

탄질 유기물과 케로젠의 풍화 : 탄소와 산소의 지화학적 순환 및 환경화학적 반응에 미치는 영향

장 수 범*

Weathering of Coal and Kerogen : Implications on the Geochemical Carbon and Oxygen Cycle and the Environmental Geochemical Reactions

Soobum Chang*

ABSTRACT : Sedimentary organic matter, exposed to continental surficial environment, reacts with oxygen supplied from the atmosphere and forms carbon-containing oxidation products. Knowledge of the rate and mechanisms of sedimentary organic matter weathering is important because it is one of the major controls on atmospheric oxygen level through geologic time. Under the abiological conditions, the oxidation rate of coal organic matter by molecular oxygen is enhanced by the increase of oxygen concentration and temperature. At ambient temperature and pressure, aqueous coal oxidation results in the formation of dissolved CO₂, dissolved organic carbon (DOC) and solid oxidation products which are all quantitatively significant reaction products. The effects of pH, ultraviolet light, and microbial activity on the weathering of sedimentary organic matter are poorly constrained. Based on the results of geochemical and environmental studies, it is believed that the photochemical reaction should play an important role in the decomposition and oxidation of sedimentary organic matter removed from the weathering profile. At higher pH conditions, the production rate of DOC can be accelerated due to base catalysis. These high molecular weight organic matter can react with man-made pollutants such as heavy metal ions via adsorption/desorption or ion exchange reactions. The effect of microbial activity on the oxidative weathering of sedimentary organic matter is poorly understood and remains to be studied.

서 론

퇴적유기물이 대륙 지표환경에서 풍화작용을 받으면 대기중 혹은 수중의 산소가 소비되고 무기탄소화합물 혹은 유기탄소화합물이 생성된다. 이와 같은 퇴적유기물의 산화는 지질시대를 통해 대기중 산소 함량을 조절해 온 주된 요인들중 하나이다 (Berner, 1989; Berner and Canfield, 1989).

또한 지질학적 시간의 범위에서는 이산화탄소만이 주된 풍화생성물이고, 지표에 노출된 퇴적유기물이 침식작용을 받은 후에 채퇴되는 일은 드물다고 믿어져 왔다. 그러나 지표에 노출된 탄질물은 상온에서 산소와 반응하여 친수성

(hydrophilic) 고분자 유기탄소화합물 혹은 부식물 (humic substance)을 생성함이 알려져 있다 (Broughton, 1972). 고분자 유기탄소화합물은 유기산성기 (carboxylic group) 혹은 수산화기 (hydroxyl group)를 함유하고 있어 물속에 쉽게 용해되고 금속이온 및 기타 오염물질과 흡착 반응 (adsorption)을 할 것이 예상된다. 이러한 용존 유기탄소화합물의 중요성은 환경화학 혹은 환경공학적인 연구를 통해 이미 잘 알려져 있다 (Westall *et al.*, 1995; Gaffney *et al.*, 1996).

이와 같은 지사학적, 환경학적 중요성에도 불구하고 퇴적암내 유기물 (즉, 케로젠 및 탄질물)의 산화반응속도 및 기작에 대한 연구가 상온 상압의 조건하에서 수행된 예는 매우 드물다. 본 논문의 목적은 지금까지 보고되어온 지질학적, 석탄학적 그리고 환경학적 연구 결과를 비교 분석하여 자연조건 하에서 퇴적유기물이 어떻게 풍화되는지를 추측하고 앞으로의 연구방향을 제시하는 데 있다.

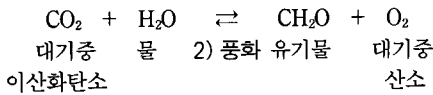
* 예일대학교 대학원 지질학 및 지구물리학과 (Department of Geology and Geophysics, Yale University, P.O. Box 208109, New Haven, Connecticut 06520-8109, USA), E-mail: soobum_chang@hanmail.net

퇴적유기물 풍화의 지사학적 중요성

지금까지 해결되지 않은 지구화학적 탄소순환의 주요 문제점중 하나는 퇴적암내 유기물의 풍화속도를 추정하는 것이다. 퇴적암내 유기물은 보통 미세한 입자상태의 탄소화합물인 케로젠으로 존재한다 (Durand, 1980). Holland (1984)는 풍화작용을 받는 케로젠이 산화되는 속도가 물리적 침식작용보다 상대적으로 빠르기 때문에 퇴적유기물이 풍화되는 속도는 침식작용 혹은 침식작용을 궁극적으로 조절하는 용기작용 및 지구조운동 (tectonism)에 의해 결정된다고 주장하였다. 또한 퇴적유기물이 지표에서 풍화되면서 생성되는 화합물은 궁극적으로 이산화탄소일 것으로 추측되고 있다. 퇴적유기물의 풍화는 지질시대를 통해 대기중 산소함량을 조절해온 4가지 지구화학적 과정중 하나이므로 이 과정을 이해하는 것이 더욱 중요하다. 이 4가지 과정을 화학식으로 나타내 보면 다음과 같다 (Berner, 1989; Berner and Canfield, 1989).

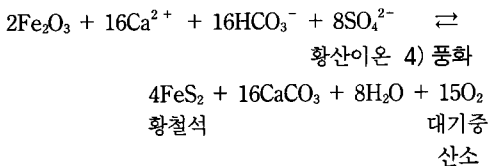
유기물의 경우 :

1) 매물



황철석의 경우 :

3) 매물



첫째 반응식은 대기중 이산화탄소와 물의 반응으로부터 생성된 유기물이 퇴적 및 매몰되는 것을 나타낸다. 둘째 반응식은 퇴적암내 유기물이 지표환경에 노출되면서 산소와 반응하여 궁극적으로 이산화탄소와 물을 생성하는 과정을 보여준다. 따라서 하나의 유기탄소가 매몰될 때마다 한 분자의 산소가 대기중에 남게되며 하나의 유기탄소가 화학적 풍화작용을 받을 때마다 한 분자의 산소가 소비됨을 알 수 있다.

셋째 반응식은 산화철과 황산이온으로부터 황철석이 생성, 매몰되는 것을 나타내고, 네 번째 반응식은 퇴적암이 침식, 풍화작용을 받으면서 그 속에 포함된 황철석이 산소와 반응하여 황산이온과 산화철 광물 등을 생성하는

것을 보여준다. 따라서 8개의 황산이온이 반응하여 황철석을 생성할 때마다 15개 분자의 산소가 대기중으로 들어가게 되고, 그 반대로는 산소가 풍화되는 퇴적암내의 황철석과 반응, 그 속에 포함된 황을 산화시켜서 8개의 황산이온을 생성할 때마다 대기중에 있는 15개 산소분자가 감소하게 된다.

여기서 한가지 유의할 점은 대기중의 산소 및 이산화탄소가 반응물질 혹은 생성물로 위의 화학식에 나타나 있으나 실제 지질학적 환경하에서는 용존상태의 기체로도 반응 혹은 생성될 수 있다는 점이다. 따라서 위에 나타난 4가지 반응식은 지질학적 시간에서 일어나는 순반응 (net reaction)을 보여주며, 국지적, 순간적 화학반응의 경우는 물리, 화학, 생물학적 조건에 따라 다양한 종류의 반응물 및 생성물을 포함하는 화학식이 쓰여질 수 있다.

이와 같은 지사학적 중요성에도 불구하고 퇴적암내 유기물의 풍화에 대한 연구 특히 이에 관련된 산화 반응속도의 측정과 반응기작에 관한 연구는 드문 실정이다. 흑색 셰일내의 유기물 풍화에 관한 연구는 그 대부분이 정성적인 야외조사에 근거한 것이며 상온, 상압에서의 실험 연구는 전무하다. 실험연구의 경우 앞서 지적한 바와 같이 흑색 셰일내의 황철석 산화가 유기물의 산화와 동시에 일어나므로 산소의 소비속도의 측정만으로는 유기물과 산소 사이의 반응에 의해 소비되는 산소의 양을 알아내기가 불가능하다. 이러한 어려운 점을 피하기 위해 황을 포함하지 않는 석탄을 사용, 그 산화속도를 상온에서 연구한 석탄공학자들의 실험결과 (Clemens *et al.*, 1991; Huggins and Huffman, 1989; Huggins *et al.*, 1987; Isaacs and Liotta, 1987; Itay, 1986; Joseph and Mahajan, 1989; Kelemen and Kwiatek, 1995; Pisupati and Scaroni, 1993; Swann and Evans, 1979)를 참고할 수는 있다.

그러나 지난 80여년 동안 석탄풍화 혹은 저온에서의 석탄 산화 연구를 통해 막대한 양의 연구 결과가 쏟아져 나왔음에도 불구하고 이러한 결과를 바탕으로 퇴적암내에 포함된 유기물의 풍화를 추정하기는 매우 어렵다. 그 이유는 크게 네가지로 나누어 볼 수 있다.

첫째, 대부분의 석탄 풍화 연구, 특히 실험연구는 고온 (50°C 이상)의 조건하에서 실시되었으며 상온 (10°C 내지 30°C)에서의 실험연구는 매우 드물다. 50°C 이상의 고온에서 진행되는 산화반응의 기작이 상온에서의 산화반응 기작과 동일 또는 유사하다는 보장이 없으므로 고온에서 얻은 연구 결과를 바탕으로 상온에서의 반응속도 및 기작을 추산하는 데는 무리가 있다.

둘째, 반응속도와 기작을 연구하는 대기중 석탄 산화

실험에 소요되는 시간은 비교적 짧은 것이어서 그 결과를 장기간에 걸친 화학반응을 문제삼는 지질학적, 지사학적 연구에 응용한다는 것은 타당성이 별로 없다. 대기 중에서의 석탄의 화학적 풍화에 공학자들이 관심을 가지는 이유는 대기중에 신선하게 노출된 탄가루가 산소와 반응하면서 소실되는 단위열량 및 기타 유용한 공학적 특성을 정량적으로 파악하는 것이다. 이러한 단위열량 및 공학적 유용성의 감소는 석탄의 초기 산화과정에 국한되는 것으로 믿어지기에 장기간의 실험연구는 자연히 불필요하게 된다.

세제, 대기중에서의 석탄 풍화 연구는 주로 건조한 조건 속에서 수행되며 비교적 드물게 상대습도를 실험의 조건으로 사용한다. 물속에서의 석탄 풍화 연구는 전무한 실정인데 이는 채굴된 석탄이 노천에 방치되면서 겪게 되는 대기중의 산화작용이 석탄공학자들의 주된 관심이기 때문이다.

퇴적암내 유기물이 풍화를 받게 되는 지질학적 환경을 보면, 지하수면 바로 밑의 산소가 풍부한 물속 혹은 지하수면 바로 위의 고습도 통기대가 중요함을 알 수 있다. 암석내 유기물 혹은 탄질물이 물속에서 산화되는 경우, 일부 산화생성물이 물속에 녹아 지하수에 의해 운반될 수 있으며 이런 용존유기물은 지하수의 이동속도, 용존산소량, 산성도 등의 물리화학적 요인들에 의해 영향을 받아 무기탄소로 분해될 수 있다. 이러한 산화반응 생성물의 이동은 야외에서 측정하기가 어려우나 실험적 방법을 통해 비교적 쉽게 연구될 수 있다.

마지막으로, 석탄내 탄질 유기물의 물리화학적 특성은 흑색 셰일 내의 케로젠의 특성과 상당한 차이가 있으며 (Mann *et al.*, 1991) 따라서 산소와의 반응 속도 및 기작도 서로 다를 수 있다. 그러나 이 분야에 대한 지금까지의 연구는 미약하여 본 논문에서는 석탄을 일종의 퇴적유기물로 간주하여 지금까지의 연구결과를 살펴보기로 한다.

퇴적암내 유기물의 풍화와 그 환경학적 중요성

지하수 및 지표수에 녹아있는 중금속 및 기타 오염물질은 유기물과 흡착반응을 일으키며 특히 용존유기물은 이들 오염물질의 이동에 중대한 영향을 미친다. 마찬가지로 부유성 유기탄소화합물도 유사한 흡착반응을 하며 유체역학적 조건에 따라 흡착된 오염물질의 이동에 영향을 미칠 수 있다.

고분자 유기탄소화합물의 중요성은 환경학 제 분야에서 잘 알려져 있으며 부식물 (humic substance)과 각종 오염

물질의 상호작용에 대한 연구 (Gaffney *et al.*, 1996)가 그 대표적 예라고 할 수 있다. 이와 같은 흡착반응이 가능한 이유는 고분자 유기탄소화합물의 표면에 노출된 산소를 함유하는 유기기 (organic functional group), 즉 유기산성기 (carboxylic group) 혹은 수산화기 (hydroxyl group) 등이 음이온화되어 물속에 녹아있는 금속 양이온과 약한 화학적 결합을 하기 때문이다.

지금까지의 환경학적 연구에 의하면 용존유기물의 근원은 크게 2종류로 나누어 볼 수 있다. 첫째는 동식물의 잔해가 토양속에서 분해되고 남은 유기물이 지표수 혹은 지하수에 녹아들어가 생성된 자연상태의 용존유기물이고, 둘째는 하수처리장치, 목축업 폐기물 등으로부터 생겨난 유기오염물질이 부패되면서 생성된 용존유기물이다.

그러나 그 외에도, 퇴적암내 유기물이 침식, 풍화 작용을 받아 생성된 유기화합물도 자연상태에서 용존유기물의 근원이 될 수 있으며, 특히 탄질물의 경우 석탄채굴 등의 인간활동에 의해 용존상태 혹은 고체입자 상태의 오염물로 지표수에 들어갈 수 있다.

이러한 중요성에도 불구하고 흑색 셰일로부터 생겨난 풍화생성물이 물속에 녹아 생성된 용존유기물에 대한 연구는 거의 없으며, 석탄의 풍화로 생성된 용존유기물에 대한 연구 또한 매우 적은 실정이다. 이 분야의 연구가 드문 이유는 퇴적암내 유기물의 풍화로 인해 생성된 용존유기물의 생성속도가 상대적으로 느리고, 주된 풍화생성물이 용존무기탄소 즉 용존상태의 이산화탄소일 것이라는 가정에 근거한다. 그러나 이러한 가정은 야외 연구나 실험을 통해 뒷받침된 적이 없으며, 오히려 높은 알칼리도 (alkalinity)의 물속에서는 탄질물이 용존산소와 빠른 속도로 반응, 다량의 용존유기탄소를 생성함이 알려져 있다.

따라서 상온 상압에서의 실험을 통해 물리, 화학 및 생물학적 조건이 퇴적유기물의 화학적 풍화속도 및 기작에 미치는 영향을 구명하는 것은 환경화학, 환경공학적으로 중요한 과제이다. 이와 같은 환경학적 중요성은 특히 탄전 및 유전 지대의 수질 및 오염 상태를 파악하고 그 원인을 구명하는 데서 찾아볼 수 있다.

퇴적암내 유기물이 화학적 풍화를 받는 환경

퇴적암내 유기물 혹은 탄질물의 풍화 침식은 그 환경에 따라 3가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째는 태양광선이 도달하지 않고 침식작용이 일어나지 않는 지표 하에서의 화학적 풍화이고, 둘째는 지표에 노출된 후 대기중의 산소와 태양광선 특히 자외선의 영향을 받으며 하천으로 운반되

기까지 겪게 되는 침식, 풍화이며, 마지막으로는 하천 등의 유수에 의해 운반되면서 물리, 화학 및 생물학적 요인에 의해 영향을 받는 풍화, 분해 과정이다.

먼저, 지표 하에서 일어나는 풍화를 살펴보면, 흑색 셰일의 경우 대부분의 유기탄소가 지하 수 m 이하의 깊이에서 선택적으로 제거됨이 알려져 있다 (Leythaeuser, 1973; Clayton and Swetland, 1978; Petsch *et al.*, 1998). 이와 같이 셰일내의 유기물이 선택적으로 소실되는 이유는 토양층을 통해 침투한 기체 상태의 산소가 공극수 혹은 지하수에 녹아들어가 후 암석내 유기물과 반응하여 이산화탄소 혹은 용존상태의 유기탄소화합물을 생성하기 때문이다. 생성된 이산화탄소와 유기탄소화합물은 지하수 혹은 토양수 속에 녹아들어가고 이러한 지표 하의 물이 이동함에 따라 기존의 암석으로부터 멀리 떠나게 된다. 탄질물의 경우에도 위와 유사한 과정을 통해 지표 하에서 화학적 풍화를 받지만, 상당량의 유기탄소가 지표에 노출될 때까지 제거되지 않고 남게 된다는 것이 흑색 셰일의 풍화와 다른 점이라 할 수 있다.

다음으로 지표에 도달한 퇴적유기물이 침식 및 운반 작용을 거쳐 하천 등의 유수에 도달할 때까지 받게 되는 변화를 보려 하면 다음과 같은 두가지 물리화학적 요인을 고찰할 필요가 있다. 첫째 지표에 노출된 퇴적유기물은 대기로부터 공급되는 풍부한 산소에 의해 보다 쉽게 산화되며, 둘째 태양광선 특히 자외선은 이와 같은 산화반응을 촉진하게 된다. 지표에 도달할 때까지 남겨진 퇴적유기물은 퇴적암내에 원래부터 존재하던 신선한 상태의 유기물과는 다른 물리화학적 특성을 지닌다. 이렇게 부분적으로 산화된 유기물이 지표에 노출되면 침식, 운반작용을 받으며 이동하게 되는데 퇴적물 입자 크기의 감소를 통해 암석내의 유기물과 산소 사이에 반응이 촉진되고 자외선의 영향을 받아 광화학적 분해반응을 겪게 된다. 제자리에서 일어나는 화학적 풍화가 태양광선이 도달하지 못하는 지하에서 일어남을 고려해볼 때 지표에서 진행되는 광화학적 산화반응 혹은 분해반응이 퇴적유기물의 풍화를 가속화 시킴을 짐작할 수 있다.

지금까지의 연구에 의하면, 자외선은 산소가 풍부한 환경 하에서 부식물 (humic substance)을 산화시킴이 알려져 있고 그 반응속도와 기작도 야외 연구, 실험 등을 통해 잘 보고되어 있다 (Kieber *et al.*, 1990; Mopper *et al.*, 1991). 지금까지 연구의 대상이 된 부식물은 동식물의 분해로 인해 생성된 토양내 유기물에서 기원한 것이지만, 퇴적암에 포함된 유기물 혹은 탄질물의 부분적 산화에 의해서도 유사한 부식물이 생길 수 있다 (Chang and Berner, 1998). 따라서 지표에 노출된 풍화된 유기물이 광화학

적 반응에 의해 산화, 분해되어 이산화탄소 및 휘발성 유기탄소화합물을 생성할 수 있다고 생각된다.

침식, 운반되어 유수에 흘러 들어간 입자 상태의 퇴적 유기물은 산소가 풍부한 물 속에서 산화반응을 받게 되는데, 수중환경에서는 여러 가지 물리화학적 조건이 유기물의 분해에 영향을 미치게 된다. 산소와 영양분의 공급이 원활한 물 속에서 퇴적유기물이 운반되면 퇴적물 입자의 표면에 미생물의 번식이 가능하고 이러한 미생물이 분비하는 각종 산화효소 및 유기산 등은 유기물의 분해를 촉진시킬 수 있다. 그러나 하천 등의 유수에 포함된 퇴적유기물은 동식물 및 미생물의 활동으로부터 생성된 현생 유기물과 구분하기가 어렵고 퇴적유기물의 분해를 촉진시키는 미생물에 대한 연구자료가 매우 희귀하므로 이 분야의 연구가 앞으로 많이 진행되어야만 산화반응 속도 및 기작에 대한 이해가 가능하다고 생각된다.

산소의 부분압 혹은 농도가 퇴적유기물의 풍화에 미치는 영향

미생물의 활동이 없거나 미약한 경우, 산소의 농도 및 온도 조건은 퇴적암내 유기물의 화학적 풍화에 영향을 미치는 여러 요인 중 중요하게 작용한다. 먼저 산소의 농도가 유기물의 산화에 미치는 영향에 관련된 기본적인 물리화학적 이론을 살펴보면 다음과 같다.

산소의 농도는 기체혼합물의 경우 부분산소압력으로 표시되며 이는 상온, 상압의 조건에서 전체 기체분자수에 대한 산소분자수의 비율로 표현된다. 즉,

$$P_{O_2} = \frac{X_{O_2}}{X_{total}}$$

여기서 P_{O_2} 는 기체중의 산소부분압력이고, X_{O_2} 는 한정된 부피 내의 또는 반응계 내의 산소분자수이며 X_{total} 은 동일계 내의 모든 기체분자수이다. 기체상태의 산소에 노출된 탄질물의 산화속도 R_{air} 는 다음과 같이 반응속도상수, 탄질물의 표면적 및 산소부분압력의 함수로 표시된다. 즉,

$$R_{air} = k_{air} A (P_{O_2})^n$$

R_{air} 는 반응상수로 온도만의 함수이며 따라서 일정한 온도에서는 상수로 표시된다. A 는 산소와 반응하는 탄질물 입자의 표면적으로써 보통 질소나 불활성기체를 이용하여, BET이론에 의해 측정된 물리적 표면적 (physical surface area), 혹은 비표면적 (specific surface area)이 사용된다. n 은 산소압에 대한 반응차수이다.

산화반응이 물속에서 진행되는 경우 위의 산화속도 방

정식은 산소부분압 대신 용존산소농도를 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_{water} = k_{water} A [O_2]^n$$

여기서 k_{water} 는 반응상수, A 는 탄질물 입자의 표면적, 그리고 $[O_2]$ 는 용존산소농도이다. 실제로 실험을 통해 반응속도를 측정하는 경우 시료의 질량 (m), 단위질량당 표면적 즉 비표면적 (A_{sp}), 산소농도 (P_{O_2} 혹은 $[O_2]$) 등을 바탕으로 반응속도상수 및 반응차수를 계산하게 된다. 이 경우 위의 속도식들은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

기체 산소와 탄질물이 반응하는 경우,

$$\bar{R}_{air} = \frac{R_{air}}{m A_{sp}} = k_{air} (P_{O_2})^n$$

그리고 용존산소와 탄질물이 반응하는 경우,

$$\bar{R}_{water} = \frac{R_{water}}{m A_{sp}} = k_{water} [O_2]^n$$

여기서 \bar{R}_{air} 와 \bar{R}_{water} 는 단위시간당, 단위면적당 산소소비량으로 보통 moles $O_2/m^2/s$ 의 단위를 가지는데 이들 R 이 진정한 의미에서의 반응속도이다. 질량 (m), 비표면적 (A_{sp}), 산소농도 (P_{O_2} 혹은 $[O_2]$) 등의 값이 실험 진행 중 혹은 이후에 모두 측정될 수 있으므로 반응속도상수 (k_{air} 혹은 k_{water})와 반응차수 (n)만이 미지수로 남게 된다.

따라서 반응속도상수 및 차수를 결정하는 실험 (kinetic experiment)의 경우 속도상수 및 차수 이외의 값들을 비교적 일정하게 유지하는 것이 매우 중요하다. 이미 앞에서 지적한 바와 같이 k_{air} 와 k_{water} 가 온도만의 함수이므로 시료의 질량 또는 비표면적 (m 과 A_{sp})의 변화가 상대적으로 적으면 농도값들을 X축에 \bar{R}_{air} 혹은 \bar{R}_{water} 값들을 Y축에 각각 좌표로 넣어 일정한 온도 조건하에서의 속도상수와 차수를 구할 수 있다.

탄질물을 이용한 실험의 경우 반응차수의 값은 대체로 0.5 내지 1 이라는 것이 알려져 있다 (Schmidt and Elder, 1940; Sondreal and Ellman, 1974; Karsner and Perlmutter, 1981; Ono *et al.*, 1982; Itay, 1986; Petarca *et al.*, 1986). 상온에서 탄질물과 기체산소가 반응하는 경우, 반응차수는 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보인다 (Itay, 1986). 보통 신선한 탄질물을 사용하면 차수의 값이 1 이며 탄질물 입자의 표면이 산화됨에 따라 그 값이 0.5에 수렴함이 알려져 있는데, 이는 탄질물 내에 있는 유기물 성분중 화학적으로 산화반응에 민감한 일부 유기물이 먼저 산소와 반응하고 시간이 지남에 따라 반응성이 상대적으로 적은 유기성분이 산소와 반응하기 때문이라고 믿어진다. 그러나 대부분의 대기중 탄질물 산화 실험이 수시간 혹은 수백시간의 범위 내에서 수행된 관계로 이러한 실험을 통해 얻어진 반응차수가 자연조건 하에서 탄질물 산화에 적용될 수 있는지는 의문의 여지가 있

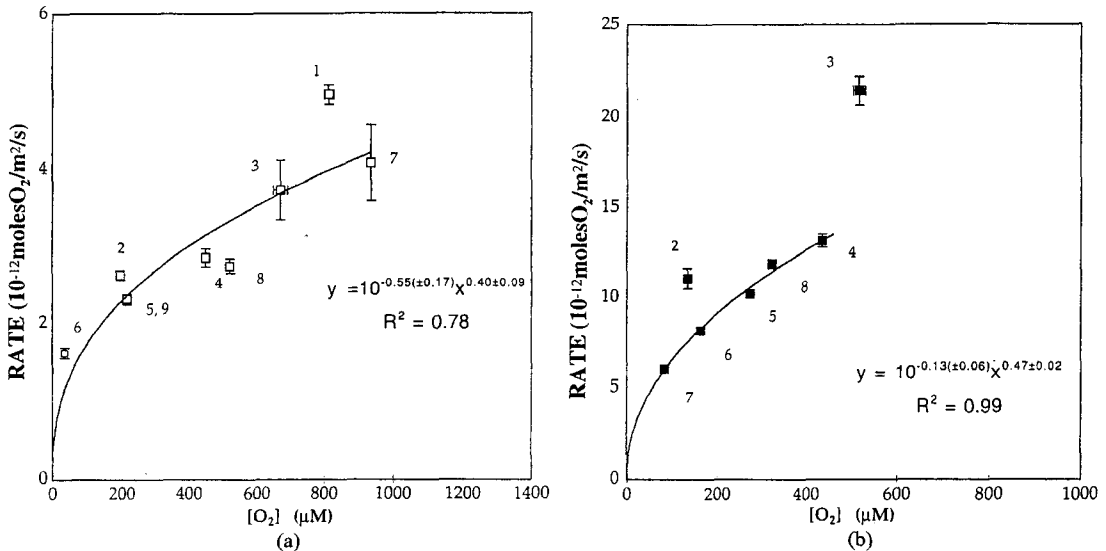


Fig. 1 Reaction rates versus steady state $[O_2]$. Numbers refer to successive stages resulting from shifts in the input oxygen level. Errors are one standard deviation. (a) Data from the 24°C experiment. Note that the rate at stage 6 is omitted from regression. (b) Data from the 50°C experiment. Reaction rates at 50°C are about 4 times greater than the rates obtained from 24°C experiment at a given steady state $[O_2]$. The rates at stages 2, 3 are omitted from regression (from Chang and Berner, 1999).

다. 따라서 보다 긴 시간동안 수행되는 대기중 탄질물 산화 실험은 0.5 이하의 반응차수를 보일 수 있으며 결과적으로 산소의 부분압이 반응속도에 미치는 영향은 시간이 지남에 따라 미약해질 가능성이 있다 (Chang and Berner, 1999).

용존산소가 물 속의 탄질물 입자와 반응하는 경우 실험을 통해 얻어진 반응차수의 값은 약 0.5 라고 알려져 있다 (Fig. 1 참조). 이러한 결과는 적어도 6개월 내지 1년에 걸친 실험으로부터 얻어졌으므로 대기중 산화 실험의 경우보다 그 응용가치가 높다고 볼 수 있다 (Chang and Berner, 1999). 다만 앞으로 보다 다양한 조건에서 다양한 시료를 가지고 유사한 실험을 수행하여 위의 반응차수가 일반성을 가지는가를 증명할 필요가 있다. 반응차수가 0.5가 갖는 지화학적 의미는 다음과 같다.

탄질물이나 퇴적유기물과 접촉하고 있는 대기중 산소 혹은 용존산소의 농도가 일정한 물리, 화학적 조건에서 유일한 변수로 풍화속도에 영향을 미치는 경우 산소농도가 2배로 증가하면 산화속도는 1.4배로, 4배로 증가하면 산화속도는 2배로 증가한다.

따라서 전지구를 하나의 닫힌계 (closed system)라 보면 대기중 산소농도의 증가는 화학적 풍화속도를 증가시키고 결과적으로는 대기중 산소농도를 감소시키는 음의 되먹임 작용 (negative feedback control)이 일어나게 된다. 이는 대기중 산소농도가 감소하는 경우에도 마찬가지이며 지질학적 시간의 규모에서 볼 때 대기중 산소농도가 자기 자신의 함수라는 흥미있는 결과를 낳게 된다. 그러나 이러한 가능성은 퇴적유기물이 받는 전체풍화작용의 속도를 결정하는 궁극적인 요인이 화학적 산화작용인 경우에만 나타난다. 즉 화학적 산화작용의 속도가 침식속도보다 상대적으로 느려서 전체풍화작용의 속도가 화학적 산화작용의 속도에 의해 결정되는 경우만 대기중 산소농도가 자기 자신의 함수일 수 있다. 만약 화학적 풍화작용의 속도가 침식속도보다 상대적으로 빨라서 퇴적유기물이 대륙지표환경에 노출되는 즉시 산화되면 전체풍화작용의 속도는 침식작용 즉, 지구구조운동의 지배를 받는다. 이 경우에는 위에서 설명한 음의 되먹임작용을 고려할 수 없다.

온도가 화학적 풍화에 미치는 영향

물 속에서 유기물이 산소와 반응하는 경우 \bar{R}_{water} 는 다음과 같다.

$$\bar{R}_{water} = k_{water} [O_2]^n$$

여기서 k_{water} 는 온도의 함수이므로 아레니우스 방정식에

의거하면 다음과 같이 나타낸다.

$$k_{water} = \alpha \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

여기서 α 는 상수, R 은 기체상수, E_a 는 활성화 에너지 그리고 T 는 절대온도이다. 따라서 \bar{R}_{water} 를 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\bar{R}_{water} = [\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)] [O_2]^n$$

이를 양변에 자연로그값을 취한 후 다시 쓰면,

$$\ln(\bar{R}_{water}) = \ln(\alpha [O_2]^n) + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$$

와 같이 되고 온도 이외의 모든 값이 일정한 경우 다음과 같이 된다.

$$\ln(\bar{R}_{water}) = \text{상수} + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$$

따라서 $\ln(\bar{R}_{water})$ 는 온도의 역함수로 표시되고 두개의 상의 온도조건에서 \bar{R}_{water} 값이 측정되면 E_a 값을 계산할 수 있다. 여기서 한가지 유의할 점은 얻어진 활성화 에너지값이 겉보기 활성화 에너지값 (apparent activation energy)이라는 것이다.

즉 반응기작이 온도에 관계없이 일정한 경우에만 위의 수식을 통해 계산된 E_a 값이 일정하며 반응기작이 온도조건에 따라 변하여 속도제한단계 (rate limiting step)가 바뀌는 경우는 E_a 값이 달라질 가능성이 있다. 따라서 이상적인 실험의 경우 적어도 3개 이상의 온도조건에서 E_a 값을 구하여 주어진 온도조건 범위에서 E_a 값이 일정한 것을 보여줄 필요가 있다. 만약 이와 같이 구해진 E_a 값이 일정하지 않으면 보다 많은 온도조건에서 반응속도를 구하여 E_a 값과 온도사이의 관계를 밝혀주어야 한다 (Lasaga, 1997).

대기중 탄질물의 산화반응을 먼저 살펴보면 역청탄을 사용한 경우 22°C~80°C 범위에서 47~59 KJ/mole O_2 의 활성화 에너지를 가지며 (Kelemen and Freund, 1989; Martin *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1988) 물속에서의 산화반응인 경우 24°C~50°C의 범위에서 약 40 KJ/mole O_2 의 활성화 에너지를 갖는다 (Chang and Berner, 1999). 지표에서의 온도조건은 대체로 0°C 내지 30°C 범위에 속하므로 위의 활성화 에너지값이 20°C 이하의 낮은 온도에서도 일정하게 나타나지는지를 확인할 필요가 있다. 특히 물속에서의 실험으로 얻어진 E_a 값은 두 온도조건 (24°C와 50°C)에 근거한 것이므로 (Chang and Berner, 1999) 앞

으로도 더 많은 연구가 요망된다.

위와 같은 활성화 에너지값에 근거해 볼 때, 화학반응에 의한 산소의 소비속도는 산소가 탄질물 혹은 석탄 속으로 확산해 들어가는 속도보다 느리다고 생각되고 결과적으로 산소소비반응은 표면화학반응에 의해 조절 (surface reaction controlled)된다고 본다 (Chang and Berner, 1999).

습도 혹은 수분의 유무가 미치는 영향

지표에서의 화학적 풍화는 다양한 습도조건 하에서 진행되지만, 토양 내에서의 화학적 풍화를 고려해 보면 일정 깊이 이하에서는 상대습도가 매우 높은 것이 보통이다. 습도가 탄질물 혹은 퇴적유기물의 산화에 미치는 영향은 거의 연구된 바가 없는데 이는 대부분의 연구가 건조상태에서 진행되었기 때문이다.

탄질물을 이용한 공기중 산화실험의 경우 6~16%의 상대습도에서 산소 소비가 최대값을 가짐을 알 수 있는데, 최고값을 나타내는 상대습도 조건은 탄질물의 종류에 따라 다르다 (Chen and Stott, 1993). 산소소비속도가 6~16%의 상대습도보다 낮은 상대습도와 높은 상대습도 조건하에서 비교적 느린 이유는 정확하게 알려져 있지 않으며 앞으로 보다 많은 연구가 요망된다. 그러나 토양층이 잘 발달된 경우, 표토 아래의 토양층 내의 상대습도는 매우 높아 항상 상당량의 토양수가 존재하는 것이 보통이다. 따라서 지질학적 시간의 범위에서 볼 때 높은 상대습도조건에서의 화학적 풍화가 더 중요하다고 생각된다.

극단적으로 볼 때 퇴적유기물의 화학적 풍화는 지하수층 상부에서 시작되며 통기대 (vadose zone)로부터의 산소 공급에 의존하게 된다. 이러한 물속에서의 산화는 지질학적 시간 범위에서 더 중요시되며 다양한 종류의 산화 생성물이 가능하다는 점에서 대기중 산화과정과 근본적으로 차이가 있다. 즉, 고체상태의 산화생성물은 물속에 녹아 지하수에 의해 운반될 수 있고 이러한 용해작용은 탄질물 혹은 퇴적유기물의 신선한 표면을 노출시키는 결과를 낳는다. 지질학적 시간의 범위에서 이러한 지하수의 용해작용이 갖는 의미가 얼마나 중요한지는 잘 알려져 있다.

이와 같은 용존유기물의 생성속도 및 기작은 pH의 영향을 받을 수 있으며, 염기촉매반응 (base catalysis)에 의해 pH 값이 클수록 보다 많은 용존유기탄소 (DOC)의 생성이 가능하다. 알칼리성이 강한 물 속에서 반응이 일어나는 경우, 즉 pH가 높은 경우 탄질물은 용존산소와 빠르게 반응하여 다양한 용존유기물을 생성함이 알려져 있으며 이러한 용존유기물의 생성속도는 산소농도와 양의 상

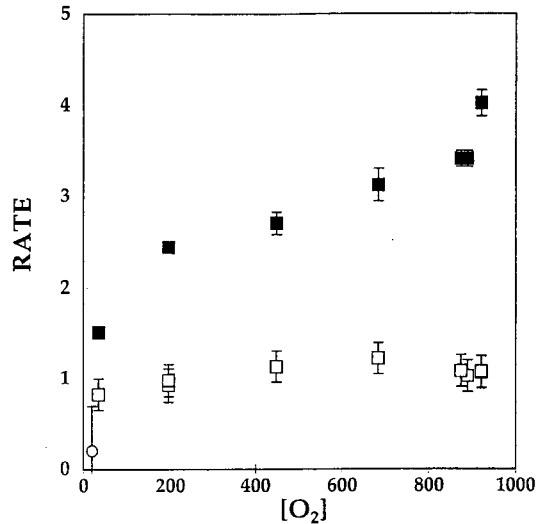


Fig. 2. CO₂ production rate and O₂ consumption rate versus O₂ concentration. All data are from 24°C experiments. Units are 10⁻¹² moles/m²/s for both CO₂ production rate and O₂ consumption rate, and μmoles/L for [O₂]. Errors are one standard deviation. ○ and □: CO₂ production rate. ■: O₂ consumption rate. Note that CO₂ production rates are independent from [O₂] and relatively constant (from Chang and Berner, 1999).

관관계를 보인다 (Chang and Berner, 1998). 다만 이와 같은 용존유기물 생성 실험이 pH 12 이상의 강한 알칼리성 용액에서 실시된 관계로 자연상태의 물속에서, 즉 pH 6 내지 8의 조건하에서와 유사한 결과가 얻어지는지 앞으로 연구되어야 한다.

지금까지 보고된 물 속에서의 산화실험 결과에 의하면 pH 5.6에서 용존유기탄소의 생성은 매우 미약한데, 이는 화학반응을 통해 소비된 대부분의 산소가 이산화탄소 및 용해되기 어려운 유기물을 생성하는데 쓰였기 때문이라고 생각된다 (Chang and Berner, 1998). 물속 산화반응에서 생성된 이산화탄소의 양을 소비된 산소의 양과 비교해 보면 24°C의 조건에서 이산화탄소의 생성속도가 산소 소비속도의 약 30 내지 50%에 해당함이 알려져 있다 (Fig. 2 참조).

태양광선의 영향

지표환경에 노출된 퇴적유기물은 태양광선에 노출되고 광화학적 반응에 의해 산화된다. 이러한 광화학적 작용은 물속에서 자외선의 영향을 받아 생성된 과산화수소가 입자상태의 혹은 용존상태의 유기물을 공격함으로써 진행되는데 용존산소농도가 중요한 변수임이 알려져 있다

(Schmitt-Kopplin *et al.*, 1998). 따라서 제자리에서 일어나는 화학적 풍화작용으로부터 살아남아 침식, 운반되는 입자성 유기물은 수분이 풍부한 환경 혹은 물 속에서 보다 빠르게 산화될 것이 예상된다. 이러한 지표환경에서는 산소의 공급이 용이하므로 광화학적 산화반응을 제한하는 요인은 물의 유무 및 자외선의 유무로 나누어 볼 수 있다. 입자형태의 퇴적유기물이 강, 하천 등의 유수에 일단 들어가면 자외선의 유무만이 중요한 제한조건으로 남게 되는데 퇴적유기물 입자가 재퇴적되지 않고 계속해서 물과 혼합되면 광화학적 산화작용이 이들 입자의 표면에서 계속 진행된다.

이와 같은 광화학적 산화반응은 현생 유기물을 대상으로 많이 연구되고 있으며, 다양한 저분자 유기산화물 및 이산화탄소가 상온에서 생성된다고 알려져 있다. 특히 호수 및 대양 연안에서의 용존유기물은 이러한 광화학적 분해반응을 겪어 이산화탄소로 산화, 분해된다 (Kieber *et al.*, 1990; Mopper *et al.*, 1991). 따라서 광화학적 산화반응은 입자성 유기물을 산화, 용해시킨다는 점에서 그리고 이미 용해된 산화생성물을 이산화탄소로 산화, 분해시킨다는 점에서 독특한 중요성을 갖는다. 그러나 물 속에서의 광화학적 반응이 퇴적유기물 혹은 탄질물의 산화에 미치는 영향은 정량적으로 연구 보고된 바가 없다. 이는 지표환경에 존재하는 유기물의 대부분이 동식물의 유해가 분해되어 생성되었고, 퇴적암 기원의 유기물이 이들 현생 기원의 유기물과 자연환경 하에서 구분되기 힘들기 때문이다.

지질학적 시간 범위에서 이들 퇴적유기물이 재퇴적되지 않고 모두 이산화탄소로 산화되기 위해서는 강력한 산화과정이 존재해야 한다. 이러한 산화과정은 광화학적 혹은 미생물에 의한 분해라고 믿어지며 이 두가지 과정중 어느 것이 더 중요한지는 앞으로의 연구를 통해 밝혀져야 하겠다.

미생물의 영향

미생물에 의한 분해작용이 퇴적유기물의 풍화에 미치는 영향은 기존의 지질학적, 지구화학적 연구의 범위를 벗어나는 미생물학의 영역에 해당한다. 미생물이 퇴적암 내 유기물의 분해 혹은 산화에 미치는 영향은 크게 두가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 균류 (fungi)에 의해 대기 중 산화반응이 촉진될 수 있는데, 특히 부목균류 (white rot fungi) 등이 분비하는 효소가 자연계 내의 분해되기 어려운 고분자 유기물을 산화시킬 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 둘째, 세균 (bacteria)에 의한 물속에서의 분

해작용을 들 수 있는데 이 분야의 연구결과는 찾아보기 힘든 실정이다.

대기중 산소가 쉽게 공급되는 곳에서는 부목균류 등의 균류 생물이 peroxidase 혹은 manganese peroxidase 등의 효소를 분비하여 탄질물을 분해함이 실험연구를 통하여 알려져 있다 (Faison *et al.*, 1990; Crawford and Nielsen, 1995; Ralph *et al.*, 1996). 이러한 부목균류의 역할은 죽은 나무에서 자라는 버섯류 생물을 통해서 가장 잘 알려져 있다. 균류 생물은 영양분의 공급이 가능한 곳에서만 자라날 수 있으므로 탄질물 혹은 퇴적유기물만이 존재하는 곳에서는 생존이 불가능하다. 따라서 균류 생물이 분비하는 효소가 탄질물 혹은 퇴적유기물을 분해할 수 있는 환경은 이들 생물의 생존을 가능하게 하는 영양분의 공급에 의해 제한된다. 실험을 통해 확인된 균류 생물의 탄질물 분해작용을 보면, 인공적으로 공급된 영양분이 필요함을 알 수 있는데 이러한 영양분의 공급이 중단되면 균류에 의한 탄질물 분해 역시 중단됨이 알려져 있다. 자연상태 하에서는 균류의 번식이 죽은 동식물의 유해가 있는 곳에서 상대적으로 활발할 것이 예상되며, 이런 번식처가 탄질물이 풍부한 지역 혹은 흑색 셰일 기반암 지역인 경우에 균류에 의한 퇴적유기물 산화 혹은 분해를 기대할 수 있다.

따라서 균류의 번식과 퇴적유기물의 함량 사이에는 인과관계가 성립될 수 없고, 균류가 번식한다는 조건 하에서만 퇴적유기물의 간접적 분해를 기대할 수 있다. 물 속에서 이들 균류가 퇴적유기물의 분해를 촉진시킬 가능성은 더욱 희박한데 그 이유는 이들 균류의 대부분이 풍부한 기체산소를 필요로 하고 분비된 효소들이 물 속에 희석되어 쉽게 씻겨 내려가기 때문이다. 이러한 단점에도 불구하고 균류의 역할은 반드시 연구될 가치가 있는데 그 이유는 지표에 존재하는 분해되기 힘든 고분자 유기물을 공격할 수 있는 쉬운 길은 이러한 분해 효소에 의한 산화작용이기 때문이다.

탄질물이나 퇴적유기물이 물속에 들어가게 되면 세균 등 미생물의 번식처로 쓰일 수 있고 이들 세균들이 분비한 효소가 탄질물의 분해에 기여할 가능성이 있다. 그러나 세균에 의한 효소분해작용은 실험실에서도 성공한 적이 드물고, 균류에 의해 분비되는 peroxidase 혹은 manganese peroxidase 등의 강한 산화효소가 보통 세균에서는 발견되지 않는다. 따라서 물속에서의 미생물 번식이 탄질물 혹은 퇴적물 입자 표면에서 가능하다는 것과 이들 미생물이 탄질물 및 퇴적유기물의 분해에 기여하는 것은 별개의 문제일 수 있다. 다만 물속에서 미생물이 탄질물 혹은 퇴적유기물 입자 표면의 친수성을 증가시키는 역할을 하는 경우 이

들 입자 표면에서의 흡착, 탈착 반응도 증가할 수 있다. 따라서 유수를 통해 운반되면서 퇴적물 입자가 부서지고 입자의 평균 크기가 감소함에 따라 흡착, 탈착 반응에 관여하는 총표면적이 증가할 수 있다. 특히 환경오염이 심각한 하천 등지에 주입된 퇴적유기물 입자는 직간접적으로 이들 오염물질의 이동에 영향을 미칠 수 있다.

한가지 유의할 점은 이와 같은 오염물질에 관여된 이온교환 및 흡착반응은 다음과 같은 요인들에 의해 상대적으로 영향을 받으며, 이와 같은 요인들이 정량화되지 않는 한 퇴적암 기원의 유기물이 환경오염에 미치는 영향 또한 정량화하기 힘들다는 것이다. 첫째, 현생 유기물과 퇴적암 기원 유기물의 상대적 중요성. 이미 앞에서 지적한 바와 같이 현생 유기물의 양은 퇴적암 기원의 유기물보다 압도적으로 많은 것이 사실이다. 따라서 지구 전체 환경을 고려해 볼 때 퇴적유기물이 갖는 환경학적 역할은 미지로 남는다.

둘째, 유기물 이외에도 점토광물에 의한 흡착, 탈착 반응 혹은 이온교환반응이 가능하며 대부분의 퇴적유기물이 흑색 셰일 내에 케로젠으로 존재하므로 이들 유기물과 공존하는 점토광물의 역할을 무시할 수 없다. 점토광물과 퇴적유기물이 공존하는 경우 이들 두 물질 사이의 상대적 중요성을 파악해야만 한다. 이와 같은 어려움이 앞으로 남아 있음에도 불구하고 이 분야의 연구는 미개척지로 남아있어 다방면의 학자들과의 공동연구가 요망된다.

요약 및 제언

본 논문을 통해 살펴본 지금까지의 연구 결과는 서론에서 제기한 각종 질문의 일부만을 해결하는데 도움을 주며 대부분의 생물학적, 환경학적 주제는 앞으로의 연구대상으로 남아 있다. 지금까지의 연구 결과를 지질학적 입장에서 지구화학순환에 근거하여 요약해 보면 다음과 같다.

퇴적암내 유기물이나 탄질물질의 풍화가 시작되는 지질학적 환경은 지하수면 아래의 물 속 환경이다. 흑색 셰일의 경우 지하수면 이상으로 용기하여 지표면에 도달할 때까지 대부분의 퇴적유기물은 화학적 풍화에 의해 소실된다. 이는 오랜 시간에 걸쳐 퇴적유기물과 지표면 이하로 침투한 대기중 산소가 반응하여 용존유기탄소 혹은 이산화탄소를 생성하는데 기인한다고 생각되며 많은 산소를 요하는 세균, 균류 등의 역할은 상대적으로 미약하다고 믿어진다.

이와 같은 화학적 풍화를 지표 하에서 받는 동안 온도, 산소농도 등은 산화반응의 속도를 증가시키며 상대습도(혹은 수분의 유무)에 의해서도 영향을 받는다. 상대습도나 수분의 유무가 이와 같은 산화반응에 미치는 영향은

아직도 잘 알려져 있지 않아 앞으로의 실험 연구가 요망된다.

일단 지표에 노출된 퇴적유기물은 산소가 풍부한 지표 환경에서 침식 및 풍화작용을 받게 되어 산화속도가 빨라진다. 이와 같은 산화작용의 가속화는 입자 크기의 감소 즉, 총표면적의 증가 및 원활한 산소 공급에 주로 기인하며 균류 등의 미생물에 의한 분해도 주요한 풍화요인이 될 수 있다. 비록 지표환경이 태양광선에 의한 광화학적 산화반응을 가능하게 하지만 지표 조건은 상대습도가 낮으므로 오랜 기간에 걸친 풍화작용에 미치는 영향은 상대적으로 적다고 생각된다.

하천 등의 유수에 의해 운반되는 동안 퇴적유기물은 보다 많은 물리적 풍화작용을 받으며 매우 강한 광화학적 산화 및 분해반응을 받을 것이 예상된다. 이런 수중환경(aquatic environment)은 각종 미생물의 활동이 활발할 것이 기대되고 산소의 공급이 원활한 조건 하에서 미생물에 의한 퇴적유기물 입자의 분해 혹은 산화가 진행될 수 있다.

강, 하천 등에 의해 운반되는 퇴적유기물이 연안 혹은 대륙주변부(marginal marine environment)에 얼마나 많이 퇴적되는지는 잘 알려져 있지 않으나 지표환경에서 풍화받는 퇴적유기물의 양보다는 상대적으로 적으며 이들 해양환경에 퇴적 매몰되는 대부분의 유기물은 해양 혹은 육성 기원의 현생 유기물이라고 믿어진다. 이들 해양 퇴적물에 포함된 재순환된 퇴적유기물(recycled sedimentary organic matter)에 대한 정량적 연구는 최근에 와서야 활발히 연구되기 시작한 관계로 앞으로 그 결과가 주목된다(Eglinton *et al.*, 1997).

현재 남아있는 여러 과제중 퇴적유기물의 풍화를 정량적으로 파악하는데 중요한 몇가지를 꼽아보면 다음과 같다. 첫째, 지금까지 알려진 물리화학적 연구를 바탕으로 미생물이 풍화에 미치는 영향을 유사한 물리화학적 조건 하에서 파악할 필요가 있다. 둘째, 비록 제한된 자료만이 알려져 있으나 이를 바탕으로 지구화학적 모델을 설정하여 지질학적 시간의 범위에서 퇴적물의 풍화가 어떻게 나타나는지 연구해야 한다. 셋째, 본 논문에서 제시된 세가지 지질학적 환경 하에서의 퇴적유기물 풍화를 실험실에서 재현하여 이들 환경이 갖는 상대적 중요성을 파악해야 한다. 마지막으로 퇴적유기물이 전지구적 혹은 국지적 환경에서 갖는 환경학적 중요성을 현생 유기물과 비교 연구할 필요가 있다.

사 사

본 원고의 내용은 장기홍교수님과 박순옥박사님의 도

움으로 크게 향상되었다. 본 연구는 미국 예일대학교에서 저자의 박사후 과정 중에 미국 Department of Energy (DOE)의 일부 보조로 수행되었다.

참고문헌

- Berner R.A. (1989) Biogeochemical cycle of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. (Global Planet Change section)*, v. 75, p. 97-122.
- Berner R.A. and Canfield D.E. (1989) A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Amer. J. Sci.*, v. 289, p. 333-361.
- Broughton P.L. (1972) Identification of leonardite, a naturally oxidized lignite, by low-angle X-ray scattering method. *J. Sediment. Petrol.*, v. 42, p. 356-358.
- Chang S. and Berner R.A. (1998) Humic substance formation via the oxidative weathering of coal. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2883-2886.
- Chang S. and Berner R.A. (1999) Coal weathering and the geochemical carbon cycle. *Geochem. Cosmochem. Acta* (in press).
- Chen X.D. and Stott J.B. (1993) The effect of moisture content on the oxidation rate of coal during near-equilibrium drying and wetting at 50 degrees C. *Fuel*, v. 72, p. 787-792.
- Clayton J.L. and Swetland P.J. (1978) Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 42, p. 305-312.
- Clemens A.H., Matheson T.W., and Rogers D.E. (1991) Low-temperature oxidation studies of dried New-Zealand coals. *Fuel*, v. 70, p. 215-221.
- Crawford D.L. and Nielsen E.P. (1995) Biotransformation of coal substructure model compounds by microbial enzymes. *Applied Biochem. Biotechnol.*, v. 54, p. 223-231.
- Durand B. (ed.) (1980) Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks. Editions Technip, Paris. 519 pp.
- Eglinton T.I., Benitez-Nelson B.C., Pearson A., McNichol A.P., Bauer J. E., Druffel E.R.M. (1997) Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science*, v. 277, p. 796-799.
- Faison B.D., Woodward C.A., and Bean R.M. (1990) Microbial solubilization of a preoxidized subbituminous coal product characterization. *Applied Biochem. and Biotechnol.*, v. 24/25, p. 831-841.
- Gaffney J.S., Marley N.A., and Clark S.B. (ed.) (1996) Humic and fulvic acids: Isolation, structure, and environmental role. American Chemical Society, Washington D.C.
- Holland H.D. (1984) The chemical evolution of atmosphere and oceans. Princeton Univ. Press.
- Huggins F.E. and Huffman G.P. (1989) Coal weathering and oxidation: early stages In: Chemistry of coal weathering. *Coal Science and Technology*, v. 14, Elsevier, p. 33-60.
- Huggins F.E., Huffman G.P., Dunmyre G.R., Nardozi M. J., and Lin M.C. (1987) Low temperature oxidation of bituminous coal: its detection and effect on coal conversion. *Fuel Processing Technology*, v. 15, p. 233-244.
- Isaacs J.J. and Liotta R. (1987) Oxidative weathering of Powder River basin coal. *Energy and Fuel*, v. 1, p. 349-351.
- Itay M. (1986) The low temperature oxidation of coal: its kinetics and implication for spontaneous combustion. Ph.D. Thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg.
- Joseph J.T. and Mahajan O.P. (1989) Effect of oxidative weathering on aliphatic structure of coal. *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, v. 34, p. 931-945.
- Karsner G.G. and Perlmutter D.D. (1981) Reaction regimes in coal oxidation. *AIChE Journal*, v. 27, p. 920-927.
- Kelemen S.R. and Freund H. (1989) Oxidation of Illinois No. 6 coal in air between 295 and 398 K. *Energy and Fuel*, v. 3, p. 498-505.
- Kelemen S.R. and Kwiatek P.J. (1995) Quantification of organic oxygen species on the surface of fresh and reacted argonne premium coal. *Energy and Fuel*, v. 9, p. 841-848.
- Kieber R.J., Zhou X.L., and Mopper K. (1990) Formation of carbonyl compounds from UV induced photodegradation of humic substances in natural waters-Fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.*, v. 35, p. 1503-1515.
- Lasaga A.C. (1997) Kinetic theory in the Earth Sciences. Princeton University Press.
- Leythaeuser D. (1973) Effect of weathering on organic matter in shale. *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 37, p. 113-120.
- Mann A.L., Patience R.L., and Poplett I.J.F. (1991) Determination of molecular structure of kerogens using C-13 NMR spectroscopy. 1. The effects of variation in kerogen type. *Geochem. Cosmochem. Acta*, v. 55, p. 2259-2268.
- Martin R.R., MacPhee J.A., Workinon M., and Lindsay E. (1989) Measurement of the activation energy of the low temperature oxidation of coal using secondary ion mass spectrometry. *Fuel*, v. 68, p. 1077-1079.
- Mopper K., Zhou X.L., Kieber R.J., Kieber D.J., Sikorski R.J., and Jones R.D. (1991) Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, v. 353, p. 60-62.
- Ono T., Koyata K., Orimoto M., and Shimizu T. (1982) Characters of foreign coal spontaneous combustion 2. *Katyoku Genshiryoku Hatsuden*, v. 33, p. 41-55 (in Japanese).
- Petarca L., Tognotti L., Zanelli S., and Bertozzi G. (1986) An experimental study on oxidation rates of coal at low temperature. *Proceedings of Twenty-first International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p.193-201.
- Petsch S.T., Berner R.A., and Eglinton T.I. (1998) A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Mineral. Magazine*, v. 62A, p. 1163-1164 (Abstract).
- Pisupati S.V. and Scaroni A.W. (1993) Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coals: Organic and inorganic structural changes. *Fuel*, v. 72, p. 531-542.
- Ralph J.P., Graham L.A., and Catchside D.E.A. (1996)

- Extracellular oxidases and the transformation of solubilized low-rank coal by wood-rot fungi. *Applied Microbiol. Biotechnol.*, v. 46, p. 226-232.
- Schmidt L.D. and Elder J.L. (1940) Atmospheric oxidation of coal at moderate temperatures-Rate of the oxidation reaction for representative coking coals. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, p. 249-256.
- Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Schulten H.R., and Kettrup A. (1998) Structural changes in a dissolved soil humic acid during photochemical degradation processes under O₂ and N₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2531-2541.
- Sondreal E.A. and Ellman R.C. (1974) Laboratory determination of factors affecting storage of North Dakota lignite: Computer simulation of spontaneous heating. United States Department of Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 7887.
- Swann P.D. and Evans D.G. (1979) Low temperature oxidation of brown coal. 3. Reaction with molecular oxygen at temperatures close to ambient. *Fuel*, v. 58, p. 276-280.
- Westall J.C., Jones J.D., Turner G.D., and Zachara J.M. (1995) Models for association of metal-ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co (II) by Leonardite humic-acid as a function of pH and NaClO₄ concentration. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 951-959.
- Wu M.M., Robbins G.A., Winschel R.A., and Burke F.B. (1988) Low-temperature coal weathering: Its chemical nature and effects on coal properties. *Energy and Fuel*, v. 2, p. 150-157.

1998년 11월 23일 원고접수, 1999년 1월 12일 게재승인.