

서해 경기만 반월 조간대 퇴적물의 망간과 구리의 함량 특성

임 동 일 · 박 용 안
서울대학교 자연과학대학 해양학과

Copper and Manganese in the Anoxic Sediments, Banweol Tidal Flat, West Coast of Korea

Dhong Yil Lim and Yong Ahn Park

Department of Oceanography, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약

한국 서해 경기만 남부 반월조간대 퇴적층에서 망간과 구리의 함량특성을 밝히기 위하여 총 3개의 주상시료를 채취하여 퇴적물의 입자와 유기탄소 (organic carbon) 함량을 일차적으로 분석하였고 이에따른 중요 시료에 대하여 망간과 구리의 함량을 분석하였다.

이러한 분석결과는 연구지역의 망간함량이 연근해역 퇴적물의 망간함량에 비해 낮고, 구리함량은 상대적으로 높다. 연구지역 내에서도 환원환경인 중부와 하부조간대에서 망간함량이 낮고, 구리의 함량이 높게 나타났다.

이와같이 반월 조간대 퇴적물의 망간 함량이 낮은 이유는 환원 환경에 공급된 망간 산화물이 수 mm깊이의 퇴적층에서 용해되고, 그 결과 생성된 용존 망간이 퇴적층과 해수와의 경계면 (interface) 으로 이동 제거 되었기 때문이다. 그러나 구리-유기물 결합체는 퇴적물내에서 분해되고, 그 결과 생성된 용존구리는 황화물로 재 침전 되기 때문에 높은 함량을 나타내는 것으로 해석된다. 이와같은 결과는 반월 조간대 퇴적층의 초기속성작용의 영향을 받는것으로 사료된다.

ABSTRACT

In order to understand the geochemical conditions of Mn and Cu content in the anoxic sediments of Banweol intertidal flats, four cores were taken from the tidal flat adjacent to the Sari area and Industrial complex area.

The result shows that Mn content is lower in both the middle and lower

intertidal anoxic sediments and higher in the upper intertidal oxic sediments. In contrast, Cu content is higher in both the middle and lower intertidal anoxic sediments and lower in the upper intertidal oxic sediments.

Such geochemical conditions of Mn and Cu content in intertidal sediment seem to suggest that dissolved Mn^{++} released from Mn-oxides within anoxic sediments is diffused into sediment/sea water interface, and on the other hand, dissolved Cu^{++} is re-precipitated into the sediment layer. That is, Mn and Cu content seem to be largely affected by an early diagenesis in anoxic environments.

서 론

조간대는 육상환경과 해양환경의 경계 지역으로 높은 퇴적물과 유기물 공급이 많아 수산 자원의 공급지로서 뿐만 아니라 산업 시설의 조성, 항만건설 및 간척 사업등의 공간자원 이용 측면에서 중요하다. 지난 수년간의 조간대의 개발과 이용은 수질과 퇴적물의 오염을 가속화시키고있다. 특히 한번 오염되면 그 치유가 어려운 퇴적물은 자연적 함량변화가 커 오염(pollution)의 인지가 쉽지 않으며, 따라서 퇴적물 오염에 대한 다양한 관점에서의 정확한 연구가 필요하다.

일반적으로 퇴적물중 금속원소의 함량은 퇴적물의 조성광물, 입도, 유기물 함량 뿐만 아니라 산소량 및 미생물에 의한 유기물분해등의 퇴적물의 화학적 환경에 의해 영향을 받는다. 조간대 환경과 같이 수심이 얕고 퇴적물이 높은 지역에서는 수층에서 분해되지 않은 많은 양의 유기물이 퇴적층내에 집적되며, 이 퇴적층은 공극수중 황산염 이온까지 소모되는 무산소 환경(anoxic environment)을 이루게 될것이다. 이러한 무산소 환경은 퇴적물중 금속원소 함량변화에 다른 어떤 요인 보다 중요한 역할을 하리라 기대된다 (Ghobary, 1982; Boulegue *et al.*, 1982; Howarth and Giblin, 1983).

지금까지 한반도 연근해 퇴적물에 대한 많은 지구화학적 연구가 수행되었으며, 진해만 (Hong *et al.*, 1983), 마산만 (Lee *et al.*, 1974; Lee *et al.*, 1990) 그리고 경기만 (Lee *et al.*, 1985; Lee., 1990) 등과 같은 임해 공업단지가 위치하고 있는 조간대 퇴적물의 지하

학적 연구가 집중 되고있다. 이들 연구에 의하면, 공장폐수와 인근 도시로 부터의 생활 폐수로 인하여 코발트 (Co), 아연 (Zn), 니켈 (Ni) 등의 중금속 원소들이 주된 오염원이 되고있다. 그러나 이들 연구들은 퇴적물의 입도와 초기 속성작용의 영향 등에 대한 고려가 미흡하다.

따라서 본연구는 반월 조간대 퇴적물의 망간과 구리 함량의 특성을 밝히고, 그 함량 변화에 영향을 미치는 요인을 규명하는데 있다.

지역 개관

연구 지역은 한국 서해안의 경기만 남동부에 위치한 반월 조간대지역 ($37^{\circ} 17'N$, $126^{\circ} 50'E$)이며 평균 조차는 5m에 이르는 대조차 환경에 속한다. 주 조류로 (main tidal channel) 를 중심으로 수지형 조류 세곡들 (dendritic tidal gullies) 이 잘 발달된 지역이다 (Fig. 1).

조사지역 표층 퇴적상은 대체적으로 만조선에서 주조류로 방향으로 가면서 mud, silt 그리고 sandy silt로 조립해진다 (Fig. 2).

반월 조간대 퇴적물은 코발트에 의한 오염 가능성이 있고, 공극수 (pore water) 중 영양염 (nutrient)과 황산염의 수직분포는 계절적인 변화를 보이며, 황산염 이온은 퇴적물 표층부터 소모된다 (Kim, 1989). 퇴적물중 iron monosulfide가 황화물중 가장 많은 부분을 차지하며, 표층 퇴적물중 수소 이온의 농도는 약 5.5에 이를 정도로 상당히 낮다 (Kim, 1992).

본 연구지역은 지리적 위치로 크게 구분되는 바, 그 하나는 사리지역 (Line 1)이며, 다른 하나는 공단앞 지역 (Line 2) 이다 (Fig. 1).

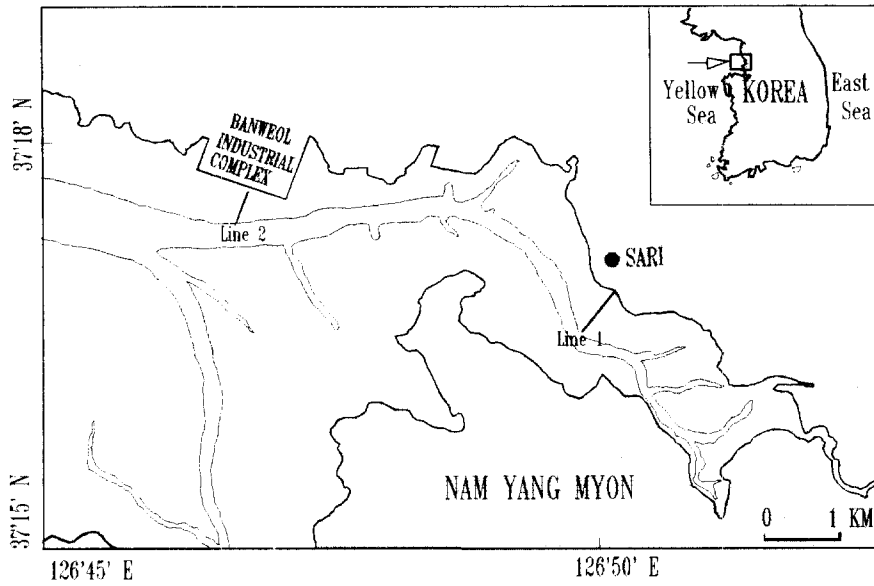


Fig. 1. Index map showing Banweol intertidal zone and sampling sites (Line 1 and Line 2)

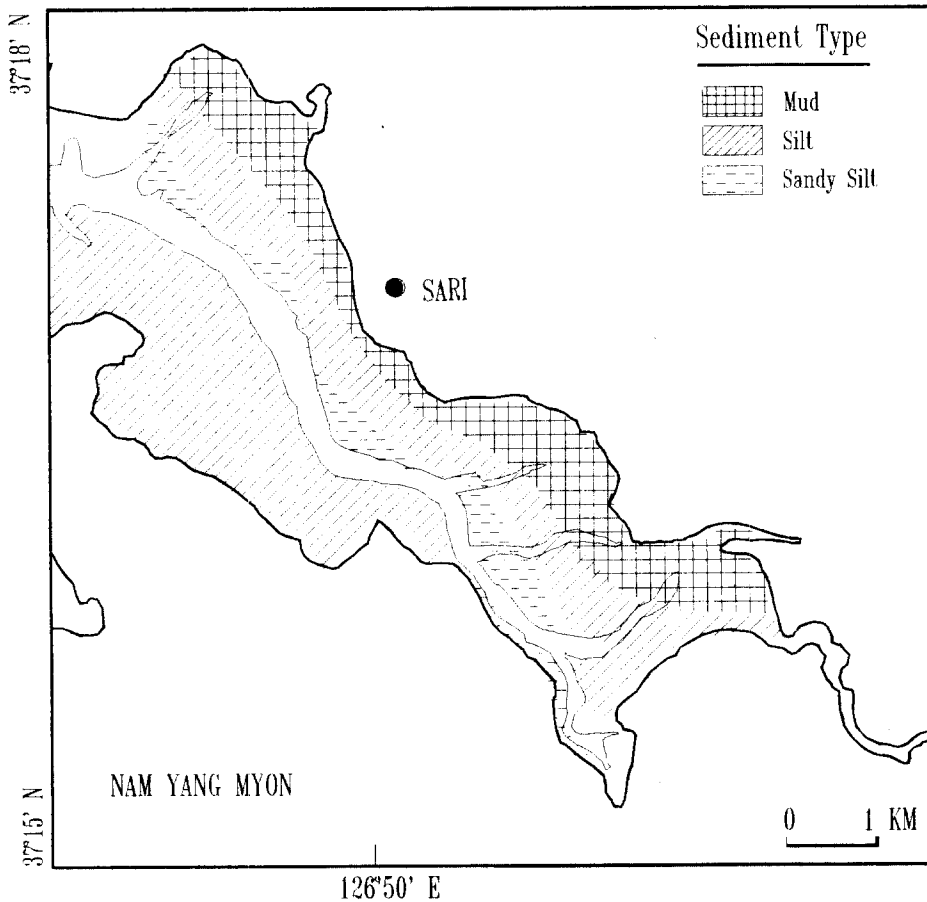


Fig. 2. Map showing major sediment types on the intertidal flat investigated.

사리지역은 입도, 퇴적물의 색상, 생물 교란작용 및 퇴적물의 특성에 따라 상부, 중부 그리고 하부조간대로 구분 되었다. 상부 조간대는 평균 만조선 근역이며, 퇴적물 색상은 갈색이다. 이 지역에는 염생 식물 (*Sueda japonica*)이 분포하며, 계에 의한 생물 교란작용 (bioturbation)이 심하고, 퇴적물의 평균입도는 7-9로 니질 퇴적상 (mud facies) 이다. 중부조간대는 상부조간대의 경계에서 퇴적물의 입도가 5로 조립해지는 부분까지이며, 세류로 표면에는 저서성 규조류가 번성하고 있다. 표층 수 mm 이하에서부터 퇴적물의 색은 진한 흑색을 띠며, 염생 식물이나 저서생물의 생물교란 흔적은 관찰되지 않는다. 하부조간대는 주 조류로 가까이 위치하며, 퇴적물 입도가 5 이하로 조립하고, 저서생물에 의한 교란흔적이 발견되지 않는다. 이 지역 퇴적물은 조류에 의한 많은 침식 흔적을 보이며, 색상은 표층부터 진한 흑색을 띤다.

공단앞 조간대는 사리지역에서 외해 쪽으로 약 5km 떨어진 곳에 위치 하고 있다. 이 지역은 나염공장, 도금 및 피혁 공장등이 위치한 대규모 공업 단지의 영향을 직접 받는곳으로, 시료채취 범위는 공단 하수구와 직접 연결되는 조간대지역이다. 퇴적물 색상은 갈색이며, 염생 식물이 넓게 분포하고, 계 등에 의한 생물 교란작용이 심하다. 퇴적물의 전체적인 평균입도는 6-7이다. 즉 사리지역과 달리 상부, 중부 및 하부조간대로 구분되지 않으며 전체적으로 사리지역의 상부조간대와 대비된다.

재료 및 방법

시료 채취

본 연구를 위하여 1991년 봄과 여름에 이르는 시기에 사리지역에서 대표적인 주상시료 3개 (70cm 깊이)와 공단지역에서 대표적인 주상시료 1개 (70cm 깊이)를 채취하였다. 시료 채취 정점은 사리 지역의 경우 상부조간대, 중부 조간대 및 하부조간대 이다. 각 주상시료에서 1-2cm 간격으로 금속원소 분석용과 입도 분석용의 시료를 취하여, 이중 금속원소 분석용 시료는 미리 세척한 플라스틱 용기에 넣어 약 70°C의 건조로에서 건조 시킨 후, 분쇄하였다.

분석 방법

입도분석은 표준제와 **sedigraph-5000D**를 이용하여 분석 하였고, 조직 표준치는 **Folk and Ward (1957)**의 방법에 따라 구하였다.

유기탄소함량은 $K_2Cr_2O_7$ 을 이용한 역적정법으로 분석 되었으며 1개의 시료에 대하여 2회 반복 측정하였다 (**Alison, 1965**). 전처리된 시료 0.1g을 취해 0.25N $K_2Cr_2O_7$ 5ml과 H_2SO_4 - Ag_2SO_4 혼합용액 10ml을 넣어 잘 혼합하여 증류수를 넣어 희석 시킨후 이에 H_3PO_4 2ml를 넣고 **Ferrous Ammonium Sulfate**로 반응후 남아있는 $K_2Cr_2O_7$ 을 역적정하여 정량 하였다.

금속 함량 정량은 0.5g의 퇴적물 시료에 HF, HNO_3 , $HClO_4$ 를 각각 4ml, 6ml, 3ml씩 넣어 혼합하고 175°C에서 2회 반복 반응 시켰다 (**Kitano and Fujiyoshi, 1980**). 반응이 완료된 시료는 1N HNO_3 30ml을 넣어 1시간 이상 용출 시킨후, 3,000rpm에서 10분간 원심 분리하여 상등액을 취하였다. 이 상등액은 **Perkin Elmer 2380 model**의 flame atomic absorption spectrometer (flame AAS)로 측정하였다.

결 과

주상 퇴적물의 특성

상부조간대에서 채취한 주상시료는 육안관찰과 X-ray사진의 분석결과 계에 의한 심한 교란작용과 많은 양의 염생식물의 잔뿌리가 산재하고 있다. 퇴적물의 색상은 부분적으로 암회색을 띠나, 전체적으로 황갈색이며, 이는 산화된 퇴적층을 지시한다.

중부와 하부조간대의 주상시료는 작은 규모의 평행 엽층리 (parallel laminae)가 잘 발달하고있으며, 표면 수 mm의 얇은 층을 제외하고 전 깊이에서 퇴적물은 암흑색을 띤다.

이와같은 퇴적물의 황갈색과 암흑색의 차이는 iron monosulfide에 의한 착색 결과로 해석된다.

평균입도 및 유기탄소 함량

주상시료 (70cm 깊이)의 전체적인 퇴적물 평균 입도는 7.8phi에서 6phi이며, 사리지역의 상부 조간대 퇴적물이 가장 세립하다 (Table 1).

Table 1. Average content of POC, Mn, Cu and clastic mean size of core samples from the Banweol tidal flat and comparative reference data of POC, Mn, Cu and clastic mean size of Inner continental shelf sediments of Yellow Sea.

Core site		Mz (phi)	POC (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)
Sari area	Upper tidal flat	7.8	0.97	480	140
	Middle tidal flat	6.9	1.01	350	200
	Lower tidal flat	6.2	1.04	400	210
Industrial area	Upper flat	6.1	0.65	420	100
Yellow sea innershelf (Lee, 1988)		7.4	-	460	18

유기탄소 함량은 공단지역의 퇴적물에서 0.6%로 가장 낮고, 다른 주상시료에서는 0.97-1.04%로 대략 1% 내외의 함량을 나타냈다.

금속 함량

퇴적물중 망간의 평균함량은 사리지역의 상부조간대에서 480ppm (370-560ppm), 중부조간대에서 350ppm (230-440ppm), 하부조간대에서 400ppm (340-530ppm) 이며, 공단지역의 경우 420ppm (310-640ppm) 으로 사리지역의 중부조간대에서 가장 낮은 함량을 나타냈다 (Table 1).

구리의 평균함량은 사리지역의 상부조간대에서 140ppm (120ppm-170ppm), 중부조간대에서 200ppm (70-480ppm), 하부조간대에서 210ppm (50-300ppm) 이며, 공단지역의 경우 100ppm (20-190ppm) 으로 오염물질의 근원지로 생각되는 공단지역에서 가장 낮은 구리함량을 보인다. 또한 사리지역 조간대내에서도 상부조간대에서 구리 함량이 낮고, 중부와 하부조간대에서 상대적으로 높은 함량을 나타낸다.

고 찰

망간(Mn)

일반적으로 산화물 형태로 퇴적된 망간은 유기물을 분해시키는 산화제로 이용되면서 용해된다. 분해된 망간 이온은 공극수로 방출되어 다시 퇴적물 상부의 산화층 (oxic layer)으로 이동 하여 산소와 재결합하거나, Mn^{2+}

와 같은 망간 산화물 형태로 퇴적물내에 재 침전 된다 (Prohic, 1987; Duchart et al., 1973; Elderfield et al., 1981). 그러나 Kim (1989)은 반월 조간대 퇴적물의 지화학적 조건에 의하면 본 연구지역 (사리지역)에서는 자생적 망간 (MnS , $MnCO_3$ 등)의 형성이 어렵다고 보고한 바 있다.

연구지역의 망간 함량은 세립질 고화 셰일 (shale)의 망간 평균함량 보다 약 50% 낮고, 황해의 세립질 퇴적물의 망간 평균함량 보다 약 11% 낮다 (Table. 1). 조사 지역 내에서도 상부조간 대를 제외하고 공단 지역에 비하여 사리지역에서 망간의 함량이 다소 낮으며, 특히 사리 지역의 중부 조간대 (350ppm) 에서 가장 낮은 특성을 보인다.

따라서 본 연구의 결과는 산화물 형태로 공급 분해된 망간이온은 공극수로 방출 확산되어 퇴적물 상위의 산화층대 (해수)로 빠져 나가고 퇴적물에 재 침전되지 않은 사실을 의미하는 것으로 해석된다. 이것은 Kim (1989)의 연구 결과와 유사하다.

구리(Cu)

연구지역의 구리 함량은 황해의 세립 퇴적물의 구리함량 (10ppm) 보다 약 10배 이상 높은 함량이다. 또한 대규모의 공업단지에 의하여 오염된것으로 밝혀진 부산해역 퇴적물의 구리의 함량은 평균 21ppm (Lee, 1978), 진해만에서는 평균 17ppm (Lee, 1978) 이며, 위의 두 지역에서는 외해로 갈수록 구리의 함량이 감소하였다. 그러나 부산해역과 진해만의 경우

와는 달리 본 연구지역의 경우 오염의 근원지인 홍단에서 약 5km 떨어진 사리지역에서 구리함량이 약 2배 이상 높은 것으로 규명되었다.

위와같은 사실은 오염에 의한 요인 이외에 또다른 요인의 영향을 받은것으로 생각된다. 일반적으로 구리는 다른 2가 전이금속 보다 큰 안정성을 가진 유기-금속 화합물을 형성하는 즉 Irving-Williams Series에서 가장 높은 위치에 있으며, 유기물에 분해됨에 따라 생성된 용존 구리는 화학적 조건에 따라 상부로 확산 제거 되거나, 음이온과 결합하여 퇴적물 내에 다시 퇴적된다(Stumm and Morgan, 1981). 이러한 구리의 행동 특성은 공극수중의 황화물에 의해 조절되며, 구리는 철보다 organo-sulfur ligands와 더 강한 결합력을 보인다(Boulegue *et al.*, 1982).

시료가 채취된 사리지역의 중부와 하부 조건대는 표층 부터 황산염이 환원되는 극심한 무산소 환경을 이루고 있으며, 공극수중에는 수 mM에 이르는 황화수소와 상당량의 iron monosulfide가 존재한다 (Kim, 1989; Kim, 1992). 또한 철과 황화물이 결합하여 철 황화물이 활발히 형성되고 있다. 이러한 사실로 볼 때 반월 조건대에 공급된 유기물은 황산염에 의해 분해되고, 이때 방출된 구리가 공극수내의 황화수소와 결합하여 (Fe,Cu)S(x) 등의 화합물을 형성 재침전되어 퇴적물의 상부로 확산·제거 되지않고 퇴적물에 남아 높은 구리함량을 나타내는것으로 해석된다. 결론적으로 본 연구지역의 높은 구리함량은 반월공단으로 부터의 오염 영향이 있을 뿐만아니라 퇴적물의 산화-환원 조건이 중요한 요인으로 작용하고 있는것으로 해석된다.

결 론

반월 조건대지역의 퇴적물중 망간의 함량은 무산소 환경이 지배적인 사리지역의 중부와 하부조건대에서 낮고 구리함량은 중부와 하부조건대에서 높다. 이와같은 함량차이는 반월 조건대의 무산소 환경지배하에서 망간이온은 퇴적물의 상층부로 확산 제거되나, 구리는 퇴적물내에서 유기물과 함께 분해된 후 황화물로 재 침

전되는 초기 속성작용의 영향을 받은 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Allison, L.E., 1965. Organic carbon. In Methods of soilanalysis, Agronomy part 2. Academic press Inc. New York, 1367-1376.
- Boulegue, J., Lord, C.J. and Church, T.M., 1982. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe,Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica Cosmochimica. Acta.*, vol.46 : 453-464.
- Duchart, P., Calvert, S.E. and Price, N.B., 1973. Disrtibution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, vol.18 : 603-610.
- Elderfield, H., McCaffrey, R.J., Luedtke, N. and Truesdale, V.W., 1981. Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. *American J. Sci.*, vol.281 : 1021-1055.
- Folk, R.L. and Ward, W.C., 1957. Brazos river bar : A study in the significance of grain size parameters, *J. Sed.Pet.*, vol.27 : 3-26.
- Ghobary, H.E., 1982. Fe, Mn, Cu, and Zn in interstitial water of near-shore sediments. *Mar. Geol.*, vol.47 : 11-20.
- Hong, G.H., Park, Y.A. and Lee, K.W., 1983. Partitioning of heavy metals in sediments from Jinhae Bay, Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, vol.18 : 180-184
- Howarth, R.W. and Giblin, A., 1983. Sulfate reduction in the salt marshes at sapelo Island, Georgia. *Limnol. Oceanogr.*, vol. 28 : 70-82.
- Kim, B.S., Formation and Behavior of sedimentary inorganic sulfides in Banweol Intertidal Flat, Kyoung-gi Bay, west coast of Korea. *The J. Oceanol. Soc. Korea*, vol.28 : 229-240.
- Kim, D.S., 1989. Pore water chemistry of its seasonal variation of an intertidal muddy deposits near panweol, west coast of

- Korea. Seoul Natl. Univ., Master Thesis
- Kitano, Y. and Fujiyoshi, R., 1980. Selective chemical leaching of Cadmium, Copper, Manganese and Iron in marine sediments. *Geochem. J.*, vol.14 : 13-122.
- Lee, C.B., 1990. Geochemical properties of tidal flat sediments and pore waters, developed in Kyeonggi Bay, west coast of Korea. Seoul Natl. Univ.
- Lee, J.W., Han, S.J and Youn, O.K., 1974. Concentrations of heavy metals in sediments from the sea off Jinhae and Masan, Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea.* vol.9 : 31-38
- Lee, C.W., Yang, W.J., Kwon, Y.T., Min, B.Y. and Honda, K. 1990. Metal distribution and contamination in sediments from estuaries of Masan Bay a potential source of groundwater quality deterioration. *Ocean Research.* vol.13 : 97-104
- Lee, D.S. and Han, S.J., 1978. The contents of heavy metals in sediments from the southeastern coastal area of Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea.* vol.13 : 11-16
- Lee. M.H., 1988. Geochemical characteristics of the fine-grained sediments in the Yellow sea. Seoul Natl. Univ., Master Thesis
- Prohic, E. and Kniewald, G., 1987. Heavy metal distribution in recent sediments of the karka river estuary - An example of sequential extraction analysis. *Marine chemistry*, vol.22 : 279-297.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. *Aquatic chemistry 2*-ed. John wiley and Sons

Received: December 5, 1994

Accepted: December 30, 1994