

황해 경기만 반월조간대 퇴적물 내의 황화물 형성과 행동에 관한 연구*

김범수 · 이창복
서울대학교 해양학과

Formation and Behavior of Sedimentary Inorganic Sulfides in Banweol Intertidal Flat, Kyoung-gi Bay, West Coast of Korea

BUM SOO, KIM AND CHANG-BOK, LEE
Dept. of Oceanography, Seoul National University

조간대 퇴적물 내에서 황화물의 형성과 그 행동을 고찰하기 위해 황해 경기만에 위치한 반월조간대에서 1990년부터 1992년에 걸쳐 총 7번의 주상시료를 채취하여, 황산염, 암모늄, 인산염, 황화수소, 철이온 등의 공극수 용존성분과 AVS, 원소황, pyrite sulfur 등의 퇴적물 내 황화물을 분석하였다.

공극수에서는 황화수소, 암모늄, 인산염 등의 농도가 활발한 황산염환원의 결과로 인해 깊이에 따라 증가하는 경향이 나타났다. 한편 철이온의 농도는 표층 아래에서 급격히 감소했는데, 황화수소의 농도를 고려할 때 이는 황화물의 형성을 지시하는 것으로 생각된다.

퇴적물 내의 황화물을 분석한 결과 총황화물의 양은 최고 7.9 mg/g이었다. 황화물 중 가장 우세한 형태는 AVS로 언제나 전체 황화물의 50%를 넘었으며, 가장 안정한 형태의 황화물로 알려진 pyrite sulfur가 element sulfur보다 약간 많았다. 이 지역에서 퇴적물 내 황화물 중 AVS의 양이 가장 많은 것은 특징적인 현상으로 관찰되었다. 이는 이 지역 퇴적물에서 AVS는 언제나 활발하게 만들어지지만, AVS와 element sulfur의 반응으로 형성되는 pyrite sulfur는 그 형성이 제한되기 때문으로 생각된다. 그리고 가장 중요한 제한 요소는 element sulfur의 양으로 생각된다.

This study investigated the behaviour of sulfur species after the early diagenetic reduction of sulfate from pore solution in an anoxic intertidal flat deposit in the Banweol area of Kyeong-gi Bay, west coast of Korea. A total of seven sediment cores were collected during 1990-1992 and were analyzed for their solid-phase sulfur species (acid-volatile sulfur, element sulfur, pyrite sulfur) as well as for chemical components in the pore solution, such as sulfate, ammonium, hydrogen sulfide, phosphate and Fe ion.

The pore water sulfate concentration was found to decrease rapidly downward from the sediment surface, while that of hydrogen sulfide, ammonium and phosphate showed an increase. The dissolved iron concentration in pore water, on the other hand, was found high in the surface layer of sediment, but fell sharply below this layer. These characteristic profiles of pore water sulfide and iron concentrations suggest that some reaction occurs between dissolved iron and sulfide ions, leading to the formation of various sulfide minerals in the sedimentary phase.

The amount of inorganic sulfur species in the sediment increased downward, and showed a maximum of up to 7.9 mg/g. Among the three species analyzed, acid-volatile sulfur (AVS) was dominant comprising more than 50 % of the total. The amount of pyrite sulfur was greater than that of element sulfur. This implies that the formation of pyrite was restricted in this environment. The limited amount of element sulfur in this deposit may have discouraged the active formation of pyrite.

* 본 연구는 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제(91-01-0319) 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

서 론

퇴적물 내에서 일어나는 황산염환원은 박테리아에 의한 유기물분해가 활발하게 일어나 산소가 결핍되는 환경에서 일어난다 (Froelich et al., 1979). 황산염환원이 일어나는 환경에서는 그에 수반된 여러 현상이 관찰된다. 그러한 현상으로 첫째, 황산염보다 먼저 박테리아에 의해 이용되는 화학종들, 즉 질산염, 금속산화물 등의 급격한 감소와 둘째, 활발한 유기물분해에 의해 퇴적물의 공극수 내에 축적되는 용존물질, 즉 황화수소, 인산염, 암모늄 등의 증가를 들 수 있다.

황산염환원에 수반하여 일어나는 이러한 일련의 변화들은 퇴적물 깊이에 따른 초기속성작용 모델로 쉽게 설명될 수 있다. 이런 퇴적물 내에서 화학물질의 증감현상은 해양환경에서 퇴적물과 맞닿아 있는 해수 혹은 대기로의 물질이동현상과 관련되며 이는 해양 전체적인 물질수지의 연구로 확장시킬 수 있는 근거가 된다. 한편 이와는 별도로 한 물질의 증감은 퇴적물 내에서 그물질이 관련된 새로운 물질의 생성 혹은 이미 존재하던 물질의 분해현상을 반영하는 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 현상도 물질수지와 관계된 중요한 과정일 것이다.

황산염이 환원되는 현상은 유기물공급이 많거나 해수의 순환이 제한된 염습지(salt marshes)나 fjord, 조간대(intertidal flat)같은 곳에서 많이 보고되고 있다. 이러한 지역에서의 연구는 황산염환원속도 등의 물리화학적인 성질을 규명하고, 환원에 따라 일어나는 여러 현상을 고찰하고 정량하는 연구가 대부분이다.

한편 황산염은 해수 중 두번째로 많은 음이온으로 그 절대량이 아주 많다. 그리고 황 자체는 여러 산화상태를 가질 수 있어 황산염으로부터 환원되는 황이 기체, 고체, 용존상태에서 모두 비교적 안정하게 있을 수 있다. 따라서 황산염환원에 관한 연구에는 그 자체에 관한 연구 뿐 아니라 각 상태에서의 황을 정량하고 그를 기초로 황의 순환을 연구하는 것이 중요하며 이러한 연구사례도 있다. 이러한 연구에는 물리화학적으로 각 상태에서 안정할 수 있는 화합물들의 생성기작에 관한 연구도 포함된다. 특히 최근에는 대기에 미치는 황의 영향으로 인해 환원된 황에 관한 연구가 점차 많이 수행되고 있으며 점차

환경문제에서 중요하게 대두되고 있다 (Saltzman and Cooper, 1989; Richards and Kelly, 1991 etc.). 이런 면에서 황의 행동에 관한 연구는 기초적이고도 필수적이라 할 수 있다.

그러나 실제로 해양환경은 지역에 따라 수많은 변수를 가질 수 있으므로 한 연구에서의 결과가 대체로 잘 적용되기가 어려울 것이라 생각한다. 그러므로 환원된 황이 가지는 행동은 각 지역이 가지는 환경특성을 잘 고려하여야 더 잘 규명될 수 있을 것이다.

본 연구는 우리나라 서해안에 넓게 발달하고 있는 조간대에서 환원된 황의 전반적인 행동과 수지(budget)를 알기 위한 첫단계로 황산염환원현상이 보고된 황해안 반월조간대에서(Lee and Kim, 1990) 환원된 황이 가지는 행동을 퇴적물을 중심으로 고찰하고자 한다.

반월조간대에서 보고된 활발한 황산염환원현상은, 이제껏 조간대에서 그러한 현상이 보고된 예가 아주 드물다는 면에서 특기할 만하다. 그리고 황산염 환원현상과 아울러 일어날 수 있는 여러 현상이 잘 나타나므로 조간대라는 특징적 환경에서 나타날 수 있는 황의 행동을 잘 고찰할 수 있으리라 생각된다. 더구나 우리 나라의 경우 서해안을 따라 넓은 조간대가 발달하고 있어 본 연구의 결과가 우리 나라 주변의 조간대에서 황에 관한 연구와 전체적인 황의 수지에 관한 연구를 시작하는 출발점이 될 수 있을 것이다.

연구지역

연구지역이 위치하는 경기만은 황해 연안의 중간쯤에 있으며 북쪽으로 한강의 하류와 연결된다. 경기만 조간대는 현세 해수면 변동에 따라 발달한 것으로 생각된다. 경기만의 조석은 반일주조로 나타나며, 부근의 인천항에서의 평균조차는 572 cm로 대조차 환경에 속하는데 이는 우리 나라 황해에서 일반적으로 보이는 환경이다(이, 1990). 이 지역의 최강 유속은 표층에서 110 cm/sec이며 염분은 26.6~34.1%의 범위를 가진다(이, 1990). 연구지역인 반월조간대는 경기만의 가장 안쪽에 있는 조간대로 위도 37°18', 경도 126°50' 정도에 위치하고 있다 (Fig. 1).

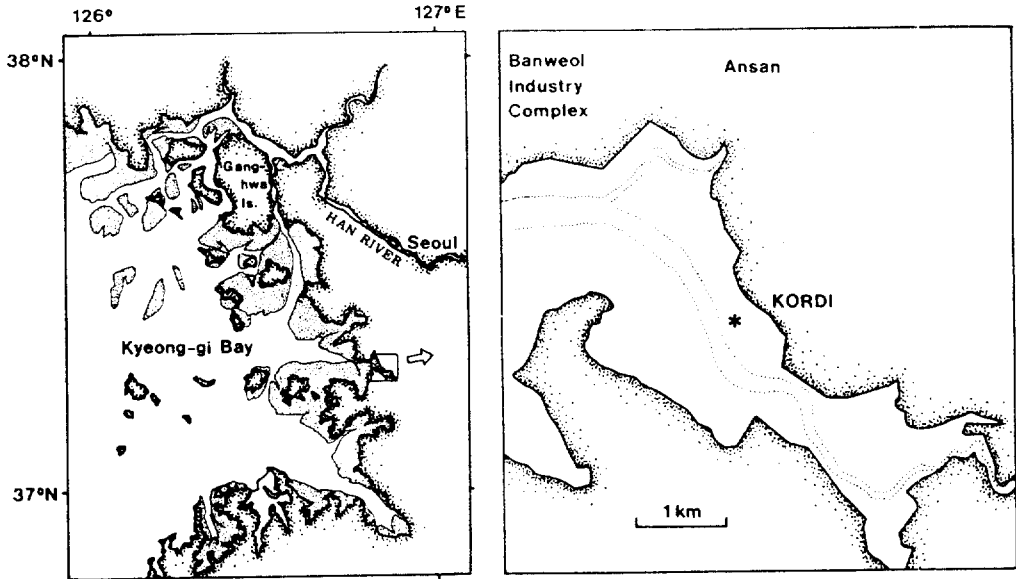


Fig. 1. Location of the study area. (The Keonggi Bay and Banweol tidal flat). The location of core is pointed by*.

반월조간대 남북간 폭은 약 2 km, 동서간 길이는 약 3 km에 이른다. 이 지역의 지형은 거의 평탄하며, 주조류로가 중앙에 위치하고 있고 그를 중심으로 작은 규모의 조류로 들이 발달하고 있다. 표층퇴적물의 입도는 7~8 ϕ 로 세립하며 지역에 따라 큰 차이가 없고 퇴적율은 0.2~0.6 cm/yr로 알려져 있다 (김, 1989). 주조류로 근처에서 보이는 표층퇴적물은 갈색의 니질퇴적물이지만 표층 이하 수 mm에서는 퇴적물의 색이 까만 색으로 변하며 황화수소 냄새가 심하게 난다. 한편 시료채취 위치에서는 퇴적물에서 표층이나 수직적으로 생물 교란의 흔적이 전혀 관찰되지 않았다.

한편 Lee and Kim(1990)은 반월조간대에서 사계절 모두 황산염환원이 일어나며 그에 따라 황화수소, 인산염, 암모늄이온 등의 농도가 깊이에 따라 증가하는 현상을 보고하였다. 또한 계절간 많은 차이를 보이는 온도의 영향을 많이 받아 여름과 겨울에 황산염환원 반응속도가 약 10배 정도 차이가 나 다른 용존성분의 농도구배에도 영향을 주는 것으로 보고하였다.

시료 채취 및 실험방법

주상 시료는 1990년 9월, 12월 및 1991년 1월,

4월, 5월, 7월, 1992년 3월, 4월에 걸쳐 동일한 지역에서 채취하였다. 채취시간은 최저간조시간을 택하여 물이 완전히 빠진 후 1시간 이내에 시료를 채취하였다. 시료를 채취할 때는 직경 11 cm, 길이가 50 cm인 아크릴 코어를 이용하였다.

채취한 주상 시료는 현장에서 공기와의 접촉이 없도록 잘 밀봉하여, 곧 실험실로 옮긴 다음 질소로 채운 glove box 내에서 일정 깊이로 절단했다. 절단할 때 생물교란의 흔적은 보이지 않았으며 표층 아래에서 퇴적물의 색은 까만 색이었다. 절단한 퇴적물은 잘 섞어서 50 ml 원심관에 담은 뒤, 원심분리기에서 약 4000 rpm으로 약 20분간 원심분리하여 공극수를 채취하였고 퇴적물 분석을 위한 시료는 원심관에 넣고 남은 시료를 이용하였다. 채취한 공극수는 영양염류와 황산염, 염분 측정을 위한 시료와 용존금속 정량을 위한 시료를 분리하여 보관하였고, 공극수 채취시 pH를 측정하였다. 특히 용존금속 정량을 위한 시료는 산성화시켜 보관하였다. 공극수의 용존성분은 모두 3일 안에 분석하였으며 각각의 실험방법은 Table 1과 같다.

퇴적물 중 황화물은 질소로 채워진 glove box에서 꺼내자마자 분석을 실시하였다. Acid volatile sulfur (AVS)는 2 N 염산과 염화주석을 넣은 뒤 발생하는 황화수소를 초산아연으로 포집하여 iodometric tit-

Table 1. Experiment methods determining each chemical species in pore water

Chemical species	Method	Accuracy or precision
Sulfate	Back titration using Barium ion ¹	accuracy 95%
Ammonium	Spectrophotometry using indophenol method ²	precision 90%
Phosphate	Spectrophotometry using molybdate solution ³	precision 95%
Silicate	Spectrophotometry using molybdate solution ⁴	precision 95%
H ₂ S	Spectrophotometry using ferric chloride ⁵	precision 90%
Fe ²⁺	Spectrophotometry using ferrozine ⁶	precision 95%
Chlorinity	Titration with AgCl solution method	accuracy 95%

- 1: Howarth, 1978
- 2: Ivancici and Degobbis, 1974
- 3: Murphy and Riley, 1962
- 4: Fanning and Pilsen, 1971
- 5: Cline, 1969
- 6: Stookey, 1970

ration으로 정량하였다(Morse and Cornwell, 1987). Element sulfur는 남은 시료를 아세톤으로 용출시킨 뒤 2가 크롬용액을 환원제로 넣어 황화수소를 발생시키는 방법으로 정량하였다. Pyrite sulfur는 역시 남은 시료로 2가 크롬용액과 6N 염산을 넣어 끓이면서 황화수소를 발생시켜 AVS를 정량하는 방법으로 정량하였다(Zhabina and Volkov, 1978). 이상의 실험방법을 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다.

결 과

1. 공극수의 용존 성분

1.1 황산염(Fig. 3)

황산염의 농도는 모든 주상시료에서 깊이에 따라 감소하는 경향을 보인다. 표층에서 황산염의 농도는 약 17~26 mM이며, 1990년 9월, 12월과 91년 1월, 4월, 92년 3월에는 깊이 20~30 cm에서 황산염이 거의 제거되는 현상을 보인다. 다른 시기에도 황산염이 완전히 제거되는 현상은 관찰되지 않지만 역시 깊이에 따라 황산염의 농도가 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타난다. 이는 무산소 환경에서 박테리아가

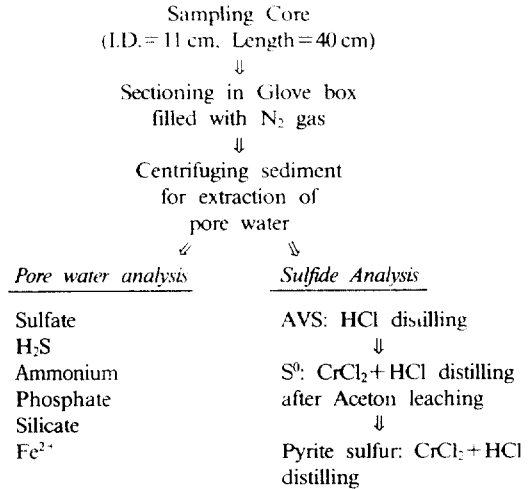


Fig. 2. Flow chart of analysis of core samples

유기물을 산화시킬 때 황산염이 산화제로 사용되어, 공극수에서의 농도가 깊이에 따라 감소하는 양상을 아주 잘 나타낸다. 한편 계절에 관계없이 황산염의 농도가 깊이에 따라 현저하게 줄어드는 현상은 겨울에도 활발하게 황산염이 환원되었음을 나타낸다. 이러한 결과는 Lee and Kim(1990)에 의해 보고된 바도 있다.

1.2 암모늄 및 인산염(Fig. 3)

암모늄은 최대 농도가 약 1~8 mM에 달하나 90년 9월과 91년 1월에는 낮은 농도를 보인다. 하지만 대체적으로 깊이에 따라 증가하는 경향이 뚜렷하다. 인산염은 표층에서는 수 십 μ M의 농도를 보이지만 역시 깊이가 증가하면서 농도가 점차 높아져 약 600~1000 μ M까지 도달한다. 공극수의 암모늄과 인산염은 주로 박테리아에 의한 유기물 분해의 결과로 황산염 환원에 수반되어 생성된다. 따라서 깊이가 증가하면서, 퇴적물 내에 축적되어 공극수에서의 농도는 증가한다. 본 연구지역에서는 이러한 현상이 잘 반영되어, 대체로 깊이에 따라 농도가 증가하며, 깊이가 증가할수록 그 농도의 증가율은 점차 완만해진다. 이상과 같은 암모늄과 인산염의 퇴적물 내 축적은 황산염의 급격한 감소의 결과이다.

1.3 황화수소, 철이온(Fig. 4)

황화수소는 표층에서는 측정 한계 이하로 존재하지만 깊이가 증가함에 따라 농도가 증가하여 약 20~30 cm에서 최대값에 도달하며, 그때 농도는 약

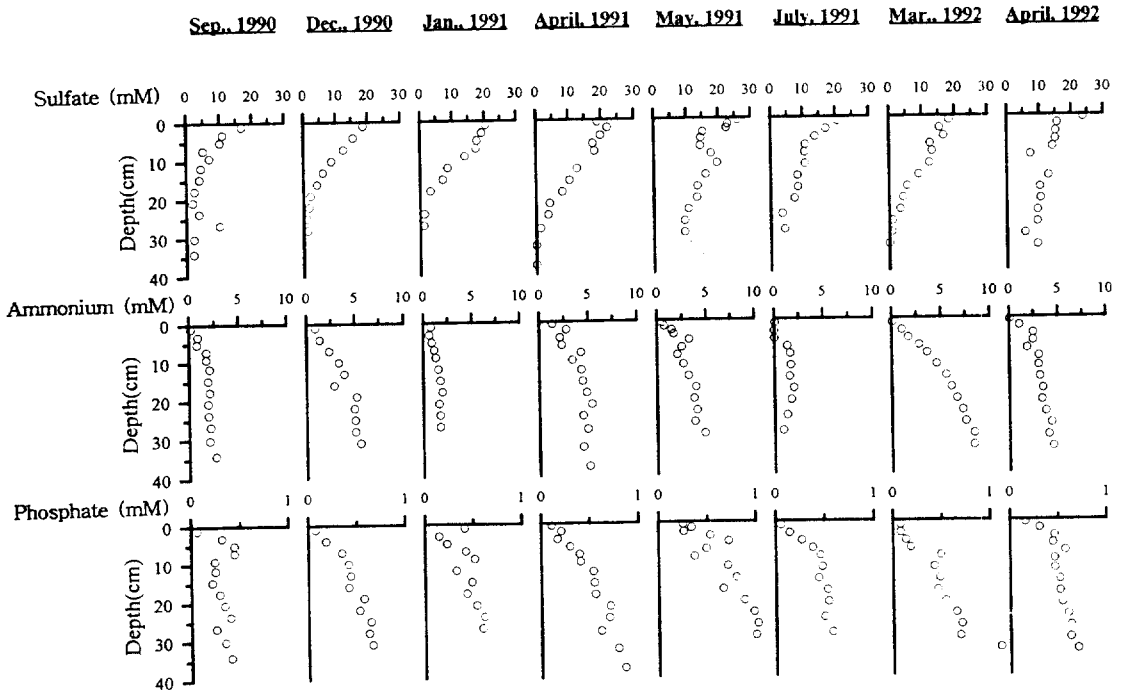


Fig. 3. Depth profiles of sulfate, ammonium and phosphate in pore waters.

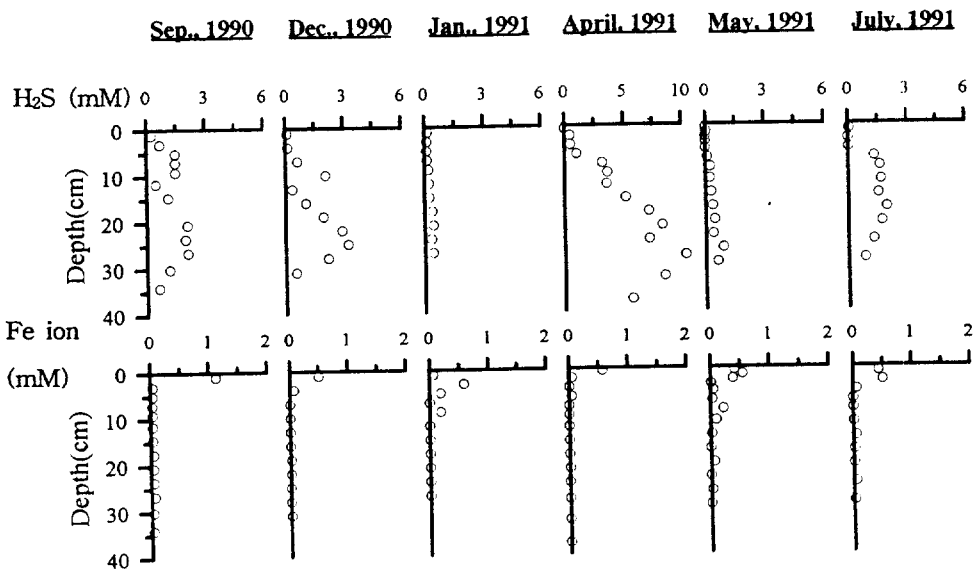


Fig. 4. Depth profiles of hydrogen sulfide and Fe ion in pore waters.

2 mM까지 나타난다. 그리고 91년 4월에는 농도가 10 mM에 달한다. 깊이에 따라 황화수소 농도가 증가하는 현상은 황산염의 환원이 계속적으로 일어나 공극수에 축적된 결과로 생각된다.

용존철의 농도는 모두 표층에서 최대값을 보이고 그 이하에서 급격히 제거되어 거의 측정되지 않는 특징적인 양상을 보인다. 표층에서 보이는 최대 농도는 0.5~0.6 mM이다. 용존철은 산화물의 형태로

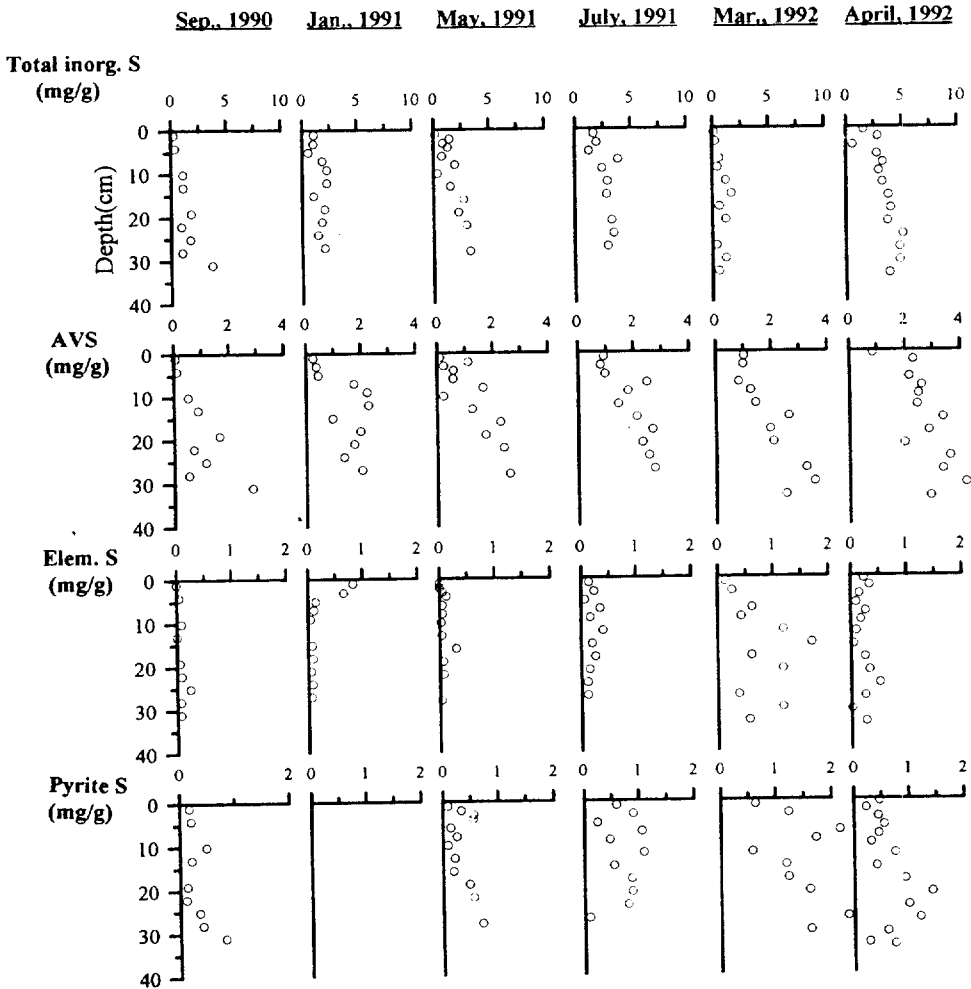


Fig. 5. Profiles of total inorganic sulfur and sulfur species in sediments.

입자에 피복되어 있거나(coating), 입자상으로 존재하는 철이 유기물 산화과정에 참여한 결과 용존철 상태로 공극수에 존재하게 된다. 공극수에 있는 용존철은 역시 유기물분해 과정에서 생기는 황화수소나 인산염 등과 반응하여 황화철과 같은 자생광물(authigenic minerals)을 형성하게 되며, 그에 따라 용존철의 농도가 감소한다. 따라서 본 연구지역에서 용존철이 완전히 제거되는 현상은 황화철과 같은 광물의 형성을 지시한다.

2. 퇴적물 내의 황화물

공극수 내 환원된 황의 최종산물은 황화수소이지만 황화수소는 또 다른 반응을 거쳐 황화물로 침

전한다. 이 때 생성물은 AVS이며 더 반응이 일어난 후 안정한 pyrite가 생성된다. Pyrite의 생성에 대하여는 여러 가능성이 제시되고 있다. 본 지역에서는 황산염환원에 의한 무기황화물의 형성이 중요할 것으로 생각되어, 그 환원의 주생성물인 AVS와 pyrite를 분석하였다. 그리고 황화물 생성반응을 고찰하기 위해 element sulfur를 함께 분석하였다(Fig. 5)

2.1 총황화물량

퇴적물 내에 포함된 총황화물의 양(AVS + element sulfur + pyrite)은 표층에서 0.2~1.2 mg/g이고 깊이에 따라 증가하여 최대 7.9 mg/g까지 나타난다. 깊이에 따라 황화물의 양은 변동이 심하나 대체적으로 증가한다. 그리고 각 시기에 따른 황화

물의 양은 별 변동이 없으나 92년 3월과 4월에 높은 값이 보인다. 이 시기는 각 황화물의 양이 다른 시기보다 모두 높게 나오는 것이 특징이다.

2.2 AVS

퇴적물 내 AVS의 표층에서의 함량은 0.1~1.0 mg/g로 측정되었으며 깊이에 따라 대체적으로 증가하는 경향을 보인다. 최대 함량은 약 30 cm 깊이에서 나타나는데 조사시기에 따라 2.0~3.6 mg/g까지 증가한다. 91년 1월, 5월 및 7월의 경우 대체적으로 약 10 cm를 경계로 그 위에서보다 그 아래에서 monosulfides의 양이 비교적 급격히 증가하는 것으로 보인다.

2.3 Element Sulfur, Pyrite sulfur

Element sulfur는 91년 7월, 92년 3, 4월을 제외한 모든 자료에서 대체적으로 0.1 mg/g 이하의 적은 양이 존재한다. 그리고 91년 1월을 제외하고 깊이에 따른 농도 구배는 거의 나타나지 않는다. 91년 1월의 경우 표층에서 0.8 mg/g의 아주 높은 값이 나타난다. Element sulfur는 -2가의 황이 재산화되거나 산화된 황이 환원되는 중간단계에서 나타나는 형태이므로 이 때 표층부근에서 황산염 환원이 덜 일어났을 가능성이 있는 것으로 생각된다. 이는 또한 91년 1월에 낮은 황화수소와 암모늄이온의 농도로 설명될 수 있을 것이다. 한편 91년 7월과 92년 3, 4월에는 0.1~0.4 mg/g으로 다른 달보다 약 2배 정도 높은 함량을 나타내어 이 때 다른 달보다 element sulfur의 형성이 활발했음을 보인다. Pyrite sulfur의 양은 약 0.1~2.7 mg/g으로, 깊이에 따른 뚜렷한 증가 혹은 감소 경향을 보이지 않는다.

토 의

1. 초기속성과정에서의 황화물 분포

초기속성과정에서 공극수로부터 환원된 황은 최종적으로 -2가의 산화수를 가진다. -2가 황은 반응성이 좋아서 기체 혹은 용존상이나 고체상으로 존재한다. 무산소 환경에서 황화물은 황화수소(H₂S)나 고체 황화물(FeS, pyrite 등)로 주로 존재한다 (Lord III and Church, 1983; Howarth and J rgen sen, 1984; Swider and Mackin, 1989; Nriagu and Soon, 1985). 황산염이 환원된 결과로 생긴 황화수소의 일부는 공극수 중의 용존철이나 퇴적물 입자에

Table 2. Possible reactions forming sulfide minerals.

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$ — ① (Leslie et al., 1990)
$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS + H^+$ — ② (Davidson, 1980)
$3FeS + S^0 \rightarrow Fe_3S_4$ — ③ (Leslie et al., 1990)
$2FeOOH + H_2S + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 4H_2O$ — ④ (Boudreau, 1991)
$FeOOH + 3/2 HS^- + 1/16 S_8^0 + 3/2 H^+ \rightarrow FeS_2 + 2H_2O$ — 5 (Lord & Church, 1983)
$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2$ — ⑥ (Leslie et al., 1990)
$Fe_3S_4 + 2S^0 \rightarrow 3FeS_2$ — ⑦ (Leslie et al., 1990)
$H_2S + FeS + oxidants \rightarrow FeS_2 + H^+ + SO_4^{2-}$ — ⑧ (Swider & Mackin, 1989)

산화물, 혹은 수산화물의 형태로 침전되어 있는 철과 반응하여 철황화물을 형성한다. 이러한 반응에 의해 생성되는 황화물과 element sulfur는 궁극적으로 가장 안정한 형태인 pyrite를 형성하는데 사용된다. 가능한 황화물 형성 반응은 Table 2와 같다.

황화물을 형성하는 반응에는 철이온과 황화수소 혹은 -2가의 황이 monosulfides 침전을 형성하는 것과, monosulfides가 다시 element sulfur와 pyrite를 형성하는 반응이 있다. 물론 반응 기작은 연구 대상이 되는 환경에 따라 다를 것이다. 하지만 대체적으로 살펴보면 황화물을 형성하는데는 금속이온, 황화수소의 농도와 element sulfur의 양이 직접적으로 관계하며 이에 영향을 줄 수 있는 화학적 조건이 크게 작용함을 알 수 있다.

2. 반월조간대에서 황화물 형성기작 및 조절요인

앞서 언급했듯이 퇴적물 내에서 amorphous FeS, mackinawite, greigite 같은 monosulfides는 주로 철과 황화수소가 반응하여 형성된다. FeS가 처음 단계에서 형성될 때는 비정질(amorphous)의 FeS나 mackinawite로 만들어지며, 좀 더 결정화됨에 따라 greigite나 pyrrhotite로 바뀌게 된다. 이러한 monosulfides의 침전이 얼마나 잘 일어나는지에 대한 기준으로 위 ②식의 Ion Activity Product(IAP)를 계산하여 monosulfides의 용해도적(solubility product, Ksp)과 비교하는 방법이 사용된다. 용해도적은 반응에 참여하는 각 화학종들의 농도를 모두 곱한 값을 생성되는 화합물의 농도로 나눈 값이다.

한편 IAP는 화학적으로 계산되는 지표로서, 반응에 참여하는 화학종들의 활동도를 이용하여 계산되는 값이다. 용해도적과 IAP를 비교하면 어떤 화합

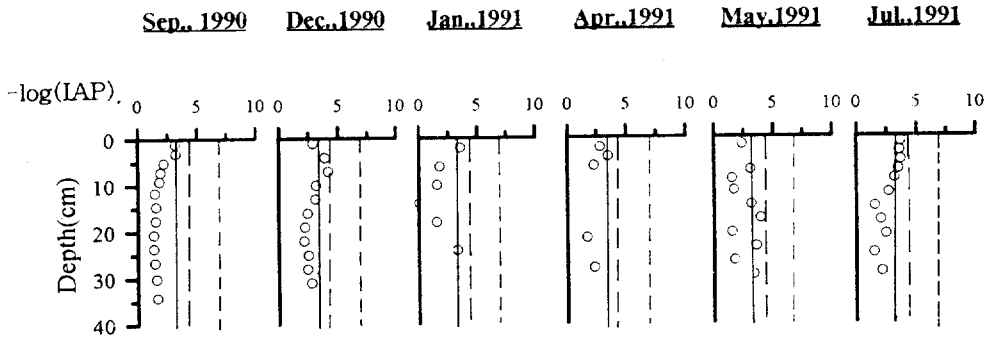


Fig. 6. Plots of calculated IAP values in depth. Solid line: Amorphous FeS, long dash: mackinawite, short dash: pyrrhotite.

물의 포화도를 알 수 있는데 IAP가 더 클 경우 과포화가 되고 작을 경우 불포화가 된다. 따라서 일정 조건하의 수용액에서 화합물 형성 반응에 참여하는 화학종들의 활동도를 정확히 알 수 있으면, 이것이 황화물 침전을 지시하는 지표로 사용될 수 있다. 그리고 많은 연구에서 포화도를 이용하여 화합물의 침전 가능성을 논의하고 있다(Berner, 1980). 본 연구에서 황화물의 IAP를 계산할 때는 HS^- 와 Fe^{2+} 의 활동도 계수(activity coefficient) γ_{HS^-} , $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$ 와 각각의 농도가 필요하다. HS^- 와 Fe^{2+} 의 농도는 공극수에서 측정된 자료를 이용하였으며 활동도 계수는 각각 본 연구지역 표층에서의 염분일 때의 값인 0.410과 0.257을 이용하였다(Davidson, 1980). 그리고 IAP와 비교하기 위한 amorphous FeS, greigite 및 pyrrhotite의 Ksp 값은 Millero(1986)의 결과를 사용하였다. IAP는 다음과 같이 계산하였으며 Fig. 6에는 IAP에 $-\log$ 를 취한 값을 이용하여 나타냈다.

$$\text{IAP} = \gamma_{\text{HS}^-}[\text{HS}^-] \gamma_{\text{Fe}^{2+}}[\text{Fe}^{2+}]$$

이 결과는 본 연구지역의 공극수가 amorphous FeS에 대해서는 때로 불포화임을 보여준다. 하지만 greigite, pyrrhotite에 대해 계절과 깊이에 관계없이 항상 과포화 되어 있어 반월조건대에서 monosulfides의 침전은 활발히 일어나는 과정이라고 생각된다. 본 연구지역에서 황화물의 양은 대체적으로 깊이에 따라 증가하며 최대 3 mg/g이 넘는다. 그리고 이 양은 element sulfur나 pyrite 보다 많다. 이런 경향과 monosulfides의 깊이에 따른 증가 현상은 활발한 monosulfides 침전을 지시한다.

한편 element sulfur는 앞에서 언급한 바와 같이

monosulfides의 재산화로부터 형성되거나, 황산염이 황화수소의 형태로 환원되는 과정에서 생성되는데 결국 sulfide의 재산화가 element sulfur의 potential source로 알려져 있다(Swider & Mackin, 1989). 또한 element sulfur는 환원환경에서는 질산염이나 3가 철을 이용하는 박테리아에 의해 산화되거나, soluble sulfide로 환원되기도 하는 등 아주 반응성이 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 element sulfur의 경우는 총형성율(gross rate of formation)이 순형성율(net rate of formation)보다 클 것으로 예상되며(Howarth & Jørgensen, 1983) 이는 실제로 생성되는 양이 관찰되는 양보다 클 수 있음을 말해 준다.

본 연구에서 element sulfur의 양은 다른 황화합물에 비해 적다. 이는 본 지역에서 일어나는 활발한 황산염 환원에 따라 -2 가의 황이 생성되는 과정의 중간 단계인 element sulfur가 잘 보존되지 못하고, 또 -2 가의 황으로부터의 재산화 현상도 거의 일어나지 않기 때문일 것이다. 오히려 element sulfur가 다시 -2 가의 황으로 환원될 수 있는 가능성이 크다(Troelsen and Jørgensen, 1982). 따라서 element sulfur의 경우 나타나는 총형성율과 순형성율의 차이를 설명할 수 있다.

이러한 현상은 표층퇴적물에서조차 element sulfur의 양이 적은 것으로 알 수 있다. 하지만 수 십 cm 깊이까지도 원소황이 존재하여, 이 지역이 강한 환원환경이지만 원소황이 존재할 수 있는 좁은 pH와 Eh범위 안에 있다는 것을 암시하며 이는 환경의 산화환원전위에 관한 구체적인 연구가 진행되어야 밝힐 수 있을 것이다.

이상의 논의에서 고찰한 monosulfides나 element sulfur는 퇴적물 내에서 안정한 형태가 아니며, 최종적으로 pyrite를 형성하게 되는 중간 단계의 산물이다. pyrite의 형성기작은 Table 2에서 나타낸 것과 같이 주로 철과 황화수소의 반응(5), monosulfides와 element sulfur의 반응(6) 및 monosulfides와 황화수소의 반응(8) 등이다. 그러나 이외에도 greigite의 용해로 인한 pyrite의 형성 (Berner, 1967), 용존철과 polysulfide의 반응에 의한 형성 (Goldhaber & Kaplan, 1974; Lord III & Church, 1983) 등도 보고되었다. 또한 생성속도에 관해서도 상온에서 빨리 잘 일어날 수 있는 반응(Howarth, 1979)이라는 연구결과와 아주 느릴 것이라는 결과가 상반되게 제시되어 있다. 하지만 이상에서 제시된 화학반응 중 특정한 퇴적환경에서 어느 반응이 분명한지 알려진 것은 없고 이제까지의 연구결과들을 종합할 때 각 환경에 따라 그 생성기작이 다를 것이라는 추측이 가능하다.

본 연구지역에서 측정되어진 결과는 표층 이하에서 monosulfides가 총황화물의 80% 이상으로 우세하다. 이는 상대적으로 불안정한 monosulfides의 특성으로 볼 때 아주 예외적이며 지금까지의 황화물의 형성에 관한 연구들과는 다른 특징이다. 따라서 반월조간대에서 pyrite 형성에 있어서 중요하게 생각되는 기작은 monosulfides가 주로 참여하는 반응이 되어야 한다. 그러한 반응으로는 철 산화물과 element sulfur, 황화수소의 반응(5), monosulfides와 element sulfur의 반응(6, 7) 및 monosulfides와 황화수소의 반응(8) 등을 들 수 있다. 그러므로 pyrite를 형성하는데 영향을 미치는 요인으로는 황화수소의 농도, monosulfides의 양, element sulfur의 양 등이 될 것이다.

황화수소의 농도는 황산염 환원이 활발하여 수 mM에 이르고, 연구지역 퇴적물의 pH가 대체로 6~7 정도임을 생각하면 용존상태의 황화수소는 언제나 충분하다고 가정할 수 있다.

한편 침전되는 monosulfides는 침전시의 조건에 따라 그 결정의 크기가 달라진다. 이러한 요인은 monosulfide의 재용해율(redissolution rate)에 영향을 주게 되어 결국 pyrite를 형성하는 반응속도에 영향을 주게 된다(Rickard, 1975). Mackinawite나 greigite가 pyrite 형성의 precursor가 되기 위해서는

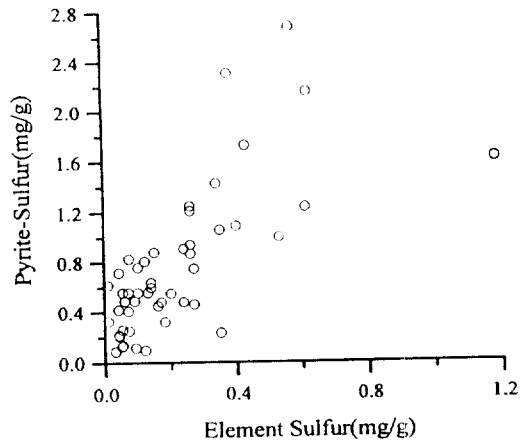


Fig. 7. Relation between element sulfur and pyrite sulfur.

퇴적물입자에 coating되거나 미세입자(submicron particle)로 존재하는 것이 유리하다(Morse & Cornwell, 1987). 본 연구지역에서 침전되는 monosulfides의 형태는 관찰하지 못하였다. 그러나 element sulfur나 pyrite에 비해 그 양이 아주 많으므로 pyrite 형성 반응을 결정하는 단계는 아니라고 생각된다. 또한 그 양이 충분하다고 가정할 때 monosulfides의 용해율도 pyrite를 형성하는 반응에 직접적인 영향을 주지는 않을 것이다.

한편 element sulfur는 앞에서도 지적한 바와 같이 화학 반응성은 크지만, 양이 0.1 mg/g 이하로 아주 적다. 따라서 monosulfides의 양이 충분하여 재용해를 고려할 필요가 없다면 element sulfur는 pyrite 형성에 있어서 제한요소가 될 수 있다. 본 연구지역에서 pyrite와 element sulfur 사이의 관계를 보면 element sulfur의 양이 증가하면서 pyrite의 양이 증가함을 알 수 있다(Fig. 7). 또한, 뒤에서 언급하겠지만 element sulfur가 표층 수 cm 이내에서 제한되어 형성되며, pyrite 형성에 있어서 그 반응을 조절하는 요인이 된다면 pyrite 역시 표층 부근에서 제한되어 형성될 것이다. 그리고 pyrite나 element sulfur의 재산화 혹은 환원이 일어나지 않고, 계속적인 steady state를 유지한다면 그 수직분포 역시 element sulfur와 유사하게 나타나, 깊이에 따라 특별한 양상을 보이지 않으리라 생각된다. 이러한 가정은 계절에 따라 황산염환원현상이 차이가 나더라도 퇴적물 내 황화물은 거의 계절에 따라 일정하게 일어나는 사실로 유추가 가능하다. 이러한 사실들은

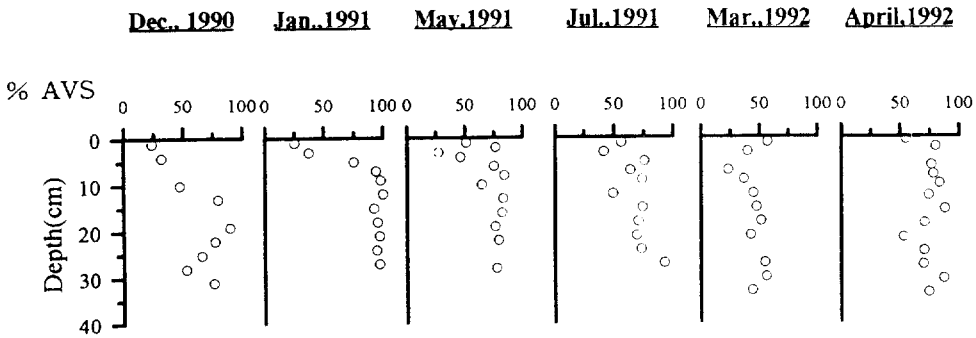


Fig. 8. Proportions of AVS in total sedimentary inorganic sulfur.

element sulfur가 pyrite 형성의 주요조절요인임을 뒷받침해 주는 증거가 될 것이다.

3. 황화물의 수직적 분포 조절요인

황산염 환원에 의해서 황화수소가 생기고 이것이 용존철과 반응하여 monosulfides를 침전시키게 되면 황산염 환원이 가장 활발한 표층 아래에서 monosulfides의 양이 많아야 할 것이다. 이는 용존철이 표층 아래에서 급격히 감소하는 것과 황화수소의 농도가 표층에서 약 5~10 cm까지 적은 사실로 알 수 있다. 그 이하에서는 반응할 용존철이 거의 없기 때문에 황화수소의 농도가 서서히 증가한다(Goldhaber and Kaplan, 1974). 그러나 본 연구지역에서 나타난 monosulfides의 수직 분포는 약 10 cm 깊이까지 그 양이 적고 그 이하에서 급격히 증가하는 경향을 보인다.

표층에서 양이 적은 것은 그 깊이까지 생성된 monosulfides가 다시 산화되기 때문으로 생각되며, 산화된 monosulfides는 element sulfur 같은 산화된 형태의 황화물이 될 것이다. monosulfides의 산화는 산소나 goethite와 같은 철산화물, 혹은 magnetite와 같은 광물과도 반응하여 일어날 수 있는 것으로 알려져 있는데(Boudreau, 1991), 이 지역의 퇴적물에서는 생물교란작용이 없어서 산소는 표층 수 mm에 제한되므로 monosulfides는 주로 입자상의 금속산화물을 이용하며 산화될 것이다. 한편 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 monosulfides의 형성은 표층부근 뿐아니라 40 cm까지의 전 깊이에서 가능하다. 이는 표층에서 재산화가 일어나더라도 퇴적물의 깊이에 따른 증가가 가능함을 말한다.

한편 monosulfides는 그로부터 재산화되어 형성된 element sulfur와 반응하여 pyrite를 형성할 것이며 monosulfides의 침전과 재산화는 공극수와 퇴적물 화학에 큰 영향을 주리라고 생각된다.

본 지역의 element sulfur나 pyrite는 깊이에 따라서 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 이 두 화학종이 표층 부근에 제한되어 형성되는 가능성을 보여준다. 즉, element sulfur는 표층 이하 수 cm 이내에서 만들어져 FeS와 함께 pyrite를 형성하는데 쓰이지만 그 이하의 깊이에서는 element sulfur의 형성이 매우 느리게 일어나거나 거의 일어나지 않을 것으로 생각된다. 이는 element sulfur가 주로 sulfide의 산화에 의해서 생기기 때문인데 깊이가 증가할수록 더욱 FeS가 안정해지는 산화환원조건이 형성될 것으로 예상되기 때문이다. 따라서 깊이가 증가함에 따라 element sulfur는 표층에서만 활발히 생기지 않고 그에 따라 깊이에 따라 element sulfur나 pyrite의 양이 증가하지 않는다.

Total sulfur에 대한 monosulfides의 비율은 이상과 같은 사실을 잘 나타내 준다(Fig. 8). 일반적으로 pyrite는 환원되어 침전하는 황의 최종 저장고(reservoir)로 알려져 있어서 총황화물에서의 비율이 깊이에 따라 점차 증가하며 monosulfides보다도 그 비율이 높다(King, 1988; Nriagu and Soon, 1985). 하지만, 본 연구지역에서는 오히려 처음 단계에서 생성된다고 알려져 있는 monosulfides가 깊이 약 10 cm 이하에서 pyrite와 element sulfur에 비해서 훨씬 우세하게 나타나며 pyrite는 element sulfur보다 그 양이 더 많다. 이러한 양상이 계속적으로 나

나나는 것은 앞에서도 언급했듯이 element sulfur와 pyrite의 형성이 표층에서 제한되고, monosulfides가 안정한 환원 조건이 일정 깊이 이하에서 계속적으로 유지되기 때문일 것이다.

결 론

본 연구지역에서는 계절에 관계없이 황산염환원이 활발하게 일어나고 있다. 그에 따라 인산염과 암모늄, 황화수소의 농도 등이 깊이에 따라 증가하는 경향이 뚜렷하게 나타나고 있다. 깊이에 따라 급격히 감소하는 철이온의 특징적인 농도구배와 황화수소의 농도는 황화물의 침전이 활발하게 일어날 것을 지시하며 대략적인 IAP의 계산으로도 이를 알 수 있었다.

한편 monosulfides, element sulfur, pyrite sulfur로 나누어 측정한 퇴적물 내의 황화물 중 가장 많이 존재하는 형태는 monosulfides였으며 이는 총 황화물의 약 50% 이상을 차지했다. Pyrite와 element sulfur는 1 mg/g 이하로 양이 적었다. 위의 세가지 황화물을 합한 값인 총황화물의 깊이에 따라 다르나 0.2~7.9 mg/g이었다. Monosulfides는 이 지역에서 비교적 많이 있는 황화수소와 용존철이 직접 침전을 일으켜 형성되는 것으로 생각된다. Element sulfur는 표층 부근에서만 monosulfides의 산화에 의해 제한적으로 형성되는 것으로 생각되며 이는 깊이에 따라 변화가 거의 없는 농도 구배를 설명할 수 있을 것이다. Pyrite의 형성은 주로 element sulfur의 양에 의해 제한받는 것으로 생각된다.

참고문헌

- 김동선, 1989. 반월지역 조간대 퇴적물의 공극수화학특성과 그 계절변화에 관한 연구. 서울대학교 석사학위논문.
- Berner, R. A., 1964. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Mar. Geol.*, **1**: 117-140.
- Berner, R. A., 1980. *Early Diagenesis-A Theoretical Approach*. Princeton Univ. Press, U.S.A., pp.241.
- Boudreau, B. P., 1991. Modelling the sulfide-oxygen reaction and associated pH gradients in porewaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 145-159.
- Cline, J. D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 454-458.
- Davidson, W., 1980. A critical comparison of the measured solubilities of ferrous sulphide in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 803-808.
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhamer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 1075-1090.
- Goldhaber, M. B., R. C. Aller, J. K. Cochran, J. K. Rosenfeld, C. S. Martens and R. A. Berner, 1977. Sulfate reduction, diffusion, and bioturbation in Long Island Sound sediments: Report of the FOAM group. *Amer. Jour. Sci.*, **277**: 193-237.
- Hines, M. E., S. L. Knollmeyer and J. B. Tugel, 1989. Sulfate reduction and other sediments biochemistry in a northern New England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 578-590.
- Howarth, R. W., 1978. A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters and sediment pore waters. *Limnol. Oceanogr.*, **23**: 1066-1069.
- Howarth, R. W. and B. B. Jørgensen, 1984. Formation of ^{35}S -labeled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1807-1818.
- Howarth, R. W. and A. Giblin, 1983. Sulfate reduction in the salt marshes at Sapelo island, Georgia. *Limnol. Oceanogr.*, **28**: 70-82.
- Ivancic, I. and D. Degobbi, 1974. an optical manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. *Water Research*, **18**(9): 1143-1147.
- King, G. M., 1983. Sulfate reduction in Georgia salt marsh soils: an evaluation of pyrite formation by use of ^{35}S and ^{55}Fe tracers. *Limnol. Oceanogr.*, **28**(5): 987-995.
- Lee, C. B. and D. S. Kim, 1990. Pore water chemistry of intertidal mudflat sediments: 1. Seasonal Variability of nutrients profiles(S, N, P). *Jour. Oceanol. Soc. Korea*, **25**(1): 8-20.
- Leslie, B. W., D. E. Hammond, W. M. Berelson and S. P. Lund, 1990. Diagenesis in anoxic sediments from the California continental borderland and its influence on iron, sulfur, magnetite behavior. *Jour. Geophys. Res.*, **95**: 4453-4470.
- Li, Y. H. and S. Gregory, 1974. Diffusions of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 703-714.
- Lord, III C. J. and T. M. Church, 1983. The geochemistry of salt marshes: Sedimentary ion diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 1381-1391.
- Millero, F. J., 1986. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Mar. Chem.*, **18**: 121-147.
- Morse, J. W. and J. C. Cornwell, 1987. Analysis and dist-

- tribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, **22**: 55-69.
- Murphy, J. and Riley, J. P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. *Anal. Chim. Acta*, **27**: 31-36.
- Nriagu, J. O. and Y. K. Soon, 1985. Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 823-834.
- Richard, S. R. and C. A. Kelly, 1991. Organic volatile sulfur in lakes of the Canadian Shield and its loss to the atmosphere. *Limnol. Oceanogr.*, **36**(3): 468-482.
- Rickard, D. T., 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Amer. Jour. Sci.*, **275**: 636-652.
- Saltzman, E. C. and W. J. Cooper, 1989. Biogenic Sulfur in the Environment. ACS Symposium Series 393. American Chemical Society, USA.
- Stookey, L. L., 1970. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, **42**: 779-781.
- Shin, H. C., 1986. Environment and distribution of the macrofauna on intertidal mud flat, Yellow Sea. Seoul Nat'l Univ., Master thesis.
- Swider, K. T. and J. E. Mackin, 1989. Transformation of sulfur compounds in marsh-flat sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 2311-2323.
- Troelsen H. and B. B. J rgensen, 1982. Seasonal dynamics of element sulfur in two coastal sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **15**: 255-266.
- Walkley, A. and I. A. Black, 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, **27**: 29-38.
- Zhabina, N. N. and I. I. Volkov, 1974. A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. In: Krumbain, W. E. eds., *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, volume 3: Methods, Metals and Assessment. pp. 735-746.

Accepted September 21, 1993