

BSPE9996F-12

890-5

2022.02.25.

대양 심해저 및 극저온 환경에서의
생지화학적 철, 망간 원소순환
메커니즘 연구

www.kiost.ac.kr

The study of biogeochemical Fe and Mn cycling in deep sea and
low temperature environments

제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “대양 심해저 및 극저온 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 메커니즘 연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2022. 02. 23

총괄연구책임자 : 정재우

참여연구원 : 문인경

“ : 서연지

보고서 초록

과제고유 번호	PE9996F	해당단계 연구기간	2021.09.01-2021. 12.31	단계 구분	단년도 과제
연구사업명	중사업명				
	세부사업명				
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	대양 심해저 및 극저온 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 메커니즘 연구			
연구책임자	정재우	해당단계 참여연구원수	총 : 명 내부: 명 외부: 명	해당단계 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 천원
		총연구기간 참여연구원수	총 : 3명 내부: 3명 외부: 명	총 연구비	정부: 50000 천원 기업: 천원 계 : 50000 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원 대양자원연구센터		참여기업명		
국제공동연구 위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	34
<p>○ 대양 심해저 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 해석</p> <ul style="list-style-type: none"> - 대양 심해저 퇴적물 및 망간각 시료 확보 - 망간각 내 주요광물 동정 분석 - 퇴적물 및 망간각 내 biomarker 탐색 <p>○ 극저온 환경에서 생지화학적 과정에 의한 철 공급 메커니즘 규명</p> <ul style="list-style-type: none"> - 배치실험을 통한 저온 광물 변이 실험 설계 - 철/망간 환원과정에 대한 열역학적 해석 및 광물변이 관찰 - 철/망간 산화-환원 균주에 의해 생성/변이된 2차 광물 특성 확인 					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	심해저 및 저온환경, 생지화학적 원소순환, 미생물-광물 반응, 고환경 해석, 철 공급원			
	영 어	Deep sea and low temperature environments, biogeochemical elemental cycle, microbe-mineral interaction, paleoenvironment, Fe source			

요 약 문

I. 제 목

대양 심해저 및 극저온 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 메커니즘 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 대양 심해저 및 극저온 조건에서의 생지화학적 원소순환과 철 공급원 규명
 - 심해저 및 저온 환경에서 금속원소의 생지화학적 원소순환 메커니즘 규명
 - 극한 환경에서의 광물-미생물간의 반응에 의한 광물 형성 및 변이 해석
 - 무기적/유기적 광물 형성 조건 비교와 이를 통한 고환경 해석

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 대양 심해저 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 해석
- 극저온 환경에서 생지화학적 과정에 의한 철 공급 메커니즘 규명

IV. 연구개발결과

- 대양 심해저 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 해석
 - 남태평양-인도양 심해저 퇴적물 및 망간각 시료 확보
 - 남태평양 망간각의 Layer Description
 - X-선 회절 분석을 통한 망간각의 layer 별 광물 동정
 - 투과전자현미경을 통한 망간각 layer 별 조성 광물분석

- 극저온 환경에서 생지화학적 과정에 의한 철 공급 메커니즘 규명
 - 저온-무산소 조건 미생물-광물반응 배양실험세팅
 - 저온 배양 실험을 통한 철 환원도 및 방출량 확인
 - 생지화학적 광물변이에 의한 2차 광물 생성 확인

V. 연구개발결과의 활용계획

- 심해저 환경 및 저온 조건에서의 새로운 원소순환 및 광물형성 메커니즘 제시
 - 심해저 퇴적물과 망간각/단괴의 광물학적 특징 및 원소순환 상관관계 해석
- 심해저 및 저온 환경에 대한 다양한 신규 연구주제의 심화연구 가능
 - 저온 환경에서의 무기적/유기적 철, 망간 순환 대사 경로 제시
 - 극한 환경에서의 생지화학적 광물 형성 및 변이 과정 이해를 통해 biosignature 연구에 활용

S U M M A R Y

I. Title

The study of biogeochemical Fe and Mn cycling in deep sea and low temperature environments

II. Necessities and Objectives of the Study

- Identification of biogeochemical element cycles and Fe sources in the deep sea and low temperature conditions
 - Identification of the biogeochemical element cycle mechanism of metal elements in the deep sea and low-temperature environments
 - Interpretation of mineral formation and alteration by microbe-mineral interaction in extreme environments
 - Comparison of biotic/abiotic mineral formation

III. Contents and Scopes of the Study

- Interpretation of biogeochemical Fe and Mn cycles in the deep sea environments
- Identification of Fe supply mechanism by biogeochemical process in cryogenic environment

IV. Results

- Analysis of biogeochemical Fe and Mn cycles in the deep sea environments
 - Collecting representative deep-sea sediments and Mn crust samples from the South Pacific Ocean
 - Layer Description of Mn crust from the South Pacific Ocean
 - Identification of minerals for each layer of manganese crust by X-ray diffraction analysis
 - Analysis of mineral composition for each layer through Transmission electron microscopic observation

- Identification of Fe supply mechanism by biogeochemical process in cryogenic environment
 - Designing of low-temperature mineral transformation experiments
 - Observation of mineral transformation by Fe and Mn oxidation-reduction process
 - Determination of secondary phase minerals precipitated by Fe/Mn utilizing bacteria

V. Implications of the Study

- Proposal of a new element cycle and mineral formation mechanism in the deep sea and low temperature environments
 - Interpretation of mineralogical characteristics and element cycle in deep sea sediments and manganese crust and nodule

- Further research on deep sea and low temperature environments
 - Biosignature research by understanding biogeochemical mineral formation and transformation processes in extreme environments

(KEYWORDS : Deep sea and low temperature environments, biogeochemical elemental cycle, microbe-mineral interaction, paleoenvironment, Fe source)

C O N T E N T S

Chapter I	Outline of the study
Section 1	Necessities and objectives of the study
Section 2	Contents and scopes of the study
Chapter II	Status of domestic and oversea technology
Chapter III	Contents and results of the Study
Section 1	The study of biogeochemical Fe and Mn cycling in deep sea environments
Section 2	Biogeochemical process of Fe source in low temperature environments
Chapter IV	Achievements of objectives and contributions to the related area
Section 1	Achievements of objectives
Section 2	Contributions to the related area
Chapter V	Implications of the Study
Chapter VI	References

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

- 제 1 절 연구의 목적 및 필요성
- 제 2 절 연구의 내용 및 범위

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

- 제 1 절 대양 심해저 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 해석
- 제 2 절 극저온 환경에서 생지화학적 과정에 의한 철 공급 메커니즘 규명

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

- 제 1 절 연구개발 목표 달성도
- 제 2 절 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

제 1 장 서론

제 1 절 연구목적 및 필요성

1. 연구의 목적

대양 심해저 및 극저온 조건에서의 생지화학적 원소순환과 철 공급원 규명하고자 한다. 심해저 및 극저온 환경에서 광물-미생물간의 반응에 의한 광물 형성 및 변이 해석함으로써 금속원소(철, 망간)의 생지화학적 원소순환 메커니즘을 제시하고자 한다.

2. 연구개발의 필요성

미생물학과 지질학이 연결되어 새로이 만들어진 “Geomicrobiology” 라는 학문은 최근 10년 사이에 많은 관심 속에 연구가 수행되어 왔다. 특히, 박테리아와 광물의 반응 (microbe-mineral interaction)분야, 즉 biomineralization 에 많은 관심이 집중되어지고 있는데, 이는 나노 소재 개발과도 밀접한 관계를 갖고 있기 때문이다. 본 연구에서는 대양 심해저 및 극저온 조건에서의 점토광물과 박테리아의 반응을 통하여 속성작용 시 S-I의 상전이 메커니즘 연구 분야에 유기물의 영향을 밝혀내는 최첨단 연구이며, “Geomicrobiology” 분야뿐만 아니라, 퇴적분지 해석, 자원지질학 연구 분야에도 많은 기여를 할 것이다. 극한지역의 bio-alteration에 의한 연구는 향후 물리적/화학적 풍화 작용뿐만 아니라, 미생물에 의한 광물의 변이를 퇴적물의 특성 변화 및 다양성에 대한 또 다른 factor로 적용 가능하게 한다. 또한 본 연구자는 지난 마지막 빙하기 이후 기후변화와 퇴적환경의 변화를 반영하는 광물-미생물 반응의 흔적을 통해 남빙양에서의 새로운 철이온 공급원을 제시하였다. 이 연구 결과는 독창성과 희소성을 인정받아 2019년 12월에 과학 분야 세계적 학술지 Nature Communications에 제 1저자로 게재되었으며, 2020년 네이처紙에서 뽑는 Top 50 Earth and planetary sciences articles in 2019에 선정되어 네이처 홈페이지 및 국내 다수의 언론에 소개되었다. 뿐만 아니라, 본 연구 분야는 국제 학술회인 American Chemical Society (ACS) 와 Clay Minerals Society (CMS)에서 중요

관심 분야 (target areas)로 여겨지는 “광물 형성의 메커니즘 (dissolution/solid state)” 및 “유기물 (organic matter) 과 점토광물과의 반응” 에 부합하는 연구과제이다. 이처럼 대양 환경에서의 철 공급원 및 금속원소순환 메커니즘에 대한 이슈가 세계적으로 관심이 많고, 앞으로 해결해나갈 부분이 많기 때문에 본 연구의 학문적/과학적 가치가 높다. 또한 심해저 시료의 경우 빛이 없는 저온 조건에서의 반응이기 때문에 광화학 반응을 제한하는 배치실험이 필수적이다.

기존 심해저 관련사업은 자원잠재성 평가에 집중되어 획득에 많은 비용이 소요되는 소중한 시료가 과학적 목적으로 활용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 기확보된 시료를 활용하여 연구비 절감 및 시료 활용도를 제고하고, 이를 통해 국제적 과학 성과 창출을 하고자 한다.

제 2 절 연구의 내용 및 범위

목표	연구내용
대양 심해저 및 극저온 조건에서의 생지화학적 원소순환과 철 공급원 규명	<ul style="list-style-type: none"> • 대양 심해저 퇴적물 및 망간각 시료 확보
	<ul style="list-style-type: none"> • 퇴적물 및 망간각 내 광물분석 및 biomarker 탐색
	<ul style="list-style-type: none"> • 배치실험을 통한 저온 광물 변이 실험 설계 및 세팅
	<ul style="list-style-type: none"> • 철/망간 산화-환원과정에 대한 열역학적 해석 및 광물 변이 관찰
	<ul style="list-style-type: none"> • 철/망간 산화-환원 균주에 의해 생성/변이된 2차 광물 특성 확인

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내동향

1. 국내 금속 수요 및 연구동향

우리나라는 주요금속의 세계 5위 소비국('15년 기준 중국, 미국, 독일, 일본, 한국 순)으로 국가산업발전에 필수적인 핵심 전략광물을 전량 수입(99% 이상)에 의존하고 있기 때문에 주요 수입국이 3개국 내외로 편중되어 있어 국제정세 변화에 큰 영향을 받을 가능성이 크다. 최근 일본의 반도체 소재 수출규제, 소재 및 부품 산업 경쟁력 확보를 위해 주요 금속 광물에 대한 기초연구 및 이해가 필요하다.

기존 심해저 관련사업은 자원잠재성 평가에 집중되어 획득에 많은 비용이 소요되는 귀중한시료가 과학적 목적으로 활용되지 못하고 있는 상황이다. 따라서 기확보된 시료를 활용하여 연구비 절감 및 시료 활용도를 제고하여 높은 수준의 국제적 과학 성과 창출을 하고자 한다.

2. 국외 금속 수요 및 연구동향

세계 인구증가 및 도시집중에 따른 생활 인프라 수요증가로 광물수요 급증 및 육상자원의 고갈 심화되어 육상금속자원의 가용기간 감소로 새로운 자원 개발이 필요하다(주요 금속자원 가용기간은 코발트 57년, 니켈 31년, 망간 32년, 구리 39년으로 예측(USGS, 2014, 2016)). 심해저 광물 자원 개발규칙의 제정으로 인해 심해저 광물자원의 개발에 있어서 큰 장애물 중의 하나인 규범적 불확실성이 해소됨으로써 개발계획 수립 및 개발권 신청, 개발장비 및 기술개발, 시험채광 및 환경연구 등의 활동이 가속화 될 것으로 전망이다.

뿐만 아니라, 본 연구 분야는 국제 학술회인 American Chemical Society (ACS) 와 Clay Minerals Society (CMS)에서 중요 관심 분야 (target areas)로 여겨지는 “광물 형성의 메커니즘 (dissolution/solid state)” 및 “유기물 (organic matter) 과 점토광물과의 반

응”에 부합하는 연구과제이다. 이처럼 대양환경에서의 철 공급원 및 금속원소순환 메커니즘에 대한 이슈가 세계적으로 관심이 많고, 앞으로 해결해나갈 부분이 많기 때문에 본 연구의 학문적/과학적 가치가 높다. 또한 심해저 시료의 경우 빛이 없는 저온 조건에서의 반응이기 때문에 광화학 반응을 제한하는 배치실험이 필수적이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 대양 심해저 환경에서의 생지화학적 철, 망간 원소순환 해석

1. 남태평양-인도양 대표 심해저 퇴적물 및 망간각 시료 확보

2013년도 남서태평양 탐사(마젤란 해산지역 OSM7)를 통해 획득한 시료 중 기초분석을 통해 가장 적합한 시료를 선정하여 확보하였다. 위도 16°54.52'N, 경도 151°50.18'E에 위치한 OSM7 해저산은 해수면 기준, 정상부는 수심 약 1536 m, 기저부는 수심 약 5100 m에 위치하며 그 높이는 약3600 m이다(Fig 1-1-1.). 기존 탐사에서 획득한 멀티빔 자료를 활용하여 해저산 지형도 작성(Fig 1-1-1. inset). 정상부가 편평한 Table seamount - Flat summit로 전형적인 기요(Guyot) 형태이다. 이러한 지형적 특성으로 인하여 정상부가 편평하여 대부분 퇴적물로 덮여있고, 가장자리를 지나면서 급격한 경사면이 나타난다. 본 연구에서 분석한 망간각 시료는 OSM7 해저산 남서쪽 사면에서 원형의 강철 드래지(Dredge)를 이용하여 정상부근 가장자리에서 채취하였다.

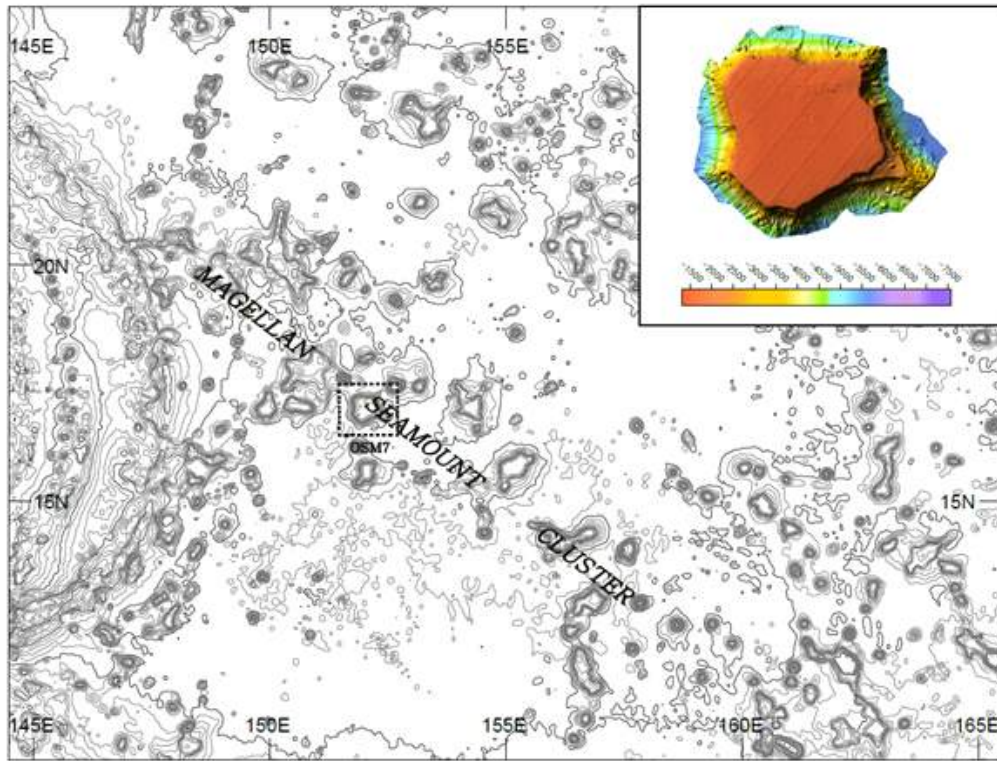


Fig. 1-1-1 서태평양 마젤란 해저산군 해저산 분포 지도 및 OSM7의 해저 지형도

2. 심해저 망간각/퇴적물 특성 파악

Texture, fabric, color등을 기준으로 optical observation을 시행하여 6개의 layer로 구분함. 채취한 망간각은 평균 두께 110 mm로서 기반암 위에 6개의 성장 조직이 관찰되었다. 시료 가장 하부의 기반암을 제외한 망간 성장 조직의 두께는 약 80 mm로 구성되어 있다 (Fig 1-2-1.).

망간각의 최외각 부분을 Layer 1로 명명하였으며, 망간각 기반암과 인접한 부분을 Layer 6로 명명하였다. 망간각 슬랩 시료의 평균 두께는 약 20 mm이었으며, 평균 길이는 약 110 mm이다.

Layer 1에서는 비교적 적갈색을 띠며 porous한 특성을 보여주지만, 잘 부스러지지 않았고 단단한 특징을 보였다. Layer 2는 비교적 porous한 암갈색 층으로 나타났다. Layer 3에서는 어두운 층 사이에 밝은 갈색의 퇴적물이 충전된 양상을 보이며, 그로 인해 잘 부스러지는 특성이 나타났다. Layer 4에서는 진한 회색의 Layer로 위의 3개의 Layer와는 다르게 상당히 단단한 blocky texture를 나타내며, CF인회석(Carbonate fluorapatite: CFA) 및 석회질 연니(coccolith)가 관찰되었다. Layer 5와 Layer6는 밝은 회색의 layer이며, blocky한 texture로 CF인회석이 나타났다.

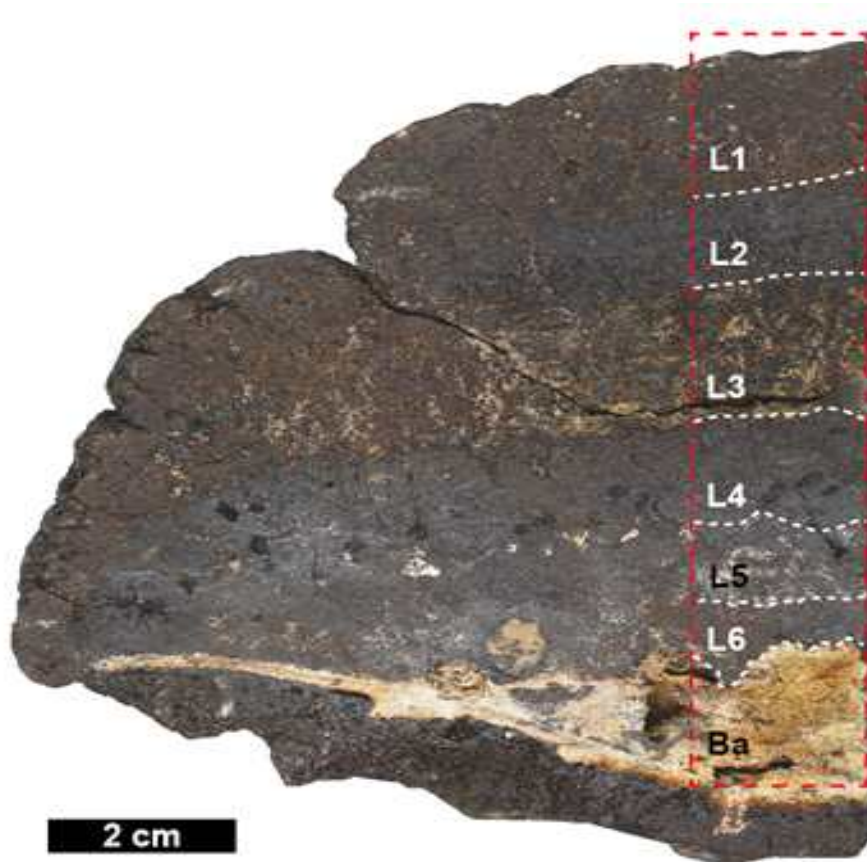


Fig 1-2-1 마젤란 해산(OSM7)에서 확보한 망간각 시료 DGCR1314-U14의 단면 이미지 (16°54.52'N, 151°50.18'E, 1536m depth). 빨간색 상자로 표시된 부분에서 각 층별 특성을 확인하기 위한 부시료 채취를 진행. 각 층별 경계는 흰색 점선으로 구분 (L1 - L6).

3. X-선 회절 분석을 통한 망간각의 layer 별 광물 동정

Optical observation을 통하여 구분한 6개의 layer에 대하여 X-선 회절 분석(X-ray diffractometer)을 진행하였다 (Fig 1-3-1.).

최외각 Layer 1부터 기반암과 인접한 Layer 6까지 총 6개의 Layer 모두에서 2.45 Å에서 Fe-rich한 버나다이트 (vernadite, Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ca , Na)(O , OH) $_2 \cdot nH_2O$), silicate mineral인 Quartz (SiO_2) 및 장석 (Feldspar, $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$) Fe-rich한 버나다이트의 피크를 확인하였다. 기반암과 인접한 Layer 5와 Layer 6에서는 Fe-rich한 버나다이트 피크 이외에 인산염화 작용을 받아 생긴, CF인회석(Carbonate fluorapatite: CFA, $Ca_5(PO_4CO_3)3F$) peak가 확인되었다.

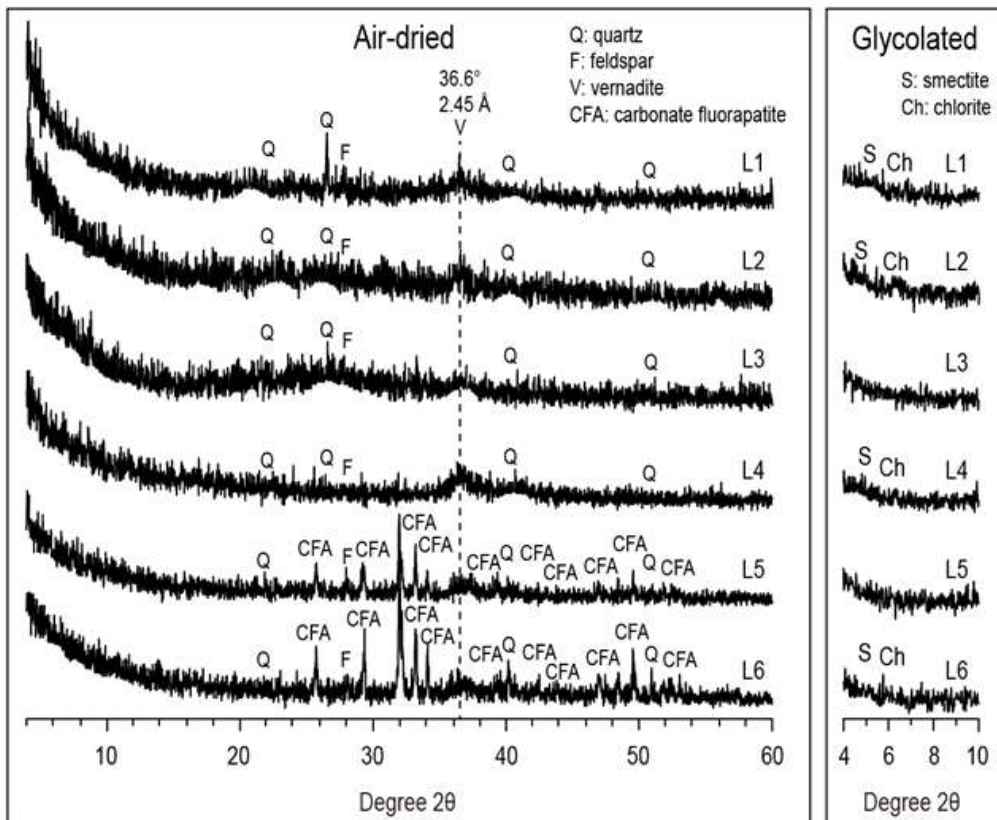


Fig 1-3-1. 6개 layer의 X-ray diffractometer (XRD) profile. 각 상자는 air-dried sample의 XRD profile과 ethylene glycol-treated sample의 profile을 나타냄. 6개의 layer 모두에서 Fe-rich vernadite peak를 보였으며, L5와 L6에서는 CFA peak가 동정. Ethylene glycolation treatment 처리시 L1과 L2에서만 smectite peak가 관찰됨.

점토광물을 구별하기 위한 Ethylene Glycol treatment 이후 X선 회절(XRD) 분석결과 (Fig 1-3-1 right box) 15-16Å 주변의 smectite와 14Å chlorite 점토광물이 L1, L2, L4, L6에서 소량 관찰되었다. 반면, 10Å의 일라이트(illite) 점토광물의 prominent한 peak는 확인되지 않았다. 미량 점토광물의 존재를 확인하고 biomarker를 규명하기 위해 투과전자 현미경(TEM) 분석을 추가로 진행하였다.

4. 투과전자현미경을 통한 망간각 layer 별 조성 광물분석

X선 회절 분석(XRD)을 통하여 확인된 광물조성 분석과 병행하여, 투과전자현미경 이미지(TEM image), 제한시야전자회절법(SAED pattern), 에너지 분산형 분광분석법(EDS spectrum)을 이용하여 각 스멕타이트의 성분, 구조와 결정도를 분석하였다(Fig 1-4-1).

관측된 스멕타이트 중 스멕타이트(Smectite)를 구성하는 원소들의 합을 100으로 정규화하여 함량을 계산하였고 스멕타이트 화학식을 만족하는 시료에 결과에 대해서만 표시를 하였다(Fig 1-4-2).

L5의 경우 0.3~0.6 사이의 Al/Si를 가지는 경향이 나타나는 점들이 있었고 이들은 층간양이온에서도 K 함량이 높은 그룹에 속한다(Fig. 1-4-2). 그러므로 L5에서 층 내에서의 변성 가능성이 존재할 것으로 사료된다. 그러나 L5가 형성되었을 시기에는 중앙해령(MOR) 근방에 해산이 위치하였기 때문에 남미 대륙 등에서 외부 유입이 있었을 가능성도 존재한다. L6과 L5는 붙어있는 층임에도 불구하고 다른 결과를 보여주었는데 이는 두 층 형성 사이의 시간 차이가 크기 때문이므로 별개의 해석이 필요하다.

최외각 layer인 layer 1부터 기반암과 인접한 layer 5까지 모두 망간 산화물(Mn oxide) 광물을 우세하게 관찰되었으며, 제한시야전자회절법(SAED pattern)과 에너지 분산형 분광분석법(EDS spectrum)을 이용하여, 본 망간 산화물 광물이 Fe-rich 버나다이트(vernadite)임을 확인하였다.

망간각 내 점토광물은 주로 외부유입의 가능성이 높음. 또한 망간각이 형성되는 환경(빈산소 환경에 ABW 유입으로 인한 산화물 침전)에서 점토광물도 침전할 가능성은 존재하지만 미생물 환원이 일어나기 위해선 기본적으로 주변해수는 환원 환경이어야 하고 유기물도 존재해야 한다.

망간각을 이루는 대부분의 광물은 철, 망간 산화물이기 때문에 미생물이 유기물 분해 시 받은 전자를 점토광물보다는 주변 철, 망간 산화물에 주어 광물을 환원시킬 가능성이 높다는 것을 추후 결과 해석 시 고려해야 한다.

X선 회절분석과 투과전자현미경 관찰을 통해 망간각 Layer 별 (1 ~ 6) 광물학적 조성의 관찰을 통하여 각 layer 의 망간각 (Fe-rich vernadite)의 성장 시기별 포함하고 있는 부속 광물 및 미량 함유된 점토광물 smectite의 조성이 상이함을 확인하였다. 정리하자면, 이러한 결과는 각 층의 형성 환경에 차이(redox 환경의 변화, 해산의 위치와 고도의 변화, OMZ 층의 두께 변화)와 유기적/무기적 성장 과정의 차이에 의한 것으로 예상되며 후속 연구가 진행 중이다.

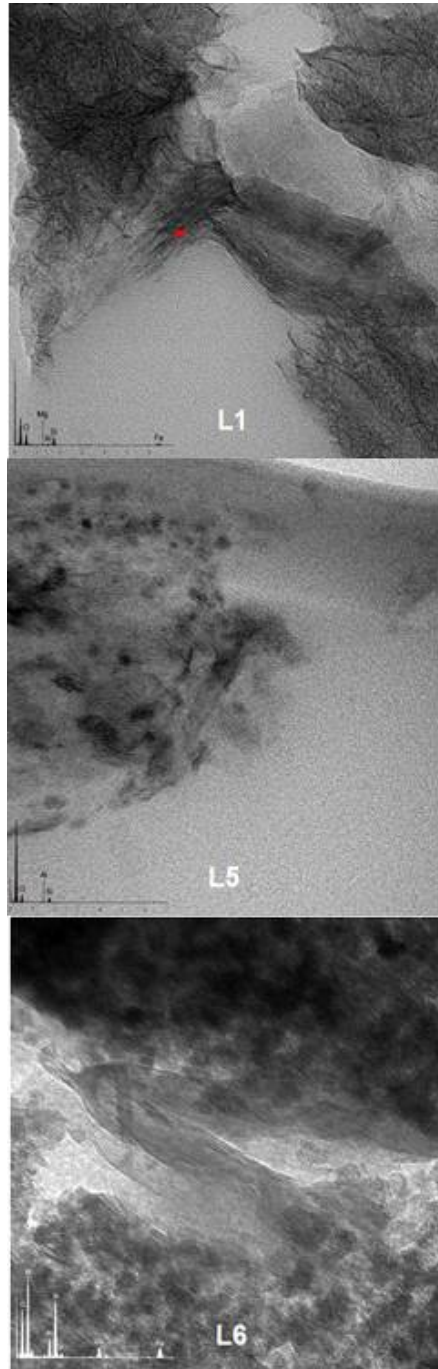


Fig 1-4-1 투과전자현미경을 활용하여 측정된 Layer1, 5, 6에서 관찰되는 미량의 스피크타이트

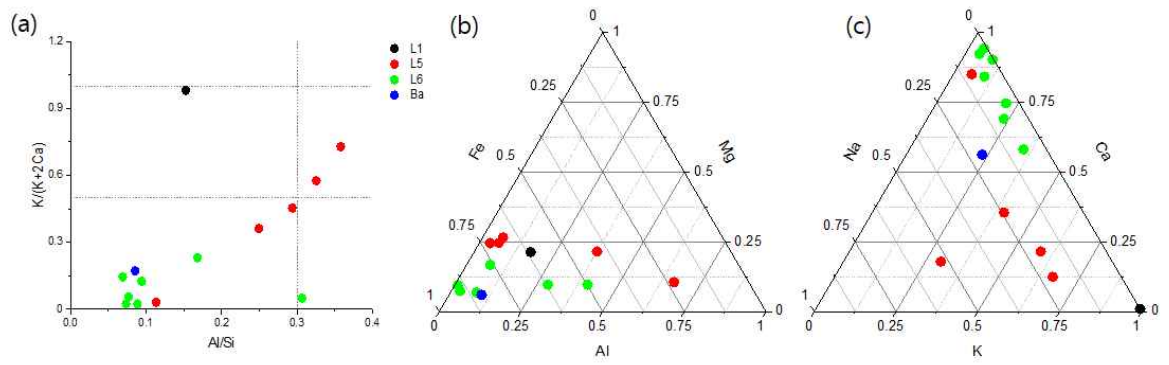


Fig1-4-2 투과전자현미경을 활용하여 측정된 Layer1, 5, 6, 기반암에 포함되어 있는 스펙타이트의 조성과 팔면체판에 분포하는 양이온 비율 분포 다이어그램.

제 2 절 극저온 환경에서 생지화학적 과정에 의한 철 공급 메커니즘 규명

1. 저온-무산소 조건 미생물-광물반응 배양실험세팅

심해저 저온 환경을 모사한 0, 4 °C 저온 조건의 배치 실험을 통해 토양 내의 Fe-bearing mineral에서 biological alteration이 일어나는지 확인하는 실험 세팅을 준비하였다. 일라이트 기준토양(IMt-1)을 가지고 저온의 바닷물에서 분리하여 배양한 철 환원 균주에 의한 생물학적 변질작용(biological alteration)을 보기 위해 아래 사진 (Fig 2-1-1)과 같이 세팅하였다.

각각의 온도에서 박테리아의 효과를 가속시키기 위해 혐기조건에서 M-1 medium을 첨가하여 enrichment 샘플을 만들었고, 반대로 박테리아를 접종하지 않은 control 샘플을 준비하여 광물 변이에 있어서 미생물에 의한 영향을 비교분석하고자 하였다. 반응은 현재 6개월까지 진행하였다 (Fig 2-1-1).

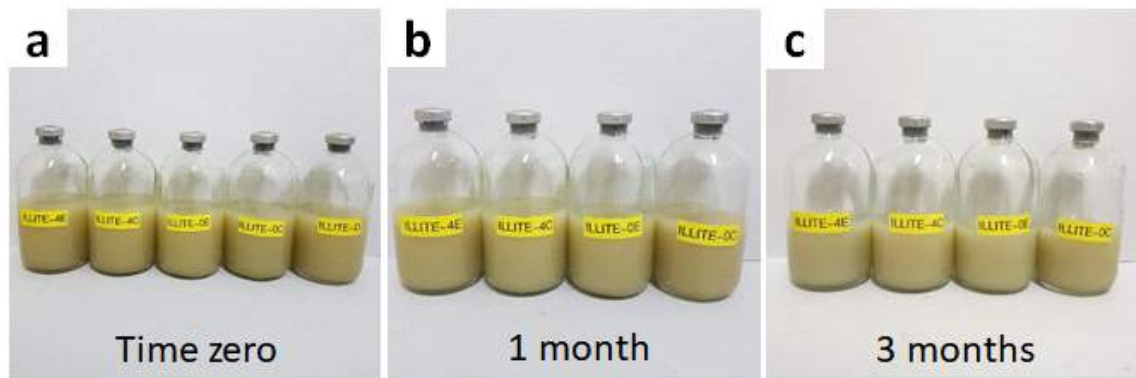


Fig 2-1-1 일라이트(IMt-1) 기준토양을 활용한 저온 배양실험 (a) 배양 시작시점 (b) 1달, (c) 3달 시점 배양 사진

2. 철/망간 산화-환원과정에 의한 광물변이 관찰

HF/H₂SO₄를 이용하여 반응시킨 Time point별 일라이트를 녹인 후, 1,10-phenanthroline method를 이용하여 철의 환원도 비율(Fe(II)/Total Fe)을 측정한 결과(Fig 2-2-1), 4도 enrichment의 경우 1달이 되는 시점까지 3.84%의 빠른 증가폭을 보였지만 이후 갑자기 감소하다가 3달-6달 시점에는 일정하게 유지되는 모습을 보였다.

0도 enrichment 경우 역시 초기에 2가철 비율이 빠르게 증가하다가 1달 시점에서 일정하게 유지된 후 2달 시점부터 다시 천천히 증가하여 3달-6달에는 3.06%의 환원도에서 일정하게 유지되었다. 반면, 강한 환원제인 Dithionite를 활용하여 화학적으로 강제 환원시킨 경우 7.63% 환원됨을 확인하였다.

상등액에서의 철이온 농도도 반응시간에 따라 4도 enrichment는 초기에 3.944ppm까지 증가한 후 2.799ppm로 감소한 후 3.097ppm까지 다시 증가하였다(Fig 2-2-2). 0도 enrichment는 역시 초기에 3.770ppm까지 증가한 후 3.140ppm로 감소한 후 3.342ppm까지 다시 증가하였다. 반면, 강한 환원제인 Dithionite를 활용하여 강제 환원시킨 경우 25.410 ppm으로 다량의 철이 용출됨을 확인하였다.

철 환원도와 철 용출량 측정 결과를 토대로 보았을 때, 갑자기 값이 감소하는 시점에 철함유 광물로 새롭게 침전된 것에 대한 광물학적 분석이 필요하여 추가로 X선 회절분석 및 주사전자현미경을 활용한 분석을 진행하였다.

일반적인 화학 반응은 높은 온도에서 반응이 잘 일어나는 게 일반적인데, 차가운 해수에 사는 Psychrophilic bacteria여서 0도와 4도에서 iron reduction반응이 활발하게 나타난 점이 매우 흥미로운 결과라고 할 수 있다.

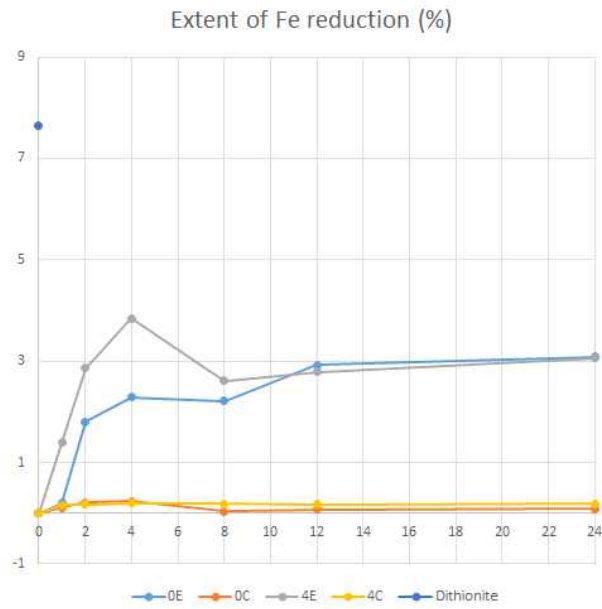


Fig 2-2-1 일라이트 기준토양(IMt-1)을 활용한 저온 배양실험의 철 환원도 비율 측정 결과

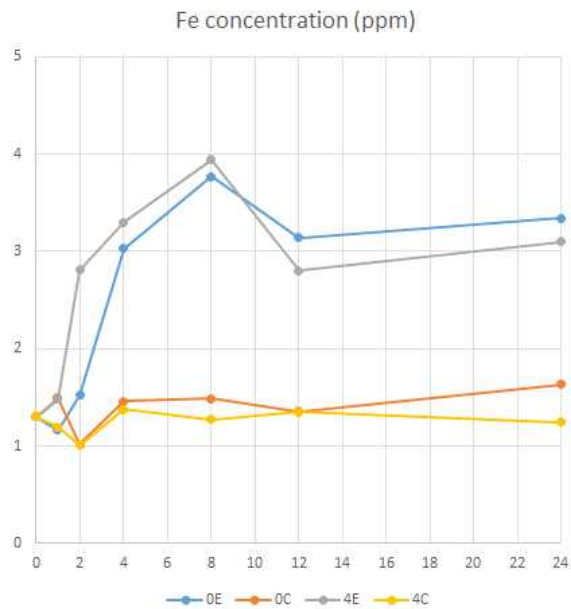


Fig 2-2-2 일라이트 기준토양(IMt-1)을 활용한 저온 배양실험 상등액에서의 철이온 농도 측정 결과

3. 생지화학적 광물변이에 의한 2차광물 생성 확인

추가적인 X선 회절분석 결과 4도 6개월 enrichment 샘플에서만 vivianite (Fe-phosphate mineral) 피크가 관찰됨. 철 환원도가 가장 높았던 Dithionite 환원시료에서는 새로운 피크가 관찰되지 않았다(Fig 2-3-1).

주사전자현미경 관찰에서도 새롭게 형성된 Vivianite 결정이 자형으로 관찰됨(Fig. 10.). X선 회절분석에서 확인되지는 않았지만 0도 6개월 enrichment 샘플에서도 추가적인 주사전자현미경 관찰을 통해 미량의 2차 생성광물 확인이 필요하다.

4도 3개월 enrichment 샘플에서만 Vivianite가 형성되었는데, 이는 Fe³⁺가 미생물 철 환원작용에 의해 불안정한 2가 상태로 가게 되어 배지 성분인 phosphate와 결합하여 형성되는 대표적인 생지화학 반응의 2차 생성광물(Secondary-phase mineral)임. 반면, Control과 dithionite로 강제 환원시킨 시료에서는 vivianite가 전혀 형성되지 않았다. 따라서, 이는 chemical abiotic process가 아니라, biotic process에 의해서 vivianite의 형성이 catalyze됐다고 볼 수 있다(Fig 2-3-1 & Fig 2-3-2). 각 time point별 실제 biotic/abiotic 철 환원 과정에서의 광물변질 정도와 차이를 규명하기 위해 일라이트 결정도 측정과 투과전자현미경 관찰이 추후 필요하다.

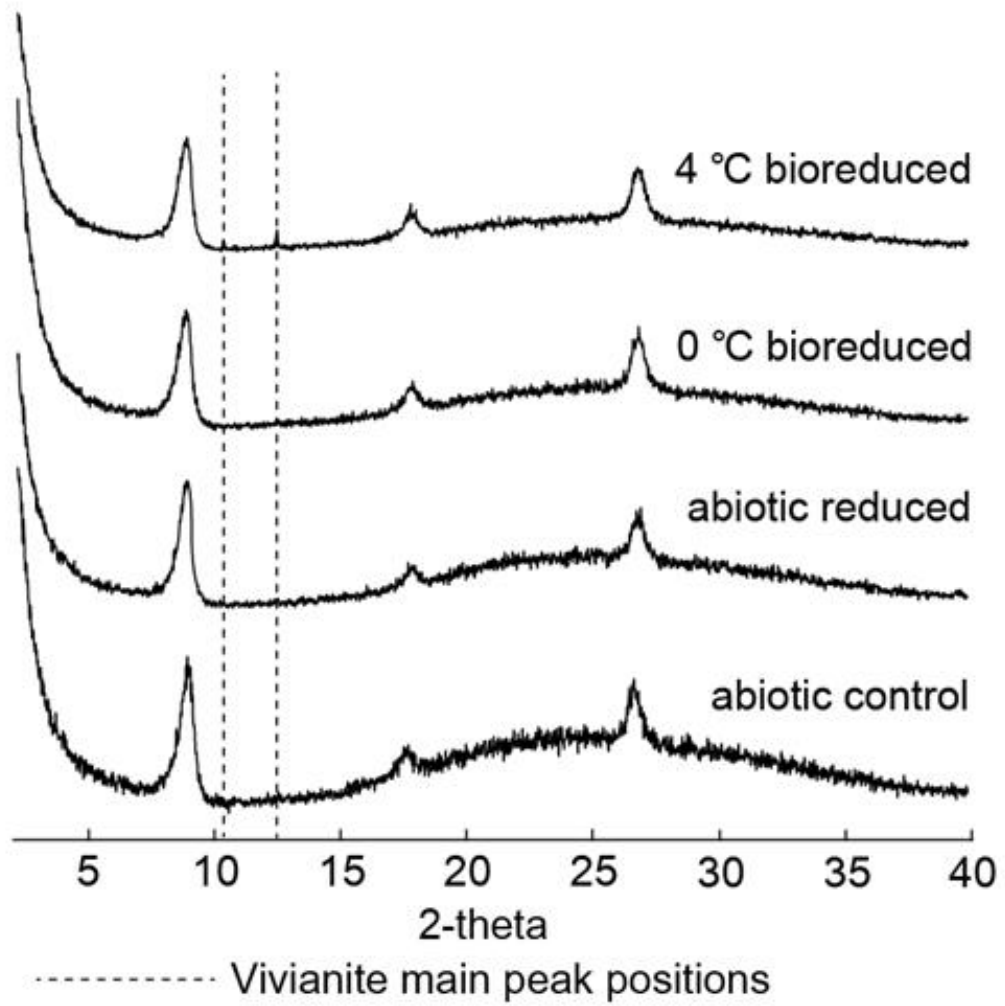


Fig 2-3-1 6개월 반응 시료에 대한 X선 회절분석 결과

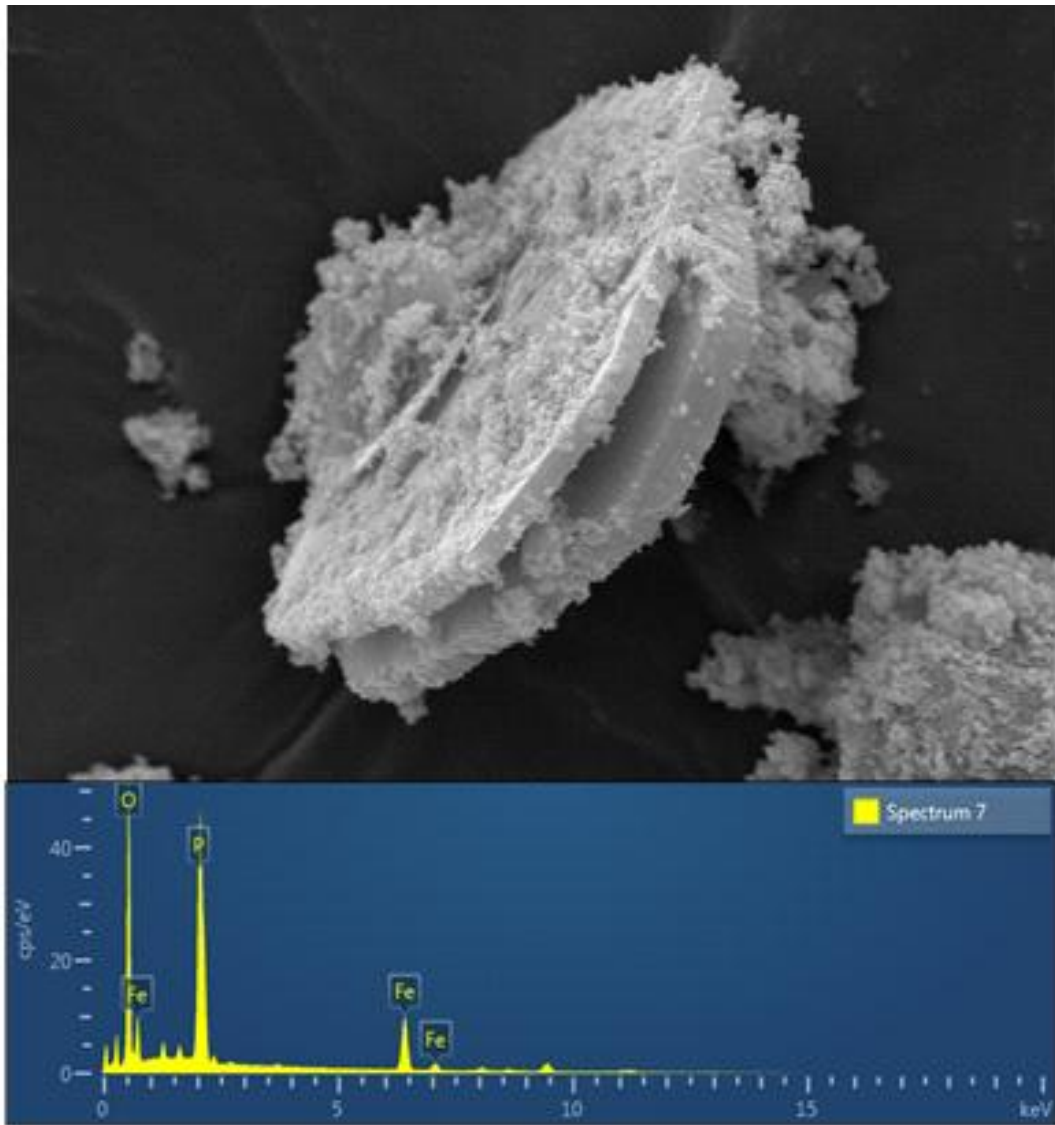


Fig 2-3-2 4도 6개월 반응 시료에 대한 주사전자현미경 관찰 결과, 자형으로 새롭게 형성된 Vivianite 자형 결정을 확인

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

목표 대비 달성율(%)				
구분	달성내용			계획대비 연구실적 달성율(B) (%)
	성과목표	연구내용	달성실적	
대양 심해저 및 극저온 조건에서의 생지화학적 원소순환과 철 공급원 규명		1.대양 심해저 퇴적물 및 망간각 시료 확보	태평양 망간각 시료 확보	100
		2.퇴적물 및 망간각 내 biomarker 탐색	Layer별 광물분석 완료	
		3.배치실험을 통한 저온 광물 변이 실험 설계 및 세팅	저온-무산소 조건 미생물-광물반응 실험세팅 완료	
		4.철/망간 산화-환원과정에 대한 열역학적 해석 및 광물변이 관찰	저온 배양 실험을 통한 철 환원도 및 방출량 확인	100
		5.철/망간 산화-환원 균주에 의해 생성/변이된 2차 광물 특성 확인	생지화학적 광물변이에 의한 2차광물 생성 확인	
계				100

제 2 절 대외기여도

미생물에 의한 광물자원 및 퇴적물의 특성 변화에 대한 연구는 심해저 환경과 같은 극한지에서 수행된 바 없기 때문에 본 연구의 내용은 학술적 가치가 높다. 본 연구에서 미생물에 의한 광물 자원의 형성과 점토광물의 변이가 검토되면, 물리·화학적 factor와 별개로 미생물에 의한 bio-alteration을 새로운 factor로 심해저 저온환경의 다양성에 대한 해석을 가능하게 해준다. 또한 향후 우리연구소의 해양생명공학연구센터와의 공동연구가 진행된다면, 미생물의 metabolism을 광물의 변이작용과 연계하여 해석할 수 있고, 이에 따라 극한지에서 생명체의 활동성 및 다양성에 대한 연구를 가능하게 해준다. 또한 심해저 퇴적환경에 대한 해석을 미생물에 의한 금속광물의 전이과정과 연계하여, 퇴적당시의 생지구화학적 특성을 예측할 수 있고 이를 망간각, 망간단괴와 같은 광물자원 형성과정 해석에 활용할 수 있다. 뿐만 아니라, Biomarker에 의한 구조분석은 향후 외계행성의 생명체에 대한 미래연구에 중요한 기초지식으로써의 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용 계획

본 연구 분야는 국제 학술회인 Clay Minerals Society (CMS)와 American Chemical Society (ACS)에서 중요 관심 분야 (target areas)로 여겨지는 “유기물 (organic matter) 과 점토광물과의 반응” 및 “광물 형성의 메커니즘 (dissolution/solid state)”에 부합하는 연구과제이다. 이처럼 대양환경에서의 철 공급원 및 금속원소순환 메커니즘에 대한 이슈가 세계적으로 관심이 많고, 앞으로 해결해나갈 부분이 많기 때문에 본 연구의 학문적/과학적 가치가 높다. 또한 심해저 시료의 경우 빛이 없는 저온 조건에서의 반응이기 때문에 광화학 반응을 제한하는 배치실험이 필수적이다.

따라서, 본 연구 결과를 다음과 같이 활용할 계획이다. 심해저 퇴적물과 망간각/단괴의 광물학적 특징 및 원소순환 상관관계 해석을 통해 심해저 환경 및 저온 조건에서의 새로운 원소순환 및 광물형성 메커니즘 제시가 가능하다. 심해저 및 저온 환경에 대한 다양한 신규 연구주제의 심화연구 가능하다. 특히, 저온 환경에서의 무기적/유기적 철, 망간 순환 대사 경로 제시하고, 극한 환경에서의 생지화학적 광물 형성 및 변이 과정 이해를 통해 biosignature 연구에 응용할 계획이다. 뿐만 아니라, ‘한국해양과학기술원 2018-2022 연구성과계획서’에 제시된 전략목표2 ‘해양바이오·전략광물자원 개발 및 미개척 대양 신자원 탐사’ 하의 성과목표 ‘해양생물·유전자원 활용기술 개발’의 주요 분야에 해당하며 향후 본 연구결과를 활용이 가능하다.

제 6 장 참고문헌

- Hein, J. R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F. T., Kang, J. K., & Roberts, L. (2000). Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. *Handbook of marine mineral deposits*, 18, 239-273.
- Wang, X. H., Gan, L., & Müller, W. E. (2009). Contribution of biomineralization during growth of polymetallic nodules and ferromanganese crusts from the Pacific Ocean. *Frontiers of Materials Science in China*, 3(2), 109-123.
- Hein, J. R., & Koschinsky, A. (2014). Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules.

뒷 면

주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

대양 심해저 및 극저온 환경
에서의 생지화학적 철, 망간
원소순환 메커니즘 연구

The study of biogeochemical Fe and Mn cycling in deep sea and low temperature environments



- 주 의 -

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.