같이 광물성분과 일치하여 미량성분의 함량이 포함되어 나타나므로, 이를 통하여 미량성분의 존재형태를 알 수 있으며 가축 사육에 대한 미량성분의 습취 정도를 파악하는데 자료로 이용될 수 있다.

희토류원소의 분석결과는 Table 5에서와 같이 입도별 시료에 따라 원소의 함량이 여러 차

Table 5. Rare earth element compositions according to particle sizes of Hwangto (Unit : ppm)

Elements	Bulk	Gravel	Sand	Silt	Coarse clay	Fine clay
Ce	88.65	18.98	37.72	163.09	115.60	136.40
Pr	10.38	2.12	5.29	16.92	15.75	20.21
Nd	36.45	7.43	15.90	55.01	57.90	76.39
Sm	63.22	1.25	2.37	8.04	11.25	15.96
Eu	1.48	0.30	0.82	1.76	2.56	4.04
Gd	6.17	2.23	2.22	6.44	11.36	16.47
Tb	0.75	0.11	0.23	0.79	1.50	2.31
Dy	3.51	0.48	1.07	3.25	7.61	11.92
Ho	0.64	0.08	0.15	0.53	1.42	2.17
Er	1.64	0.23	0.42	1.37	3.86	5.85
Tm	0.23	0.03	0.05	0.18	0.54	0.82
Yb	1.54	0.28	0.40	1.20	3.41	5.14
Lu	0.21	0.03	0.06	0.17	0.49	0.73

이를 보이고 있다. 이들의 변화 양상을 나타낸 Fig. 6에서 보듯이 Ce 성분이 가장 큰 함량의 변화를 보이고, 그 외에 Nd, Sm이 다음으로 큰 변화를 보이고 있다. Ce의 함량은 silt에서 가장 많고 gravel에서 가장 적게 나타난다. Silt에서 함량이 높은 이유는 X-선 회절분석 결과와 비교해 볼 때, 일라이트 및 운모내에 Ce이 다량 존재하기 때문인 것으로 생각된다. Nd의 함량은 fine clay가 가장 많고 coarse clay, silt의 입도가 증가하는 순으로 감소한다. Sm은 bulk에서 그 함량이 가장 많지만 다른 입도로 분리된 시료에는 함량이 적은 것으로 보아, Pb와 마찬가지로 입도분리과정에서 제거되기 쉬운 것이 아닐까 생각된다. 나머지 다른 원소들은 입도가 작은 점토에서 상대적으로 높은 함량을 나타내며, 입도가 큰 것에는 감소하는 경향을 보인다. 따라서 이들은 대부분 미립인 점토광물 및 산화철광물에 비교적 많이 함유되어 있는 것으로 생각된다.

기타 특성

황토의 입도분리에 따른 시료에 대하여 산 및 알칼리 용액에 의한 원소들의 용탈실험과 양이온교환용량 측정 및 밀도 측정 등을 행하여 그 결과를 여기에 기술한다.

0.1 N 염산에 의한 용출 실험 결과, 분석한 원소 중에는 Pb, Cr, Zn, Mn 등의 중금속들은 모든 시료에서 용출 함량이 아주 적게 나타났

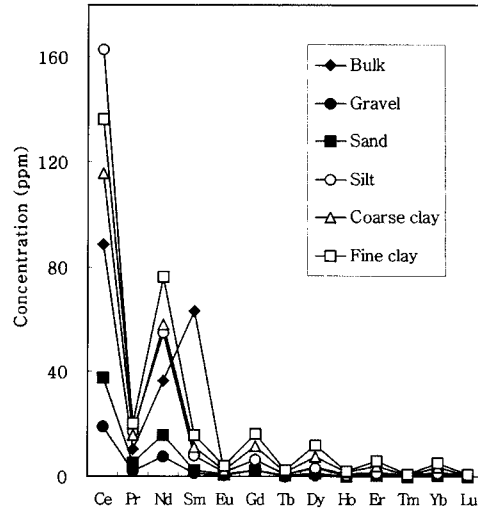


Fig. 6. A diagram showing variation of rare earth elements according to particle sizes of Hwangto.

Table 6. Cation contents extracted by 0.1 N HCl solution (Unit : ppm)

Elements	Bulk	Sand	Silt	Coarse clay	Fine clay
Pb	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr	N.D.	N.D.	0.002	0.002	N.D.
Zn	N.D.	0.011	0.004	N.D.	0.002
Mn	0.001	N.D.	0.003	N.D.	0.003
Fe	0.104	0.103	0.039	0.069	0.330
Ba	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	N.D.
Si	5.197	2.764	2.213	7.270	19.982
Al	12.017	3.428	4.804	14.347	39.277
Ca	0.018	0.006	0.064	0.054	0.080
K	0.268	0.012	N.D.	N.D.	0.524

다(Table 6). 그러나 이들은 미립의 점토입자 시료에서 약간 함량이 높은 경향을 보인다. 특히 Ba은 미량성분원소의 분석에서 sand 내에 다량 함유하는 것으로 나타났으나 여기서 용출량은 거의 없는 것으로 보아 장석 중의 Ba은 장석 내에 고정되어 있어 잘 빠져 나오지 않는 것으로 생각된다. 주성분원소인 Si, Al, Ca, Na 등은 비교적 용출량이 많으며, 이들은 입자가 작은 점토시료에 가까울수록 용출량이 증가하고 있다. Si와 Al은 fine clay에서 그 함량이 많은데, 이것은 미립이고 결정도가 낮은 점토광물의 구조분해가 비교적 용이하기 때문으로 생각된다.

0.1 N NaOH에 의한 용출실험의 결과를 Table

7에 나타났다. Si와 Al을 제외하고는 전술한 염산에 의한 용출실험에 비하여 원소들의 용출량이 극히 적다. 이것은 많은 중금속의 원소들은 산용액에 비해 알카리용액에서는 용출이 잘 일어나지 않는 것으로 생각된다. Si와 Al의 원소는 알카리용액이 산용액보다 더 많이 용출되는 것으로 나타났다. 이들도 역시 입자가 작은 점토시료에서 더 많은 용출을 나타냈다. 이것은 가축사료의 이용에 있어 체내의 체액조건에 따라 원소들의 용출거동이 다르게 나타날 수 있음을 말한다.

황토의 입도에 따른 양이온치환용량(CEC)을 측정하여 Table 8에 나타났다. 분석 결과, 양이온치환용량은 fine clay에서 가장 높고 sand에서 가장 낮게 나타나서 입자의 크기가 감소할수록 양이온치환용량은 증가하는 경향을 보인다. 이는 입자가 작은 시료일수록 점토광물의 함량이 증가하고, 결정구조의 불규칙성이 증가되기 때문으로 생각된다. 교환성 양이온별 각 함량도 입도가 작아질수록 대체로 증가하고 있으며, 전체적으로 Ca이온의 치환함량이 가장 많고, 그 다음으로 Mg, K, Na의 순서로 되어 있다.

황토의 입도별 시료에 대해 밀도를 측정해 본 결과, gravel 2.68, sand 2.62, silt 2.83, coarse clay 3.02, fine clay 3.08 g/cm³으로 나타났다. 입자가 작은 fine clay에서 가장 큰 밀도를 나타내어 입경이 작은 시료일수록 밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 특히 fine clay에는 밀도가 높은 산화철광물이 포함되어 있는 것도 영향을 끼칠 것으로 보인다.

황토의 축산 사료로의 활용에 대한 고찰

금번 연구에 사용한 전북 익산지역의 황토를 입도 분석한 결과, gravel과 sand가 전체 황토에서 차지하는 비율이 47%로 비교적 많으며, silt와 clay 등의 미립분이 차지하는 비율은 53%로 다른 지역의 황토(황진연 외, 2000)에 비해 비교적 적게 나타났다. 입자가 큰 gravel과 sand 시료에서는 주로 석영과 장석으로 구성되어 있어 가축 사료로서 효과가 거의 없는 것에 해당된다. 이러한 입도가 큰 석영과 장석은 화학적 반응성이 약하고 경도가 높아서 가축에 급여할 경우 체내에서 아무런 생화학적 반응이 없이 치아의 손상과 내부 장기의 손상이 우려될 수

Table 7. Cation contents extracted by 0.1 N NaOH solution (Unit : ppm)

Elements	Bulk	Sand	Silt	Coarse clay	Fine clay
Pb	0.039	0.013	0.038	0.104	0.200
Cr	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002
Zn	0.042	0.062	0.069	0.085	0.129
Mn	0.094	0.030	0.044	0.077	0.247
Fe	0.186	0.289	0.259	0.388	0.801
Ba	0.214	0.091	0.244	0.420	0.159
Si	0.734	0.958	0.626	2.408	5.222
Al	4.960	1.925	1.458	4.887	14.926
Ca	1.305	0.880	1.739	3.109	4.553
Mg	0.545	0.182	0.418	0.716	1.187
Na	0.844	4.013	10.888	16.988	11.648
K	0.990	1.044	0.746	0.521	3.776

N.D. : Not detected

Table 8. Exchangeable cations and cation exchange capacity according to particle sizes of Hwangto

Particle sizes	Exchangeable cations (meq/100 g)				CEC (meq/100 g)
	Ca	Mg	K	Na	
Bulk	9.58	8.04	5.38	1.10	30.70
Sand	5.25	1.40	5.73	0.35	12.07
Silt	14.61	5.54	4.11	0.94	24.10
Coarse clay	32.85	6.76	6.17	1.38	43.42
Fine clay	45.30	21.43	20.85	0.98	88.34

있다. 따라서 이러한 황토를 가축사료 등으로 사용할 때에는 gravel과 sand와 같은 조립분을 제거하는 것이 더욱 효과적인 것으로 생각된다.

앞에서 검토한 바와 같이 점토광물의 함량이 높고 입자가 작은 점토시료에서 이온교환성, 원소 용출성 등의 특성이 우수한 것으로 나타났기 때문에 가축사료로의 효과를 극대화하기 위해서는 입도의 분리 즉 정제가 필요한 것으로 생각된다. 실제 가축 사료로 점토광물을 급여할 경우 미량 무기물의 공급, pH 완충효과, 유해물 흡착성 등의 효과에 대한 연구(손용석 외, 1998)가 나오고 있어 점토광물의 효과가 인정된다. 현재 시중에는 황토를 미립화하여 상품으로 판매되고 있다. 그러나 이것은 천연 황토를 그대로 분쇄기를 이용하여 단순히 미립화하여 만든 제품으로 본래 포함된 석영 및 장석 등의 광물이 그대로 포함되어 있다. 보다 황토의 특성을

향상시키기 위해서는 점토광물의 함량이 많아지는 입도분리의 정제가 필요하다. 황토를 그대로 단순히 채망으로 분리하는 경우에는 덩어리가 만들어져서 그 효율이 매우 낮으며 분리되는 입경의 한계가 있다. 그래서 수중에 현탁시킨 후 침강법으로 분리하는 것이 가장 좋은 것으로 보인다. 황토의 현탁액을 만들기 위해서는 분산제가 필요한데, 이번 연구에서 분산제의 최적 농도가 도출되었다. 이를 이용하여 필요에 따른 입도로 황토를 정제할 수 있을 것으로 생각된다. Silt 시료에도 상당량의 점토광물이 포함되어 있기 때문에 silt까지의 입도 정도로 분리하여도 크게 특성이 증가될 것으로 보인다. 이러한 황토를 정제하는데는 많은 경비와 노력이 필요하기 때문에 실용화를 하기 위해서는 경제적인 검토가 이루어져야 될 것이다.

황토의 입도분리에 따른 광물조성과 화학적 특성에 대한 이번의 연구는 다방면에서 황토를 활용하는데 기초적인 자료로서 활용될 것으로 생각된다. 가축사료에 이를 이용할 경우는 가축체내에서 광물 및 원소들의 거동과 그 효과에 대해서 축산, 광물, 생물 등의 여러 분야에서 유기적인 많은 연구가 이루어져야 될 것으로 생각된다. 황토뿐만 아니고 벤토나이트, 제올라이트 등의 여러 광물을 사료로 이용하는데도 관련되기 때문에 이러한 축산분야에 대해서도 광물학적 지식을 적용하는 많은 연구가 필요한 것으로 생각된다.

결 론

이번 연구에서 도출된 결과를 결론적으로 요약하면 아래와 같다.

1. 전북 익산지역의 한우사육에 사용한 황토 시료를 입도분리한 결과, gravel 15.5%, sand 31.7%, silt 27.6%, coarse clay 22.7%, fine clay 2.5%로 구성된다. 47% 정도를 차지하는 gravel 및 sand에 해당 부분은 석영과 장석으로 구성되어 있어 가축의 급여에는 좋지 못한 부분으로 사료된다.
2. 황토의 미립분 분리에 필요한 분산제에 의한 분산특성의 검토 결과, 탄산나트륨의 분산 최적농도는 1.56 g/L, 인산나트륨의 분산 최적농도는 1.0 g/L로 나타났다.
3. 황토시료의 광물조성은 석영과 장석 이외

에 점토광물인 카오린광물, 일라이트, 수산화층간 버미클라이트(HIV)가 주로 나타났으며, Gravel과 sand에는 석영과 장석으로 주로 구성되고, clay와 silt에는 점토광물의 함량이 우세하며, 산화철광물은 fine clay에서 주로 포함된다.

4. 입도별 시료의 주성분원소 분석 결과, 입도가 감소함에 따라 Al, Fe, H₂O의 함량이 증가하여 점토광물의 함량 증가와 잘 일치한다.

5. 입도별 시료의 미량성분원소 분석 결과, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb의 함량이 입도에 따라 큰 함량 차이를 보였다. Ba, Sr은 장석이 많은 sand에 다량 함유되어 주로 장석에 존재하는 것으로 나타났다. Pb 및 Sm은 입도 분리 과정에서 제거되기 쉬운 형태로 존재하는 것으로 나타났다. Nb, La, Th, Ce 등은 silt 시료에 가장 많은 함량을 보였다. 이들 이외의 거의 모든 원소에서 점토광물의 함량이 증가하는 작은 입도에서 미량원소의 함량이 증가하는 경향 나타나 이들이 점토광물 내에 주로 존재하는 것으로 보인다.

6. 교환성양이온 함량과 산 및 알칼리에 의한 용탈 원소 함량 등은 입도가 작은 점토시료에서 높게 나타나, 황토의 활용에 유용한 특성이 증가하는 것으로 나타났다.

7. 가축사료 등 황토의 활용에 있어서 천연상태의 황토를 그대로 사용하는 것보다는 입도분리를 통한 정제과정을 거쳐서 미립의 점토분을 주로 사용한다면 황토의 이온교환성, 원소용탈성, 흡착성, 흡수성 등의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 1998년도 농림수산부의 농림기술개발연구과제 연구비에 의해 연구되었음을 밝히며, 이에 감사한다. 그리고 논문의 내용에 대해 좋은 지적과 평가를 해 주신 한국기초과학연구소의 이석훈 박사님과 다른 심사위원님께서도 감사 드린다.

참 고 문 헌

- 김의선, 황진연, 김진섭, 함세영, 김재곤(2001) 부산 북부지역 모암유형에 따른 토양의 구성광물 및 화학성분. 한국광물학회지, 14, 58-72.
 남기상, 조규성(1993) 암석의 풍화에 따르는 주요성분의 상대적 이동. 광산지질, 26, 67-81.

- 농업기술연구소(1988) 토양화학분석법. - 토양, 식물체, 토양미생물 - 농촌진흥청 농업기술연구소, 117-124.
- 손용석, 김수홍, 홍성호, 이성호(1998) Bentonite와 맥반석의 급여가 반추위내 완충능력과 발효양상에 미치는 영향. 한국낙농학회지, 21, 21.
- 엄명호, 엄기태, 임형식(1992a) 한국의 주요 모암에서 발달된 토양점토광물의 특성과 생성학적 연구. III. 모래와 미사 중에 토양광물의 특성비교. 한국토양비료학회지, 25, 1-7.
- 엄명호, 임형식, 김영호, 엄기태(1991) 한국의 주요 모암에서 발달된 토양점토 광물의 특성과 생성학적 연구. I. 조암광물과 광물학적 특성. 한국토양비료학회지, 24, 1-9.
- 엄명호, 임형식, 김태순(1992b) 한국의 주요 모암에서 발달된 토양점토광물의 특성과 생성학적 연구. IV. 토양점토광물의 분포 및 생성. 한국토양비료학회지, 25, 202-212.
- 엄명호, 정필균, 엄기태, 임형식(1993) 회색혈암에서 유래된 토양점토 광물의 특성. 한국토양비료학회지, 26, 1-9.
- 이석훈, 김수진(2000) 유구지역 화강암질 편마암의 풍화작용에 의한 광물조성의 변화. 한국광물학회지, 13, 121-137.
- 정의덕, 김호성, 박경원, 백우현(1999a) 황토의 물리적 특성 및 수용액 중의 중금속 이온의 흡착 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 8, 491-496.
- 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현(1999b) 국내산 황토를 이용한 수용액 중의 Pb, Cu, Cr 및 Zn 이온의 흡착 특성, 한국환경과학회지, 8, 497-502.
- 조현구, 박수자, 김영호(2001) 경남 고성지역 황토 현탁액의 표면화학적 특성. 대한지질학회지, 37, 515-526.
- 황진연, 장명익(1994) 부산시 구월산의 풍화토중 점토광물의 특성 및 성인, 한국토양비료학회지, 27, 158-167.
- 황진연, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원(2000) 우리 나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학성분, 한국광물학회지, 13, 147-163.
- 小山正忠, 竹原秀雄(1999) 標準土色帖. 日本色研事業株式會社.
- 岩生周一 외 6인(1985) 粘土の事典. 朝倉書店, 457-458.
- Barnhisel, R.I. and Bertsch. P.M. (1989) Chlorites and hydroxy interlayered vermiculite and smectite. In: Dixon, J.B. and Weed, S.B. (eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, USA. 729-788.

2002년 2월 6일 원고접수, 2002년 2월 15일 게재승인.