

양이온의 종류와 농도에 따른 황토와 점토광물의 분산과 응집

Effect of Cation and Ionic Strength on Dispersion and Coagulation of Hwangto and Clay Minerals

박 보 경(Bo Kyeong Park)¹ · 김 경 민(Kyung Min Kim)¹ · 김 영 인(Young In Kim)¹ ·
염 서 연(Seo Yun Yum)¹ · 이 정 우(Jeong Woo Lee)¹ · 형 승 우(Seung Woo Hyung)¹ ·
황 준 호(Jun Ho Hwang)¹ · 김 유 미(Yumi Kim)² · 공 미 혜(Mihye Kong)² ·
김 정 빈(Cheong-Bin Kim)³ · 노 열(Yul Roh)^{2,*}

¹광주과학고등학교

(Gwangju Science High School, Gwangju 503-836, Korea)

²전남대학교 지구환경과학부

(Faculty of Earth Systems and Environmental Sciences, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea)

³순천대학교 물리교육과

(Dept. of Physical Science Education, Suncheon National University, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea)

요약 : 본 연구는 황토와 황토에서 분리한 점토(clay fraction)를 이용하여 수용액 내 양이온의 종류와 농도에 따른 점토광물의 분산과 응집의 변화를 알아보려고 하였다. 본 연구를 위하여 사용한 황토는 전남 나주시 동강면 장동리 황토로 지표면으로부터 90~130 cm 깊이에서 채취하였다. 황토와 황토에서 분리한 점토(< 2 μm) 그리고 이들 시료로부터 결정질 철과 비결정질 철을 제거한 황토와 점토시료를 이용하여 실험을 실시하였다. 이온의 종류와 농도에 따른 점토광물의 저면간격과 물리적 성질의 변화를 알아보기 위하여 4가지 양이온(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})과 이들 이온의 농도(0.001 M~1 M)를 변화시켰을 때 광물의 침강속도와 점토광물의 저면간격의 변화를 연구하였다. 장동리 황토의 주 구성광물은 석영이며, 황토로부터 분리한 점토는 카올리나이트, 일라이트, 베타클라이트로 이루어져 있다. 장동리 황토의 비결정질 철과 결정질 철의 함량은 각각 16.3 mg/kg과 436 mg/kg으로 주로 결정질 철로 이루어져 있다. 이온농도가 다른 4가지 이온을 추가한 수용액에서 구성 입자의 크기가 작은 점토가 황토에 비하여 분산이 더 잘되었다. 황토광물을 코팅하고 있는 결정질 철과 비결정질 철을 제거하기 전과 제거한 후 광물의 분산실험 결과에서 철을 제거한 시료가 분산이 더 잘 일어났으며 이는 코팅된 철 산화물이 광물입자들의 분산을 방해하는 것으로 사료된다. 수용액 중 이온의 종류와 농도가 광물의 분산에 미치는 영향 실험결과에 따르면 첨가한 이온의 농도가 클수록 그리고 양이온 전하량이 클수록 침강속도가 빨랐다. X-선 회절 분석 결과에 따르면 카올리나이트와 일라이트는 양이온의 종류와 농도에 따른 저면간격의 변화가 없었다. 하지만 베타클라이트는 일반적으로 +2가 양이온을 첨가한 경우 저면간격이 14.04 Å로 +1가 양이온의 13.9 Å보다 크게 나타났다. 이는 +2가 양이온들의 수화반경이 +1가 양이온보다 크기 때문으로 사료된다. 따라서 광물에 코팅된 철과 수용액 내의 이온의 종류와 농도가 광물의 분산 및 베타클라이트와 같은 팽창성 점토광물의 저면간격에 영향을 줄 수 있음을 시사한다.

주요어 : 황토, 점토광물, 분산, 응집, 베타클라이트

*교신저자: rohy@jnu.ac.kr

ABSTRACT: The objective of this research was to find out the physical properties, such as dispersion and coagulation, of soil minerals depending on the types and concentrations of the cations in aqueous solution. Hwangto samples were obtained from 90 to 130 cm from surface at Jangdong-ri, Donggang-Myon, Naju, Chonnam Province. The clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) was separated by sedimentation method from the bulk soils. Both Hwangto and clay fractions, and the same samples after removal of amorphous and crystalline iron oxides were used in this experiment. The effect of 4 cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and their concentrations on settling speed and basal spacing of the minerals were observed to examine the physical properties of the soil and clay minerals. Hwangto mainly consisted of quartz, and the clay fractions consisted of kaolinite, illite, and vermiculite. The bulk soils contained 16.3 mg/kg of amorphous iron oxides and 436 mg/kg of crystalline iron oxides. Clay fractions were dispersed better than bulk soils due to their smaller particle size than that of the bulk samples in the aqueous solution. The bulk and clay samples were dispersed better when iron oxides were removed because of coating of minerals by the iron oxides. Clay minerals were settled faster as the charge and the concentration of cations added increased. The d-spacing of kaolinite and illite did not change when 4 types of cations were added. The d-spacing of vermiculite showed 14.04 Å when divalent cations were added while that of vermiculite showed 13.9 Å when monovalent cations were added. It may be attributed to the hydration radii of cations. This study indicated that both coating of iron oxides on minerals and types and concentrations of cations affect dispersion of minerals in solution and d-spacing of expanding clay minerals such as vermiculite.

Key words : Hwangto, clay minerals, dispersion, coagulation, vermiculite

서 언

지표에 노출된 암석은 다양한 기후, 지형, 식생 등의 환경조건하에서 지표환경에 안정한 이차광물로 변화된다. 점토광물, 철 또는 망간 산화물, 비결정질 광물 등이 주요 이차광물로 생성되며, 토양 내 점토광물의 조성은 기반암의 광물조성 및 각 광물의 풍화도 차이와 관련성이 있다(Sposito, 1989; Moon *et al.*, 2006; Phillips *et al.*, 2006, 2007). 화강암류 분포지역에는 사장석의 풍화 작용에 기인하는 카올리나이트 함량이 높고, 모암의 부분적인 열수변질작용과 관련된 것으로 추정되는 스�멕타이트가 상대적으로 많이 함유되어 있다(이봉호와 정기영, 2008). 퇴적암 지역 토양에는 일라이트의 함량이 다른 점토광물에 비해 월등히 높고, 카올리나이트, 스�멕타이트, 전이형(클로라이트-스멕타이트 혼합층 및 층간수산화 비미큘라이트 등) 광물들이 소량 수반된다(이봉호와 정기영, 2008). 변성암류와 화산암류 지역에는 일라이트와 카올리나이트 함량이 화강암류와 퇴적암류 지역의 중간 정도이나, 전이형 광물의 함량은 조금 더 높다(이봉호와 정기영, 2008). 토양 내 이차광물로 형성된 철 산화물은 점토광물을 포함한 토양광물 입자들

을 교결시키는 역할을 하므로 토양 내 광물입자들의 분산을 방해한다.

점토광물은 동형치환 또는 pH 변화에 기인하여 이들이 갖고 있는 표면전하 때문에 양이온과 음이온을 흡착하거나 교환반응이 일어나는 성질을 가지고 있다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 이러한 표면전하는 내부 동형치환에 의한 음전하가 가장 주요한 요인이 되고, 광물에 따라서는 결합구조의 파괴 또는 수산기의 분해 등이 양이온교환반응을 가능케 하는 음전하의 원인이 되기도 한다. 점토광물별 양이온교환용량은 수용액의 pH, 수용액 중 이온농도(ionic strength)에 따라 다르나 일반적으로 비미큘라이트, 스�멕타이트, 클로라이트, 일라이트, 카올리나이트 순이다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004).

점토광물의 물리화학적 성질은 점토광물의 종류, 이들 점토광물이 갖고 있는 충전하, 비표면적의 크기, 입자의 크기나 물과의 친화력 그리고 수용액 내 이온의 종류와 농도에 따라 달라진다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 미세한 입도로 산출되는 점토광물을 물과 혼합시키면 쉽게 침전되지 않고 부유되면서 현탁액을 이룬다.

이렇게 부유한 현탁액의 상태를 분산(dispersion or deflocculation)이라 하고, 이 현탁액의 입자들이 집합되어 침강하게 되는 현상을 응집(flocculation or coagulation)이라고 한다. 수용액 내 점토광물의 분산과 응집은 점토입자의 표면전하와 양이온의 종류와 용액의 농도에 따라 달라진다(문희수, 1996; Harward *et al.*, 1962). 왜냐하면 점토광물의 표면전하와 양이온의 종류 및 농도의 변화는 점토광물의 확산이중층의 두께를 변화시키기 때문이다. 점토광물의 확산이중층의 두께는 점토광물 표면의 음전하와 수용액 중의 양이온의 종류 및 농도에 따라 달라진다(Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 일반적으로 점토광물의 표면 음전하 밀도가 클수록 확산이중층의 영향이 멀리까지 작용하며, 수용액 중에 존재하는 양이온의 농도가 높을수록, 양이온의 전하가 클수록, 또는 이온의 크기와 수화도가 작을수록 이중층의 두께가 얇아진다(Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004).

Dontsova (2004) 등의 연구에 의하면 점토광물에 치환된 이온의 종류에 따라 물의 흡착에 영향을 미친다고 보고하고 있다. 토양수 내에 Na와 Mg와 같은 이온은 점토광물의 분산과 팽창을 향상시켜, 토양공극 내 공기와 물의 이동을 막아 토양수의 이동과 수리전도도에 영향을 감소시킨다(Rengasamy *et al.*, 1986; Heil and Sposito, 1993; Dontsova and Norton, 2002; Keren, 1991; Zhang and Norton, 2002). 하지만 토양 내에서 Ca 이온은 토양 콜로이드의 응집을 촉진시켜, 수분을 포함한 토양의 안정화에 이용된다(Rengasamy *et al.*, 1986; Heil and Sposito, 1993; Dontsova and Norton, 2002). Harward *et al.* (1962)의 연구에 의하면 철을 제거하는 토양의 전처리하는 토양 내 점토광물의 팽창을 돕고, 2:1 팽창성 광물의 층간물질을 제거하여 광물의 붕괴를 야기한다고 보고하고 있다. 이러한 점토광물의 물리화학적 성질은 점토광물의 활용과 점토광물에 의한 토양의 물리적 성질의 변화 및 산사태와 같은 자연재해의 발생과 밀접하게 관련되어 있다. 따라서 본연구의 목적은 황토와 황토에서 분리한 점토(clay fraction)를 이용하여 수용액 내 양이온의 종류(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})와 농도(0.001 M~1 M)의 변화에 따른 황토 구성광물의 침강속도의 변화 및 저면간격의 변화를 관찰하여 점토광물의 분산과 응집과 같은 물리·화학적 특성의 변화를 알아보고자 하였다.

시료 및 실험방법

황토(Bulk Soil)와 점토(Clay)

본 연구를 위하여 사용한 황토는 전라남도 나주시 동강면 시료채취 위치를 초(N34° 53' 41.8" E126° 33' 16.3') 조사지역의 황토는 전남동(JEONNAM Series-JnB2)에 속하며 표토는 갈색의 미사질양토(silt loam), 심토는 적색의 미사질식양토(silty clay loam)이며 기층의 모재는 화강암질의 잔적층으로 진갈색의 미사질식양토이며 구릉지에 주로 분포한다. 황토색은 Munsell 토색첩(Soil Color chart)을 이용하여 기재하였다. 그리고 황토의 pH 측정에는 황토와 증류수를 1:1(황토 10 g, 증류수 10 mL)로 섞어 잘 저어준 후, 1시간 후에 Orion pH meter를 이용하여 측정하였다. 실제 토양수와 같은 조건하의 pH 측정을 위하여 0.01 M CaCl_2 를 첨가한 후 30분 후에 황토의 pH를 추가로 측정하였다. 황토시료에서 점토의 분리는 퇴적법(sedimentation method)에 의한 스토크의 법칙(Stoke's law)에 기초를 두고 점토($< 2 \mu\text{m}$)를 분리하였다(Jackson, 1969). 황토의 입도분석은 피펫방법을 이용하여 입도를 분석하였다(Gee and Bauder, 1986; Kilmer and Alexander, 1945).

산화철의 제거

황토시료(bulk)와 황토에서 분리한 점토($< 2 \mu\text{m}$) 그리고 이들 시료로부터 결정질 산화철과 비결정질 산화철을 제거한 황토와 점토시료를 이용하여 실험을 실시하였다. 황토와 점토 내 비결정질 산화철을 제거하기 위하여 500 mg의 황토 시료에 1 M 암모늄아세테이트($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 용액 30 mL을 넣고 혼합 용기의 마개를 연채 1시간 동안 교반한다. 아세트산으로 시료의 pH를 5.5로 보정해 원심분리하여 증류수로 Ca와 아세테이트 이온을 세척하였다. 산화철의 산화를 막기 위해 혐기성 챔버에서 건조시킨 후 1 M에 pH 3인 ammonium oxalate 30 mL를 넣고 빛이 들어오지 않게 호일로 감싸 산화철의 산화를 막는다. 2시간 동안 섞어준 후 원심분리하여 상층액을 필터링하여 ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 4300 DV)를 이용하여 제거된 비결정질 산화철과 망간을 분석하였다(McKeague and Day, 1966; Schwertmann, 1964). 결정질 산화철을 제거하기 위해 500 mg의 황토시료에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0.5 g

과 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g을 넣고 16시간동안 혼합한 후, 원심분리하여 침전물을 증류수로 세척하였다. 그리고 원심분리하여 상층액을 필터링해 ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 4300 DV)를 이용하여 제거된 결정질 산화철과 망간을 분석하였다.

광물학적 분석

황토시료(bulk Soil)와 황토로부터 분리한 점토의 광물조성 및 모양과 크기 등 광물학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석, 주사전자현미분석(SEM-EDX) 및 투과전자현미분석(TEM-EDX)을 실시하였다. 황토와 황토에서 입도분리한 모래(sand)와 미사(silt)의 광물조성, 입자의 크기와 모양 및 화학조성을 알아보기 위하여 주사전자현미분석(Field Emission-Scanning Electron Microscope with EDX analyzer)을 실시하였다. 주사전자현미분석은 Hitachi사제 S-4700을 이용하였고 가속전압은 15 kV로 분석하였다. 황토 및 점토시료의 광물조성을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. X-선 회절 분석은 PANalytical, X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer를 이용하였으며 전압 32 kV, 전류 40 mA 조건으로 Cu-K_α 타겟과 Ni-filter를 이용하였다. 점토광물의 광물조성, 입자의 크기와 모양 및 화학조성을 알아보기 위하여 투과전자현미분석(Field Emission-Transmission Electron Microscope with EDX analyzer, 가속전압 200 kV)을 실시하였다. 황토에서 분리한 점토광물을 식별하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 입도분리한 점토는 KCl 과 MgCl_2 를 이용하여 치환이온을 치환시킨 후 membrane peel 방법을 이용하여 점토광물의 정방위 시료를 준비하였다(Drever, 1973). 위의 과정을 통하여 준비한 K^+ -치환 시료는 25°C에서 분석을 마친 후 300°C와 550°C에서 열처리를 한 후 X-선 회절 분석을 실시하였다. 그리고 팽창성 점토광물의 동정을 위하여 Mg^{2+} -치환 점토시료는 글리세롤(glycerol)로 포화시킨 후 X-선 회절 분석을 실시하였다(Moore and Reynolds, Jr., 1989).

황토의 물리적 성질 실험에 사용한 점토(결정질 및 비결정질 철을 제거 하지 않은 시료와 제거한 시료 포함)는 점토광물의 저면간격의 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 입도분리한 후 (비)결정질 철을 제거한 시료와 제거하지 않은 시료를 0.001 M~1 M의 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 수용액을 이용하여 점토의 물리적 실험을 실시한

후 저면간격의 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 점토광물의 저면간격의 측정을 위하여 membrane peel 방법을 이용하여 점토광물의 정방위 시료를 준비하였다(Drever, 1973). 준비한 정방위 시료는 X-선 회절 분석을 먼저 실시한 후, 팽창성 광물의 존재여부를 알아보기 위하여 글리세롤(glycerol)로 포화시킨 후(Moore and Reynolds, Jr., 1989) X-선 회절 분석을 다시 실시하였다. 일부 시료에 한하여 광물의 외형 변화 및 화학적 조성을 알아보기 위하여 주사전자현미분석(SEM-EDX) 및 투과전자현미분석(TEM-EDX)을 실시하였다.

황토광물의 응집과 분산 실험

황토시료(bulk)와 황토에서 분리한 점토($< 2 \mu\text{m}$) 그리고 이들 시료로부터 (비)결정질 산화철을 제거한 황토와 점토시료를 이용하여 광물의 분산(dispersion) 및 응집(coagulation)을 관찰하였다. 황토광물의 물리적 특성을 알아보기 위하여 황토 2 g 또는 점토 2 g과 Na^+ (0.05 M)와 Ca^{2+} (0.05 M) 용액을 100 mL 메스실린더 주입 후 광물을 분산시킨 후 광물의 침강속도를 관찰하였다. 실험은 황토 구 광물의 입자크기, 산화철의 존재 유무 그리고 2개의 양이온의 이온강도가 광물의 물리적 성질인 분산과 응집에 미치는 영향을 알아보고자 실시하였다. 2개의 양이온의 이온강도에 따른 점토광물의 저면간격(d-spacing) 변화를 알아보기 위하여 정방위시료를 준비하여 X-선 회절 분석을 실시하였다.

4가지 양이온(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 전하량이 점토광물의 분산과 응집에 미치는 영향을 알아보고자 결정질 산화철과 비결정질 산화철을 모두 제거한 점토시료를 이용하여 점토광물의 분산과 응집 실험을 실시하였다. 100 mL 메스실린더에 0.001 M~1 M의 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 과 점토광물 2 g을 혼합하여 분산시킨 후, 점토광물의 침강을 관찰하고 침강시간을 측정하였다. 실험을 실시한 후 점토광물과 4가지 이온들이 혼합된 메스실린더의 pH를 측정하였다.

결과 및 토의

황토의 특성

전라남도 나주시 동강면 장동리에서 채취한 황토의 pH 측정결과에 따르면(표 1), 황토와 증류수를 1

Table 1. Characteristics of hwangto samples obtained from Jangdong-ri, Naju, Jeonnam Province

Sample	Depth (cm)	pH		Soil Color	Soil Color	Soil Texture
		Water:Soil = 1:1	0.01 M CaCl ₂			
Hwangto	90~110	5.09	4.41	5YR 5/8	Yellowish Red	Silt clay loam
	110~130	4.95	4.33	7.5YR 4/6	Strong Brown	Silt clay loam

Table 2. ICP analysis of Fe and Mn after removal of amorphous and crystalline iron oxides from the Jangdong-ri hwangto

Soil Depth	90~110 cm		110~130 cm	
	Amorphous iron	Crystalline iron	Amorphous iron	Crystalline iron
Fe (mg/kg)	17.7	436.7	14.9	431.8
Mn (mg/kg)	1.1	2.9	2.8	5.0

:1(토양 10 g: 증류수 10 mL)로 섞어 잘 저어준 후 측정된 pH는 약 5.0 이었다. 실제 토양수와 같은 조건하의 pH 측정을 위하여 0.01 M CaCl₂를 첨가한 후 측정된 황토의 pH는 4.3~4.4를 보여주어 산성 토양임을 알 수 있다. 이는 화강암이 풍화되어 토양을 형성하여 낮은 토양 pH를 나타내는 것으로 사료된다. 황토의 색은 Yellowish Red (5YR 5/8) 또는 Strong Brown (7.5YR 4/6)로 노란색과 적색의 비율이 5:1 또는 7.5:1로 모암인 화강암이 풍화되며 이차 광물로 형성된 산화철 광물이 적색 또는 갈색을 띠게 하는 것으로 사료된다. 황토의 입도분석 결과에 따르면 모래(sand), 미사(silt), 그리고 점토(clay)의 함량이 각각 7.5%, 58.5%, 34.5%를 보여주었다. 입도분석 결과를 토양조직도에 도시한 후 결정된 토성은 미사질식양토(silty clay loam)에 해당된다.

황토시료(bulk soil)에 포함된 비결정질 산화철과 결정질 산화철의 함량은 표 2와 같다. 황토 내 결정질 산화철의 함량은 약 432~436 mg/kg이고 비결정질 산화철의 함량은 15~17 mg/kg을 보인다(표 2). 따라서 황토 내 존재하는 산화철은 주로 결정질 철로 이루어져 있으며, 황토 내 결정질 산화철이 비결정질 산화철에 비교하여 약 27배 많은 함량을 보여줄 수 있다. 투과전자현미분석에 따르면 결정질 철의 주 구성광물은 침철석(goethite)으로 이루어져 있다(그림 1). 황토 내 철 광물인 침철석은 황토의 모암인 화강암의 주 구성광물인 흑운모가 풍화되어 형성된 것으로 사료 된다(Schwertmann and Taylor, 1989). 또한 결정질 철의 함량이 비결정질

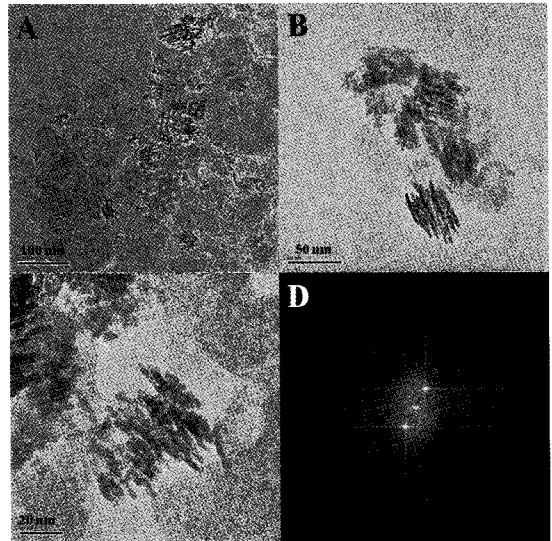


Fig. 1. TEM analysis of clay fractions separated from Jangdong-ri hwangto before iron oxide removal.

철에 비하여 27배나 높아 나주 장동리 황토는 오랜 기간에 걸쳐 형성된 것으로 사료된다. 비결정질 산화철의 형태로 존재하는 망간의 함량은 1.1~2.8 mg/kg을 보이며, 결정질 산화철과 함께 존재하는 망간의 함량은 2.9~5.0 mg/kg 함량을 보인다(표 2).

전라남도 나주시 동강면 장동리에서 채취한 심부 황토를 입도분리 후 X-선 회절 분석, 주사전자현미분석 및 투과전자현미분석을 실시한 결과에 따르면 모래와 미사의 주 구성광물은 석영, K-장석 그리고 백운모로 이루어져 있어 화강암의 광물조성과

Table 3. Mineralogy of sand, silt, and clay fractions of the Jangdong-ri hwangto

Sample Depth	Sand	Silt	Clay
90~110 cm	Quartz, K-feldspar, Mica	Quartz, K-feldspar, Mica	Kaolinite, Illite, Vermiculite, Quartz
110~130 cm	Quartz, K-feldspar, Mica	Quartz, K-feldspar, Mica	Kaolinite, Illite, Vermiculite, Quartz

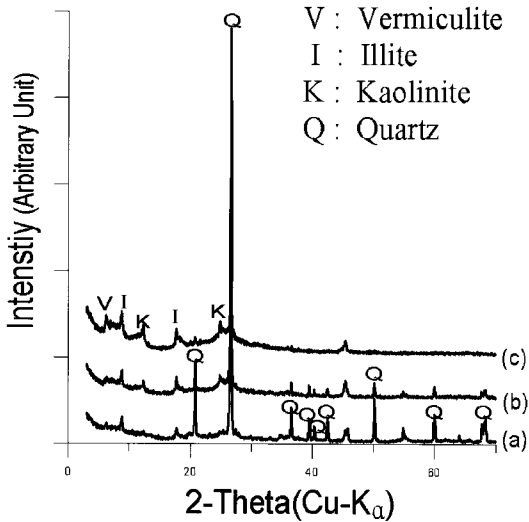


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of clay fractions separated from the Jangdong-ri hwangto sampled at 110~130 cm depth: Clay (a), Clay after removal of amorphous iron oxides (b), and Clay after removal of crystalline iron oxides; V = Vermiculite, I = Illite, K = Kaolinite, Q = Quartz.

유사하다(표 3). 점토의 광물조성은 주로 카올리나이트(kaolinite), 일라이트(illite), 그리고 버미큘라이트(vermiculite)로 구성되어 있다. 이들 점토광물은 카올리나이트가 장석의 풍화에 의하여 형성된 것으로 사료되며 백운모와 흑운모가 풍화되면서 K^+ 이온의 용탈, 2가 철의 산화와 수산기의 위치변화에 따라 이차광물인 일라이트와 버미큘라이트로 상전이가 이루어지는 것으로 사료된다(Vincente *et al.*, 1977)(표 3, 그림 2). 버미큘라이트의 동정을 위하여 황토로부터 분리한 점토광물을 K^+ 와 Mg^{2+} 로 치환시킨 후, 열처리(300°C와 550°C)와 글리세를 처리한 후 X-선 회절 분석을 실시하였다. 분석결과에 따르면 Mg^{2+} 로 치환한 점토광물과 Mg -글리세를 처리 시 보이는 14 Å 피크가 K^+ -치환 정방위 시료를 25°C로부터 300°C, 550°C로 가열할수록 수축하여 10 Å에 가까운 저면간격을 나타내는 것으로 보아 버미큘라이트로 사료된다(Essington, 2004).

양이온 전하량에 따른 황토광물의 물리적 특성 및 점토광물의 특성

모래(sand), 미사(silt)가 혼합된 황토(bulk soil) 시료와 입자 크기가 2 μm 이하인 점토(clay)만 있는 시료를 분산시킨 후 황토광물의 시간별 침강 속도를 비교하였다. Na^+ (0.05 M)와 Ca^{2+} (0.05 M) 용액에서의 황토시료와 점토시료의 침강과 증류수에서 황토시료와 점토시료의 침강실험을 100 mL 메스실린더를 이용하여 실험해 본 결과, 두 시료 모두 24 시간 이후에도 침강이 완전히 이루어지지 않았다. 하지만 증류수와 Na^+ (0.05 M)와 Ca^{2+} (0.05 M) 용액에서 점토에 비하여 입자의 크기가 큰 모래와 미사를 포함한 황토(bulk soil) 시료의 침강 속도가 더 빠르게 진행되었다(표 4).

황토(bulk soil) 시료와 점토(clay) 시료 모두 결정질 산화철을 제거한 시료가 비결정질 산화철을 제거한 시료보다 침강속도가 느렸다(표 4). 비결정질 철을 제거한 시료의 경우는 결정질 철이 황토와 점토를 코팅하고 있어 pH-의존전하(pH dependent charge)로 인해 나타나는 점토광물의 음전하가 표출이 주를 이루나, 결정질 산화철을 제거함으로써 점토광물을 코팅하고 있던 산화철이 모두 제거되어 점토광물의 결정구조 내 이온치환으로 인한 영구전하(permanent charge) 및 광물의 풍화 시 광물의 모서리 부분의 파괴 등으로 인한 pH-의존전하(pH dependent charge)로 인해 나타나는 점토광물의 음전하가 표출되어 분산이 더 잘 일어나기 때문으로 사료된다. 또한 점토를 포함하나 주 장동리 점토를 코팅하고 있는 주 철산화물인 침철석($FeOOH$)의 Point of Zero Charge (PZC)는 7.8인 반면(Sparks, 1995), 점토의 주 구성광물 중 하나인 카올리나이트의 PZC는 4.6 (Sparks, 1995)으로 pH = 4.6 이상에서는 카올리나이트의 pH-의존전하가 음전하가 강하게 표출되어, (비)결정질 철을 제거한 점토가 분산이 더 잘 일어나는 것으로 사료된다.

증류수를 이용하여 점토광물의 침강과 0.05 M NaCl 또는 0.05 M $CaCl_2$ 를 첨가한 수용액에서의

Table 4-1. Sedimentation experiments using bulk soil at 90~110 cm depth sampled at Jangdong-ri hwangto and clay fraction separated from the soil using distilled water, Na⁺ (0.05 M), and Ca²⁺ (0.05 M) solution

Sample	Hwangto						Clay fraction (< 2- μ m)																	
	No		Amorphous iron		Crystalline iron		No		Amorphous iron		Crystalline iron													
Iron oxide removal	No		Amorphous iron		Crystalline iron		No		Amorphous iron		Crystalline iron													
pH	5.4		5.1		6.4		6.8		4.8		6.1													
0 min.																								
5 min.																								
50 min.																								
24 hr																								
	DI*	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺	DI	Na ⁺	Ca ²⁺

*DI = Deionized water

점토광물의 침강속도를 비교한 결과, 0.05 M NaCl 또는 0.05 M CaCl₂를 포함한 수용액 상태에서 점토광물의 침강속도가 더 빠르게 일어났다(표 4). 증류수와 2개의 양이온을 포함한 황토(bulk soil)와 점토(clay)의 침강속도 실험결과에서 산화철 제거 유무에 상관없이 Ca²⁺를 포함한 수용액상태에서 황토광물의 침강속도가 Na⁺를 포함한 수용액상태에서 빠르게 일어났다. Na⁺이온은 점토광물을 분산과 팽창을 향상시키고, Ca²⁺ 이온은 토양 콜로이드의 응집을 촉진시키는 것으로 알려져 있다(Rengasamy *et al.*, 1986; Heil and Sposito, 1993; Dontsova and Norton, 2002). 이는 +1가 양이온 중 수화도가 높은 이온, 즉 두꺼운 확산이중층을

만드는 이온을 첨가한 경우 점토광물의 반발력이 반데르발스 결합력보다 크기 때문에 사료된다(문희수, 1995; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 또한 원자가가 높은 +2가 양이온을 포함한 수용액에서는 점토광물의 확산이중층을 얇게 하여 반발력을 약화시켜 응집을 촉진시켜 +1가 양이온을 포함한 수용액에 비하여 침강속도가 빠른 것으로 사료된다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004).

X-선 회절 분석 결과에 따르면 카올리나이트와 일라이트는 양이온의 종류(Na⁺, Ca²⁺)에 따른 저면 간격의 변화가 없었다. 하지만 머미클라이트는 일반적으로 +2가 양이온인 Ca²⁺를 첨가한 경우 저면

Table 4-2. Sedimentation experiments using bulk soil at 110~130 cm depth sampled at Jangdong-ri and clay fraction separated from the soil using distilled water, Na⁺ (0.05 M), and Ca²⁺ (0.05 M) solution

Sample	Bulk soil			Clay fraction (< 2- μ m)		
	Iron oxide removal No	Amorphous iron	Crystalline iron	No	Amorphous iron	Crystalline iron
pH	5.5	5.1	6.5	6.8	4.8	6.1
0 min.						
5 min.						
50 min.						
24 hr						
	DI* Na ⁺ Ca ²⁺	DI Na ⁺ Ca ²⁺	DI Na ⁺ Ca ²⁺	DI Na ⁺ Ca ²⁺	DI Na ⁺ Ca ²⁺	DI Na ⁺ Ca ²⁺

*DI = Deionized water

간격이 14.04 Å으로 +1가 양이온인 Na⁺를 첨가한 베타클라이트의 저면간격 13.9 Å보다 크게 나타났다. 이는 +2가 양이온들의 수화반경이 +1가 양이온보다 크기 때문에 사료된다. 따라서 광물에 코팅된 철과 수용액 내의 이온의 종류가 광물의 분산 및 베타클라이트와 같은 팽창성 점토광물의 저면간격에 영향을 줄 수 있음을 시사한다 (Harward *et al.*, 1962; Rengasamy *et al.*, 1986; Heil and Sposito, 1993; Dontsova and Norton, 2002).

양이온의 종류와 농도에 따른 점토광물의 특성 분석

산화철을 모두 제거한 점토광물에 0.001 M~1

M의 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂를 각각 첨가하여 점토광물의 침강속도를 비교하였다. 1 M과 0.1 M의 MgCl₂, CaCl₂를 첨가한 수용액에서는 점토광물이 10분 이내에 완전한 침강이 이루어졌다. 1 M NaCl과 KCl을 첨가한 수용액도 마찬가지로 10분 이내에 침강이 이루어졌다. 하지만 NaCl, KCl의 수용액에서는 0.1 M 이하에서는 침강이 확연히 느리게 일어났으며, 0.01 M, 0.001 M의 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂를 첨가한 점토의 경우 1시간 이상이 지나도 분산되어 있었다. 수용액 중의 이온농도가 낮고 Na, K와 같은 +1가 양이온이 점토광물에 약하게 흡착되는 시료의 경우 교환성 양이온 층은 더 많이 확산된다. 수용액 중에 +1가 양이온인 Na⁺, K⁺, NH₄⁺

Table 5. XRD analyses of clay fractions used for dispersion and flocculation experiments using various ions and concentrations (D-spacing of clay minerals = Average of duplicated samples)

Mineral	Conc.	Cation							
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ⁺ -gly	K ⁺ -gly	Mg ²⁺ -gly	Ca ²⁺ -gly
Vermiculite	0.001 M	13.97	13.97	14.04	14.04	13.9	13.9	14.04	14.04
	0.01 M	13.97	13.97	14.04	13.97	14.04	13.97	14.04	14.04
	0.1 M	13.97	13.97	14.04	13.97	13.97	13.9	14.04	14.04
	1 M	13.97	13.97	14.04	14.04	13.97	13.97	14.04	14.04
Illite	0.001 M	9.91	9.91	9.91	9.94	9.94	9.89	9.94	9.94
	0.01 M	9.94	9.91	9.91	9.91	9.94	9.94	9.94	9.94
	0.1 M	9.94	9.94	9.91	9.89	9.91	9.94	9.91	9.94
	1 M	9.94	9.94	9.89	9.94	9.94	9.94	9.94	9.94
Kaolinite	0.001 M	7.05	7.05	7.08	7.05	7.05	7.11	7.05	7.05
	0.01 M	7.05	7.11	7.05	7.08	7.05	7.08	7.08	7.11
	0.1 M	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05	7.08	7.05	7.05
	1 M	7.05	7.05	7.03	7.05	7.08	7.05	7.05	7.08

Clay fractions after iron oxide removal without addition of ions such as Na, K, Ca, and Mg were used control samples: D-spacing of the control sample: Vermiculite = 13.9 Å, Illite = 9.94 Å, Kaolinite = 7.05 Å; D-spacing of glycerol treated control sample: Vermiculite = 13.9 Å, Illite = 9.94 Å, Kaolinite = 7.08 Å

등과 같이 약하게 흡착되는 이온들로 구성된 경우에는 이들 이온의 농도가 아주 높아야 확산 층이 얇게 압축될 수 있다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 따라서 Mg²⁺ 이온은 점토광물을 분산시키고 또한 팽창을 향상시키는 것으로 알려져 있으나(Rengasamy *et al.*, 1986; Heil and Sposito, 1993; Dontsova and Norton, 2002), 이 연구에 따르면 이온의 농도와 원자가가 점토광물의 확산과 응집에 영향을 미침을 알 수 있다.

본 실험결과에 따르면 원자가가 크고 이온농도가 클수록 점토광물의 응집을 촉진시키는 것으로 사료된다. 수용액 중에 양이온이 +1가이고 수화가 잘되는 이온이 많은 경우에는 이들 이온이 점토광물의 이중 확산 층을 확장시키므로 점토광물의 분산이 잘 일어나는 것으로 사료된다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 하지만 이온 농도가 높고 수용액 중에 주된 양이온이 +2가와 +3가 양이온(예: Ca²⁺, Mg²⁺)인 경우에는 교환성 양이

온의 확산정도가 약하며, 따라서 교환성 양이온 층이 얇게 압축된다. 따라서 점토광물 입자의 응집은 수용액 중의 총 이온농도가 높을 경우에 잘 일어나며, 특히 구성양이온들이 Ca²⁺와 Mg²⁺ 등과 같이 점토광물에 강하게 흡착되어 확산 층이 얇을 때 잘 일어난다(문희수, 1996; Sposito, 1989; Sparks, 2003; Essington, 2004). 이와 같이 점토광물 입자 사이의 거리가 좁을 경우에는 양이온들이 두 점토광물 입자를 서로 연결시켜 줄 수 있는 힘을 발휘하여 응집이 더 잘 일어나는 것으로 사료된다.

산화철을 모두 제거한 점토에 0.001 M~1 M의 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂를 각각 첨가하여 점토광물의 침강속도를 비교한 후 글리세롤 처리전과 후에 X-선 회절 분석을 실시하였다. X-선 회절 분석 결과에 따르면 카올리나이트와 일라이트는 양이온의 종류와 농도에 따른 저면간격의 변화가 없었다. 비미클라이트의 경우 4개의 각각 이온의 농도에 따른 저면간격의 변화는 없었으나, 일반적으로 +2가

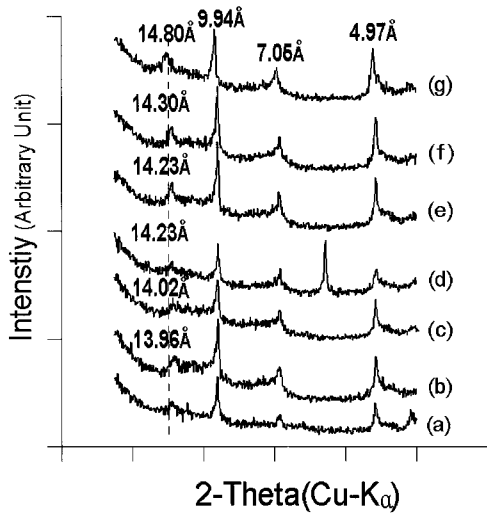


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of clay fractions separated from the Jangdong-ri hwangto sampled at 90~110 cm depth: Clay (a), Clay after removal of amorphous iron oxides (b), Clay after removal of amorphous iron oxides within NaCl solution (c), Clay after removal of amorphous iron oxides within CaCl₂ solution (d), Clay after removal of crystalline iron oxides (e), Clay after removal of crystalline iron oxides within NaCl solution (f), Clay after removal of crystalline iron oxides within CaCl₂ solution (g).

양이온(Ca²⁺, Mg²⁺)을 첨가한 수용액 실험 후의 버미큘라이트의 저면간격이 14.04 Å으로 +1가 양이온(Na⁺, K⁺)을 이용한 실험 후 버미큘라이트의 저면간격(13.9 Å)보다 크게 나타났다(표 5, 그림 3). 이는 +2가 양이온들의 수화반경이 +1가 양이온보다 크기 때문에 사료된다. 하지만 광물동정 분석을 위하여 K⁺ 치환 후 상온에서 X-선 회절 분석 시 버미큘라이트의 저면간격이 10 Å를 보이는 것과 달리 +1가 양이온(Na⁺, K⁺)을 이용한 실험 후 버미큘라이트의 저면간격이 13.9 Å를 보여 버미큘라이트의 층간이온이 완전히 K⁺로 치환되지 않았음을 시사한다.

각 시료들에 글리세롤을 흡착시킨 후 저면간격의 변화를 측정된 결과에 따르면 카올리나이트와 일라이트의 경우 뚜렷한 저면간격의 변화를 보이지 않았다(표 5, 그림 3). 하지만 버미큘라이트의 경우 KCl을 첨가한 경우를 제외하고는 저면간격이 커졌으며 특히 +2가 양이온의 경우 농도에 상관없이 모

두 14.04 Å로 팽창하였다(그림 3). 하지만 점토광물의 동정을 위한 이온치환(K, Mg)실험과 달리 이 연구에서는 점토광물의 층간에 Mg²⁺ 이온의 치환이 모두 이루어지지 않아 글리세롤 처리 후 버미큘라이트의 팽창에 관해서는 추가 연구가 필요하다고 사료된다. 점토광물과 저면간격이 14.04 Å 이상 팽창하지 않음은 장동리 점토(clay)의 팽창성 광물은 스멕타이트가 아닌 버미큘라이트임을 알 수 있다. 따라서 광물에 코팅된 철과 수용액 내의 이온의 종류와 농도가 광물의 분산 및 버미큘라이트와 같은 팽창성 점토광물의 저면간격에 영향을 줄 수 있음을 시사한다.

결론

장동리 황토의 주 구성광물은 석영이며, 황토로부터 분리한 점토는 카올리나이트, 일라이트, 버미큘라이트로 이루어져 있다. 장동리 황토의 비결정질 철과 결정질 철의 함량은 각각 16.3 mg/kg과 434.2 mg/kg으로 주로 결정질 철광물인 침철석으로 이루어져 있다. 이 결정질 산화철을 제거함으로써 점토광물을 코팅하고 있던 물질이 제거되어 내부 치환 및 결정구조 파괴 등으로 나타나는 점토광물의 음전하가 표출되어 분산이 더 잘 일어나기 때문에 결정질 산화철을 제거한 시료가 비결정질 산화철만 제거한 시료보다 침강속도가 느렸다. 이온농도가 다른 4가지 이온을 추가한 수용액에서 구성 입자의 크기가 작은 점토가 황토에 비하여 분산이 더 잘되었다. 점토의 분산 실험결과에 따르면 첨가한 이온의 농도가 클수록 그리고 양이온 전하량이 클수록 침강속도가 빨랐다. X-선 회절 분석 결과에 따르면 카올리나이트와 일라이트는 양이온의 종류와 농도에 따른 저면간격의 변화가 없었다. 하지만 버미큘라이트는 일반적으로 +2가 양이온을 첨가한 경우 저면간격이 14.04 Å으로 +1가 양이온의 13.9 Å보다 크게 나타났다. 이는 +2가 양이온들의 수화반경이 +1가 양이온보다 크기 때문에 사료된다. 점토(clay)에 비하여 입자 크기가 더 큰 모래(sand)와 미사(silt)가 혼합된 황토의 침강속도가 입자 크기가 2 μm 이하인 점토(clay)만 있는 시료보다 침강속도가 더 빨랐다. 따라서 광물에 코팅된 철과 수용액 내의 이온의 종류와 농도가 광물의 분산 및 버미큘라이트와 같은 팽창성 점토광물의 팽창에 영향을 줄 수 있음을 시사한다.

사 사

이 연구는 BK21 지원과 중소기업청에서 지원한 2005년도 산학연공동기술개발사업에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다. X-선 회절 분석에 도움을 주신 김철 연구원(전남대학교 기자재관리단), SEM-EDX와 TEM-EDX 분석에 도움을 주신 박병규 연구원과 김향옥 연구원(기초과학지원연구원 광주분소)께 감사를 드립니다.

참고문헌

- 문희수 (1996) 점토광물학, 민음사, 서울, 649 p.
- 이봉호, 정기영 (2008) 북부 배수유역의 토양 점토광물 분포, 한국광물학회지, 21, 349-354.
- Dontsova, K.M., Nortona, L.D., Johnston, C.T., and Bigham J.M. (2004) Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 1218-1227.
- Dontsova, K.M., and Norton. L.D. (2002) Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. *Soil Sci.*, 167, 184-193.
- Drever, J.I. (1973) The preparation of oriented clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a filter-membrane peel technique. *Am. Mineral.* 58, 553-554.
- Essington, M.E. (2004) Soil and water chemistry-an integrative approach. CRC Press. 534 p.
- Gee, G.W. and Bauder, J.W. (1986) Particle size analysis. p. 383-411. In A.L. Klute *et al.* (ed) Method of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, WI. USA.
- Harward, M.E., Theisen, A.A., and Evans, D.D. (1962) Effect of iron removal and dispersion methods on clay mineral identification by X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 26, 535-541.
- Heil, D. and Sposito, G. (1993) Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: I. Counter ions and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1241-1246.
- Jackson, M.L. (1969) Soil chemical analysis: advanced source. University of Wisconsin, Madison, USA, 895 p.
- Keren, R. (1991) Specific effect of magnesium on soil erosion and water infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 783-787.
- Kilmer, J. and Alexander, L.T. (1945) Method of making mechanical analysis of soils. *Soil Sci.*, 68, 15-24.
- McKeague, J.A. and Day, J.H. (1966) Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can J. Soil Sci.* 46, 13-22.
- Moon, J.W., Roh, Y., Phelps T.J., Phillips D.H., Watson D.B., Kim, Y.J., and Brooks S.C. (2006) Physicochemical and mineralogical characterization of soil-saprolite cores from a field research site, Tennessee. *J. Environ. Qual.*, 35, 1730-1741.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C., Jr. (1989) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford. 332p.
- Phillips, D.H., Watson, D.B., Roh, Y., Mehlhorn, T.L., Moon, J.W., and Jardine, P.M. (2006) Distribution of uranium contamination in weathered fractured saprolite/shale and ground water. *J. Environ. Qual.*, 35, 1715-1730.
- Phillips, D.H., Watson, D.B., and Roh, Y. (2007) Uranium deposition in a weathered fractured saprolite/shale. *Environ. Sci. & Technol.*, 41, 7653-7660.
- Rengasamy, P., Greene, R.S.B., and Ford, G.W. (1986) Influence of magnesium on aggregate stability in sodic red-brown soils. *Aust. J. Soil Sci.*, 24, 229-237.
- Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung, *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk.* 105, 194-202.
- Schwertmann, U. and Taylor, R.M. (1989) Iron oxides. p. 379-438. In J.B. Dixon and S.B. Weed (ed) Minerals in soil environments. Soil Science Society of America Book Series. SSSA. Madison, WI. USA.
- Sparks, D.L. (2003) Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, CA. 352pp.
- Sposito, G. (1989) The Chemistry of Soils. Oxford University Press, 277p.
- Vincente, M.A. Razzaghe, M., and Robert, M. (1977) Formation of aluminum hydroxy vermiculite (intergrade) and smectite from mica under acidic conditions. *Clay Miner.*, 12, 101-112.
- Zhang, X.C. and Norton, L.D. (2002) Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils. *J. Hydrol.*, 260, 194-205.

접수일(2009년 9월 7일), 수정일(1차 : 2009년 9월 14일), 게재확정일(2009년 9월 24일)