

## 동해 울릉분지 퇴적물에서 망간산화물과 철산화물 환원을 추정

최유정<sup>1</sup> · 김동선<sup>2</sup> · 이태희<sup>3</sup> · 이창복<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 지구환경과학부/해양연구소

<sup>2</sup>한국해양연구원 기후연안재해연구부

<sup>3</sup>한국해양연구원 남해연구소

### Estimate of Manganese and Iron Oxide Reduction Rates in Slope and Basin Sediments of Ulleung Basin, East Sea

YU-JEONG CHOI<sup>1</sup>, DONG-SEON KIM<sup>2</sup>, TAE-HEE LEE<sup>3</sup> AND CHANG-BOK LEE<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Earth and Environmental Science/Research Institute of Oceanography, Seoul National University, Shillim-dong, Seoul 151-747, Korea

<sup>2</sup>Climate Change & Coastal Disaster Research Department, KORDI, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

<sup>3</sup>Southern Coastal Environment Research Department, KORDI, Geoje 656-830, Korea

동해 울릉분지에서 망간산화물과 철산화물의 유기물 분해 기여율을 정량화하기 위하여 6개의 박스형 시추퇴적물을 채집하였다. 수심이 2,000 m 이상인 울릉분지 표층퇴적물에서 유기탄소 함량은 2.6% 가량으로 육상기원 유기물 유입이 많은 흑해와 용승 해역인 칠레 주변해역들과 비슷했다. 울릉분지에 위치한 정점들에서 망간산화물 함량은 퇴적물 최상부에서 2% 이상으로 매우 높았고, 철산화물 함량은 울릉분지 표층 1~4 cm 내외에서 2% 가량의 최고값을 나타냈다. 그러나 대륙사면 정점들에서 망간산화물과 철산화물 함량은 분지처럼 높은 값을 보이지 않았다. 동해 울릉분지에서 2% 이상으로 높은 망간산화물 함량은 높은 유기탄소 함량과 사면보다 비교적 느린 퇴적속도 때문이거나 망간 이온이 저탁류를 통해 사면에서 분지로 이동한 것으로 예상된다. 망간산화물 환원율은 0.30~0.57 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>의 범위를 보였고, 철산화물 환원율은 0.10~0.24 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>의 범위를 나타냈다. 울릉분지에서 금속산화물은 유기물 분해에 13~26% 정도를 차지하였으며, 이는 칠레 용승 해역과 유사하고, 덴마크 연안보다 낮은 값이다.

In order to determine organic carbon oxidation by manganese and iron oxides, six core sediments were obtained in slope and basin sediments of Ulleung Basin in East Sea. The basin sediments show high organic carbon contents (>2%) at the water depths deeper than 2,000 m; this is rare for deep-sea sediments, except for those of the Black Sea and Chilean upwelling regions. In the Ulleung Basin, the surface sediments were extremely enriched by Manganese oxides with more than 2%. Maximum contents of Fe oxides were found at the depth of 1~4 cm in basin sediments. However, the high level of Mn and Fe oxides was not observed in slope sediment. Surface manganese enrichments (>2%) in Ulleung Basin may be explained by two possible mechanisms: high organic carbon contents and optimum sedimentation rates and sufficient supply of dissolved Manganese from slope to the deep basin. Reduction rates of iron and manganese oxides ranged from 0.10 to 0.24 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> and from 0.30 to 0.57 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, respectively. In Ulleung Basin sediments, 13~26% of organic carbon oxidation may be linked to the reduction of iron and manganese oxides. Reduction rates of metal oxides were comparable to those of Chilean upwelling regions, and lower than those of Danish coastal sediments.

**Keywords:** Ulleung Basin, Iron oxides, Manganese oxides, Reduction rates, Particle mixing rates, Organic carbon

#### 1. 서 론

해저환경에서 퇴적물과 해수의 상호작용이 원소들의 생지화학 순환에 중요한 역할을 하며, 그 중에서 가장 중요한 것은 퇴적물에서 유기물 분해에 의해 일어나는 초기속성과정이다. 퇴적된 유기물은 미생물이 가장 많은 에너지를 얻을 수 있는 산소, 질산염,

망간산화물, 철산화물, 황산염 순으로 반응하여 분해된다(Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1980).

연안 퇴적물은 생물생산력이 높을 뿐만 아니라 육지로부터 공급되는 유기물이 축적됨에 따라 광범위한 지역이 혐기화 되어 황산염 환원 반응이 활발히 진행되는 반면, 원양 퇴적물의 경우 수층에서 생산력이 낮고 저층에 이르는 동안 유기물이 대부분 산화되기 때문에 저층으로 공급되는 유기물은 주로 산소에 의해 분해된다. 이로 인해 해양환경에서 유기물 분해과정을 이해하기 위한

\*Corresponding author: cblee@snu.ac.kr

연구는 대부분 황산염 환원과 산소를 중심으로 진행되어 왔다. 그러나 유기물 분해에 철산화물과 망간산화물을 이용해 에너지를 얻는 박테리아들이 발견되고(Lovely and Phillips, 1988a; Lovley and Logergan, 1990; Myers and Nealson, 1988), 점차 퇴적물에서 금속산화물 환원율에 대한 측정법이 발달함에 따라 유기물 분해에서 망간산화물과 철산화물 환원의 중요성이 여러 연구 결과들을 통해 보고되었다(Canfield *et al.*, 1993a, 1993b; Nealson and Saffarini 1994; Thamdrup, 2000). Canfield(1993)는 공극수에 녹아 있는 철 이온 및 망간 이온의 화학적 기울기를 통한 금속 산화물 환원율이 실제보다 과소평가 되었다고 주장했다. Aller(1990)는 파나마분지 표층퇴적물에서 대부분의 유기물이 망간산화물 환원으로 분해된다고 주장하였고, Sørensen and Jørgensen(1987)은 덴마크 연안에서 금속산화물 환원이 유기물 산화에 가장 중요한 요인으로 설명하였으며, Hines *et al.*(1991)도 미국 Maine 연안 퇴적물에서 망간산화물 환원과 철산화물 환원이 유기물을 분해하는데 중요하다고 주장했다. 따라서 유기물 분해 경로에서 금속산화물 환원은 이전에 생각했던 것보다 더 중요하다.

일반적으로 해양 퇴적물에서 망간산화물과 철산화물 환원율은 공극수에서 망간 이온과 철 이온 농도 수직분포로부터 Fick의 제 1법칙에 따른 확산 플럭스를 이용하여 구하거나(Schulz *et al.*, 1994), 퇴적물을 무산소환경에서 장시간 배양하여 증가하는 망간 이온과 철이온 농도로 구하였다(Canfield *et al.*, 1993b). 그러나 이러한 실험방법들은 금속산화물 환원율이 산소와 황산염 환원율에 비해 상당히 낮게 측정되어 퇴적물 초기 속성과정에서 금속산화물의 역할이 중요하지 않은 것으로 해석되었다(Bender and Heggie, 1984; Bender *et al.*, 1989).

현재까지 동해 퇴적물에 대한 지화학 연구는 주로 코어 퇴적물로부터 주요원소와 미량원소들을 추적자로 이용하여 고해양환경을 밝히거나(Masuzawa and Kitano, 1978; Kato *et al.*, 1983), 대륙붕, 대륙사면과 분지의 표층퇴적물에서 주요원소와 미량원소들의 공간적인 분포로부터 퇴적물의 기원과 공간별 상호연관성에 관한 것들이었다(Cha *et al.*, 2007). 동해는 표층 퇴적물에서 유기탄소 함량이 2% 이상으로 매우 높고, 망간산화물 함량이 1% 이상으로 퇴적물 내의 유기물들이 금속산화물에 의해 활발히 분해되어질 것으로 예상된다(Cha *et al.*, 2007). 따라서 본 연구는 울릉 분지에서 망간산화물과 철산화물 함량의 수직분포, 퇴적속도, 입자혼합율을 통해서 철산화물과 망간산화물 환원율을 계산하여 이러한 금속산화물들이 유기물 분해에 얼마나 기여하는지 정량화하였다(Sundby and Silverberg, 1985). 또한, 연구결과들을 바탕으로 망간산화물이 분지에 위치한 퇴적물 최상부에서 집적되는 현상에 대해 두 가지 가능성을 제시하였다.

## 재료 및 방법

### 분석 방법

퇴적물 시료는 2005년 7월 19일부터 8월 1일까지 동해 남서부해역의 서쪽사면(St.1), 남쪽사면(St.2), 심해 분지(St.3~St.6)에서 박스형시추기(box core)를 사용해 채취하였다(Fig. 1). 지화학 분석용 퇴적물은 박스형시추기에서 30 cm 길이의 아크릴 파이프를 이용하여 부분 채취한 후 조사선 실험실에서 0~3 cm 사이는 0.5 cm 간

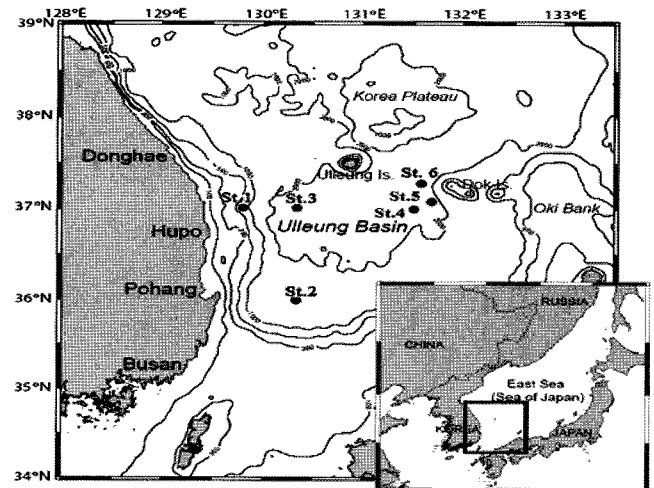


Fig. 1. Location of the sampling sites (circles) in the Ulleung Basin. Depth contours are given in meters.

격으로, 3~10 cm 사이는 1 cm 간격으로 10 cm 이상은 모두 2 cm 간격으로 나누어 미리 산세척된 폴리에틸렌 원심관에 담았다. 원심관은 유기탄소함량, 건조퇴적물밀도, 함수율,  $^{210}\text{Pb}$  방사능을 측정하기 위해 4°C에 저장했다. 퇴적물들은 실험실에서 무게를 측정한 후 오븐 건조하여 수분 함량을 계산하였고 아게이트 모르타르를 사용하여 가루로 만들었다.

총탄소 함량은 CHN analyzer(Carlo Erba NA 1500)로 분석하였고 무기탄소 함량은 CM 5130 Acidification module가 장착된 CM 5012 CO<sub>2</sub> coulometer로 분석하였다. 유기탄소 함량은 총탄소 함량과 무기탄소 함량의 차로 계산하였다.

$^{210}\text{Pb}$ 을 농축하고 측정하는 과정에서 생길 수 있는 오차를 보정하기 위해 이미 정확한 방사능량을 알고 있는  $^{208}\text{Po}$ 을 건조하여 분말화된 시료에 가했다. HNO<sub>3</sub> 원액과 6N HCl를 넣은 후 가열하여 퇴적물을 녹인 후 완전히 말렸다. 말린 시료에 희석한 염산을 넣고, 실온에 2시간 정도 방치한 후 10분 동안 원심 분리하여 상등액을 분리시켰다. 상등액에 ascorbic acid를 넣고, 폴로늄 동위 원소를 은판에 흡착(plating)시켰다(Carpenter, 1981). 흡착된 은판은 증류수로 헹군 다음 잘 말린 후 다중채널분석기에 장착된 알파선 검출기를 이용해 딸핵종인  $^{210}\text{Po}$ 의 알파붕괴속도로 측정하였고,  $^{210}\text{Pb}$  방사능 분석은 한국기초과학연구원에서 수행하였다.

철산화물과 망간산화물 함량 측정은 0.2 g 퇴적물을 넣은 원심관에 1 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Na-dithionite)을 넣고, 0.35 M acetic acid/0.2 M Na-citrate 용액 20 ml를 혼합한 후 퇴적물과 시약이 잘 섞이도록 1분간 흔들여주었다(Mehra and Jackson, 1960; Lord, 1980). 200~250 rpm 정도로 오비탈 셰이커에서 4시간 동안 흔들여준 다음 2800 rpm에서 20분간 원심 분리하였고, 20 ml scintillation vial에 상등액을 따라 부은 다음 원자흡광광도계(Perkin Elmer 3110)로 흡광도를 분석하여 철산화물과 망간산화물 함량을 계산하였다.

### 입자혼합율 계산

깊이에 따른  $^{210}\text{Pb}$  방사능 수직분포로부터 1차 확산-이류 입자들의 혼합 모델을 이용하였다(Goldberg and Koide, 1962;

DeMaster and Cochran, 1982; Aller and DeMaster, 1984; Cochran, 1995; Jaeger and Nittrouer, 1999).

정상상태에서 지배 방정식은

$$\frac{dA}{dt} = D_b \frac{\partial^2 A}{\partial \chi^2} - SR \frac{\partial A}{\partial \chi} - \lambda A \quad (1)$$

$\chi$ =퇴적물 깊이(cm);  $A=^{210}\text{P}$  과잉방사능( $\text{dpm g}^{-1}$ );  $\lambda=^{210}\text{Pb}$ 의 붕괴상수( $0.0311 \text{ yr}^{-1}$ );  $D_b$ =입자혼합계수( $\text{cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ );  $SR$ =퇴적속도( $\text{cm yr}^{-1}$ ).

정상 상태에서 ( $dC/dt=0$ )에서 식 (1)은 다음과 같이 정리 된다.

$$A = P \exp(B\chi) + Q \exp(C\chi) \quad (2)$$

$D = SR + (\sqrt{SR^2 + 4\lambda D_b})/2D_b$ ,  $C = SR - (\sqrt{SR^2 + 4\lambda D_b})/2D_b$ ;  $P$ 와  $Q$ : 상수

두 개의 경계 조건을 고려한 다음 방정식 (2)를 다시 풀면,

$$\chi=0 \text{에서 } A=A_0, z \rightarrow \infty \text{면 } A=0$$

$$A_0 = P + Q \quad (3)$$

$$P \exp(C\chi) = 0 \quad (4)$$

$$A = A_0 \exp\left[\left(\frac{SR - \sqrt{SR^2 + 4\lambda D_b}}{2D_b}\right)z\right] \quad (5)$$

$$\ln A = \ln A_0 + \left[\left(\frac{SR - \sqrt{SR^2 + 4\lambda D_b}}{2D_b}\right)z\right] \quad (6)$$

$SR^2$ 이  $4\lambda D_b$ ( $4\lambda D_b \gg SR^2$ )에 비해 매우 작다고 가정하면, 식 (6)은 아래와 같다.

$$\ln A = \ln A_0 - \sqrt{\frac{\lambda}{D_b}} z \quad (7)$$

### 결과 및 토의

#### 울릉분지에서 높은 유기탄소 함량

서쪽 대륙사면에 위치한 정점 1에서 유기탄소 함량은 2.52~2.88%를 나타냈으며, 퇴적물 깊이에 따라 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 2). 남쪽 대륙사면에 위치한 정점 2에서 유기탄소 함량은 상부 4 cm까지는 2.70%가량으로 거의 일정하였고, 그 이하부터 8 cm까지 감소하여 2.10%를 나타냈으며, 그 이하 퇴적물 깊이에서는 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 2). 울릉분지에 위치한 네 개의 정점 모두에서 유기탄소 함량은 서로 유사한 수직분포를 나타냈다; 표층에서 2.6%가량으로 최고값을 나타냈고 표층에서 5 cm까지 급격히 감소하였으며, 그 이하 깊이에서는 비교적 서서히 감소하여 코어 최하단부에서 대략 1.50%를 나타냈다.

수심 2,000 m가 넘는 울릉분지 표층퇴적물에서 측정된 유기탄소 함량은 2.6% 이상으로 매우 높았다. 수심 2,000 m가 넘는 심해에서 이렇게 높은 유기탄소 함량은 드물게 나타난다; 주위의 큰 강으로부터 다량의 육상기원 유기물이 유입되는 흑해는 유기탄소 함량이 2.9%~4%였고, 활발한 용승 작용으로 일차생산력이 아주 높은 칠레 주변 해역은 유기탄소 함량이 4.7% 정도로 전 세계적으로 가장 높게 나타난다(Cociasu et al., 1996; Reschke et al., 2002; Schubert et al., 2000; Böning et al., 2005). 그러나 울릉분

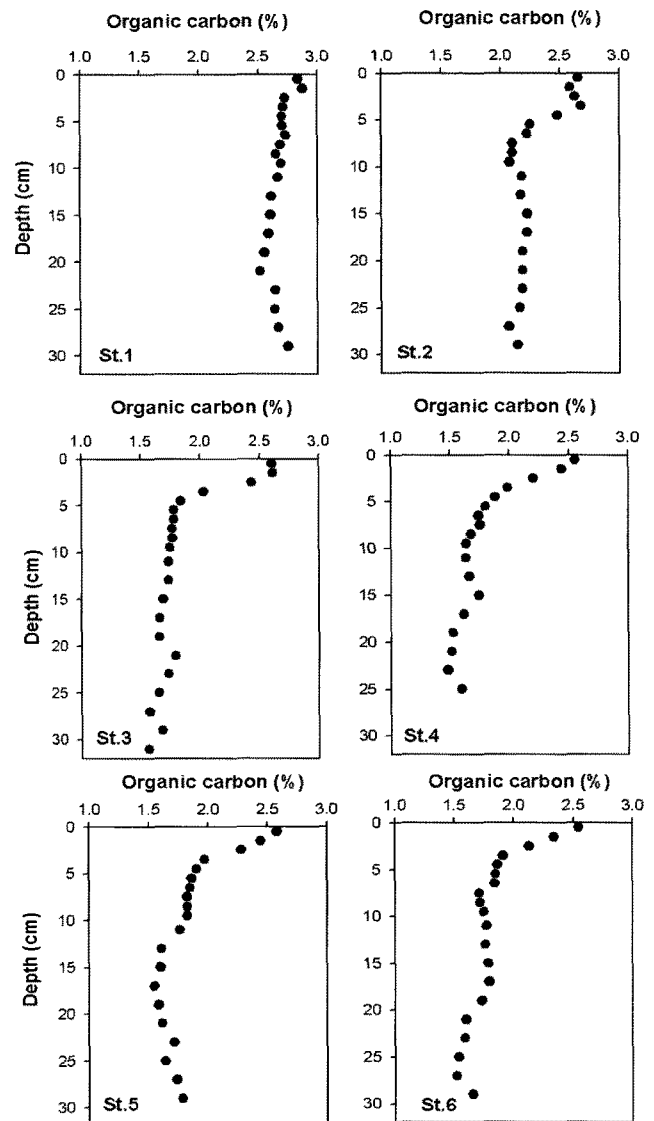


Fig. 2. Down core profiles of organic carbon contents (%) at sites St.1 and St.2 in slope sediments, and sites St.3–St.6 in basin sediments.

지는 주변에 큰 강이 없어 육상기원 유기물 유입이 거의 없고(Hong et al., 1997), 용승 작용이 동해 연안에만 국한되어 일어나기 때문에 흑해나 칠레 주변해와는 다른 환경적인 요인의 영향을 받았을 것으로 판단되어 다음과 같은 두 가지 가능성으로 높은 유기탄소 함량을 설명할 수 있다. 첫 번째 가능성은 해수 표층에서 저층으로 유입되는 유기물 플럭스가 상당히 높기 때문이다. 울릉분지에서 1998년 12월부터 2000년 1월까지 시계열 퇴적물 트랩으로 수심 1,020 m에서 유기탄소 플럭스를 측정된 결과  $8.8 \text{ g C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 로 배링해보다 3배 가량 높고, 칠레 용승역과 비슷했다(KORDI, 2003; Takahashi et al., 2000; Hebbeln et al., 2000). Hyun et al. (2009)은 울릉분지에서 유기탄소 플럭스가 높게 유지되는 것은 갑포와 울기 앞바다에서 용승 작용에 의해 생성된 많은 유기물들이 동한 난류를 통해 울릉분지 안으로 운반되기 때문으로 설명하였다. 두 번째 가능성은 유기물이 탄산칼슘 희석 효과를 받지 않았기 때문이다. 북태평양과 북대서양에서 방해석 포화 수심은 각각

4,000 m, 4,300 m로 매우 깊어 표층퇴적물에 탄산칼슘이 90% 이상을 차지하고 있다(Broecker and Peng, 1982). 그러나 동해는 아라고나이트(aragonite)와 방해석(calcite) 포화 수심이 각각 300 m와 1,300 m로 상당히 얕아 퇴적되는 동안에 해수 중에서 대부분 용해되어 퇴적물에서 함량이 0.1~0.2% 가량으로 다른 심해 퇴적물에 비해 매우 낮다(Chen *et al.*, 1995; 이 등, 2001; Cha *et al.*, 2007). 앞으로 높은 유기탄소 함량의 원인에 관한 많은 연구가 계속 되어야 할 것이다.

**동해 울릉분지 표층 퇴적물에서 망간 산화물의 농축**

울릉분지에 위치한 네 개의 정점 모두에서 망간산화물 함량은 표층에서 2.0% 이상의 최고값을 나타냈고 표층 2~4 cm에서 급격히 감소하여 그 이하 깊이에서는 매우 낮은 값(0.01~0.02%)을 나타냈다(Fig. 3). 하지만 대륙사면에 위치한 정점 1과 2에서 망간산화물 함량은 0.006~0.03%의 범위를 나타내 표층에서 2.0% 이상의 높은 값은 보이지 않았다(Fig. 3). 동해 울릉분지의 네 정점에서 표층 퇴적물의 망간산화물 함량이 2%이상으로 아주 높게 나타났다. 표층퇴적물에서 망간산화물 함량은 일반적으로 연근해에

서는 0.09%이고, 대양에서는 0.6%이며, 우리나라 서해와 남해에서는 0.04%정도로, 동해 울릉분지에서 관측한 값이 상당히 높은 것임을 알 수 있다(Cho *et al.*, 1999; Chester, 1990). 이렇게 표층 퇴적물에서 망간산화물 함량이 높게 관측되는 것은 전 세계적으로도 드물다; 인도 중앙인도분지(Central Indian Basin)의 표층 퇴적물에서 망간산화물 함량은 1.8%이고, 덴마크 연안 표층퇴적물에서 3.5%이며, 적도 태평양 파나마분지(Panama Basin)에서 1.5%로 보고되고 있다(Patta, 1993; Canfield, 1993a; Aller, 1990). 중앙인도분지에서 망간산화물 함량이 높은 것은 퇴적물 속에 함유되어 있는 미소망간단괴 때문이며, 덴마크 연안 표층퇴적물에서 높은 망간산화물 함량은 초기속성과정 동안 생성된 망간 이온이 퇴적물 표층으로 이동하여 모두 망간산화물로 포획되기 때문이다(Pattan, 1993; Canfield, 1993a). 용승이 일어나는 적도 태평양의 파나마 분지는 저서생물들의 활동으로 만들어진 미소환경(microenvironment)에서 망간 이온의 산화/환원이 빨리 일어나기 때문에 망간산화물 함량이 높다(Aller, 1990). 그러나 울릉분지는 용승 작용이 활발히 일어나지 않으며, 지금까지 미소망간단괴가 발견된다는 보고가 없는 것으로 미루어 볼 때, 위의 해역들과는 다른 과정으로 집적된 것으로 생각된다.

Cha *et al.*, (2007)이 울릉분지 표층퇴적물에서 망간산화물 함량이 1.1% 정도로 높게 나타난다고 보고했고, 이렇게 표층에서 망간산화물이 높은 이유는 빠른 퇴적속도로 인해 저층수 산소가 퇴적물 깊이 침투하지 못하여 유기물이 잘 보존되고, 퇴적물 상부로 이동한 망간 이온을 퇴적물 표층에서 망간산화물로 재침전 하도록 유도하였기 때문인 것으로 설명했다. 그러나 본 연구에서 퇴적속도가 빠른 대륙사면에서는 망간산화물 함량이 높지 않고, 오히려 퇴적속도가 느린 분지에서 망간산화물함량이 높게 관측되어(Fig. 5) 다른 가능성을 제시하고자 한다.

첫 번째 가능성은 표층퇴적물에서 높은 유기탄소 함량과 사면보다 느린 분지 내 퇴적속도이다(Fig. 5). 표층 퇴적물에서 유기물 함량이 높아 유기물이 망간산화물에 의해 활발히 분해되며, 느린 퇴적속도로 인해 망간산화물 환원에 의해 생성된 망간 이온이 표층으로 이동하여 재침전할 수 있도록 충분한 시간을 제공했기 때문에 망간산화물이 표층에 매우 높은 농도로 집적될 수 있었다. 두 번째는 대륙사면으로부터 해수 중으로 유출된 망간 이온이 저층해류를 타고 울릉분지로 이동하여 표층 퇴적물에 집적되었기 때문이다. Canfield *et al.*(1993a)도 덴마크 해역의 대륙사면에서 유출된 망간이온이 분지로 이동하여 분지 표층 퇴적물에 매우 높은 망간산화물이 나타난다고 보고했다. 따라서 퇴적물 상부에서 망간산화물이 집적되는 이유를 밝히기 위한 연구들이 계속 되어야 할 것이다.

**동해 울릉분지에서 철산화물과 망간산화물의 환원을**

울릉분지에 위치한 네 개의 정점에서 철산화물 함량은 망간산화물 함량이 최상부에서 가장 높았던 것과 달리 표층에서 점점 증가하여 표층 1~4 cm 내외에서 2% 가량의 최고값을 나타냈고, 그 이하 깊이에서 급격히 감소하여 코어 최하단부에서는 대략 0.3~0.4%를 보였다(Fig. 4). 그러나 정점 1과 2에서 철산화물 함량은 표층에서 코어 하단부로 갈수록 약간 감소하였다(Fig. 4).

동해 울릉분지에서 철산화물과 망간산화물의 수직분포로부터 다

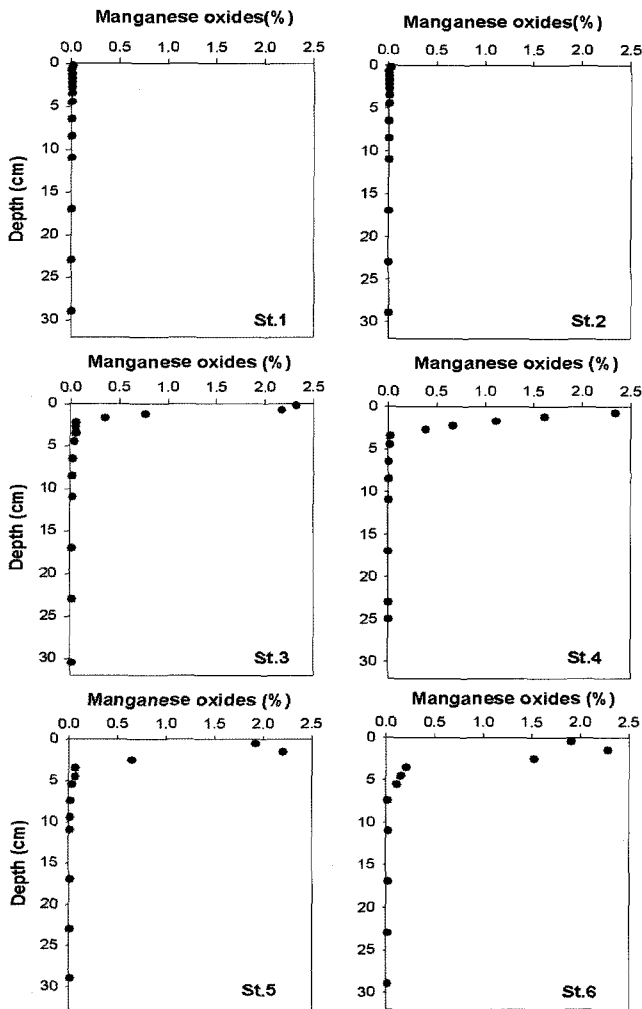


Fig. 3. Down core profiles of Manganese oxide contents (%) at sites St.1 and St.2 in slope sediments, and sites St.3~St.6 in basin sediments.

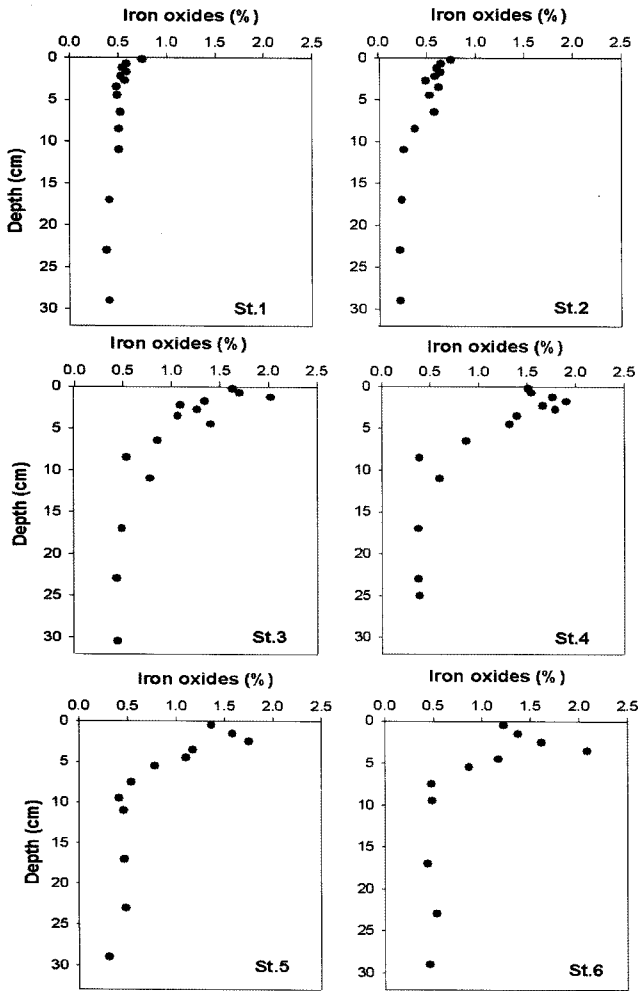


Fig. 4. Down core profiles of Iron oxide contents (%) at sites St.1 and St.2 in slope sediments, and sites St.3~St.6 in basin sediments.

음과 같은 관계식을 이용하여 철산화물과 망간산화물의 환원율을 구하였다(Sundby and Silverberg., 1985).

$$P = \frac{(C_1 - C_2)}{(\chi_2 - \chi_1)} \times D_b + SR \times (C_1 - C_2) \quad (8)$$

여기서 P는 철 및 망간산화물의 환원율( $\text{mmol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ ),  $\chi_1$ 은 철 및 망간산화물 최저 함량을 나타내는 깊이(cm),  $\chi_2$ 는 철 및 망간산화물 최고 함량을 나타내는 깊이(cm),  $C_1$ 은 철 및 망간산화물 최고 함량(%),  $C_2$ 는 철 및 망간산화물 최저 함량(%),  $D_b$ 는 입자 혼합율( $\text{cm}^2 \text{yr}^{-1}$ ), SR은 퇴적 속도( $\text{cm kyr}^{-1}$ )이다.

망간산화물과 철산화물 수직분포도(Fig. 3~4)에서 분지에 위치한 정점들은 망간산화물과 철산화물의 함량이 깊이에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보여 환원율을 계산할 수 있었으나, 대륙 사면 정점들은 깊이에 따른 변화가 없어 계산할 수 없었다.

$^{210}\text{Pb}$  방사능 수직분포도로부터 1차 확산-이류 입자들의 혼합 모델방정식을  $SR^2$ 가  $4\lambda D_b$ ( $4\lambda D_b \gg SR^2$ )에 비해 아주 작다고 가정하고 계산한 입자혼합율은 0.14~0.25  $\text{cm}^2 \text{yr}^{-1}$ 였다(Table 1). 퇴적속도는 14.5  $\text{cm kyr}^{-1}$ ( $37^\circ 10.2'N$ ,  $131^\circ 41.9'N$ )로 퇴적물 표층에서 울릉 I

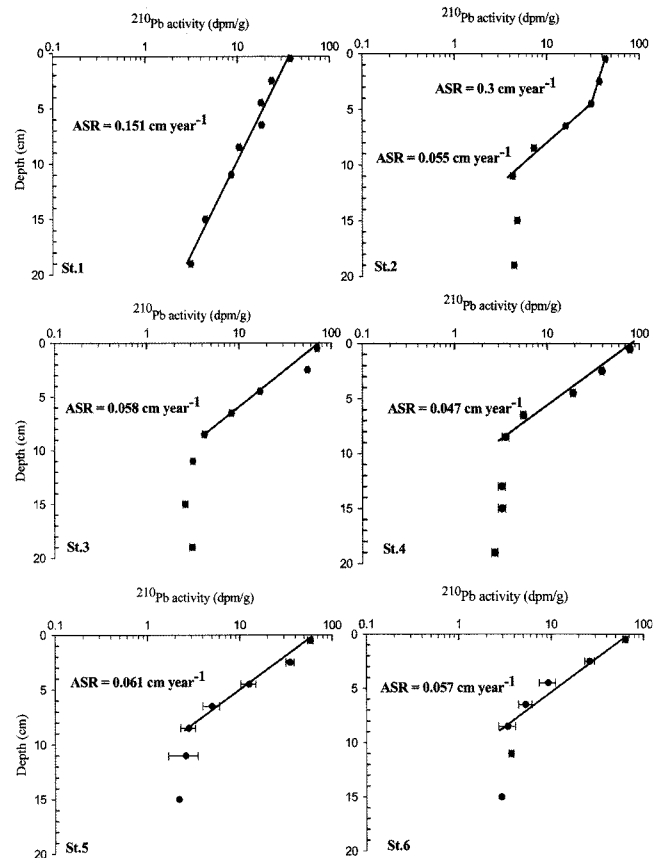


Fig. 5. Downcore profiles of  $^{210}\text{Pb}$  activity (error bars denote standard deviations) in St.1~St.6. (ASR: Apparently Sedimentation Rate).

Table 1. Particle mixing rates in the Ulleung Basin (St.3~St.6)

Stations	Water depth (m)	Latitude ( $^\circ N$ )	Longitude ( $^\circ E$ )	Particle mixing rate ( $D_b$ ) ( $\text{cm}^2/\text{yr}$ )
St.3	2208	$37^\circ$	$130^\circ 30'$	0.21
St.4	2143	$37^\circ$	$130^\circ 30'$	0.14
St.5	2160	$37^\circ 4.05'$	$130^\circ 47.70'$	0.20
St.6	2260	$37^\circ 17.89'$	$131^\circ 38.30'$	0.25

화산재까지의 절대연령을 이용하여 구했다(천, 1998). 위 식으로부터 구한 울릉 분지에서 철산화물의 환원율은 0.10~0.24  $\text{mmol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 였고, 망간산화물의 환원율은 0.30~0.57  $\text{mmol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 의 범위를 보여 모든 정점에서 망간산화물의 환원율이 철산화물의 환원율보다 높았다.

울릉분지 표층퇴적물에서 유기탄소 산화에 금속산화물이 기여하는 정도를 파악하기 위하여 유기탄소 benthic reflux를 구하였다. 정점 4의 북쪽에 sediment trap(수심: 2,100 m) 1년 동안 계류한 결과로부터 얻은 저층수에서 퇴적물로 침강하는 유기탄소 input flux와 본 연구지역 각 분지정점들에서 얻은 15 cm 깊이에서 유기탄소 함량과 퇴적속도로부터 유기탄소 퇴적플럭스(burial flux)를 구하고, 그 차이로부터 퇴적물에서 분해되어 수 층으로 되돌려지는 유기탄소 benthic reflux를 계산하였다(KORDI, 2003; this study). 유기탄소 benthic reflux를 총유기탄소분해율로 가정하고, 유기탄소 분해율과 망간산화물과 철산화물의 환원율

**Table 2.** Rate of organic carbon oxidation, Manganese oxide reduction rates and Iron oxide reduction rate in basin sediment of the Ullung Basin (St.3~St.6)

Stations	Iron oxides reduction rates (mmol m <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup> )	Manganese oxides reduction rates (mmol m <sup>-2</sup> day <sup>-1</sup> )	Organic carbon oxidation (g C m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup> )	Organic carbon oxidation by Fe oxides (g C m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup> )	Organic carbon oxidation by Mn oxides (g C m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup> )
St.3	0.13	0.44	5.29	0.14(3%)	0.87(16%)
St.4	0.10	0.30	5.39	0.11(2%)	0.60(11%)
St.5	0.11	0.48	5.30	0.12(2%)	0.95(18%)
St.6	0.24	0.57	5.30	0.26(5%)	1.12(21%)

을 비교해 본 결과, 퇴적물 내 유기탄소의 약 13~26%가 망간산화물과 철산화물 환원에 의해 분해되는 것으로 추정되었다 (Table 2).

울릉분지에서 유기탄소 산화에 금속산화물이 차지하는 정도는 금속산화물의 기여도가 32~50%정도인 덴마크 연안보다는 낮고, 20~40%인 칠레 용승 해역과 유사하였다(Thamdrup and Canfield, 1996; Canfield *et al.*, 1993b).

## 결 론

동해 울릉분지에서 망간산화물과 철산화물이 유기물 분해에 얼마나 기여하는지 정량화하기 위하여 6개의 박스형 시추퇴적물을 채집하였다. 수심이 2,000 m 이상인데도 주위의 큰 강들도 존재하지 않는 울릉분지 표층퇴적물에서 2.6% 이상으로 높게 나타났다. 이렇게 높은 유기탄소 함량은 울릉분지 저층까지 분해 되지 않고 도달하는 유기물의 양이 상당히 많거나 방해석과 아라고나이트의 포화심도가 대양에 비해 훨씬 높아 탄산칼슘 회석 효과를 받지 않았기 때문에 상대적으로 유기물 함량이 높아진 것으로 예상할 수 있다. 망간산화물 함량은 분지에 위치한 정점들에서 2% 이상으로 농축되는 반면 사면에 위치한 정점들에서 0.1% 미만을 보여 퇴적 환경에 따라 큰 차이를 보였다. 분지와 다르게 대륙사면에서 농축 현상이 전혀 나타나지 않는 것으로 볼 때, 이렇게 높은 망간산화물 함량은 표층 퇴적물에 있는 많은 유기물들이 분해되면서 생성된 망간 이온이 표층에서 재침전할 수 있도록 느린 퇴적속도가 충분한 시간을 제공 했거나, 대륙사면에서 해수 중으로 유출된 망간 이온이 저층해류를 통해 분지 내부로 이동하여 표층 퇴적물에 집적된 것으로도 짐작할 수 있다. 울릉 분지에서 철산화물 환원율은 0.10~0.24 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>였고, 망간산화물 환원율은 0.30~0.57 mmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>의 범위를 보였고, 약 13~26% 만이 망간 및 철 산화물의 형태로 울릉분지 표층 퇴적물에서 유기물 분해에 관여하는 것으로 추정되었다. 이는 망간산화물 농축 현상이 일어나는 파나마 분지와 덴마크 연안에서 망간산화물이 유기물 분해에 90% 이상 관여하는 것과는 상당한 차이를 보였다. 울릉분지 퇴적물에서 초기속성과정 연구들을 통해 이러한 의문점들을 해결해 나갈 수 있을 것이다.

## 사 사

본 연구에 많은 도움을 주신 연구선 이어도호 선장님과 승조원 여러분께 감사 드립니다. 본 연구는 한국해양연구원의 기본사업인 “동해 생태계 장기 변화 예측 시범 연구(PE98312)” 일

환으로 수행되었습니다. 논문의 심사를 맡아주신 안순모 교수님과 이재성 박사님, 그리고 주관 편집위원님께서도 감사의 말씀 드립니다.

## 참고문헌

- 이경은, 강동진, 김경렬, 2001. 동해의 탄산칼슘 포화도. 한국해양학회지, **6**: 234-241.
- 전종화, 한상준, 정대교, 허 식, 박장준, 최동림, 1998. 울릉분지 북동부 해저수로 주변 퇴적층의 화산재층서. 지질학회지, **34**: 192-210.
- Aller, R.C., 1990. Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. Phil. Trans. Roy. Soc. London A331, pp. 51-68.
- Aller, R.C and D.J. Demaster, 1984. Estimation of particle flux and reworking at the deep sea floor using <sup>234</sup>Th/<sup>238</sup>U disequilibrium. Earth and Planetary Sci. Lett., **67**: 308-318.
- Bender, M.L and D.T. Heggie, 1984. Fate of organic carbon reaching the deep sea floor; a status report. Geochim. Cosmochim. Acta., **48**: 977-986.
- Bender, M., R. Jahnke, R. Weiss, W. Martin, D.T. Heggie, J. Orchardo and T. Sowers, 1989. Organic carbon oxidation and benthic nitrogen and silica dynamics in San Clemente Basin, a continental borderland site. Geochim. Cosmochim. Acta., **53**: 685-697.
- Berner, R.A., 1980. Early diagenesis. Princeton University Press, Princeton, 256pp.
- Boning, P., S. Cuypers, M. Grunwald, B. Schnetger and H.J. Brumsack, 2005. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. Mar Geol., **220**: 1-21.
- Brocker, W.S and T.H. Peng, 1982. Tracers in the Sea, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York, 690 pp.
- Canfield, D.E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. In Interactions of C, N, P, and S Biogeochemical Cycles(ed. R. WOLLAST, et al.) NATO-AR W. Springer Verlag.
- Canfield, D.E., B. Thamdrup and J.W. Hansen, 1993a. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments; Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. Geochim. Cosmochim. Acta., **57**: 3867-3883.
- Canfield, D.E., B.B. Jorgensen, H. Fossing, Glud, R., J. Gundersen, N.B. Ramsing, J.W. Hansen, L.P. Nielsen and P.O.J. Hall, 1993b. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. Mar Geol., **113**: 27-40.
- Carpenter R., J.T. Bennett and M.L. Peterson, 1981. <sup>210</sup>Pb activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf. Geochim. Cosmochim. Acta., **45**: 1155-1172.
- Cha, H.J., M.S. Choi, C.B. Lee and D.H. Shin, 2007. Geochemistry

- of surface sediments in the southwestern East/Japan Sea. *J. Asian Earth Sciences*, **29**: 685–697.
- Chen, C.T.A., S.L. Wang and A.S. Bychkov, 1995. Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, **100**: 13737–13745.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman Ltd, 698 pp.
- Cho, Y.G., C.B. Lee, B.S. Kim and M.S. Choi, 1999. Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. *Mar Geol.*, **159**: 111–129.
- Cochran, J.K., 1995. Particle mixing rates in sediments of the eastern equatorial Pacific: Evidence from  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  distributions at MANOP sites. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **49**: 1195–1210.
- Cociasu, A., L. Dorogan, C. Humborg and L. Popa, 1996. Long-term ecological changes in the Romanian coastal waters of the Black Sea. *Mar Pollut Bull.*, **32**: 32–38.
- DeMaster, D.J. and J.K. Cochran, 1982. Particle mixing rates in deep sea sediments determined from excess  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{32}\text{Si}$  profiles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **61**: 257–271.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen and P. Dauphin, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **43**: 1075–1090.
- Goldberg, E.D. and M. Koide, 1962. Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **26**: 417–450.
- Hebbeln, D., M. Marchant and G. Wefer, 2000. Seasonal variations of the particle flux in the Peru-Chile current at 30°S under 'normal' and El Niño conditions. *Deep Sea Res II*, **47**: 2101–2128.
- Hong, G.H., S.H. Kim, C.S. Chung, D.J. Kang, D.H. Shin, H.J. Lee and S.J. Han, 1997.  $^{210}\text{Pb}$ -derived sediment accumulation rates in the southwestern East Sea (Sea of Japan). *Geo Mar Lett.*, **17**: 126–132.
- Hyun, J.H., D. Kim, C.W. Shin, J.H. Noh, E.J. Yang, J.S. Mok, S.H. Kim, H.C. Kim and S. Yoo, 2009. Enhanced phytoplankton and bacterioplankton production coupled to coastal upwelling and an anticyclonic eddy in the Ulleung basin, East Sea. *Aquat. Microb. Ecol.*, **54**: 45–54.
- Jaeger, J.M. and C.A. Nittrouer, 1999. Sediment deposition in an Alaskan fjord: controls on the formation and preservation of sedimentary structures in Icy Bay. *J. Sedimentary Res.*, **69**: 1011–1026.
- Kato, T., M. Endo and M. Kayo, 1983. Vertical distribution of various elements in sediment cores from the Sea. *Mar Geol.*, **53**: 277–290.
- KORDI 2003. Marine Ecosystem responses to climate variability in the East Sea. KORDI Tech Rep BSPE825-00-1495-3, 498pp.
- Lord, C.L. III., 1980. The chemistry and cycling of iron, manganese, and sulfur in salt marsh sediments. Ph.D. Thesis, University Delaware, Delaware, 177pp.
- Lovley, D.R. and D.J. Lonergan, 1990. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**: 1858–1864.
- Lovley, D.R. and E.J.P. Phillips, 1998a. Novel mode of microbial metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**: 1472–1480.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano, 1978. Cyclic appearance of reduced and oxidized sediments in a 10 m core from the Japan Sea. *J. Earth Sciences of Nagoya University.*, **25**: 1–10.
- Mehra, O.P. and M.L. Jackson, 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. *Proceedings of the national conference on clays and clay mineralogy*, **7**: 317–327.
- Myers, C.R. and K. H. Neason, 1988. Microbial reduction of manganese oxides: interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**: 2727–2732.
- Nealson, K.H. and D. Saffarini, 1994. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Annu. Rev. Microbiol.*, **48**: 311–343.
- Pattan, J.N., 1993. Manganese micronodules: a possible indicator of sedimentary environment. *Mar Geol.*, **113**: 331–344.
- Reschke S., V. Ittekkot and N. Panin, 2002. The nature of organic matter in the Danube river particles and north-western Black Sea sediments. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **54**: 563–574.
- Schubert, C.J., T.G. Ferdelman, B. Strotmann, 2000. Organic matter composition and sulfate reduction rates in sediment off Chile. *Org Geochem.*, **31**: 351–361.
- Schulz H.D., A. ahmke, U. Schinzel, K. Wallmann and M. Zabel, 1994. Early diagenetic processes, fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **58**: 2041–2060.
- Sundby, B. and N. Silverberg, 1985. Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol Oceanogr.*, **30**: 372–381.
- Takahashi, K., N. Fujitani, M. Yanada and Y. Maita, 2000. Long-term biogenic particle fluxes in the Bering Sea and the central subarctic Pacific Ocean, 1990–1995. *Deep Sea Res I.*, **47**: 1723–1759.
- Thamdrup, B. and D.E. Canfield, 1996. Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. *Limnol Oceanogr.*, **41**: 1629–1650.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. *Adv. Microb. Ecol.*, **16**: 41–84.

2009년 3월 25일 원고접수

2009년 7월 11일 수정본 채택

담당편집위원: 최만식