

전황함량과 순산발생능력의 상관관계를 통한 잠재특이산성토양 기준 설정

문용희 · 장용선 · 현병근 · 손연규* · 박찬원 · 송관철

농촌진흥청 국립농업과학원

The Potential Acid Sulfate Soils Criteria by the Relation between Total-Sulfur and Net Acid Generation

Yonghee Moon, Yong-Seon Zhang, Byung-Keun Hyun, Yeon-Kyu Sonn*, Chan-Won Park, and Kwan-Cheol Song

National Institute of Agricultural Science and Technology, Su-won 441-70

Acid sulfate soil (ASS) and potential acid sulfate soil (PASS) are distribution in worldwide and originate from sedimentary process, volcanic activity, or metamorphism and are problematic in agriculture and environmental due to their present and potential acidity developed by the oxidation. The PASS was defined as soil materials that had sulfidic layer more than 20 cm thick within 4 m of the soil profile and contained more than 0.15% of total-sulfur (T-S). A tentative interpretative soil classification system was proposed weak potential acid sulfate (T-S, 0.15-0.5%), moderate potential acid sulfate (T-S, 0.5-0.75%) and strong potential acid sulfate (T-S, more than 0.75%). PASS due to excess of pyrite over soil neutralizing capacity are formed. It provides no information on the kinetic rates of acid generation or neutralization; therefore, the test procedures used in acid base account (ABA) are referred to as static procedures. The net acid generation (NAG) test is a direct method to measure the ability of the sample to produce acid through sulfide oxidation and also provides and indication. The NAG test can evaluated easily whether the soils is PASS. The samples are mixed sandy loam and the PAS from the hydrothermal altered andesite (1:3, 1:8, 1:16, 1:20, 1:40, 1:80 and 1:200 ratios) in this study. We could find out that the NAG pH of the soil containing 0.75% of T-S was 2.5, and that of the soil has 0.15% of T-S was 3.8. NAG pH test can be proposed as soil classification criteria for the potential acid sulfate soils. The strong type has NAG pH of 2.5, the moderate one has NAG pH of 3.0, and the weak one has NAG pH of 3.5.

Key words: Neutralization, Pyrite, Andesite, Sedimentary process, Volcanic activity

서 언

전 세계적으로 광범위하게 분포하고 있는 특이산성토양 (Acid Sulfate Soil) 및 잠재특이산성토양 (Potential Acid Sulfate Soil)은 퇴적작용 (Sedimentary), 화산활동 (Volcanic activity) 그리고 변성작용 (Metamorphism)의 기원으로 생성된다. 특이산성토양은 황이 다량 함유된 pH 3.5이하인 토양을 말하며, 잠재특이산성토양은 특이산성토양으로 pH를 낮출 수 있는 물질을 함유한 토양을 말한다 (Kim et al., 2000). 대표적인 광물이 황철석 (Pyrite, FeS)이다. 황철석은 신간척지나 구간척지 등의 해성토 뿐 아니라, 영일만과 같은 용기해성토 지대, 내륙의 선상지하단에서도 심층에 유기물이 많은 암흑색 토층의 환원환경에서 철과 황이 결합되

어 이차광물로 주로 존재한다 (Jung et al., 1997). 드물게는 구릉지나 산지의 풍화암석에도 황철석이 있는 경우가 있다. 이들은 주로 암색을 띠며, 화산폭발이나 지각 변동 시 황을 함유한 열수변질작용을 받아 생긴 일차광물이다. 우리나라에서 현재 농경지로 활용되고 있는 특이산성토양의 면적은 약 2,200 ha이다. 농경지의 대부분 퇴적기원이며 대표적인 토양통은 김해통과 해척통이 있다 (RDA, 2000). 해안 간척지의 간척이나 저 구릉지의 개답 등 농경지의 외연적 확장이 많이 이루어졌다. 간척 1~2년 후, 또는 구간척지 (해성토)의 경지정리와 절토 또는 대형배수로 설치공사 후 이양한 벼가 암적갈색으로 고사하거나, 분얼하지만 키가 크지 못하고 오그라들면서 앞에 적갈색의 작은 반점 (Bronzing)이 많이 생긴다. 때로는 논바닥에서 가스가 올라오며 작토의 표면 흙이 분산되어 죽 같은 상태로 뒹을 볼 수 있고 잡초도 자라지 않는다 (Jung et al., 1989). 하지만 현재 특이산성토양의 판정은 현장에서는 과산화수소로 반응

접수 : 2012. 9. 26 수리 : 2012. 11. 30

*연락처 : Phone: +82312900338

E-mail: sonnyk@korea.kr

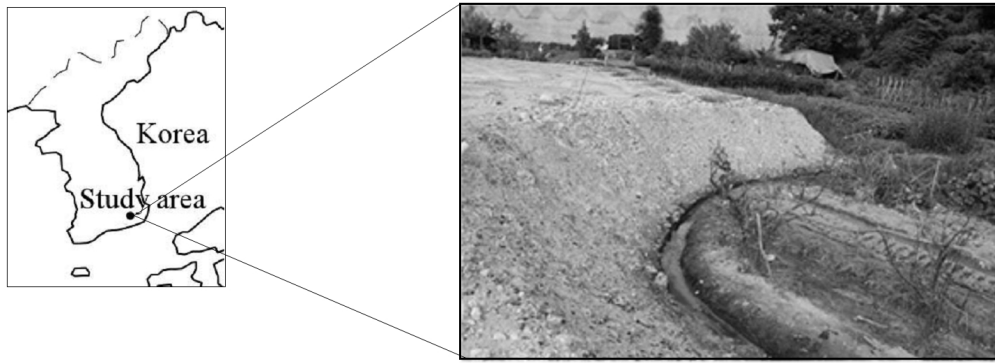


Fig. 1. A simplified map of study area in Gyodong Miryang-si Gyeongnam. Sampling point is shown by filled circle.

시 수증기발생 정도로 판단하거나 실내실험에서는 Jung et al. (1989)에 의해 제안된 전황 (Total-S) 성분의 함량으로 판단한다. 하지만 이들 방법은 시군농업기술센터 및 현장 진단 시 적용이 용이하지 않다. 따라서 Sobek (1978)과 Weber et al. (2004)에 의해 고안된 산발생 능력평가 중 순산발생 능력실험은 대상지역의 산발생 가능성에 대한 정량적 계산이 가능하다. 산발생능력 실험은 이미 광산배수를 형성시키는 광미 (Moon et al., 2008; Paktunc, 1999; Schumann et al., 2012) 또는 안산암반의 도로 절취사면의 산발생 실험 (Lee et al., 2005)에서 이미 소개된 바 있다. 따라서 농경지에서 특이산성토양의 여부를 간단히 진단할 수 있는 순산발생량 실험 (Net Acid Generation, NAG pH)을 적용하여 잠재특이산성토양을 판정할 수 있는 분석기준을 제안하고자 한다.

재료 및 방법

실험재료 화산기원 밀양시 교동 매립지토양 (Fig. 1)과 퇴적기원 김해통과 해적통을 이용하여 실험을 수행하였다. 전황과 순산발생량 실험 (Net Acid Generation, NAG pH)의 관계를 알아보기 위해 밀양매립지의 잠재특이산성토양과 국립농업과학원 잠사포장 담토양인 사양토를 1:3, 1:8, 1:16, 1:20, 1:40, 1:80 그리고 1:200의 비율로 혼합하여 실험에 이용하였다 (Table 1).

실험방법 화학적 특성을 분석하기 위한 시료는 40°C 이하 오븐에서 건조시킨 후, 10메쉬 (< 2 mm) 이하로 체질하여 이용하였다. 토양의 pH는 토양과 물의 비율을 1:5로 하여 초자 전극법으로 측정하였으며, 유기물 함량은 Walkley-Black법으로 정량하였다. 치환성 Ca, Mg, Na 및 K는 1 N-Ammonium Acetate (pH 7.0) 용액으로 침출하여 원자흡광분광분석기로 정량하였다. 양이온 치환능 (Cation exchange capacity, CEC)은 pH 7.0으로 적정된 1 M NH₄OAc로 포화시키고, 에탄올 (Ethanol)로 과잉의 NH₄⁺를 제거한

Table 1. Mixture ratio of Potential Acid sulfate soil(PASS) and Sandy loam (SL) soil, and its initial pH.

PASS	Sandy soil	Mixed ratio	Initial pH
1666 g	3334 g	1:3	2.9
625 g	4375 g	1:8	4.0
500 g	4500 g	1:10	4.2
313 g	4688 g	1:16	4.6
250 g	4750 g	1:20	5.5
125 g	4875 g	1:40	5.8
63 g	4938 g	1:80	6.0
25 g	4975 g	1:200	6.2

후에 증류하여 측정하였다. 전황분석은 토양을 50 µm 이하로 분쇄한 후 C/S 분석기 (Model: CS-444, Leco Co. USA)를 이용하여 정량하였다 (포항산업과학연구원). X-선 회절 분석기 (X-ray diffraction, D/MAX-2200 system, Rigaku)의 분석조건은 40 kV/30 mA에서 흑연단색화 장치에 의한 Cu-Kα단일파장 (λ=1.54050 Å)을 사용하였으며, 3~50° 2θ 구간에서 0.02° 주사간격과 1°/min 주사속도로 측정하였다.

산발생량실험 잠재특이산성토양 판정실험은 US-EPA (2003)에서 제시된 산발생량실험 중 순산발생량실험을 이용하였다. 2 mm체를 통과한 토양을 막자사발에 넣고 미사 이하 사이즈로 분쇄 후 시료 2.5 g을 500 ml 플라스크에 넣고 15% H₂O₂를 250 mL까지 가하고, 시계접시 (watch glass)로 덮은 후 가열하여 약 120°C가 넘지 않도록 유지하면서 기포가 없어질 때까지 가열하였다. 이후 실온으로 냉각한 다음 증류수로 최종 부피가 250 mL가 되도록 맞춘 후 pH 측정하였다.

결과 및 고찰

특이산성토양과 잠재특이산성 토양 본 연구지역의 매립지 토양은 논토양을 객토하기 위해 인근 광산에서 유입

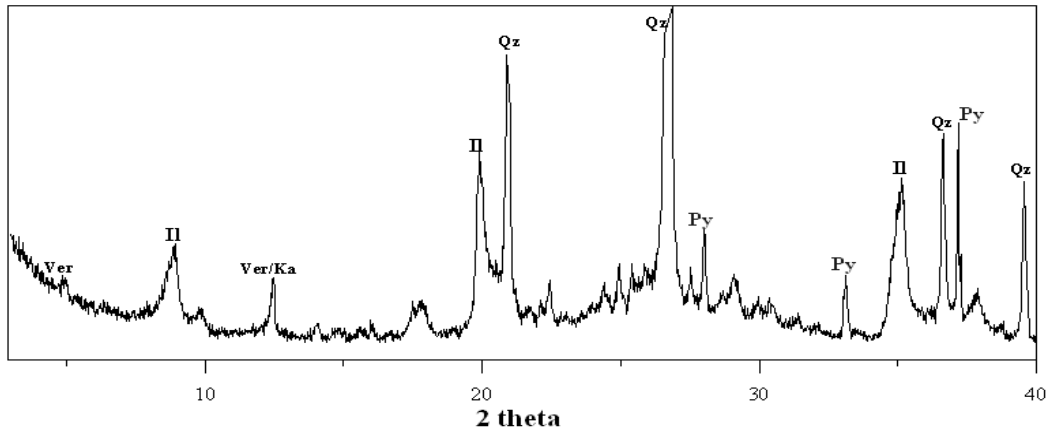
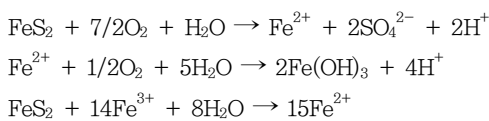


Fig. 2. X-ray diffraction spectra for the each layer in potential acid sulfate soil raw material (Qz: Quartz, Ver: Vermiculite, Ka: Kaolinite, II: Illite, and Py: pyrite).

Table 2. Chemical properties of potential acid sulfate soil (PASS), sandy loam (SL) and fluvio-marine plains soils (Gimhae and Haechunk series).

Sample	pH	OM	CEC	Exchangeable cation			
				Ca	Mg	K	Na
	(1:5)	g kg ⁻¹	cmolc kg ⁻¹	----- cmolc kg ⁻¹ -----			
PASS	2.0	2.7	7.1	1.2	4.1	0.11	0.01
SL	5.9	3.9	6.9	3.2	0.80	0.17	0.04
Gimhae series	3.97	11.9	12.7	1.5	4.17	0.63	5.58
	4.48	20.4	10.9	1.7	4.52	0.64	5.74
	5.95	13.0	10.9	2.3	5.51	0.70	6.06
Haechunk series	4.08	13.8	16.0	2.2	1.92	0.33	0.59
	3.58	4.2	3.9	0.5	0.37	0.07	0.20
	3.76	7.2	4.5	1.3	1.61	0.19	0.34

된 토양이다. Fig. 1과 같이 화산기원 잠재특이산성토양이 산화되어 용출수가 인근 농경지로 유입되어 적색침전물이 생성되고 있으며 작물에게도 영향을 미친다. 특이산성토양은 황철석이 환원환경에서 대기로 노출되면 산화환경으로 바뀌면서 황철석이 용해되면서 생성된다. 황철석이 지표환경에 노출되어 일어나는 다음과 같은 산화반응 및 용해반응 (Nordstrom, 1982; Blowes and Jamber, 1990)으로부터 시작된다.



위의 반응으로부터 용해되어 나온 Fe³⁺ 및 SO₄²⁻의 높은 활동도 (activity)는 지화학적으로 지표환경에서 안정한 광물상인 자로사이트 (jarosite), 슈베르츠만나이트 (schwert-

mannite) 그리고 황화철 (Fe-sulfate)과 같은 이차광물을 침전 시킨다 (Bigham et al., 1996; Parkhurst and Appelo, 2002). 화산기원 잠재특이산성토양의 X-선 회절 분석을 수행한 결과, 산발생원인 황철석이 동정되었으며 점토광물인 일라이트와 카올리나이트가 동정되었으나 황철석의 산화에 의한 자로사이트, 슈베르츠만나이트 그리고 황화철과 같은 이차광물은 동정되지 않았다 (Fig. 2). 화산기원의 잠재특이산성토양과 퇴적기원의 잠재특이산성토양인 김해통과 해척통에 대한 화학분석 결과를 Table 2에 정리하였다. 토양의 pH가 4.0 이하가 되면 중화능력은 상실되고 산성화의 진행이 가중 된다 (Paktunc, 1999). 화산기원 잠재특이산성토양은 이미 pH가 2.0 이하이고 유기물과 양이온 치환능력 (Cation exchange capacity, CEC)은 퇴적기원의 김해통보다 낮게 분석되었다. 해척통은 경작층인 표토보다 심토의 pH가 낮게 측정되었다 (Table 2).

Table 3. Relationship between T-S contents and NAG pH of potential acid sulfate soil (PASS) and sandy loam (SL) combine to form soils and fluvio-marine plains soils (Gimhae and Haechunk series).

samples	Total-S		NAG pH	Initial pH	
	%				
Mixed ratio (PASS:SL)	1:3	2.04	>0.75	2.3	2.9
	1:8	0.94		2.5	4.0
	1:10	0.69		2.7	4.2
	1:16	0.55	0.75-0.50	3.0	4.6
	1:20	0.33		3.2	5.0
	1:40	0.16	0.5-0.15	3.8	5.8
	1:80	0.07		4.6	6.0
	1:200	0.04		5.4	6.2
	Gimhae series	0.23		3.6	3.97
		0.46		2.6	4.48
0.40		0.5-0.15	2.6	5.95	
0.21	3.9		4.08		
Haechunk series	0.21		3.2	3.58	
	0.25		2.9	3.76	

Table 4. NAG pH test can be proposed as soil classification criteria for the potential acid sulfate soils (PASS) and Total-Sulfur (T-S).

Jung et al., 1989		NAG pH
T-S	PASS	
%		
>0.75	Strong	2.5
0.75-0.50	Moderate	3.0
0.5-0.15	Weak	3.8

전황함량과 NAG pH의 상관관계 현재 잠재특이산성토양의 판정은 현장에서는 과산화수소 시약 반응 시 발생된 수증기발생 정도로 판단하거나 실내실험에서는 Jung et al. (1989)에 의해 제안된 전황 (Total-S) 성분의 함량으로 판단한다. 하지만 과산화수소는 황철석과 반응을 촉진하는 시약이기도 하지만 유기물 또는 탄산광물과의 반응 시에도 수증기를 발생한다. 그리고 전황분석은 시군농업기술센터 및 현장 진단 시 적용이 용이하지 않으며 pH 완충능력을 배제한 결과이다. 따라서 광산폐기물인 광미의 산발생 및 완충능력 평가에 주로 사용되고 있는 Sobek (1978)과 Weber et al. (2004)에 의해 고안된 산발생 능력평가 (Acid base account, ABA) 실험을 잠재특이산성 토양 판정에 적용하였다.

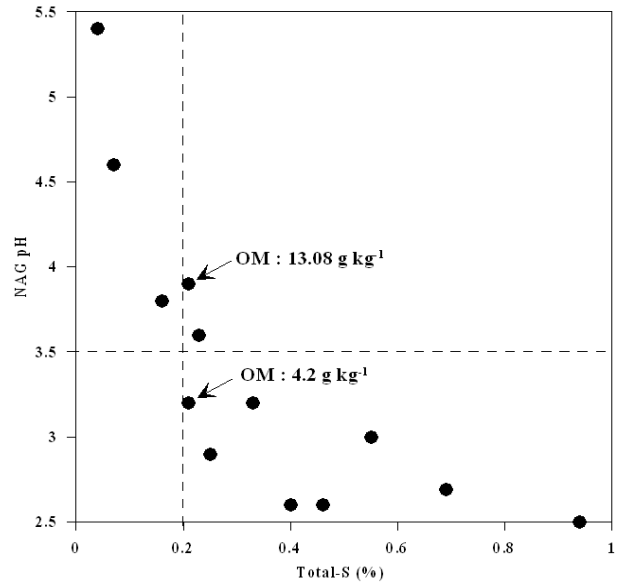


Fig. 3. The relation between total sulfur (T-S) contents and net acid generation (NAG) pH in potential acid sulfate soils (PASS) and fluvio-marine plains soils (Gimhae and Haechunk series).

산발생능력 실험 중 순산발생능력실험 (Net acid generation, NAG)은 과산화수소를 이용하여 토양 내 산을 발생시키는 광물의 산화를 촉진하며 동시에 산발생에 따른 토양 완충작용도 동시에 반응을 시켜 미지의 토양에 대한 순발생 능력을 측정할 수 있는 실험이다. 따라서 전황함량과 NAG pH와의 상호관계를 통해 특이산성토양 판정을 제안하기 위해 화산기원의 잠재특이산성 토양과 사양질 토양을 일정비율로 혼합하여 실험을 수행하였다 (Table 1). 잠재특이산성 토양과 사양질 토양에 관한 화학분석을 Table 2에 정리하였다. Jung et al. (1990)은 특이산성토양의 기준을 작도층 20 cm 이상의 함황토층이 CaCO₃의 함유량보다 3배 이상이면서 전황의 함량이 0.75% 이상이면 매우 강한 특이산성토양, 0.75-0.50%이면 중간 특이산성토양, 0.5-0.15%이면 약한 특이산성 토양으로 구분하였다. 8가지 유형의 화산기원의 잠재특이산성 토양과 사양질 토양을 일정비율로 혼합된 시료와 김해통 그리고 해척통에 대해 전황분석 결과와 순산발생능력 실험을 수행한 결과를 Table 3에 정리하였다. 전황 함량에 의해 분류된 특이산성토양 기준 (Jung et al., 1990)에 따라 NAG pH 실험 결과를 분류한 결과, 전황의 함량이 0.75% 이상인 시료의 NAG pH가 2.5이며 0.75-0.50%의 중간 특이산성토양은 NAG pH 3.0으로 측정되었다. 그리고 전황 함량이 0.5-15% 약한 특이산성 토양은 NAG pH 3.8로 분류된다. Table 3에서 김해통과 해척통은 전황 함량이 0.5-15%으로 약한 특이산성토양으로 판정되었으나 NAG pH는 2.6에서 3.9 까지 분포하였다. 특히 해척통의 경우 2개의 시료가 전황의 함량이 0.21%로 동일하지만 NAG pH는 3.9 그리고 3.2로 차이가 있었다. 이러한 결과는 토양 내에

함유된 유기물의 영향으로 인한 pH 중화능력의 결과로 생각된다 (Table 2). Fig. 3에서 보는 바와 같이 NAG pH와 전황의 함량이 정의 상관관계를 보이고 있으나 전황의 함량이 동일한 시료이지만 NAG pH는 다른 결과를 보였다. 따라서 NAG pH는 토양의 산발생능력 뿐만 아니라 pH 중화능력까지 고려된 특이토양관별 분석법이라는 것을 지시해 준다.

적 요

황철석 (Pyrite, FeS₂)을 함유한 잠재특이산성토는 강하류 삼각지 토양, 간척지 등의 해성토뿐만 아니라, 영일만과 같은 용기해성토 지대, 내륙의 선상지하단 유기물이 많은 암흑색 토층이 있을 때에 존재하는 수가 있다. 또한 안산암 지역의 열수작용에 의해 생성되어 암맥을 따라 형성된 황철석이 광산개발이나 도로건설로 절취사면에서 노출되어 산화되면 매우 강한 산성을 띠는 특이산성토층을 형성하여 주변농경지에 피해를 주고 있다. 현재 잠재특이산성토양의 판정은 현장에서는 과산화수소로 반응 시 수증기발생 정도로 판단하거나 실내실험에서는 전황 (Total-S)성분의 함량으로 판단한다. 하지만 이들 방법은 시군농업기술센터 및 현장 진단 시 적용이 용이하지 않다. 산발생 능력평가 중 순산발생능력실험 (Net Acid Generation, NAG pH)은 대상지역의 산성발생 가능성에 대한 예측을 정량적 계산으로 가능하다. 순산발생능력실험을 이용하여 전황함량과 NAG pH와의 상호관계를 통해 특이산성토양 판정을 제안하기 위해 화산기원의 잠재특이산성 토양과 사양질 토양을 일정비율로 혼합된 토양과 특이산성토양인 김해통과 해척통 토양에 대해 실험을 수행하였다

전황의 함량이 0.75% 이상인 시료의 NAG pH가 2.5이며 0.75-0.50%의 중간 특이산성토양은 NAG pH 3.0으로 측정되었다. 그리고 전황 함량이 0.5-15% 약한 특이산성 토양은 NAG pH 3.8로 측정되었다. 따라서 순산발생량은 NAG pH를 이용하여 토양 내 황철석을 모두 산화시키고 pH를 측정하여 pH 3.8이하인 토양은 특이산성토양으로 구분하는 것이 타당할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 연구사업 (과제번호: PJ0074342012) “녹색국토 조성을 위한 전국 농경지 종합관리 이용체계 구축”의 연구지원에 의해 수행되었습니다.

인 용 문 헌

Bigham, J.M., U. Schwertmann, S.J. Traina, R.L. Winland,

- and M. Wolf. 1996. Schwertmannit and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 60:2111-2121.
- Blowes, D.W. and J.L. Jambor. 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry.* 5:327-346.
- Jung Y.T., J.K. Kim, I.S. Son, and E.S. Yun. 1990. Distribution and characteristics of potential acid sulfate soil layer contained soils in Yeongnam area. *Res. Rept. RDA.* 32:1-8.
- Jung Y.T., Y.P. No, and C.O. Baeg. 1989. Characterization and classification of potential acid sulfate soil on Flood-Plains. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 22:173-179.
- Jung Y.T., E.S. Yun, Y.S. Choi, J.S. Kim, Y.D. Kim, and K.Y. Jung. 1997. Improvement of paddy soils acidified by the water inflow from potential acid sulfate soil in Tertiary deposits. *Korean J. Soil Sci. & Fert.* 39:1-7.
- Kim J.G., C.-M. Chon, E.S. Yun, Y.S. Zhang, P.K. Jung, and Y.T. Jung. 2000. Volcanic origin potential acid sulfate soil material: Hydrothermally altered pyrite rich andesite. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 33:311-317.
- Lee G.H., J.G. Kim, J.S. Lee, C.M. Chon, S.G. Park, T.H. Kim, K.-S. Ko, and T.K. Kim. 2005. Generation characteristics and prediction of acid rock drainage (ARD) of cut slopes. *Econ and Environ. Geol.* 38:91-99 (Korea).
- Moon Y., Y. Song, and H.-S. Moon. 2008. The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailings in the Guryong mine, Korea. *Environ Geol* 53:1787-1797.
- NIAST. 2000. Taxonomical classification of Korean soils. RDA press.
- Nordstrom D.K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In *Acid Sulphate weathering.* p.37-56. Soil Science Society American.
- Paktunc A.D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ. Geol.* 39:130-112.
- Parkhurst D.L. and C.A.J. Appelo. 2002. User's guide to PHREEQCI (version 2.8)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado.
- Sobek A.A., W.A. Schuller, J.R. Feeman, and R.M. Smith. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. EPA report No. 600/2-78-054. p. 47-50.
- Schumann R., W. Stewart, S. Miller, N. Kawashima, J. Li, and R. Smart. 2012. Acid-base accounting assessment of mine wastes using the chromium reducible sulfur method. *Sci. Total Environ.* 424:289-206.
- U.S. EPA. 2003. EPA and Hardrock mining: A Source

book for industry in the Northwest and Alaska. Appendix C: Characterization of ore, waste rock and tailings. US Environmental Protection Agency Region 10.
Weber P.A., W.A. Stewart, W.M. Skinner, C.G. Weisener,

J.E. Thomas, and R.S.C. Smart. 2004. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques. Applied Geochemistry. 19:1953-1974.