

BSPG 00143-3-476-4

太平洋 深海底 鑛物資源 開發 研究

(深海底 鑛業을 위한 環境保全 研究(II))

A Study on the Strategy for the Development of Deep
Seabed Mineral Resources
(Environmental Impacts)

1992. 7

研究機關
韓國海洋研究所

科學技術處

提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 “太平洋 深海底 鑛物資源 開發 研究 中 深海底 鑛業을 위한
環境保全研究” 課題의 最終 報告書로 提出합니다.

1992年 7月

主管研究機關名：韓國海洋研究所

研 究 責 任 者：洪基勳

研 究 員：李東燮，金錫鉉，

鄭昌洙，姜東鎮，

申宗憲，徐泳完，

鄭址聲，裴世鎮

여 백

요 약 문

I. 題 目

太平洋 深海底 鑛物資源 開發研究 - 深海底 鑛業을 위한 環境保全研究

II. 研究 開發의 目的 및 重要性

1. 본 연구는 현장조사를 통하여 자연환경 자료를 획득하고, 이를 토대로 심해저 광업에 의해 환경에 미칠 영향을 예측하여 이를 극소화하는 방안을 모색하는데에 그 목적이 있다. 이는 현재 준비중인 유엔 해양법 협약의 발효시에 심해저 광업권을 획득하는데에 필수적으로 요구되는 사항이기도하다.

2. 심해저 광업의 성공적인 개발을 위해서는 개발 이전 상태의 제반 해양 환경의 조사 및 파악은 중요한 정보를 제공하며, 아울러 채광 작업시에 파생되는 환경 피해 극소화 방안 모색에도 필수적이다.

3. 여러 나라에서 심해저 광업에 대한 환경 영향 평가 작업을 수행하여 왔지만, 아직까지 이에 대한 분명한 환경 기준이 설정되어 있지않아, 본 연구를 통하여 이러한 환경 기준을 마련하는데에 중요한 정보를 제공할 수 있다.

4. 심해저 광업 개발 예정 지역은 연안 해양에 비하여 상대적으로 환경의 변화는 매우 적은 곳이나 이곳의 생태계는 환경 변화에 매우 민감하며, 환경의 미세한 변화에도 그 결과는 상대적으로 크게 나타날 수 있다. 따라서, 이러한 미세변화를 추적하기 위한 기기개발 등이 반드시 요구된다.

III. 研究 開發의 內容 및 範圍

본 연구는 제 2차년도 연구사업으로, 심해저 광업을 위한 환경보전의 연구 방향을 수립한 제 1차년도의 연구 결과에 근거하여 표층 해양 과정과 특히 심해저 광업의 환경영향이 가장 클 것으로 예상되는 심해저의 표층 퇴적물의 자연 상태의 환경특성을 이해하려는데 그 초점을 맞추고 있으며, 연안해양에 비하여 상대적으로 매우 안정적인 환경에서의 미세변화를 추적하기 위한 기기개발 등 핵심필수 소요기술을 개발하는데 또한 주력을 기울였다.

IV. 研究 開發 結果 및 活用に 대한 建議

1. 연구지역은 표층 해수의 영양염 농도가 매우 낮은 빈영양 해역으로, 엽록소-a의 양이 매우 적다. 해저 인접 해수의 영양염 농도 분포는 비슷한 지역의 다른 연구자들에 의한 결과와 대체로 비슷하다.

2. 해저 퇴적물 공극수의 영양염 분포는 생물 교란 작용을 많이 받은 형태로 나타났으며, 본 연구 지역과 인접한 MANOP site S와 비교해 볼 때 농도 분포 범위는 대체로 일치하나, 분포 형태는 차이를 보인다.

3. 두개의 정점에서 채취한 whole-core squeezer를 이용한 퇴적물 공극수의 영양염 분포는 깊이에 따른 변화 없이 거의 일정한 농도를 보이며, 동일한 정점에서 동시에 채취된 Reeburg squeezer의 결과와도 일치한다.

4. REE의 함량은 연구지역 표층수의 일차생산량과 관계되며 REE의 함량이 높을수록 강한 Ce의 음의 이상치가 나타난다. 그리고 미세망간의 형성은 hydrothermal fluid와 관계된다.

5. 해수중의 용존 산소의 정밀한 측정을 위하여 전기화학적 방법으로 용존산소 측정 장치를 제작하였으며, 이를 자동화하였다. Starch를 이용한 기존의 방법에 비하여 약 5배 정도의 감도의 향상을 보였으며, 분석 시간 역시 획기적으로

단축되었다.

6. 본 연구 결과가 일반적으로 알려진 심해의 퇴적물 공극수의 함수량 및 영양염 분포와 다른 형태를 보여 기존의 초기 속성작용 모델을 이용할 경우 본 연구 지역의 공극수 화학을 실제 한상과 다르게 이해할 수 있으므로 새로운 모델을 개발중에 있다.

SUMMARY

I. Title

A study on the Strategy for the Development of Deep Seabed Mineral Resources : Environmental Impacts

II. Objectives and Significance

1. The aims of study are to acquire data on natural environments and to seek a solution minimizing the environmental impacts anticipated by deep-sea mining. These aims are also prerequisite for mining contract when United Nations Law of the Sea becomes effective in the near future.

2. Environmental survey and understanding the undisturbed natural system provide important information to set up environmentally safe deep-sea mining methods, also to minimize the impacts.

3. Despite the numerous efforts made by several countries for environmental studies, there exist no concrete criteria for impact analysis yet. This study can contribute many useful data for that matter.

4. Proposed deep-sea mining areas are characterized by less variable environment than near shore, however, quite sensitive to small disturbances. Therefore subtle impacts can result in drastic environmental change. It is necessary to develop new instruments to trace minute changes in the

environmental variables such as dissolved oxygen in seawater.

III. Contents and Scope

This is a second year study, focused on i) the upper ocean processes as of first year, ii) the characteristics of deep-sea sediments that are supposed to subject most heavy impacts by deep-sea mining, and iii) the developing new techniques, including new instruments, to trace minute changes in the stable environment.

IV. Results and Recommendation

1. The study area is characterized by oligotrophic ocean, showing very low nutrient concentrations in the surface waters, and supporting only limited number of autotrophic algae (chlorophyll-a). The concentration of nutrient increases with depth below the thermocline, reaching the values reported previously by others.

2. The depth profiles of nutrient concentrations in the pore water of sediment exhibit extensive bioturbation through out. Measured nutrient concentrations fall within the range of those of MANOP Site S close to the study area, however, profiles are different each other.

3. Nutrient concentrations of sediment pore water measured in two cores showed nearly constant values within measured column depth regardless of the squeezer type: whole core squeezer and Reeburg squeezer.

4. The concentrations of the rare earth elements (REE) in the sediment show good correlation with primary productivity of overlying waters; higher the primary productivity, stronger the negative Ce anomalies. The formation of micro-manganese nodules is found to be affected by hydrothermal fluids.

5. An automatic titration kit for a precise measurement of dissolved oxygen based on an electrochemical technique was developed successfully. Sensitivity is improved ca. 5 x the previous starch method and titration time is reduced drastically.

6. The results of water content and the concentration of nutrients are so different from previously known for deep-sea sediment that using the conventional early diagenesis model may lead to a wrong interpretation. Therefore efforts are being made to develop a new early diagenesis model.

목 차

요약문	5
영문 요약문	8
제1장 심해저 광업의 환경 측면과 국제동향	21
1.1. 서 론	21
1.2. 환경 연구 개관	21
1.3. 심해저 광업의 환경영향	22
1.3.1. 심해저 영향	23
1.3.2. 폐수 배출	23
1.3.3. 연안 공정	24
1.4. 무제 (non-thema)에서 중심문제 (central issue)로 격상	24
1.5. 상업적 심해저 광업에 따른 분명한 환경기준의 필요성	26
1.6. 본 연구보고서의 구성	27
제2장 심해저 광업 개발 예정 지역 현장 예비 조사	29
2.1. 조사 지역	29
2.2. 시료 채취 및 전처리 방법	29
2.2.1. 표층 해수 시료 채취 및 전처리	29
2.2.2. 공극수 시료 채취 및 전처리	32
2.2.3. 해저 해수 시료 채취 및 전처리	32
2.3. 시료 분석 방법	33
2.3.1. 영양염류	33
2.3.2. 클로로필	33
2.4. 예비 조사 결과	33
2.4.1. 표층 해수 수질 특성	33

2.4.2. 해저 인접 수층 해수 수질 특성	39
2.4.3. 해저 퇴적물의 공극수 화학	43
1) 질산이온	46
2) 아질산이온	60
3) 인산이온	60
4) 규산이온	61
2.4.4. 해저 퇴적물의 질산염 이온 환원을 측정	61
2.4.5. Whole-core squeezer에 의한 퇴적물 공극수 화학	64
1) 추출된 공극수의 깊이 계산 방법	66
2) Whole-core squeezer에 의한 퇴적물 공극수 화학	70
2.4.7. 심해저광업 개발예정 해저의 퇴적물중 희토류원소의 함량특성 ..	82
1) 결과 및 논의	83
2) 결 론	114
제3장 연구 기기 및 방법 개발	117
3.1. 전기화학적 용존산소 측정장치 개발	117
1) 측정 원리	118
2) 기기 구성	119
3) 기기 검정	123
4) 기기의 자동화	129
5) 자동화된 기기의 검정	133
6) 향후 개선 방안 및 계획	136
3.2. 심해저 공극수 화학 수직분포 모델 개발	136
참 고 문 헌	141
부 록	147

List of Figures

- Fig. 1. A map showing the location of sampling stations 30
- Fig. 2. Schematic diagram of input and output of hydraulic mining system
(from Curtis, 1982) 35
- Fig. 3. Distribution of nutrients concentration in the surface waters,
silicate, phosphate, nitrite and nitrate from top to bottom,
respectively 38
- Fig. 4. The idealized map of the patterns of deep water flow (solid lines)
and surface water flow (dashed lines) 42
- Fig. 5. Distribution of nutrients concentration near bottom waters,
silicate, phosphate, nitrite and nitrate from top to bottom,
respectively 44
- Fig. 6. Meridional sections of mean distributions of phosphate (P), nitrate
(N) and silicate (Si) in μM between Hawaii and Tahiti for 12 months
from April, 1979 (from Wyrтки and Kilonsky, 1984) 45
- Fig. 7. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water
(Station 5) 50
- Fig. 8. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water
(Station 7) 51

Fig. 9. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 14)	52
Fig. 10. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 20)	53
Fig. 11. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 24)	54
Fig. 12. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 28)	55
Fig. 13. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 30)	56
Fig. 14. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 34)	57
Fig. 15. Vertical profiles of sediment pore water from MANOP site S (from Janhke et al., 1982)	59
Fig. 16. Vertical profiles of sediment water content at Station 20	67
Fig. 17. Vertical profiles of sediment water content at Station 30	68
Fig. 18. Vertical profiles of nutrient concentration at Station 20 (0: result from whole-core squeezer, x : result from modified Reeburgh squeezer)	73

Fig. 19. Vertical profiles of nutrient concentration at Station 30 (0: result from whole-core squeezer, x : result from modified Reeburgh squeezer)	77
Fig. 20. Concentrations of REE in KODOS90 surface sediments normalized to concentrations in North American Shale Composite	85
Fig. 21. Ce anomalies in KODOS90 surface sediments	86
Fig. 22. REE concentrations in KODOS90 sediment samples normalized to concentrations in North American Shale Composite	89
Fig. 23. Relations between Ce anomalies and La contents in KODOS90 sediments	108
Fig. 24. Relations between Ce anomalies and Mn/Fe ratios in KODOS90 sediments	109
Fig. 25. Relations between Ce anomalies and La contents in KODOS90 sediments except station 12, 19 and 32	110
Fig. 26. REE concentrations in smectites (< 1µm) of KODOS90 sediments	111
Fig. 27. REE concentrations in micronodules of KODOS90 sediments	113
Fig. 28. REE concentrations and Mn/Fe ratios in ferromanganese nodule (Elderfield et al., 1981)	115

Fig. 29. Schematic diagram of the titrator for dissolved oxygen determination	120
Fig. 30. Typical dead-stop titration curve of iodine with thiosulfate solution	121
Fig. 31. Experimental set-up for dead-stop titration	122
Fig. 32. Circuit diagram of dead-stop DO titration system	124
Fig. 33. Dead-stop titration curve without low-pass filter (a), and with 2 Hz cut-off-frequency low-pass filter (b)	126
Fig. 34. Circuit diagram of 2Hz cut-off-frequency low-pass filter	128
Fig. 35. Schematic diagram of the automated titrator for dissolved oxygen determination	131
Fig. 36. Circuit diagram of the interface	132
Fig. 37. Flow chart of the program for operating the automated dissolved oxygen titrator	134
Fig. 38. Dead-stop titration curve using the automated dissolved oxygen titrator	135
Fig. 39. Vertical profile of sediment porosity at Station 20	138

Fig. 40. Vertical profiles of nutrient concentrations and sediment water content at Station 24 139

Fig. 41. Vertical profiles of nutrient concentrations and sediment water content at Station 34 140

여 백

List of Tables

Table 1. Sampling index for the study of environmental impact study for deep-sea mining	31
Table 2. Nutrient concentrations of the surface water in the study area (units in μM)	36
Table 3. Comparison of surface water nutrients concentrations among various areas	37
Table 4. Phytoplankton size - Chlorophyll-a distributions of the surface water in the study area (units in $\mu\text{g/l}$)	39
Table 5. Nutrient concentrations of the near bottom water in the study area (units in μM)	40
Table 6. Comparison of bottom water nutrients concentrations among various areas	41
Table 7. Nutrient concentrations of the sediment pore waters in the study area (units in μM)	47
Table 8. Stoichiometry of organic matter oxidation reactions	58
Table 9. Nutrient concentrations of the sediment pore waters extracted by whole-core squeezer at Station 20	71

Table 10. Nutrient concentrations of the sediment pore waters extracted by whole-core squeezer at Station 30	72
Table 11. Concentrations of Rare Earth Elements in KODOS90 Surface Sediments(unit:ppm)	84
Table 12. Variation of each properties with sediment depth	88
Table 13. Metal Contents in Smectites (< 1 μ m) and Micronodules in KODOS90 Sediments	112
Table 14. Experimental result for the comparison of dead-stop titration with starch method	129

제1장 심해저 광업의 환경측면과 국제동향

1.1. 서론

심해저 광업 (Deep seabed mining)의 역사를 간단히 살펴보면, 1960년대는 초기 탐사가 행하여진 시대이며, 1970년대에는 민간 기업이 단기간의 이윤 추구에 대한 가능성을 내다보기 시작한 연대이다. 그러나, 1980년대에는 민간 기업 대신에 세계 국가들이 전략광물의 안정적인 공급원으로서 심해저 광업을 신중하게 고려한 연대였다. 1990년대 초반인 지금, 심해저 광업에 따른 환경의 보전이 가장 시급한 당면과제로 등장하고 있으며, 여러 시대적 상황으로 보아서 1990년대에는 환경의 연대가 될 것이다. 또한, 1990년대 말에서 2000년대 초에 이르게 되면, 심해저 광업의 상업적 개발이 가능하게 될 것으로 전망되고 있다. 그러므로 분명한 환경 기준의 제정이 임박한 것으로 보인다.

여기서는 지금까지 수행해 온 심해저 광업 개발을 위한 환경보전 연구 (이하 환경연구)를 간략히 회고해 보고 심해저 광업에 따른 주된 환경영향 평가 대상을 검토하며, 왜 심해저 광업의 환경 측면이 무제(non-thema)에서 중심과제(central issue)로 부상하게 된 것인지를 검토해 보고자 한다 (Berge et al., 1991).

1.2. 환경연구 개관

프랑스, 독일, 일본, 노르웨이, 소련, 미국 (영문 알파벳 순서) 등의 여러 연구 기관들은 심해저 광업을 위한 환경보전 연구사업을 수행하고 있다. 최근 1 ~ 2년동안 수행해온 연구 결과중 중요한 것은 다음과 같다.

미국의 연구는 심해저에서 채광기 (collector unit)가 다금속 단괴를 수거할 때 퇴적물과 생물체에 어떠한 영향을 미치는가에 주안점을 두고 있다. 미국은 과거에 채광 공정 (mining operation)이 표층수와 물기둥에 미치는 영향을 조사, 평가한 바 그 영향은 무시할 만한 것으로 결론지었다. 독일 연구팀은 채광기가 다금속 단괴를 채취할 때의 심해저 서식 생물에 대해 피해정도를 조사 평가하고 있다. 1989년 2월에서 3월에 걸쳐 남태평양 해저 10.8 Km²의 면적을 plough-harrow 채광기로 교란을 시킨 후, 생물 군집이 새롭게, 안정적으로 재군집 형성 (recolonize) 하는지를 살펴보는 현장 실험을 수행하였다. 이 독일의 DISCOL (Disturbance and recolonization experiment)은 세계 최초의 대규모 심해저 광업을 위한 현장 환경영향 시뮬레이션 사업이다. 일본은 1990년에 대규모 환경영향 평가사업을 개시하였다. 이 사업의 일부분은 미국과의 공동 연구사업의 형태로 수행되고 있다. 일본측의 연구는 표층 해양 과정에 주안점을 두고 있으며, 미국측은 해저에 주력하고 있다. 일본은 심해저 광업 개발에 따른 표층 해양과 물기둥내에서 일어나는 환경영향 평가를 위한 모델을 구축하기 위한 계획을 수행하고 있다. 이 연구 계획은 과거 미국의 영향 평가 사업의 연장이다. 또한 일본은 1994 ~ 1996년에 태평양 Clarion-Clipperton 지역에서 시험 채광을 할 예정으로 있다. 이 시험 채광 1년전, 채광중, 채광 후 1년에 걸쳐서 일본과 미국은 환경영향 평가 및 감시 (monitoring)를 수행 할 예정으로 있다.

1.3. 심해저 광업의 환경영향

심해저 광업 개발에 수반되는 환경교란 중 가장 큰 세 부분은 심해저면 자체, 채광선 (mining ship)으로부터 폐수 배출, 연안 공정에 의한다.

1.3.1. 심해저 영향

심해저 환경은 우리 주변의 환경과는 매우 다르나, 그 환경 특성은 아직 잘 알려져 있지 않다. 심해저에 서식하는 동,식물상은 잘 알려져 있지 않으나 종은 다양하고 (종 다양성은 높고), 각 종의 개체수는 매우 적은 것으로 알려져 있다. 또한 심해저 생물 군집은 매우 안정되어 있으며 환경 변화도 거의 일어나지 않는 것으로 여겨지고 있다. 퇴적율은 매우 낮으며 (수 mm/1000년), 먹이 공급량도 매우 적어서 심해저 생물은 대부분의 가용 에너지를 재생산 (reproduction)에 사용한다. 따라서 미세 환경 변화 (교란)에도 심해저 생태계는 크게 영향을 받는다. 환경영향 평가사업중 심해저에 특히 주의를 기울이는 이유가 바로 여기에 있다. 채광기 (collector unit)가 망간 단괴를 수거할 때 해저 표면 수 cm는 교란되며 채광기가 거쳐가는 해저면에 서식하는 생물은 피해를 받게 된다. 또한 채광기의 동력추진 시스템은 퇴적물을 뒤섞게 되므로 그 결과 채광기가 지나간 주변에 서식하는 생물은 부분적으로 또는 완전히 파묻히게 된다.

1.3.2. 폐수 배출

단괴를 채광기로 일단 수거하면 이를 제트식 수류 (water jet)로 정제하게 된다. 그 후 단괴를 분쇄하여 분쇄된 단괴와 물이 섞인 찌꺼기 (slurry) 형태로 해양 표층으로 올리게 된다. 슬러리가 표층에 도달하면 폐수는 주위로 배출이 된다. 이 폐수는 입자성 물질과 미량 중금속을 함유하고 있다. 폐수 배출은 광투과를 저해하여 해양 표층수 내의 광합성 작용을 저해하게 된다. 또한 이 폐수는 표층수보다 훨씬 저온 (표층수 25도, 폐수 (저층수) 5도이하)이기 때문에 주변 생물체에 냉해를 줄 수가 있다.

1.3.3. 연안 공정

이는 연안에는 광석을 처리하는 공정에 따른 환경영향으로써 폐수, 부스러기 (tailings)와 슬랙 (slags) 배출에 의한 환경영향이다.

위에 열거한 문제들은 얼마나 심각한 것인가? 그 환경영향의 정도가 어떠한 것인가? 우리가 참아 낼 만한 문제와 해양환경에 막대한 피해를 초래하는 (serious harm to the marine environment) 우려할 만 한 악성교란 (significant adverse changes)을 구분하는 것이 필요하고 중요한 일이다.

연안공정 (onshore processing)에 관련된 문제는 현재 육상의 금속생산 공정에서 제기되고 있는 환경영향과 마찬가지로이다. 이 공정에서 폐수배출의 환경영향은 미국의 조사에 의하면 심각한 문제가 되지는 않고, 또 공정에서 배출되는 입자성 물질은 예측한 것 보다는 더 빨리 침강하는 것으로 나타났다. 새로 수행되고 있는 일본측의 연구가 이를 확인해 줄 수 있을 것으로 기대된다.

가장 중요한 문제는 심해저에서 일어나는 문제이다. 현재로서는 채광기가 생물이 번식 (reproduce)하고 개체군의 재형성 (repopulate)하는 생리 특성에 손상을 입히는 지를 평가하기 위한 지식이 부족하다. 따라서 더 많은 연구가 필요하다. 그러나 1990년대초 노르웨이 난센 연구소 연구팀이 미국의 과학자 (스크립스 해양연구소 Robert Hessler와 Fred Spiess)와 독일 과학자 (함부르크대학 Hjalmer Thiel)등의 토의 결과에 의하면 심해저에 대한 환경영향 평가는 긍정적이다.

1.4. 무제(non-thema)에서 중심문제(central issue)로 격상

과거에는 환경측면이 관심사 밖의 일이었기 때문에 무제 (non-thema) 였다는 것은 전혀 사실과 다르다. 미국의 경우 이미 10년 전에 심해저 광업을 위한 환경

연구 (Deep Ocean Mining Environment Study, DOMES)를 수행하였으며, 그 성과품은 현재 환경 연구의 중요한 기초 자료로서 사용이 되고 있다. 또 4개의 산업체 그룹은 1970년대 중반부터 1980년대 초반까지 환경영향 평가사업을 수행하였다. 그러나 1981년 당시에 산업체 그룹의 환경영향 평가사업 수행의 동기는 법정 소송을 피하기 위한 것이었다. 물론 산업체 그룹은 현재에도 이 점을 고려에 넣고 있으나, 1990년대에는 일반 대중의 고차원적 환경인식이라는 새로운 차원으로 환경 문제를 다루고 있다 (이는 미국의 주요 기업체가 환경담당 부사장직을 신설하고 있는 것에 잘 반영되고 있다). 뿐만 아니라 상업적 심해저 광업개발이 향후 15 ~ 20년 내에 도래할 것으로 예상되므로 환경영향을 평가하는 것이 현재로서는 절실하다.

1990년에 미국에서는 산업체와 연구팀간의 제휴가 이루어져서 산업체 그룹 (예를들어 Ocean Minerals Company, OMCO-group)은 심해저 광업의 상업적 가동 이전에 환경영향 평가사업이 집중적으로 수행되어야 하며 이를 위하여서는 심해저 환경특성 조사 연구가 정밀하게 수행되어야 한다는데 견해를 같이 하고 있으며 미국 연방 정부도 이러한 연구에 필요한 연구비를 투입할 것으로 전망된다.

또한 미국의 민간 환경론자들은 이 문제에 대하여 현재까지는 미국 해양 대기청 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에서 수행하여 온 환경 조사 연구에 만족하고 있고 또한 상업적 채광은 먼 훗날의 일로 여기기 때문에 환경문제를 심각하게 고려하지 않는 듯 하다.

과학자와 산업체 대표들은 환경인식 (environmental awareness)이 정책 결정권자들 사이에서도 고조되고 있으므로 국제간의 공동연구 형태로의 추진은 각국의 연구비 부족을 상쇄시킬 것으로 판단된다. 현재 일본과 미국은 공동연구를 수행하고 있으며 또한 미국은 프랑스와도 공동연구를 추진하고 있다. 한편 독일 DISCOL 연구사업 책임자인 H. Thiel은 현재로서는 독일 정부로부터의 예산 확보에 만족하고 있으나 좀 더 총체적이고 집중적인 국제 공동연구의 필요성을 느끼고

있다고 언급한 바 있다 (Berge et al., 1991).

1.5. 상업적 심해저 광업에 따른 분명한 환경기준의 필요성

현재로서 일본은 다금속 단괴를 1994 ~ 1996년에 시험 채광할 예정으로 있는데 상업적 규모의 채광에 필요한 기술 개발을 하는데 8 ~ 10년이 소요되므로 본격적인 채광은 12 ~ 15년 내로 이루어질 것으로 보인다. 현 시점에서 심해저 광업에 따른 환경영향에 관한 지식은 매우 제한되어 있으며 특히 심해저 자체에 대한 영향, 즉 채광기 (collector unit)가 생물이 번식하고 개체군을 재형성하는 능력을 어느 정도 손상시키는가를 평가하기 위하여서는 매우 부족하다. 그러나 현재 선진국가들이 집중적인 연구 (독일의 DISCOL, 일본의 시험채광시(1994년)의 환경영향 평가사업)가 수행되고 있으므로 2 ~ 3년 내에 환경영향 부분에는 많은 진전이 있을 것으로 기대된다.

환경영향에 대한 자세한 정보의 획득은 장기간에 걸친 집중적이고도 대규모의 연구사업을 통하여서만 가능하다. 미국과 독일의 환경학자들은 환경영향에 대하여 조심스럽게 긍정적으로 보고 있으며 따라서 현재로서는 일본의 시험채광을 금지시킬 이유가 없는 듯 하다. 사실 시험채광 자체가 심해저 광업의 환경영향 평가에 관한 중요한 정보원이 될 것이다.

국제법적 측면에서 현재의 해양법 회의 (Law of the Sea Convention)는 심해저 환경보전에 충분하지 않다. 현재 종합적이고도 지속적인 노력이 준비위원회 (Preparatory Commission)와 유엔 해사국 (Office for Ocean Affairs and Law of the Sea)에서 검토되고 있다.

1.6. 본 연구보고서의 구성

본 연구는 제 2차년도 연구사업으로, 심해저 광업을 위한 환경보전의 연구 방향을 수립한 제 1차년도의 연구 결과에 근거하여 표층 해양 과정과 특히 심해저 광업에 의한 환경영향이 가장 클 것으로 예상되는 심해저의 표층 퇴적물의 자연 상태의 환경특성을 이해하려는데 그 초점을 맞추고 있으며, 연안해양에 비하여 상대적으로 매우 안정한 환경에서의 미세변화를 추적하기 위한 기기개발 등 핵심필수 소요기술을 개발하는데 또한 주력을 기울였다. 본 연구에서 처음 발견된 퇴적물의 화학특성의 공간적인 변이는 심해저 환경특성이 거의 알려져 있지 않다는 사실을 잘 반영해 준다. 앞에서 국제 동향을 살펴본 바에 의하면 환경영향 평가 부문은 아직은 미개척 분야로서 적절한 예산이 뒷받침된다면 현재 연구진의 연구능력은 첨단에 거의 육박하므로 세계적으로 크게 공헌할 가능성이 높은 분야이다.

여 백

제2장 심해저 광업 개발 예정 지역 현장 예비 조사

2.1. 조사 지역

심해저 광업을 위한 환경 보전 연구의 현장 예비 조사를 실시하였다. 예비 조사 지역은 태평양 하와이 동남부의 클라리온 - 클리퍼톤 해역 서부 제4후보지로 북위 13도에서 16도, 서경 144도에서 139도에 이르는 지역이다. 이 지역 내에서 1991년 3월과 4월에 총 35개 정점에서 (Fig. 1) 망간 단괴 시료와 퇴적물 시료를 채취하였으며 이 중 10개의 정점에서 표층의 영양염류와 식물플랑크톤 및 클로로필의 분포를 알아보기 위한 시료를 채취하였고, 또한 8개 정점에서는 공극수 시료를, 7개 정점에서 해저 해수 시료를 채취하였다 (Table 1).

2.2. 시료 채취 및 전처리 방법

2.2.1. 표층 해수 시료 채취 및 전처리

각 정점마다, 4l 들이 cock이 달린 bucket을 이용하여 표층의 해수를 채수한 후 선상 실험실에서 1 l의 해수를 20 μm net를 통과시킨 뒤 이를 1.2 μm 와 0.22 μm Nuclepore filter paper을 연속으로 놓은 pressure filter set를 이용하여 여과하였다. 이들 여과지는 클로로필의 분석을 위하여 즉시 냉동 보관하였고, 여과된 해수는 영양염 분석을 위하여 20ml polyethylene vial에 담아 즉시 냉동 보관하였다.

20 μm net에 걸린 시료는 net를 뒤집어 여과된 해수로 net에 남아 있는

KODOS SIMLES SURVEY AREA

NORTHEAST EQUATORIAL PACIFIC OCEAN

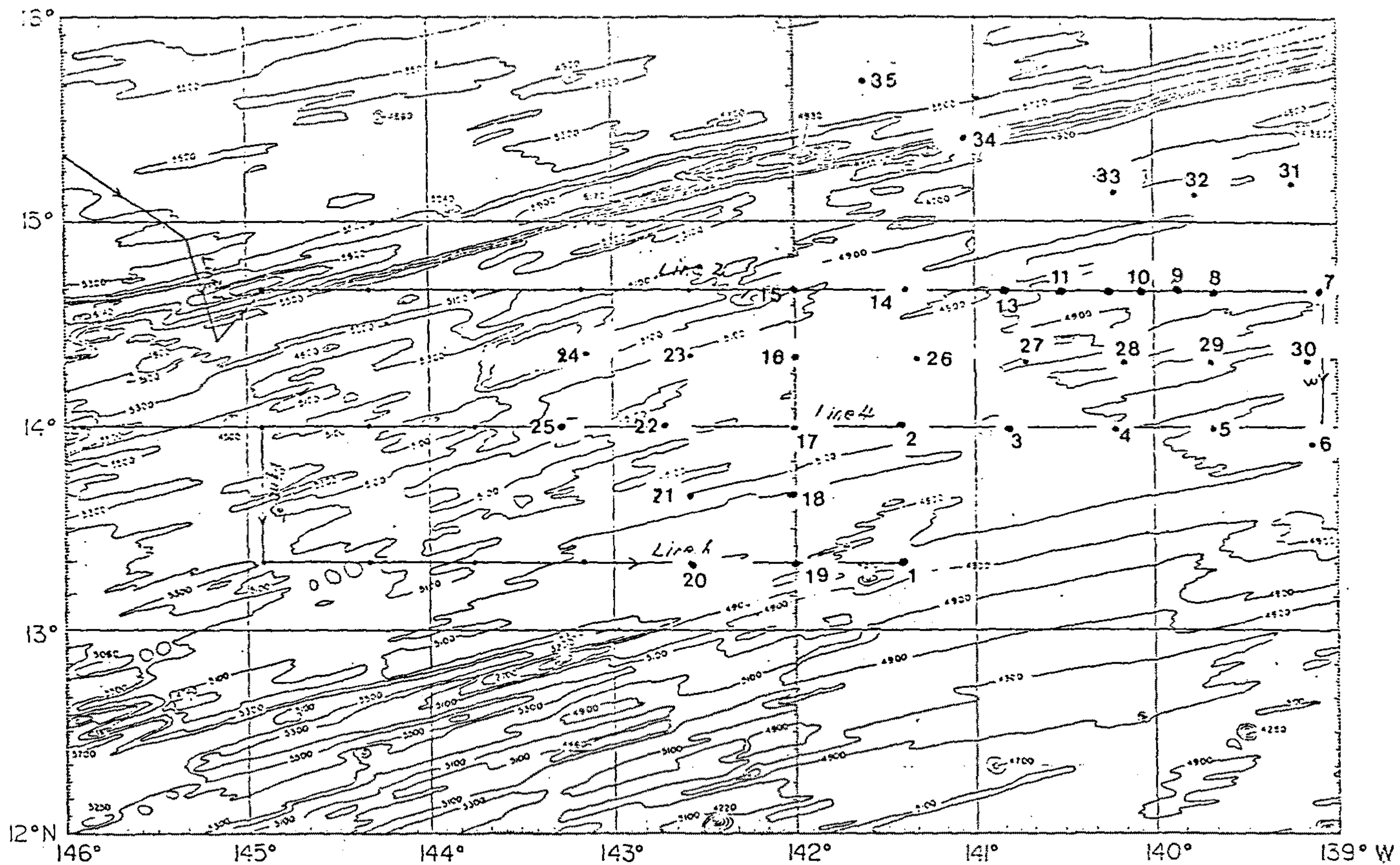


Fig. 1. A map showing the location of sampling stations.

Table 1. Sampling index for the study of Environmental impact for deep sea mining

St. #	BOX CORE	PORE WATER	SURFACE WATER	BOTTOM WATER
1	○		○	
2				
3	○			
4				
5	○	○	○	○
6				
7	○	○	○	
8				
9				
10				
11				
12	○			
13				
14	○	○	○	
15				
16				
17	○		○	
18				
19				
20	○	○	○	○
21				
22	○			
23				
24	○	○		○
25			○	
26	○			
27			○	
28	○	○		○
29				
30	○	○		○
31				
32				
33	○		○	○
34	○	○		○
35			○	
TOTAL	15	8	10	7

플랑크톤 시료를 씻어내어 0.22 μm Nuclepore filter paper로 여과하여 즉시 냉동 보관하였다.

2.2.2. 공극수 시료 채취 및 전처리

총 15 정점에서 채취된 box core 시료 중 8개 정점에서 공극수 시료를 채취하였다. 공극수 채취를 위한 퇴적물 시료는 내경 13cm의 투명 아크릴 관을 box core에 수직으로 박고 이를 냉동기가 부착된 glove box (Jung et al., 1990) 내에서 1 내지 5 cm 간격으로 부시료를 채취하여 이를 원심관에 담아 냉장실 (약 4° C) 내에서 30분 간 1500 rpm으로 원심 분리하고 이를 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 즉시 냉동 보관하였다.

또한 정점 20과 30에서는 modified Reeburg squeezer (Cho and Hong, 1991)와 whole core squeezer (Bender et al., 1987)를 이용하여 공극수 시료를 채취하였다. Modified Reeburg squeezer를 이용한 경우에는 표층에서 약 25 cm 깊이까지 1 cm 내지 5 cm 간격으로 시료를 채취하였으며 동시에 표층에서 일어나는 공극수의 변화를 자세히 살펴보기 위하여 whole-core squeezer를 이용하여 3.5 cm 길이의 core로부터 공극수를 채취하였다. whole-core squeezer를 이용한 공극수 시료의 채취 깊이는 core내의 함수량과 채취된 공극수의 부피로부터 계산 하였다.

2.2.3. 해저 해수 시료 채취 및 전처리

Box core로 퇴적물을 채취한 15개 정점 중, box core 내에 해저 해수가 채취되어 올라온 7개 정점에서 해저 해수를 채취하였다. Box core 퇴적물을

처리하기 전에 box core 내의 퇴적물 위에 있는 해저 해수를 50 ml 주사기를 이용하여 빨아들인 후, 0.45 μm membrane filter paper를 이용하여 여과하고 이를 20 ml polyethylene vial에 담아 즉시 냉동 보관하였다.

2.3. 시료 분석 방법

2.3.1. 영양염류

표층 해수 및 해저 인접 해수, 공극수 공히 영양염류의 분석은 Technicon-II autoanalyzer를 이용하여 분석하였다. 특히 공극수 시료의 경우에는 시료를 적절한 비율로 희석하여 분석하였다.

2.3.2. 클로로필

식물플랑크톤을 여과한 여과지를 90 % acetone에 넣고 냉암소에서 클로로필을 용출해낸 뒤 이를 원심 분리하여 상등액을 fluorometer로 측정하였다. 이 중 일부는 spectrometer로 측정하여 fluorometer의 factor를 구하는데 이용하였다.

2.4. 예비 조사 결과

2.4.1. 표층 해수 수질 특성

심해저 광물 채취에 일반적으로 사용되는 방법은 Continuous-line bucket(CLB) dredge와 Airlift hydraulic(AL) system인데 이들 두 방법 모두 자연 상태의 해양

환경을 파괴하고, 여러가지 측면에서 예기치 않은 부차적인 오염을 수반하게 된다. 이를 모식적으로 나타내면 Fig. 2와 같다.

이러한 활동으로 야기될 수 있는 환경에의 영향은 그것이 미치는 지역에 따라 크게 2가지로 분류될 수 있다. 첫째, 해저 및 그 인접 수층에서의 환경 교란과 둘째, 표층해수의 교란이다. 이중 표층해수의 교란은 주로 해저 광물 채취 선박에서 유출되는 폐수가 해양의 표층으로 방류됨에 따라 나타나며, 고농도의 영양염류와 금속을 함유한 공극수 또는 해저수의 용승과 이에 따른 생물체에의 영향, 표층수로 유출되는 상당한 양의 부유물질 등이다. 특히, 표층수로 유출되는 부유 물질에 의한 광조건의 변화와 고농도의 영양염류를 포함한 저층수의 유입, 중금속의 농도 변화에 따라 수층의 일차 생산과 박테리아의 활동이 변화하게 되고 이에 의해 생태계의 균형이 파괴될 가능성은 매우 높다 (Schneider and Thiel, 1988). 뿐만 아니라, 자원의 선상 처리중 남은 저층 퇴적물을 표층 해수에 방류함으로써 일어나는 입자성 물질 농도의 증가로 야기되는 플랑크톤 및 어류에의 피해와, 이로 인한 탁도의 증가로 식물 플랑크톤의 일차 생산력 저하, 해저로부터 유기물을 공급하게됨으로 인해 표층의 산소 소모 증가, 퇴적물 및 해저 인접 수층에 고농도로 존재하는 영양염류를 표층으로 공급하여 발생할 수 있는 표층 해수의 부영양화와 이에 따른 표층의 플랑크톤 종 변화 또한, 해저의 고농도의 금속을 표층으로 공급하여 야기될 수 있는 금속 원소들의 독성 등을 그 예로 들 수 있다.

따라서, 심해저 광업 개발에 따른 해양 표층의 환경 교란 정도를 파악하기 위해서는 개발 이전의 자연 상태를 파악하는 일이 무엇보다 중요하며 이를 위해 심해저 광업 개발 예정 지역의 표층 해수의 수질 특성을 조사하였다.

본 연구의 예비 조사 지역은 태평양 중양부 (Pacific subtropical gyre)에 속해

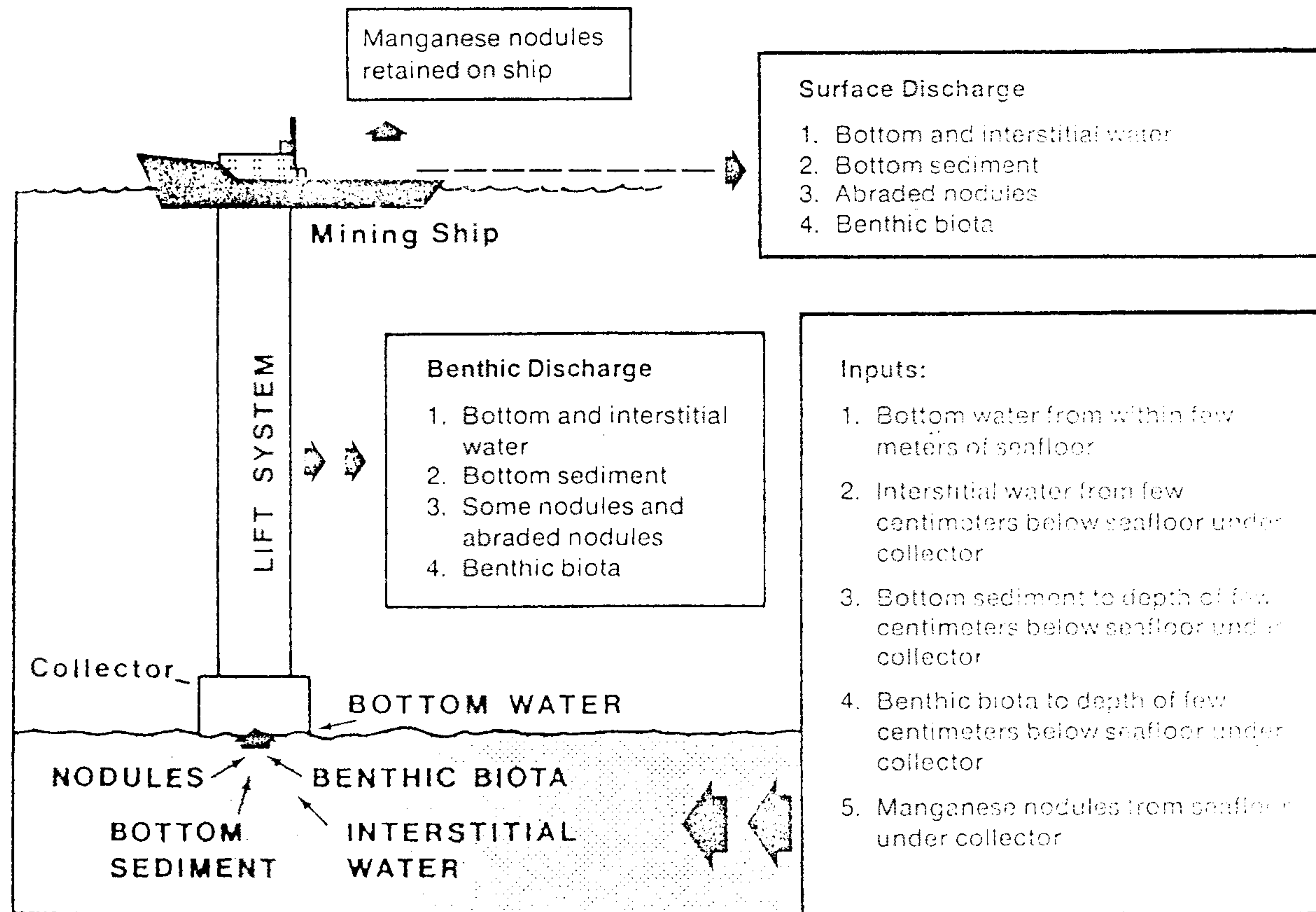


Fig. 2. Schematic diagram of input and output of hydraulic mining system (from Curtis, 1982).

있어 생태학적으로 빈 영양상태 (oligotrophic)의 환경으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구 지역의 표층 해수에 포함된 영양염류의 농도는 매우 낮을 것으로 예상된다.

본 연구 지역에서의 질산이온의 농도는 0.3 ~ 2.9 μM , 아질산이온은 0.06 ~ 0.1 μM , 인산이온은 0.1 ~ 0.5 μM , 규산이온은 0.1 - 1.7 μM 의 분포 범위를 보인다 (Table 2).

Table 2. Nutrient concentrations of the surface water in the study area (units in μM)

STN #	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate
1	0.90	0.08	0.33	1.5
5	0.35	0.09	0.15	1.5
7	1.75	0.10	0.44	1.7
14	1.53	0.10	0.56	1.4
17	0.78	0.09	0.38	1.2
20	1.01	0.08	0.41	1.5
25	1.64	0.10	0.44	1.2
27	0.38	0.06	0.09	0.1
31	2.96	0.09	0.47	1.2
33	1.43	0.10	0.24	0.4
35	1.77	0.08	0.53	8.8

일반적으로 적도 태평양과 극지방의 표층 해수에는 영양염이 풍부한 저층 해수의 용승 작용으로 인해 풍부한 영양염이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구 지역의 영양염류 농도는 적도 태평양의 농도에 비해 질산이온의 경우에는

약 6배, 인산이온이 경우에는 약 3배, 규산이온의 경우에는 약 8배 가량 적은 농도 분포 범위를 보인다. 또한, 남극의 브랜스필드 해협에 비해서는 질산이온, 인산이온, 규산이온이 모두 1/10 이하의 낮은 농도를 보인다. 그러나, 일반적으로 빈영양 해역으로 알려져 있는 황해 중앙부 표층 해수의 농도와는 비슷한 분포 범위를 보인다 (Table 3).

Table 3. Comparison of surface water nutrient concentrations among various areas

	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate	Sources
KODOS 91	0.3-2.9	0.06-0.1	0.1- 0.5	0.1-1.7	this study
Yellow Sea	0.1-0.5	0.1-0.3	0.1-0.2	0.1-1.2	Chung et. al, 1991
Bransfield	12-40	-	2.0-2.9	52-83	Hong et. al, 1991
Eq. Pacific	7-15	-	0.3-1.3	5-10	Yang, 1992

본 연구 지역의 영양염의 수평분포를 Fig. 3에 도시하였다. 모든 영양염류에 대해 서경 141도를 중심으로 하여 동서 방향으로 갈수록 다소 높아지는 경향을 보인다. 현재까지 얻어진 자료로는 이러한 분포를 보이는 이유에 대해서 알 수는 없지만 앞으로 본 연구 지역에 대한 자세하고도 본격적인 조사, 연구가 실시된다면 수평적 분포 특성의 이유를 규명할 수 있을 것으로 사료된다.

표층 해수의 정점별 엽록소-a의 함량을 Table 4에 나타내었다. 모든 정점에서 엽록소-a의 양은 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 이하로 매우 낮은 값을 보인다. 엽록소-a 중 20 μm 이상의 크기를 가진 net plankton은 모든 정점에서 2% 이하이며, 1.2 μm 이상 20 μm 이하의 nanoplankton과 1.2 μm 이하의 picoplankton이 대부분을 차지한다.

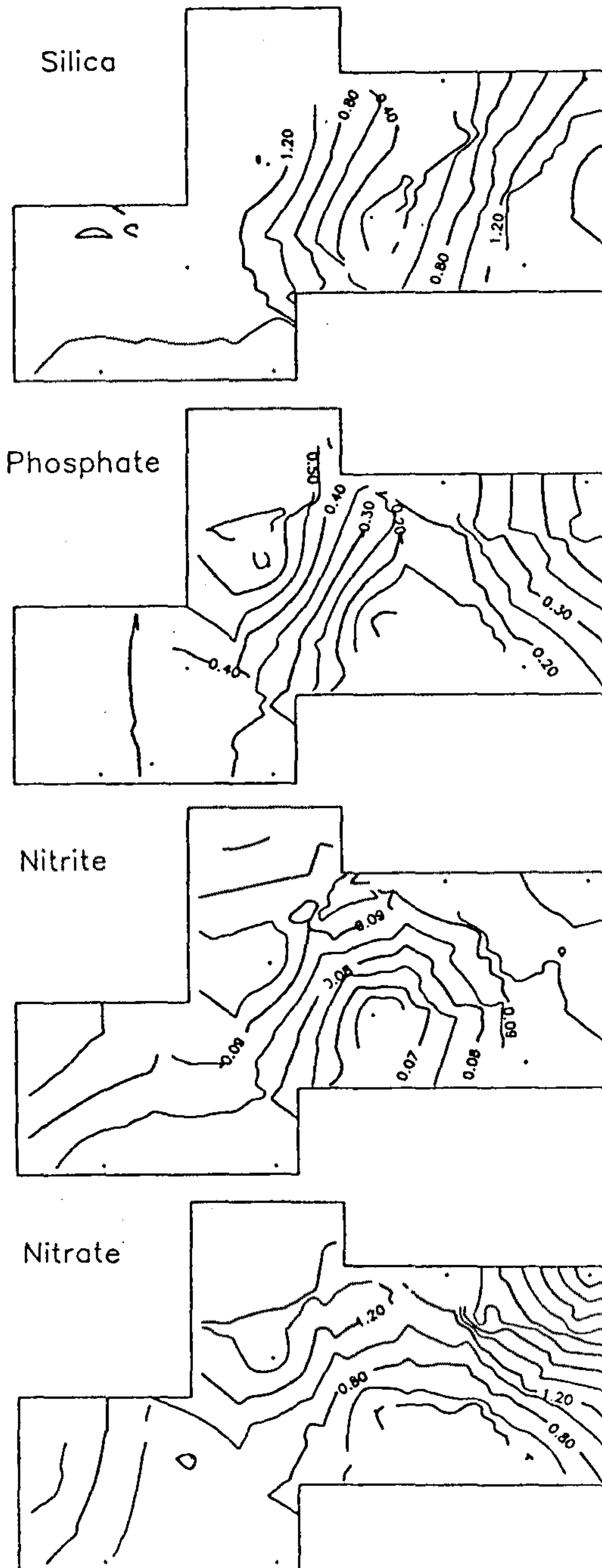


Fig. 3. Distribution of nutrients concentration in the surface waters, silicate, phosphate, nitrite and nitrate from top to bottom, respectively.

Nanoplankton과 picoplankton의 양은 거의 비슷하거나 nanoplankton이 더 많은 양을 차지하고 있다. 따라서, 본 연구 해역의 기초 생산은 매우 크기가 작은 식물플랑크톤에 의해 이루어짐을 알 수 있다.

Table 4. Phytoplankton size - Chlorophyll-a distribution in the surface water in the study area (units in $\mu\text{g/l}$)

STN #	< 20 μm	1.2 - 20 μm	> 1.2 μm	Total
1	< 0.01 (2.1)	0.03 (58.3)	0.02 (39.6)	0.05
5	< 0.01 (2.1)	0.03 (58.3)	0.02 (39.6)	0.05
7		0.06 (74.7)	0.02 (25.3)	0.08
14	< 0.01 (1.3)	0.04 (49.4)	0.04 (49.4)	0.08
17	< 0.01 (1.2)	0.06 (65.9)	0.03 (32.9)	0.09
20	< 0.01 (2.0)	0.05 (95.9)	<0.01 (2.0)	0.05
25	< 0.01 (1.5)	0.03 (41.8)	0.04 (56.7)	0.07
27	< 0.01 (1.3)	0.05 (61.8)	0.03 (36.8)	0.08
33	< 0.01 (1.5)	0.04 (56.7)	0.03 (41.8)	0.07
35	< 0.01 (1.3)	0.06 (73.7)	0.02 (25.0)	0.08

2.4.2. 해저 인접 수층 해수 수질 특성

심해저 광물 자원 채취 활동으로 야기될 수 있는 환경 파괴 현상중 해저 및 해저 인접 수층에 영향을 미치는 경우를 살펴보면, 해저로부터 재부유된 퇴적물의 침강에 따른 심해저 생태계의 파괴, 퇴적물로부터 해저수로의 중금속의 유출, 자원 채취 과정에서 야기되는 해저 인접 수층의 benthic plume 등을 들 수 있다.

미 해양 대기국 (NOAA)에서 수행한 Programmatic Environmental Impact

Statement (PEIS)에 의해 결론지어진 심해저 광업에 의한 역효과들 중 특히, 채광기 (collector track) 부근의 저서동물 군집 파괴, benthic plume에 의한 저서생물에 대한 blanketing 및 surface discharge particle에 의한 1차 생산의 감소의 3개 항만이 확실한 영향을 미치는 것으로 나타났다 (US Department of Commerce, 1981).

심해저의 광물 자원을 개발하는 경우에 필연적으로 해저를 교란시키게 되며, 특히 이러한 영향을 크게 받는 해저 인접 수층의 교란 정도를 파악하기 위해서는 개발 이전 상태를 조사하는 것은 반드시 필요한 작업이며, 따라서 본 연구에서도 이를 위하여 총 7개 정점에서 해저 해수를 채취하여 이들의 영양염류 분포를 조사하였다.

Table 5. Nutrient concentrations of the near bottom water in the study area (units in μM)

STN #	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate
5	17.65	0.18	1.83	15.2
20	38.95	0.18	12.27	19.3
24	2.28	0.22	1.31	24.6
26	11.52	0.11	4.94	98.7
28	14.24	0.11	5.58	113.0
30	19.42	0.15	5.37	89.3
33	0.83	0.15	0.56	16.4
34	4.29	0.17	1.86	19.2

해저 인접 수층의 각 정점별 영양염류의 농도를 Table 5에 나타내었다. 질산이온의 경우에는 $1 \sim 39 \mu\text{M}$, 아질산이온은 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{M}$, 인산이온은 0.6

~ 12 μM , 규산이온은 15 ~ 113 μM 의 분포 범위를 보인다. 본 연구 지역의 영양염류 분포는 표층 해수와는 달리 대부분의 영양염류가 정점에 따라 큰 농도 차이를 보이지만, 비슷한 지역의 다른 연구자에 의한 분포 범위와 비슷한 값을 보인다 (Table 6).

Table 6. Comparison of bottom water nutrients concentrations among various area (units in μM)

	Nitrate	Phosphate	Silicate	Sources
KODOS 91	1-39	0.6-12	15-113	this study
Atlantic	18-30	-	20-100	Broecker and Peng, 1982
Weddell Sea	28	2.13	90-115	Weiss et. al, 1979
Pacific(14° N)	~ 35	> 2.5	> 40	Wyrтки & Kilonsky, 1984

일반적으로 전 세계 대양의 해수 순환은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 북대서양의 표층에서 기원하여 대서양에서 일부가 표층으로 용승하고 나머지는 남하하다가 남극 주변 해역에서 다시 냉각된 후, 인도양, 태평양에서 각각 용승되어 다시 북대서양으로 가는 것으로 단순화하여 표현할 수 있다. 이러한 과정을 통하여 표층으로부터 계속적으로 영양염류의 공급을 받는 저층수의 영양염류 농도는 대서양, 인도양, 태평양의 순으로 높아지게 된다. 따라서, Weddell Sea의 저층 해수의 영양염류 자료 및 대서양의 저층수와 본 연구의 해저 인접 수층의 영양염류를 비교해보면, 본 연구 지역의 영양염류 농도가 다소 높은 분포를 보여야한다. 정점간의 농도 차이가 심하고 또한 한정된 자료로 인해 확신할 수는 없지만 본 연구 결과는 대체로 남극이나 대서양에 비해 비슷하거나 다소 높은

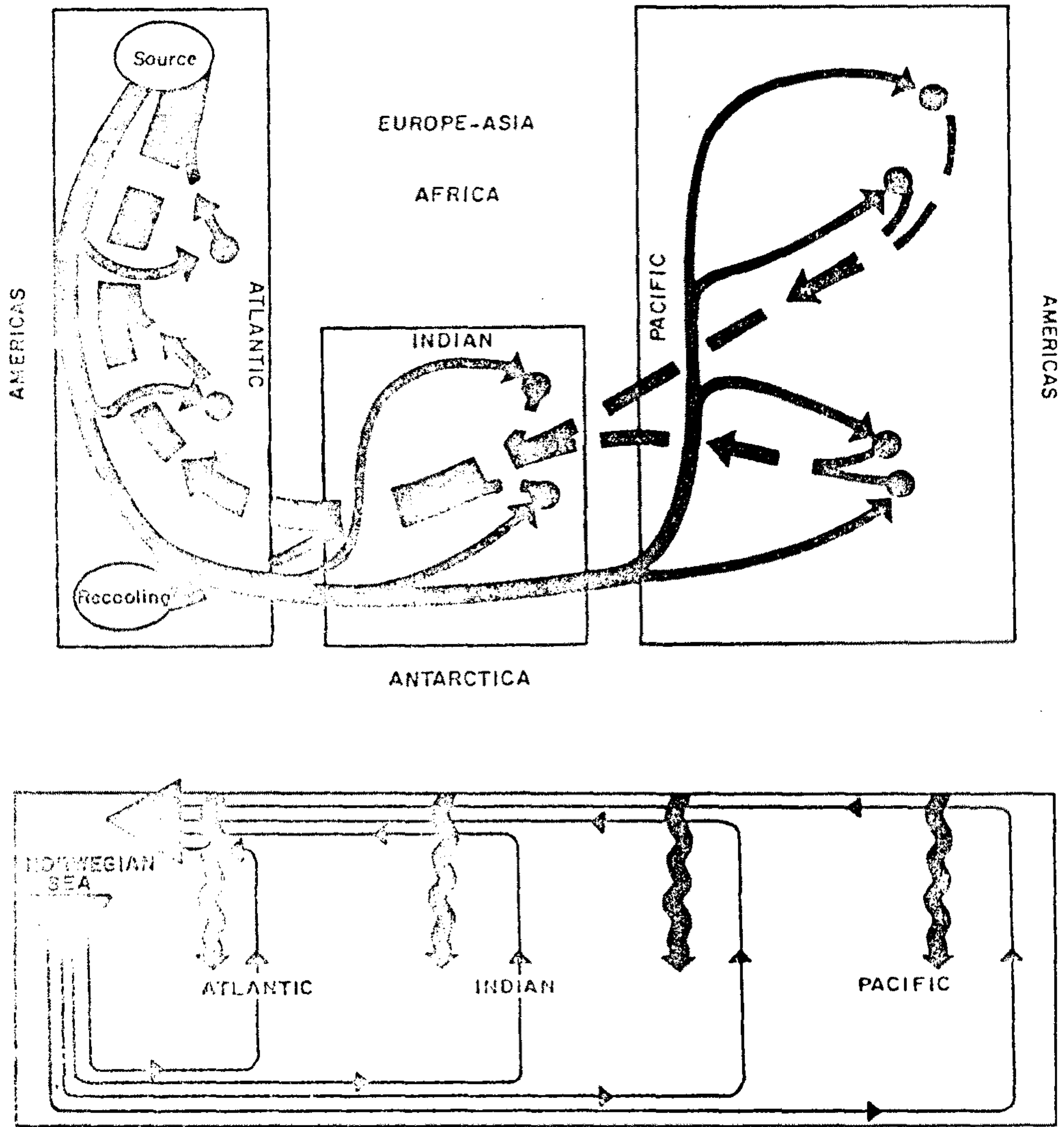


Fig. 4. The idealized map of the patterns of deep water flow (solid lines) and surface water flow (dashed lines).

농도 분포 범위를 보인다 (Table 6).

해저 인접 수층의 영양염류의 수평적인 분포를 Fig. 5에 도시하였다. 질산이온과 아질산이온의 경우에는 대체로 남쪽에서 북쪽으로 갈 수록 그 농도가 감소하며, 인산이온과 규산이온은 북위 14° 를 중심으로 남북으로 갈 수록 농도가 낮아지는 분포를 보인다 (Fig. 5).

Hawaii와 Tahiti를 잇는 선상의 영양염류의 수직적인 분포를 보면, 표층에서는 적도를 중심으로 가장 높은 농도를 보이고, 심층의 경우에는 약 북위 10° 를 중심으로 남북으로 점차 낮아지는 분포 양상을 보인다 (Fig. 6). 본 연구에서 나타난 결과도 이와 유사하게 가장 남쪽인 북위 약 13° 에서부터 위도가 증가할 수록 점차 농도가 감소하는 분포 형태를 보인다.

2.4.3. 해저 퇴적물의 공극수 화학

앞서 설명한 바와 같이 해저에 노출된 광물 자원을 채취할 때에, 그 기술 및 방법에 따라 정도의 차이는 있으나, 표층 퇴적물 (해저-해수 경계면에서 50 cm 사이)을 교란 시키고, 이러한 교란에 의해 해저 인접 해수층이나 해저 생물군에 환경적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 그 교란 정도의 파악은 심해저 광업을 위한 환경 보전을 위해 반드시 필요한 작업이며, 이의 파악은 해저 퇴적물 화학 특성을 조사하여 대조군과 비교함으로써 용이하게 판단할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 개발 이전의 해저 퇴적물 공극수의 영양염 분포 특성을 파악하고 이를 토대로 광물 자원의 채광시에 발생하는 환경에의 악영향을 예측, 그 저감 방안을 모색하는 작업의 일환으로 우선, 개발 이전의 환경 기저 (base line) 구축을 위해 퇴적물 공극수를 채취, 분석하였다.

퇴적물 공극수의 각 정점별 영양염류의 깊이별 농도와 해저 인접 해수의

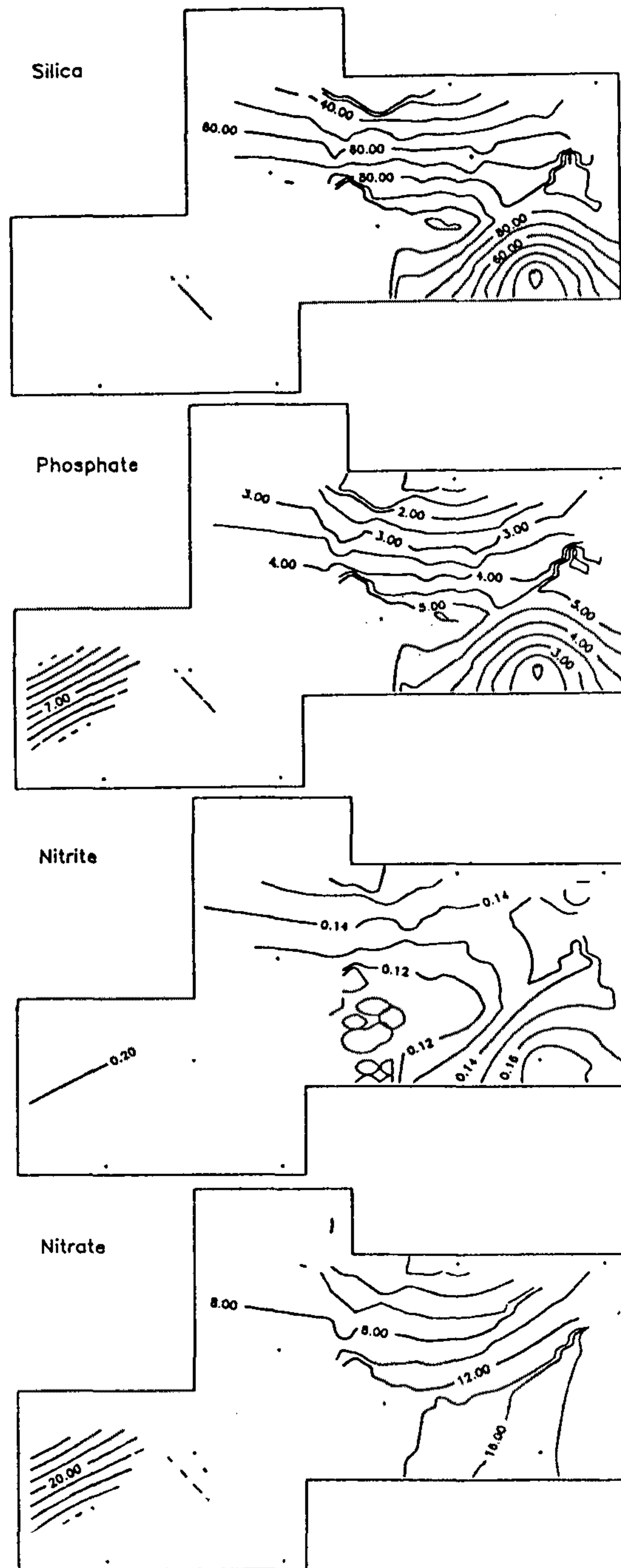


Fig. 5. Distribution of nutrients concentration near bottom waters, silicate, phosphate, nitrite and nitrate from top to bottom, respectively.

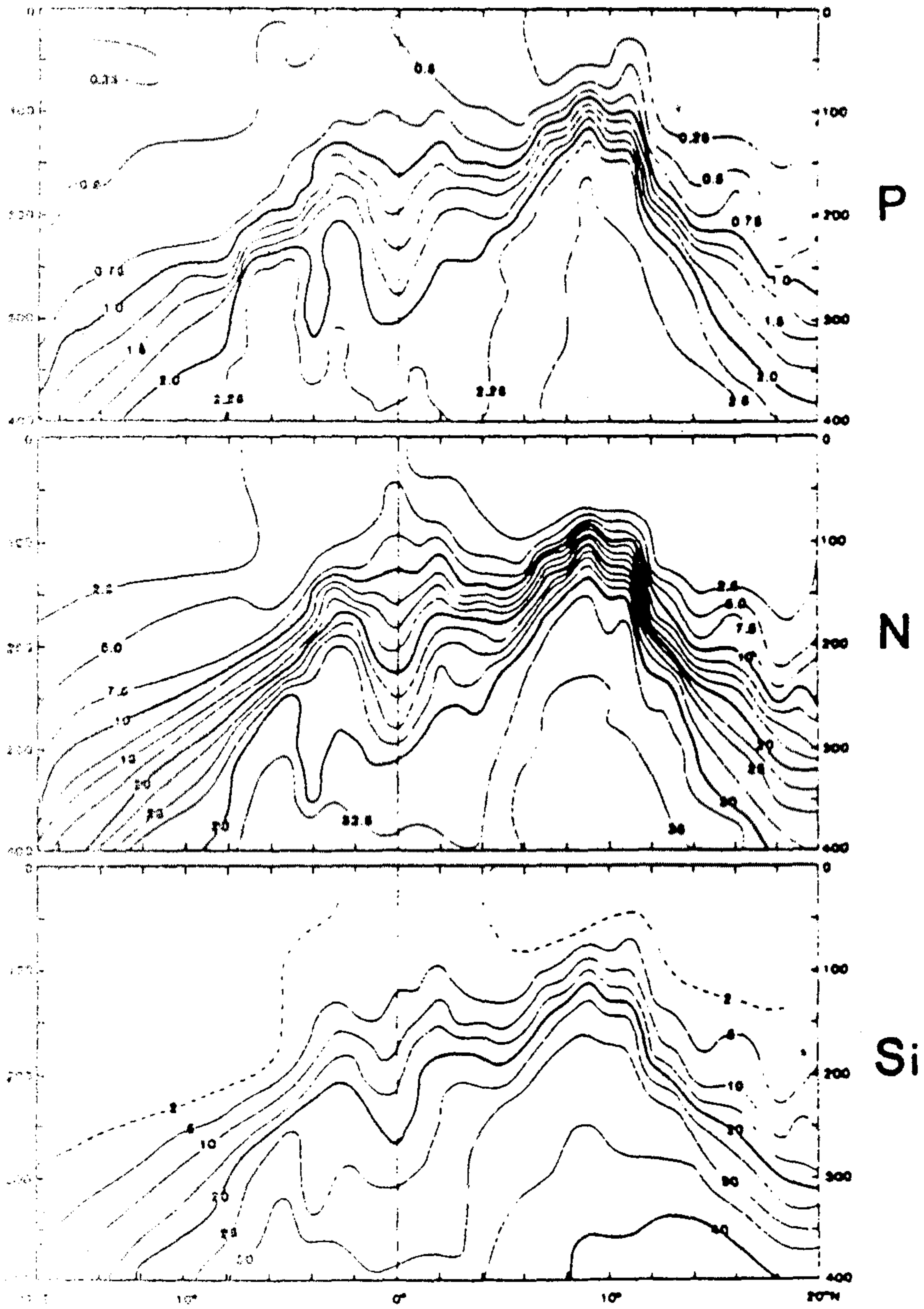


Fig. 6. Meridional sections of mean distributions of phosphate (P), nitrate (N) and silicate (Si) in μM between Hawaii and Tahiti for 12 months from April, 1979 (from Wyrski and Kilonsky, 1984).

영양염류 농도를 Table 7에 나타내었다. 또한, 각 정점에서의 수직 분포를 Fig. 7에서 Fig. 14에 도시하였다.

1) 질산이온

질산이온은 퇴적물 공극수 내의 용존 산소가 고갈된 후 혐기성 박테리아가 가장 먼저 유기물 산화에 필요한 산화제로 이용하는 원소이며, 만일 퇴적물 공극수 내의 용존 산소가 고갈되지 않고 남아 있는 경우에는 용존 산소에 의해 산화된 유기 질소로부터 공극수 내로 공급되는 원소이다 (Table 8). 따라서, 퇴적물 공극수 내의 질산이온의 분포 형태로 그 퇴적물의 산화-환원 상태를 예측할 수 있다.

만일 퇴적물이 용존 산소가 존재하는 산화 환경 (oxic environment)이라면, 퇴적물 내의 유기물이 분해되면서 질산이온이 생성되므로 퇴적물 공극수 내의 질산이온의 분포는 깊이가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며, 반대로 퇴적물이 용존 산소가 고갈되고 질산이온이 산화제로 이용되는 suboxic 환경이라면, 퇴적물 내의 유기물이 분해될 때 질산이온이 이용되므로 깊이에 따라 질산이온의 농도가 감소하는 형태를 나타내게 된다.

정점 5, 정점 7의 경우, 표층 5 ~ 10 cm 까지 질산이온의 농도가 줄어 들며 (Fig. 7; Fig. 8), 정점 7에서는 10 cm 깊이 이하에서는 일정한 농도를 보인다 (Fig. 8). 그러나, 그외의 정점 (정점 14, 정점 20, 정점 24, 정점 28, 정점 30, 정점 34)에서는 깊이에 따른 질산이온의 분포 경향이 보이지 않고, 일정한 값에서 분산된 양상을 보인다 (Figs. 9, 10, 11, 12, 13, 14).

본 연구 지역은 DSDP (Deep Sea Drilling Project)나 MANOP (Manganese Nodule Project) 등 국제적인 연구 사업에 의해 퇴적물 공극수에 대한 많은 자료가 발표된 지역으로, 일반적으로 용존 산소 또는 질산이온 이온이 유기물 산화에

Table 7. Nutrient concentrations of the sediment pore waters in the study area (units in μM)

St. #	Depth(sm)	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate
St. 5	0-1	56.22	0.30	9.93	118.0
	1-2	48.65	0.27	5.00	134.4
	2-3	45.32	0.34	9.64	121.3
	4-6	36.72	0.23	4.42	164.0
	6-8	48.61	0.30	4.71	137.7
	8-10	25.68	0.40	-	104.9
	13-16	-	0.47	-	134.4
St. 7	0-1	76.77	0.40	8.19	154.2
	1-2	65.02	0.20	15.15	121.3
	2-3	51.94	0.23	6.45	173.9
	3-4	62.81	0.23	17.47	180.4
	4-6	50.85	0.23	5.29	101.6
	6-8	51.81	0.37	14.86	118.0
	8-10	49.80	0.20	6.74	167.3
	10-13	50.58	0.23	7.90	164.0
	13-16	51.94	0.23	5.87	141.0
	16-20	49.77	0.23	4.71	114.7
	20-25	49.73	0.27	5.00	144.3
St. 14	25-30	48.65	0.27	5.87	183.7
	0-1	52.86	0.40	10.22	226.5
	1-2	46.51	0.23	6.74	-
	2-3	43.28	0.20	5.58	233.0
	3-4	43.21	0.27	5.00	213.3
	4-6	46.44	0.30	16.31	196.9
	6-8	43.28	0.20	6.74	285.6
	8-10	50.55	0.54	19.21	226.5
	10-13	44.23	0.34	4.71	206.7
	13-16	45.05	0.61	4.71	233.0
	16-20	47.53	0.30	5.29	285.6
20-25	51.91	0.27	5.87	288.9	

Table 7. (Continued).

St. #	Depth(sm)	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate
St. 20	0-1	66.96	0.44	11.09	127.9
	1-3	63.49	0.64	7.03	124.6
	3-5	85.50	0.37	7.61	150.9
	5-7	51.94	0.23	4.13	108.1
	7-9	73.68	0.23	13.12	180.4
	9-13	60.64	0.23	4.13	108.1
	13-17	73.65	0.27	7.03	160.7
	17-23	67.19	0.20	5.87	114.7
St. 24	0-1	73.38	0.54	14.86	127.9
	1-2	65.97	0.34	5.00	101.6
	2-3	48.61	0.30	3.55	104.9
	3-4	74.73	0.27	7.03	104.9
	4-6	63.80	0.34	5.58	104.9
	6-8	73.48	0.44	5.29	118.0
	8-10	57.38	0.23	15.44	52.3
	10-13	63.93	0.20	6.16	124.6
	13-16	69.37	0.20	5.58	108.1
	16-20	78.06	0.20	8.48	183.7
St. 28	20-25	78.03	0.23	6.74	170.6
	0-1	68.18	0.30	5.58	190.3
	1-2	69.33	0.23	5.87	98.3
	2-3	68.21	0.27	7.32	118.0
	3-4	-	0.34	-	256.0
	4-6	-	0.30	-	160.7
	6-8	-	0.27	-	118.0
	8-10	-	0.37	-	118.0
	10-13	-	0.37	-	114.7
	13-16	-	0.20	7.90	147.6
	16-20	68.80	0.20	6.45	164.0
	20-25	97.55	0.20	9.93	88.4
	25-30	45.83	0.17	7.90	118.0
St. 30	0-1	51.07	0.68	7.03	177.2
	1-3	57.30	0.20	4.13	101.6
	3-5	45.77	0.23	2.68	111.4
	5-7	34.27	0.23	7.61	85.1
	7-9	68.73	0.27	4.42	167.3
	9-13	51.52	0.23	5.29	157.4
	13-17	62.19	0.34	7.61	164.0
	17-23	62.98	0.27	8.19	131.1

Table 7. (Continued).

St. #	Depth(sm)	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate
St. 34	0-1	68.46	0.54	8.48	160.7
	1-2	40.02	0.23	5.29	164.0
	2-3	34.20	0.30	2.97	190.3
	3-4	28.41	0.34	9.64	242.9
	4-6	45.60	0.40	3.84	183.7
	6-8	45.56	0.44	10.22	233.0
	8-10	56.99	0.51	7.32	203.4
	10-13	51.28	0.47	2.68	269.2
	13-16	34.03	0.47	3.55	173.9
	16-20	39.71	0.54	14.28	210.0
	20-25	51.18	0.57	5.87	164.0
	25-30	45.56	0.44	4.13	167.3

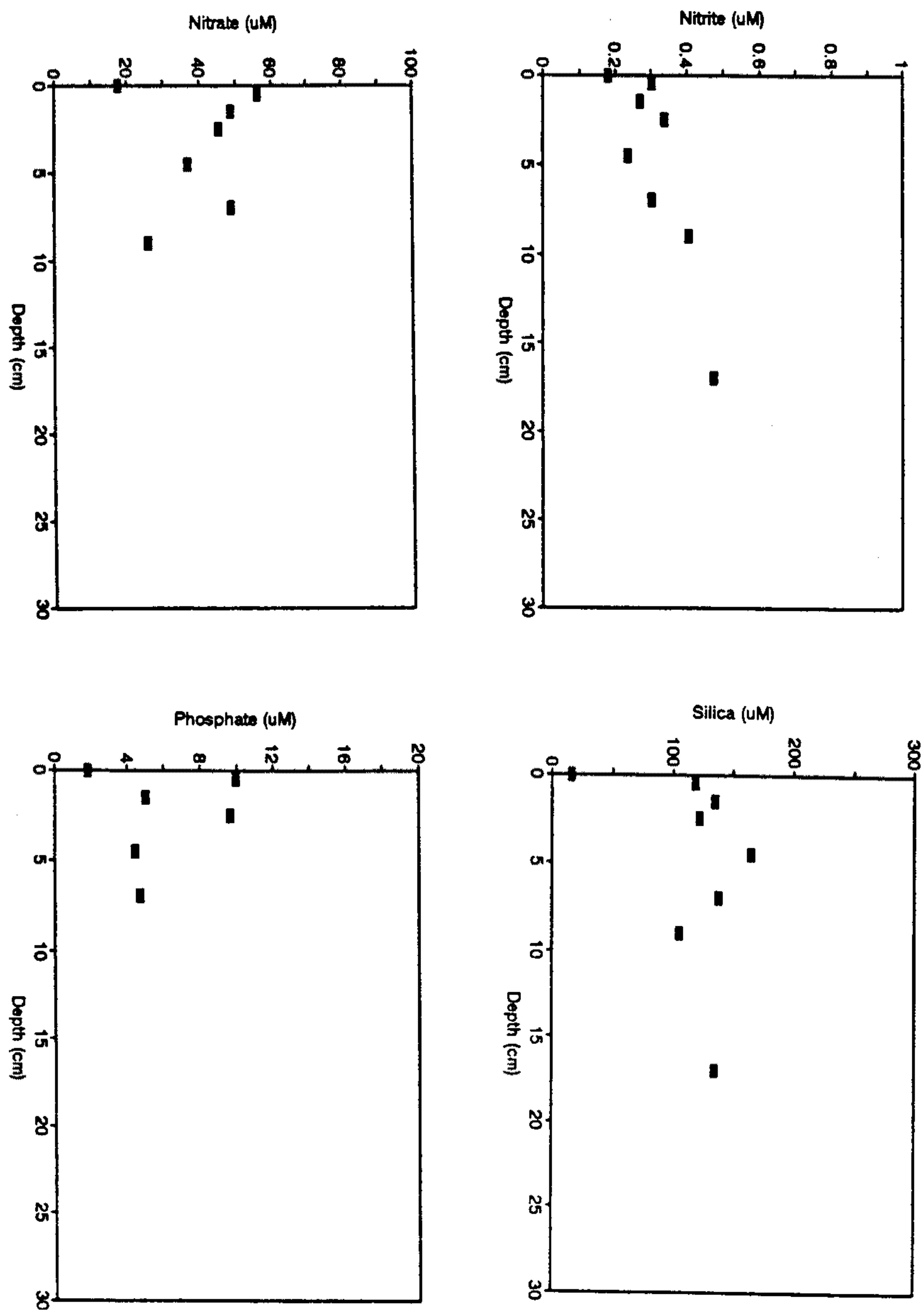


Fig. 7. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 5).

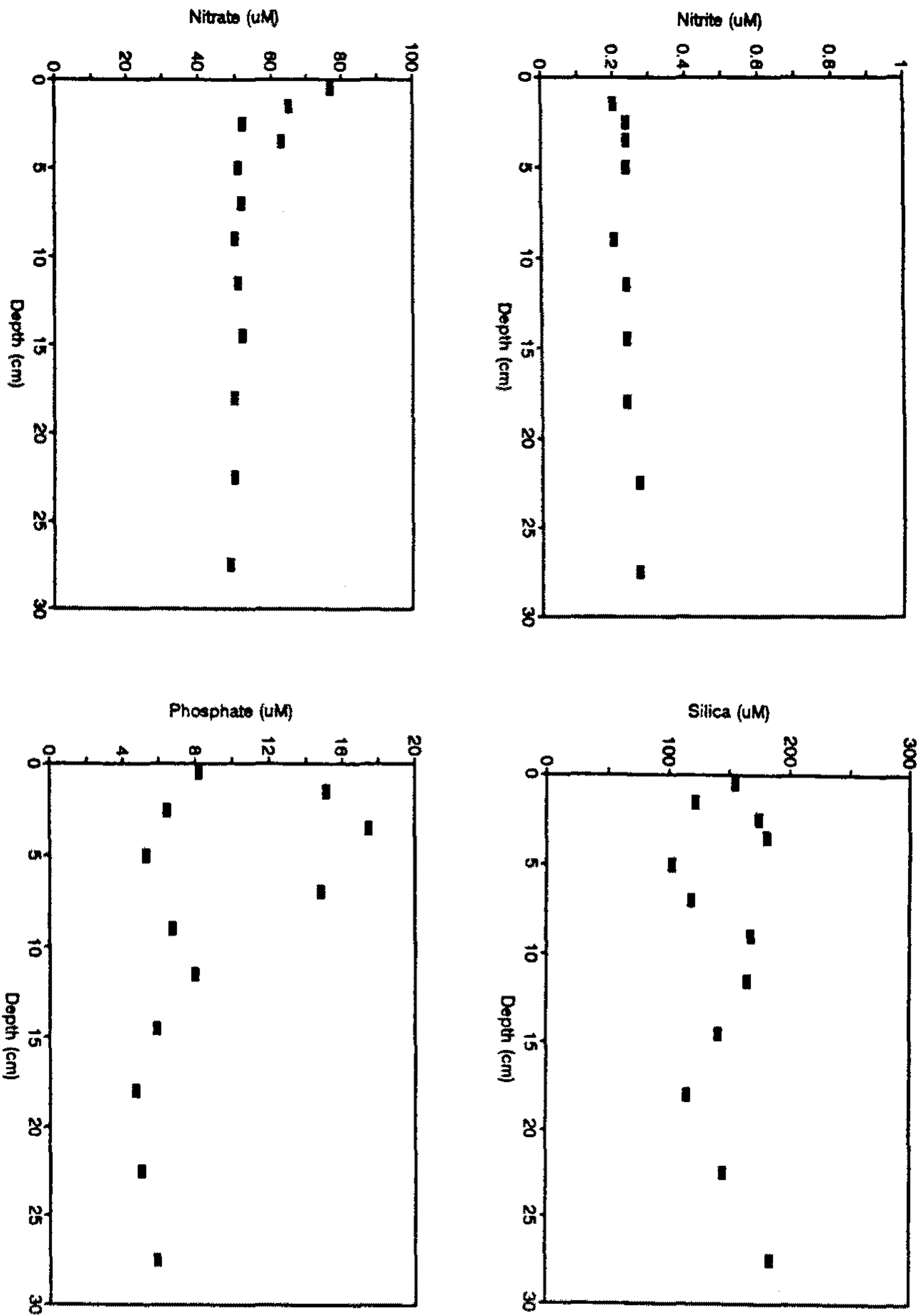


Fig. 8. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 7).

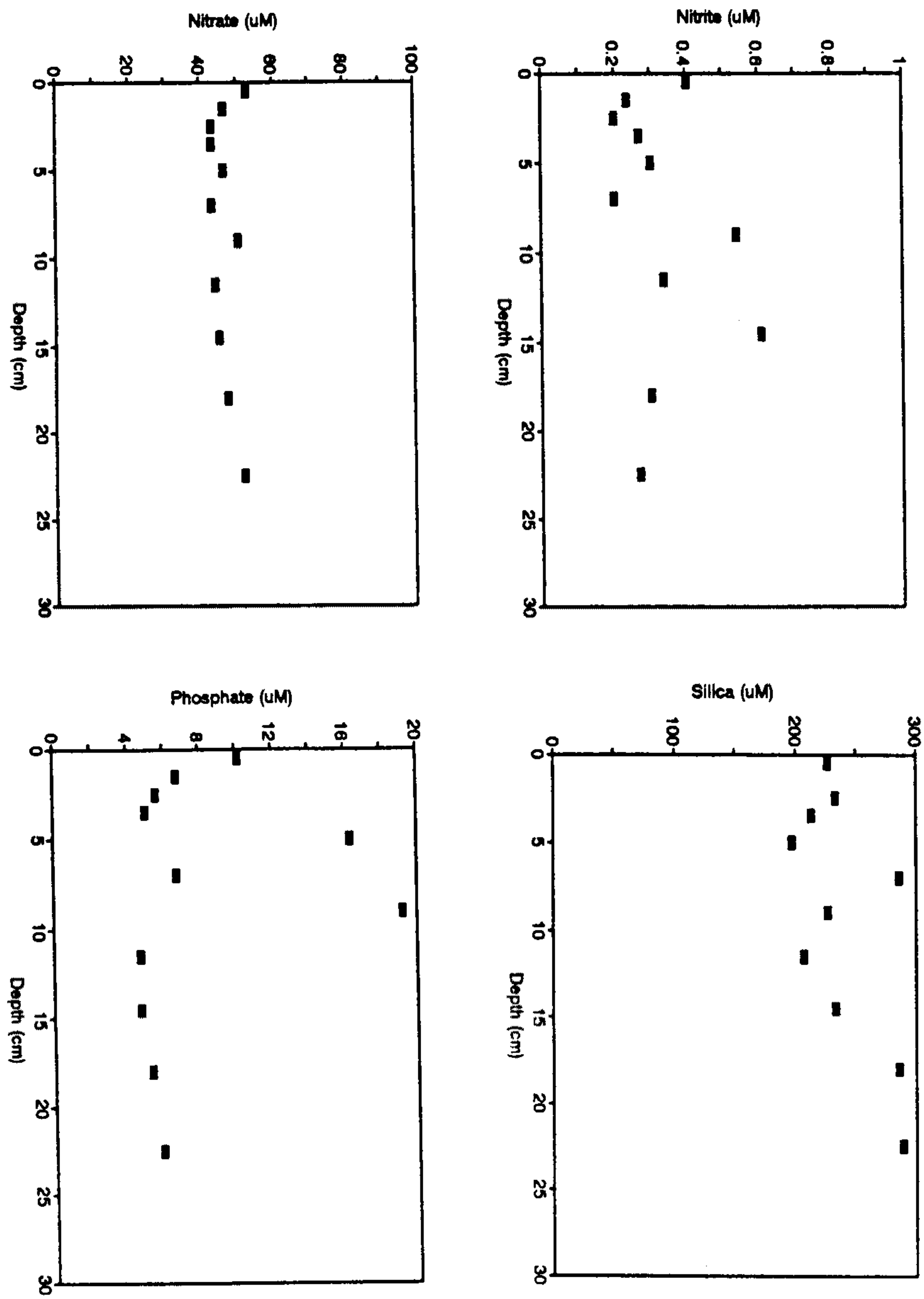


Fig. 9. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 14).

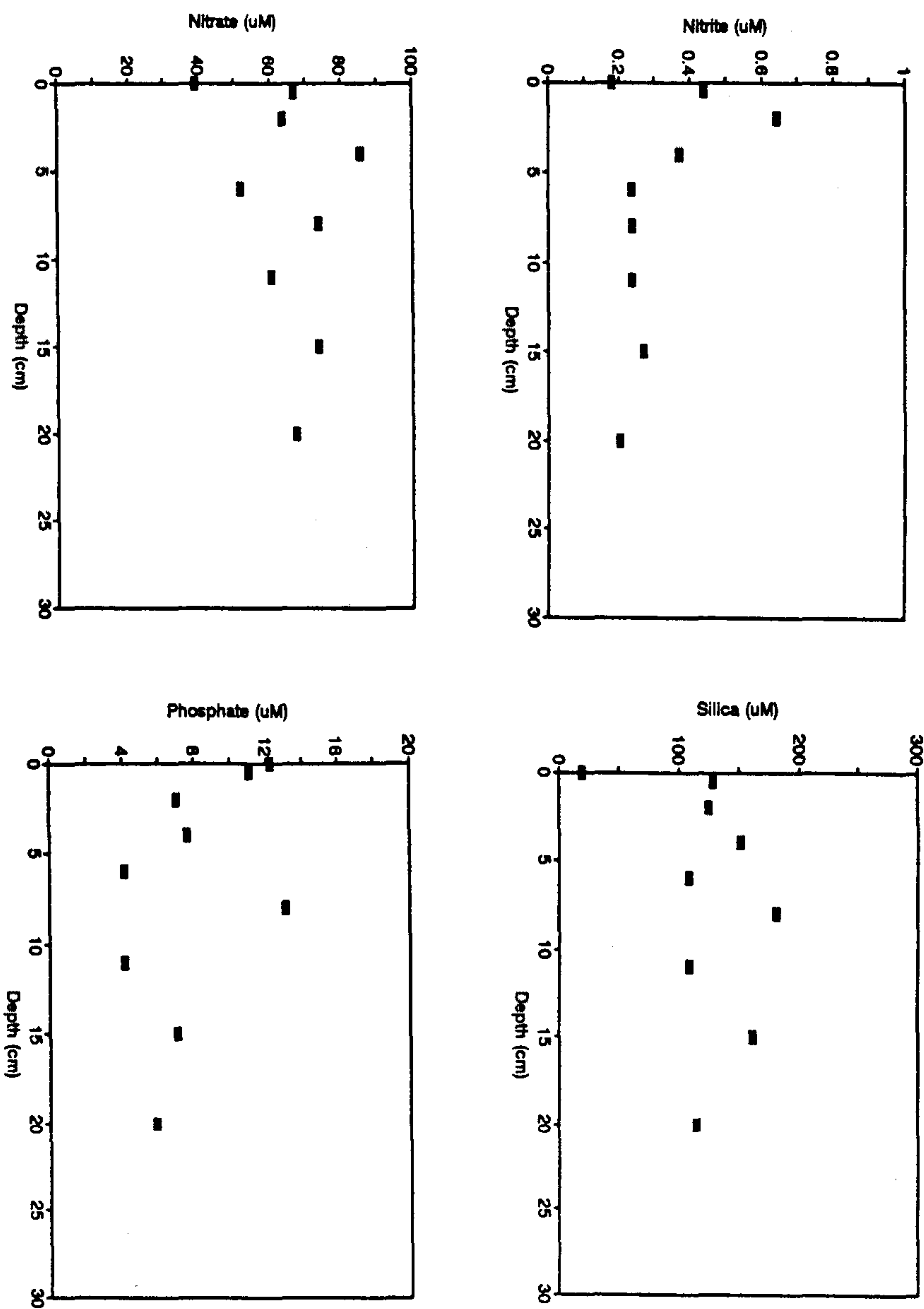


Fig. 10. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 20).

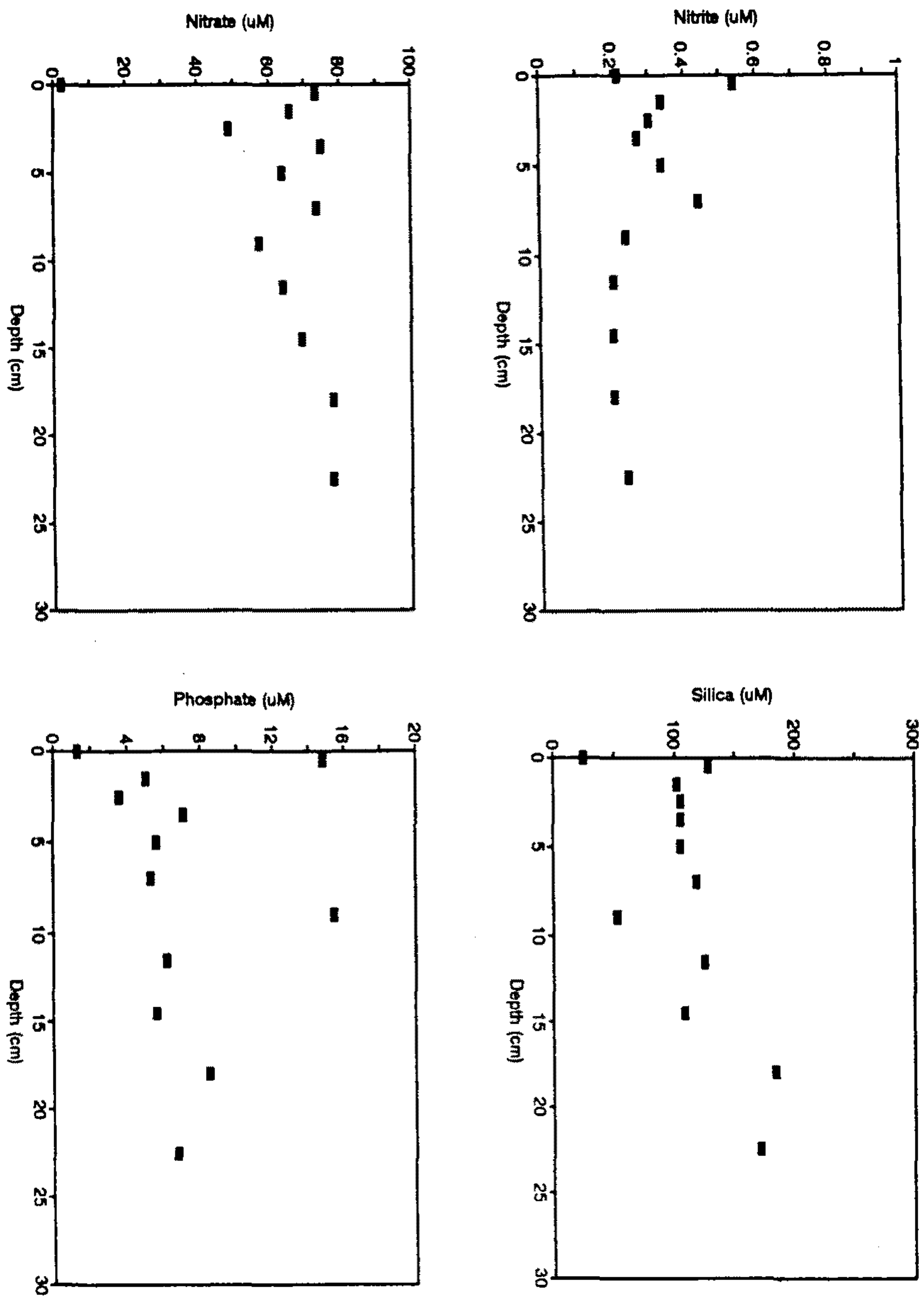


Fig. 11. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 24).

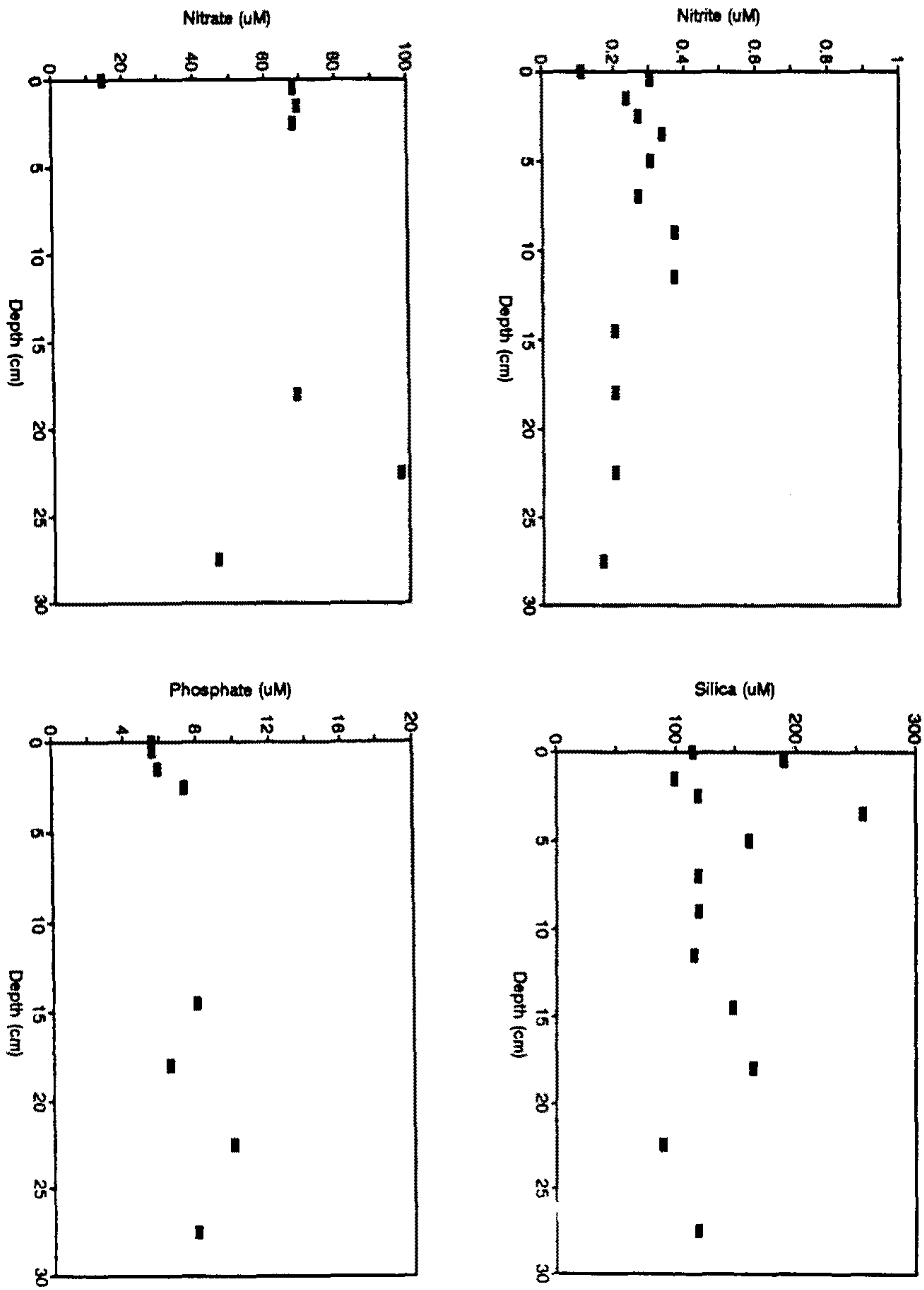


Fig. 12. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 28).

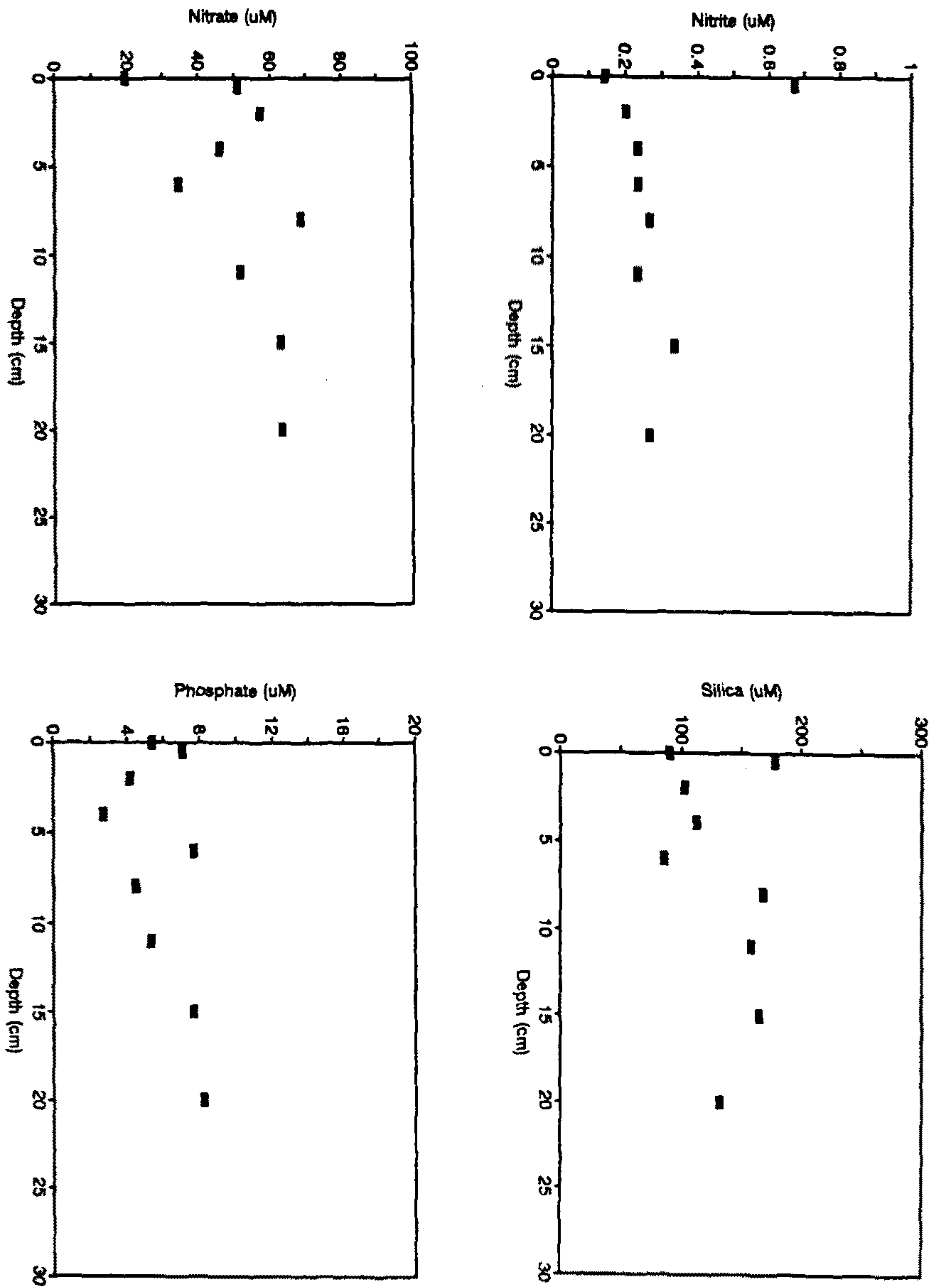


Fig. 13. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 30).

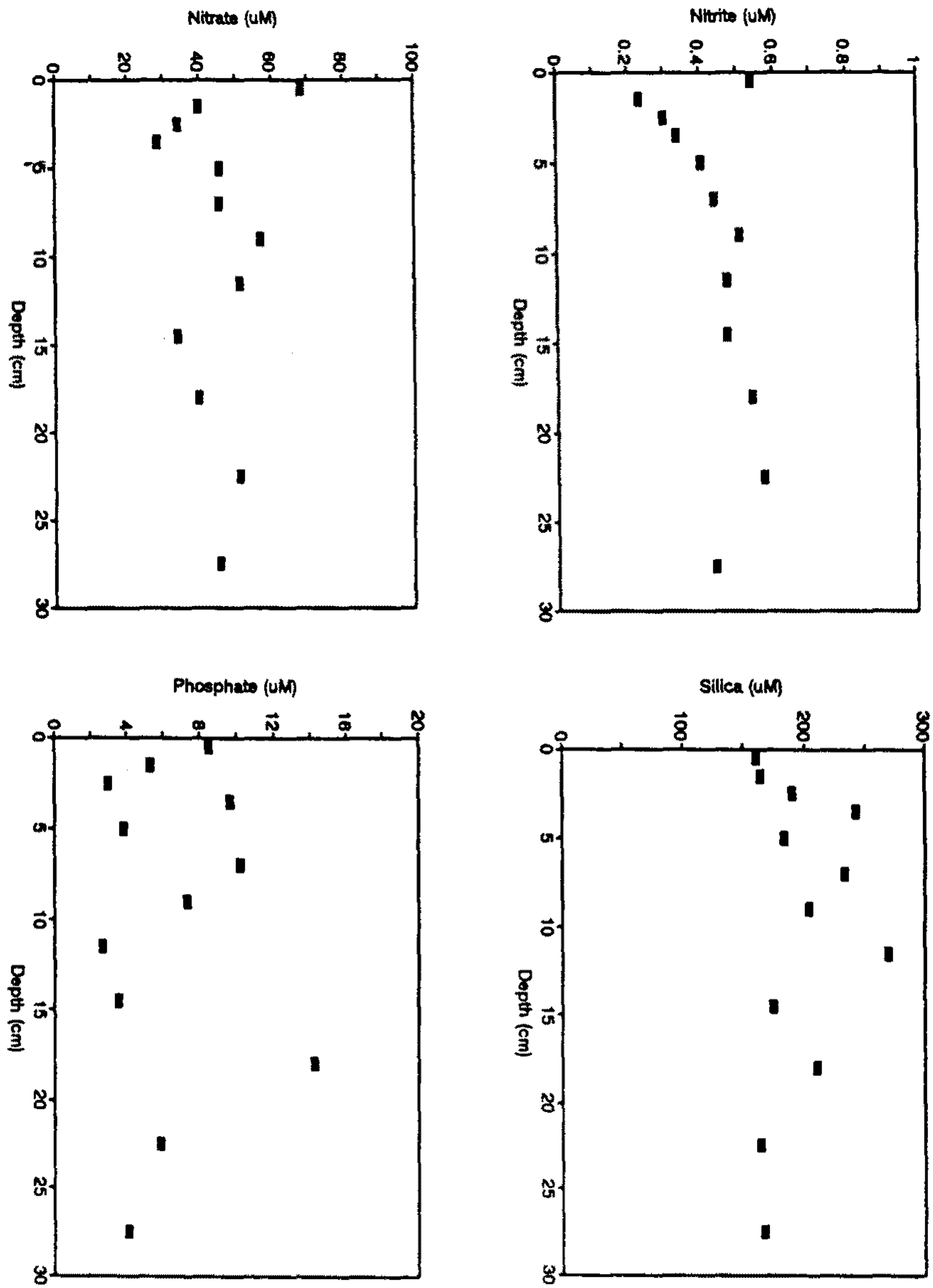
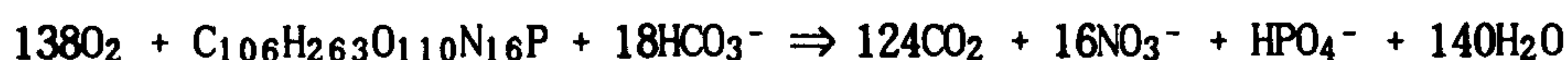


Fig. 14. Vertical profiles of nutrients concentration in sediment pore water (Station 34).

필요한 산화제로 작용하는 oxic 내지는 suboxic 환경으로 알려져 있다. 따라서, 정점 5, 정점 7, 또는 정점 14에서 나타난 질산이온의 수직 분포 양상은 당연한 결과라 할 수 있다.

Table 8. Stoichiometry of organic matter oxidation reactions

Oxygen reduction



Nitrate reduction



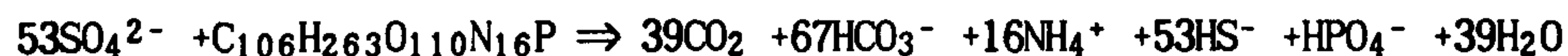
Mn⁴⁺ reduction



Fe³⁺ reduction



Sulfate reduction



이미 발표된 자료들 중 본 연구 지역과 가장 인접한 MANOP site S (11° N, 140° W)의 퇴적물 공극수의 영양염류 분포 (Jahnke et. al, 1982)를 Fig. 15에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 자료와 농도 분포 범위는 40 ~ 60 μM로 본 연구 지역과 비슷하지만, 수직적 분포 양상에서 차이점을 보인다. MANOP site S의 경우에는 질산화 작용 (nitrification)이 일어나 질산이온의 농도가 깊이에 따라 증가하는 양상을 보이는 반면에, 본 연구의 결과는 깊이에 따른 질산이온 농도의

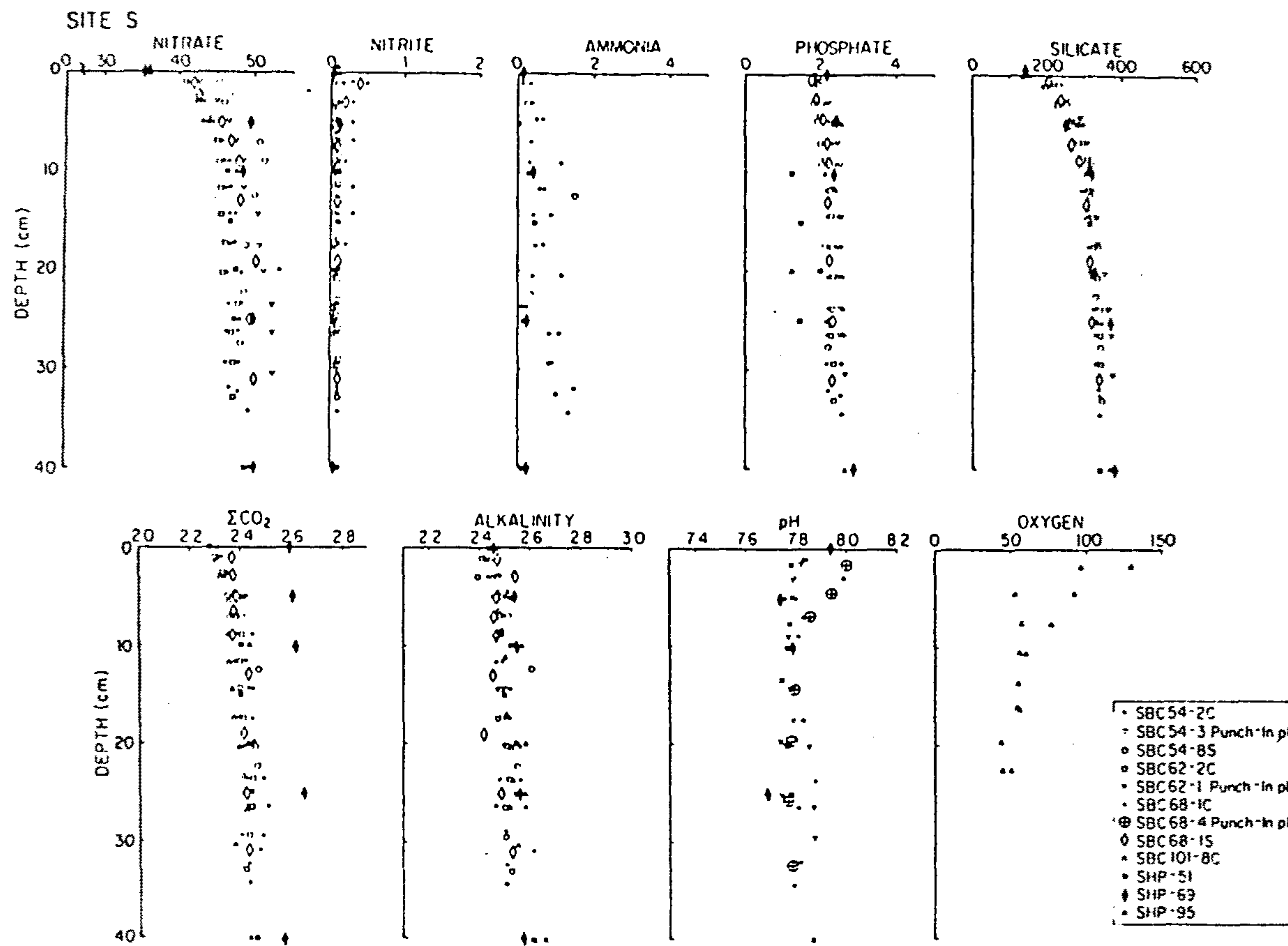


Fig. 15. Vertical profiles of sediment pore water from MANOP site S (from Janhke et al., 1982).

변화가 거의 없이 일정한 값에서 분산된 형태를 보인다. 이는 아마도 생물체에 의한 생물 교란 작용에 의한 분포로 사료되며, 본 연구 지역에서의 생물 교란 작용은 이미 보고된 바 있고 (한국해양연구소, 1991a) 또한, box core 채취시에 이러한 생물 교란 작용의 흔적을 육안으로도 확인할 수 있었다.

2) 아질산이온

아질산이온은 모든 정점에서 $1 \mu\text{M}$ 이하의 농도 범위를 보이며, 질산이온과 마찬가지로 대부분의 정점에서 일정한 값을 중심으로 분산되어 분포하며, 정점 20, 정점 30 및 정점 34에서 표층에서 높은 아질산이온의 농도가 나타났다 (Figs. 7 ~ 14).

MANOP site S에서 퇴적물 공극수의 아질산이온 역시 대부분 $1 \mu\text{M}$ 이하의 농도로 깊이에 따라 일정하거나, 표층에서 최대값을 보이는 수직 분포를 보인다 (Fig. 15).

3) 인산이온

인산이온은 Table 8에 나타난 바와 같이 퇴적물 내의 유기물이 산화되면서 퇴적물 공극수 내로 유입, 공급된다. 따라서, 계 (system)가 정상 상태 (steady state)이며 생물 교란 작용이 없을 경우 퇴적물 공극수 내에서의 인산이온의 수직적 분포는 깊이가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보여야한다. 또한, 퇴적물 내의 환경이 금속 원소들과 인산이온과 반응하여 자생 광물을 형성할 수 있는 상태 이라면, 이러한 자생 광물 형성으로 인하여 깊이에 따라 인산이온의 농도가 감소하는 경우도 있다.

퇴적물 공극수 내의 인산이온의 농도는 $2.7 \sim 19.2 \mu\text{M}$ 의 범위를 보이며, 수직적인 분포 양상은 정점 24를 제외하면 전 정점에서 깊이에 따라 분산이 심한

분포 형태를 보인다 (Figs. 7 ~ 14). 특히, 10 cm 이상의 깊이에서 분산의 폭이 크게 나타나며, 10 cm 이하에서는 4 ~ 8 μM 정도의 일정한 값을 유지한다. 이러한 분포를 보이는 것은 표층 10 cm까지에서 심한 생물 교란 작용에 의한 것으로 볼 수 있다.

그러나, 정점 24에서는 표층에서 약 15 μM 로 최대값을 보이는데, 정점 24의 다른 영양염류 자료 (질산이온, 아질산이온, 규산이온)로 미루어 보아 이러한 분포 형태가 초기 속성작용이나 자생광물의 형성등에 의한 것으로 해석하기에는 어려운 점이 있다. 정점 24의 분포 역시 다른 정점들과 마찬가지로 생물 교란에 의해 인산이온의 분포 형태가 결정된다고 볼 수 있다.

4) 규산이온

규산이온은 대체로 100 ~ 290 μM 의 분포 범위를 가진다. 그러나, 정점 14의 경우에는 퇴적물의 전 깊이에서 200 μM 이상의 높은 농도를 보인다 (Fig. 9). 규산이온의 수직 분포는 다른 영양염류와 마찬가지로 깊이에 따른 경향성 없이 대체로 일정한 값을 중심으로 분산이 심한 형태를 나타낸다 (Figs. 7 ~ 14). 규산이온의 분포 역시 생물 교란 작용의 영향을 받은 것으로 해석된다.

2.4.4. 해저 퇴적물의 질산이온 환원을 측정

퇴적물 공극수 내의 질산이온의 농도가 깊이에 따라 감소하는 즉, 질산이온이 유기물 산화에 필요한 산화제로 작용하는 것으로 생각되는 정점 5와 정점 7에서 이미 알려진 질산이온 환원 모델 (Berner, 1980)을 적용하여 퇴적물로 유입된 유기물이 분해될 때의 질산이온 환원율 (Ntrate reduction rate)을 계산 하였다.

Berner에 의하여 제안된 질산이온 환원 모델 (Berner, 1980)은 몇가지 가정을

전제로 하는데 이들 가정을 살펴보면,

- 1) 질산이온의 환원은 일차 반응 (first order kinetics)이다.
 - 2) 퇴적물 내의 생물 교란 작용은 없다.
 - 3) 탈질소화 반응 (denitrification) 이외의 질산이온 이온과 관련된 반응은 퇴적물 내에서 일어나지 않는다.
 - 4) 질산이온의 흡착 (adsorption)은 일어나지 않는다.
 - 5) 퇴적물의 압축 (compaction) 또는 공극수의 흐름 (water flow) 등은 없다.
 - 6) 질산이온의 환원이 일어나는 계 (system)은 정상상태 (steady state)이다.
- 등 6가지이다.

이러한 가정을 모두 만족한다고 가정하고 퇴적물 공극수의 질산 이온 환원 모델을 간략히 설명하면 다음과 같다.

질산이온의 수직 농도 분포는 시간에 따른 질산이온의 농도 변화로 생각할 수 있고, 이러한 시간에 따른 변화는 질산이온의 확산 (diffusion)과 퇴적 작용에 따른 이류 (advection) 및 질산이온의 환원 반응 항으로 표시할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - W \frac{\partial C}{\partial X} - KC \quad (1)$$

C: 공극수내에 용존되어 있는 질산이온의 농도 ($\mu\text{mol/l}$)

D_s : 질산이온의 분자확산 계수 ($160 \text{ cm}^2/\text{yr}$: Li and Gregory, 1974)

W: 퇴적을 (cm/yr)

K: 질산이온의 환원율 (yr^{-1})

t: 시간 (yr)

X: 퇴적물내의 깊이 (cm)

로 나타낼 수 있으며, $D_s \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$ 는 확산, $W \frac{\partial C}{\partial X}$ 는 이류, KC는 질산이온의

반응을 나타내는 항이다. 이들 중 이류와 질산이온의 반응 항의 부호가 음으로 되어 있는 이유는 퇴적에 따른 이류와 질산이온의 환원을 통하여 시간에 따라 퇴적물 공극수 내의 질산이온의 농도가 감소하기 때문이다.

앞서 질산이온의 환원 반응이 일어나는 계를 정상상태로 가정하였으므로 시간에 따른 질산이온의 농도 변화는 없게 되고 따라서,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \text{ 이 된다.}$$

이때 식 (1)은

$$D_s \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - W \frac{\partial C}{\partial X} - KC = 0 \quad (2)$$

로 표현할 수 있다.

이러한 상태에서 퇴적물의 깊이가 무한히 깊어질 때, 질산이온이 완전히 환원되어 질산이온의 농도가 0이 된다고 가정하면, 식 (2)의 경계조건은

$$X = X_m \text{ 일때 } C_m = C_0, \quad X \rightarrow \infty \text{ 일때 } C = 0$$

이 된다. 이러한 경계조건을 식 (2)에 대입하여 해를 구하면,

$$C = C_m \cdot \exp \left[\left(\frac{W - (W^2 + 4KD_s)^{1/2}}{2 D_s} \right) \cdot (X - X_m) \right] \quad (3)$$

로 표현된다.

본 연구 지역은 심해로 퇴적율이 매우 낮으므로 (수 mm/1000년이하) 식 (3)의 $4KD_s$ 에 비하여 W^2 는 무시할 수 있을 정도로 작다.

즉, $4KD_s \gg W^2$ 로서 $W^2 + 4KD_s \approx 4KD_s$ 로 단순화할 수 있다.

따라서 식 (3)은

$$C = C_m \cdot \exp \left[\left(\frac{K^{1/2}}{D_s} \right) \cdot (X - X_m) \right] \quad (4)$$

으로 단순화 된다.

각 정점에서 식 (4)에 C_m 과 X_m 을 대입하고, 수직적 분포로부터 가장 잘 일치하는 곡선의 식을 구하여 이로부터 K 를 구한다.

위의 방법에 따라 얻은 K 값은 정점 5에서 1.25 yr^{-1} , 정점 7에서 1.27 yr^{-1} 로 적도대서양에서 얻은 0.75 yr^{-1} (Berner, 1980) 보다는 다소 큰 값을 보이지만, 북해의 연안 퇴적물에서 얻은 158 yr^{-1} (Vanderborcht et al., 1977)에 비해서는 매우 작은 값이다.

그러나 본 연구 지역의 대부분의 정점에서 두번째 가정에 해당하는 생물 교란 작용의 흔적이 관찰되었거나 혹은 예상되므로 본 연구 지역에서 이러한 가정이 전제되는 Berner의 질산이온 환원 모델을 적용하는 것에는 문제점이 있을 것으로 생각된다.

2.4.5. Whole-core squeezer에 의한 퇴적물 공극수 화학

퇴적물의 초기 숙성 작용을 연구하는 경우 대부분의 중요한 기작들이 표층의 수cm 이내에서 급격하게 일어난다. 또한 퇴적물과 해저 해수 사이의 benthic flux를 연구하는 경우에도 해저 해수의 농도와 퇴적물 표면에서의 농도 기울기가 이러한 flux를 좌우하는 요인으로 작용하여 이를 연구하기 위해서는 해저 해수의 세밀한 채수와 퇴적물 내 공극수의 표층 수cm 이내에서 매우 촘촘한 간격의 시료 채취가 필요하다.

공극수 화학의 연구가 시작된 이래 지금까지 공극수를 추출해내는 여러가지 방법이 시도되었다. 그 대표적인 예로써 원심 분리법 (Lee and Kim, 1990; Saager et al., 1990), 수압식 채취기 (Han et al., 1989), 가스 압력식 채취기

(Reeburgh, 1967), 반투막법 (Mayer, 1976; Hesslein, 1976) 등 다양하다. 그러나 위에서 열거한 방법들은 대부분 공극수를 추출할 수 있는 간격이 수 cm 정도에 불과하여 표층에서 일어나는 기작들을 살펴보는 데 부적당하다. 그러나 whole-core squeezer(Bender et al., 1987)는 해저 해수와 퇴적물 표층 수cm까지의 공극수 시료를 mm간격으로 채취할 수 있는 장점을 가지고 있어, 퇴적물의 표층에서 일어나는 기작을 알아보는 데에 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 생각된다. 하지만, whole-core squeezer는 퇴적물 표층 수 cm보다 깊은 곳의 공극수 시료를 채취할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서 지역 및 계절에 따라 다르겠지만 전체적인 초기 속성 작용을 이해하기 위해서는 whole-core squeezer 이외에 다른 공극수 채취 방법을 병행해야 할 것이다. 그러나 단지 퇴적물 표층 수 cm 이내의 기작 또는 benthic flux에 관련된 정보만 얻고자 하는 경우에는 whole-core squeezer만으로도 충분한 자료를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 본 연구의 목적이 심해저 광물 자원 개발시에 초래될 수 있는 환경적인 변화에 대처하는 데에 있고, 심해저 표층에 존재하는 광물 자원의 채취시 교란될 수 있는 퇴적물의 깊이가 표층에 국한되므로 표층 수 cm에서의 화학적 변화 양상을 파악하는 것은 매우 중요하다.

본 연구를 위해 제작한 whole-core squeezer의 모양 또는 작동 원리는 기본적으로 Bender등이 제안한 squeezer와 동일하지만 좀 더 나은 작동을 위하여 약간 수정된 형태이다 (한국해양연구소, 1991b).

시료 채취용 core는 내경 75 mm, 두께 3 mm의 아크릴 관의 한 쪽 끝을 갈아 날카롭게 만들어 사용하였다. Core 전체의 길이는 10 cm이며, 이를 이용하여 퇴적물 시료를 5 cm만 채취하여 공극수를 추출하였다.

1) 추출된 공극수의 깊이 계산 방법

Whole-core squeezer를 제외한 다른 종류의 공극수 채취기는 특정한 깊이까지의 퇴적물을 subsample하거나, 퇴적물 기둥의 특정 깊이에 장치하여 공극수를 추출해 내지만 whole-core squeezer의 경우에는 그 이름이 나타내는 대로 core 전체에서 piston의 압력으로 공극수를 추출해 내므로 채취된 공극수가 어느 깊이에서 추출 되었는가를 계산하여야 한다. 이 계산 방법을 설명하면 다음과 같다.

Whole-core squeezer에서 채취된 공극수의 깊이 계산에 필요한 자료는 채취한 core liner의 내경, 채취된 공극수 각각의 부피, 퇴적물의 bulk density, 공극수 채취 전, 후의 함수량이다. Core liner의 내경은 7.5 cm이고, 채취한 공극수의 부피는 미리 무게를 단 polyethylene 병에 공극수를 채취한 뒤 즉시 냉동시켜 보관하다가 이를 실험실로 옮긴 후 다시 녹여 이의 질량을 달아 부피로 환산하였다. 퇴적물의 bulk density는 1.2 g/cm^3 으로 하였고, 공극수 채취 전의 함수량은 1 cm 간격으로, 공극수 채취 후의 함수량은 0.5 cm 간격으로 subsample 하여 105°C 에서 3시간 이상 건조 후 무게를 측정하여 이를 건조 전의 무게와 비교하여 구하였다.

깊이 계산을 위해서는 퇴적물의 함수량에 대한 가정이 필요한데, 이 가정은 whole-core squeezer를 통하여 공극수가 채취된 깊이까지의 함수량은 일정하다는 것이다. Whole-core squeezer로 공극수가 채취된 정점 20과 정점 30의 표층에서 3.5 cm 깊이까지의 함수량 변화를 Fig. 16와 Fig. 17에 도시하였다. 이를 살펴보면, 공극수 채취 전, 후 공히 거의 일정한 함수량을 보인다. 특히, 공극수 채취 후에는 약 30 ~ 35 %로 일정하다. 따라서, 앞서의 가정이 타당하다고 볼 수 있다.

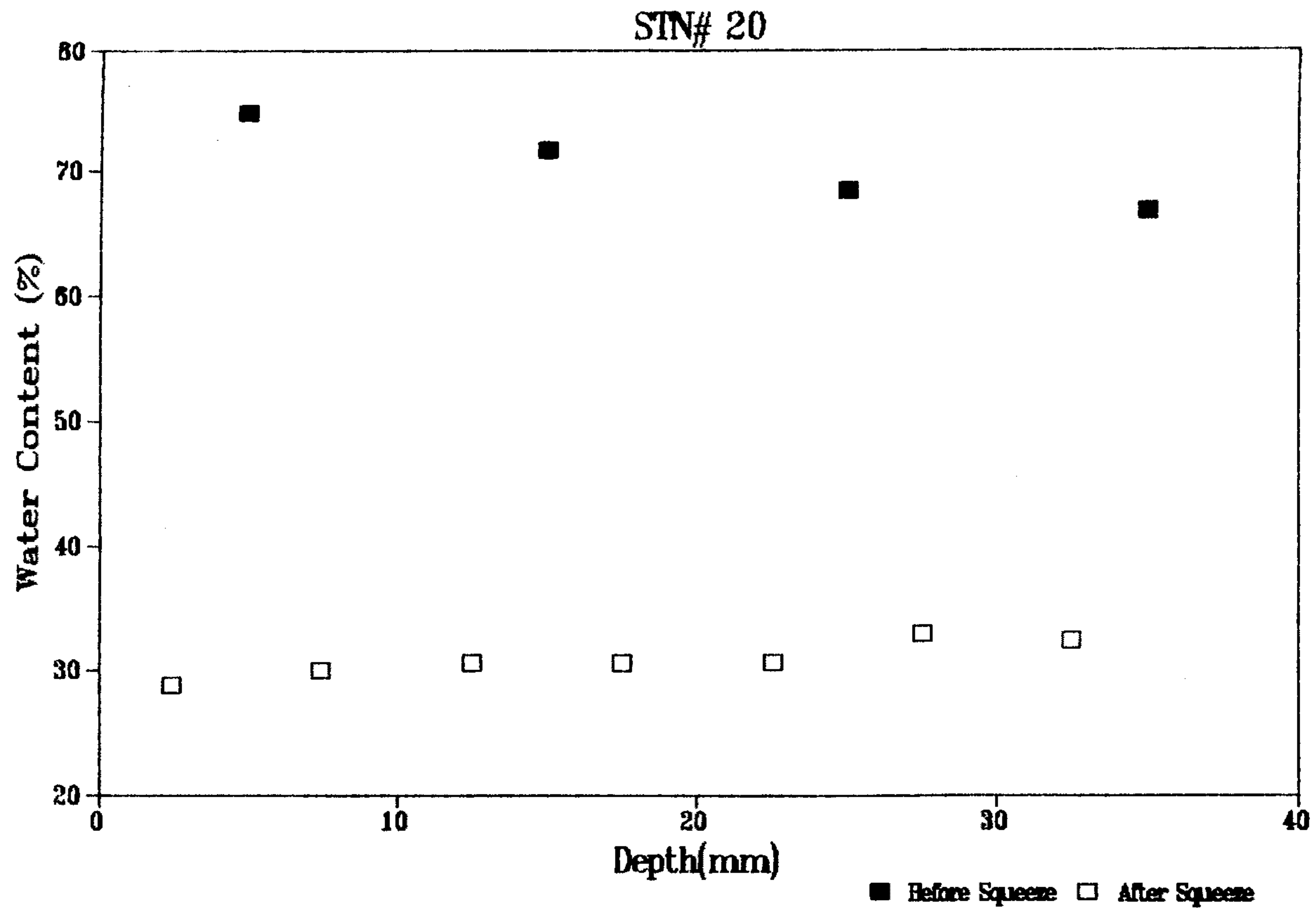


Fig. 16. Vertical profiles of sediment water content at Station 20.

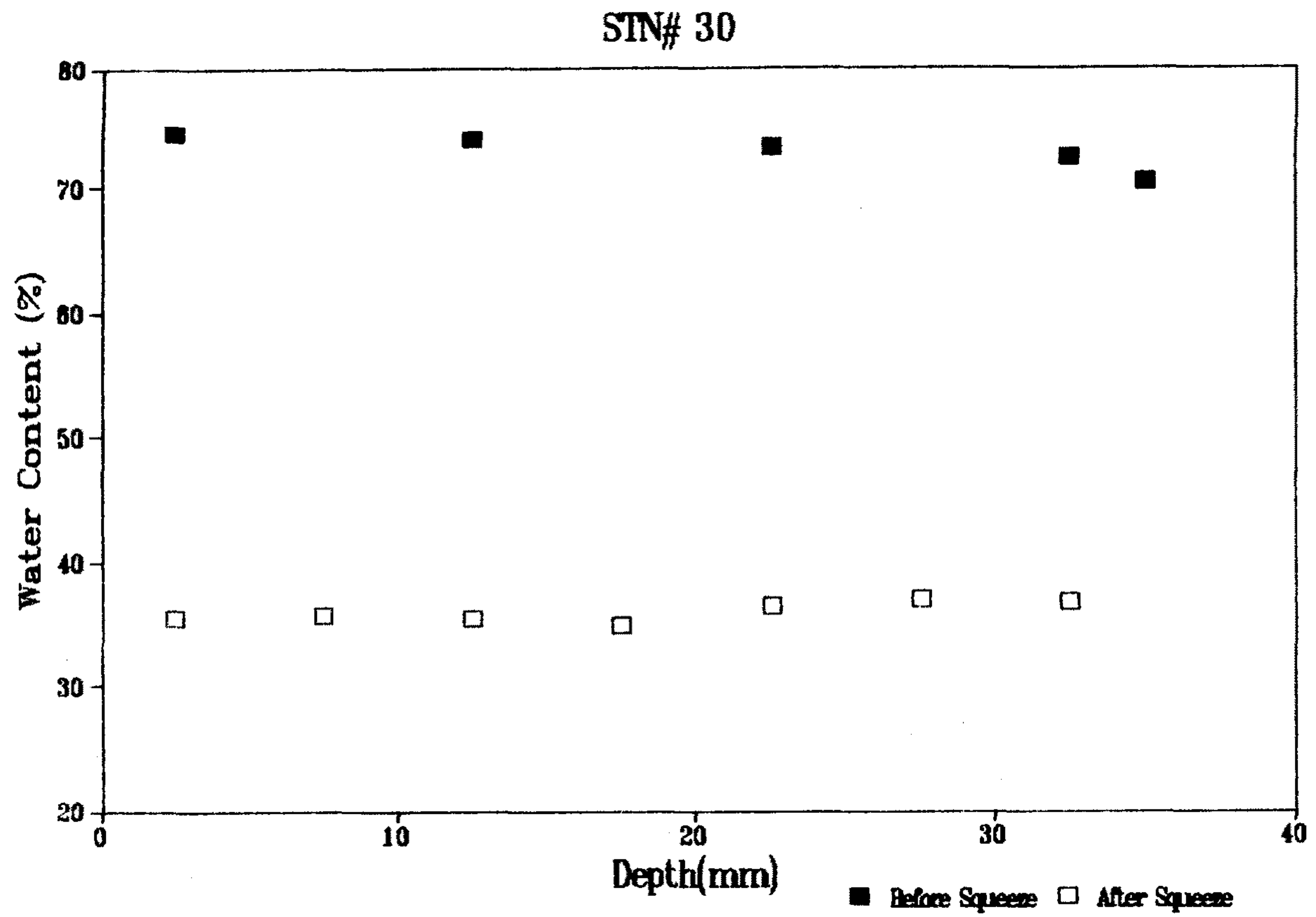


Fig. 17. Vertical profiles of sediment water content at Station 30.

깊이에 따른 일정한 함수량의 가정하에서 채취된 공극수의 질량은

$$W_{pw} = \pi r^2 d \rho \frac{W_a}{100} \quad (5)$$

W_{pw} : 퇴적물에 포함되어 있는 공극수의 질량 (g)

r : core liner의 내부 반경 (= 3.75 cm)

d : 공극수가 채취된 깊이 (cm)

ρ : 퇴적물의 birk density (= 1.2 g/cm³)

W_a : 전 깊이에서의 평균 함수율

공극수의 밀도를 1로 가정하면, 식 (5)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V_{pw} = \pi r^2 d \rho \frac{W_a}{100} \quad (6)$$

V_{pw} : 퇴적물에 포함되어 있는 공극수의 부피 (ml)

단위 깊이 (mm)당 채취된 공극수의 부피 (V_{pw}/mm)는

$$V_{pw}/mm = \frac{V_{pw}}{d} = \pi r^2 \rho \frac{W_a}{100} \frac{1}{10} \quad (7)$$

로 표현된다.

식 (7)을 이용하여 공극수 채취 전과 채취 후의 V_{pw}/mm 를 각각 V_i , V_f 라고 한다면, 채취된 공극수의 부피 (V)는

$$V = V_i - V_f \quad (8)$$

가 된다.

여기서
$$d = \frac{V_{pw}}{V_{pw}/mm} \quad (9)$$

이므로,

채취된 공극수의 채취 깊이는

$$d = \frac{W_c}{V} \quad (10)$$

W_c : 채취된 공극수의 누적 질량 (g)

로 된다.

2) Whole-core squeezer에 의한 퇴적물 공극수 화학

Whole-core squeezer에 의해 공극수가 채취된 정점 20과 정점 30의 공극수 채취 깊이와 영양염류 농도를 Table 9와 Table 10에 나타내었다. 또한, 동일한 정점에서 whole-core squeezer를 사용하여 얻은 결과와 개선된 Reeburg형 사출기(modified Reeburg squeezer)를 사용하여 얻은 결과를 Fig. 18과 Fig. 19에 각각 도시하였다.

Reeburg squeezer를 위한 부시료와 whole-core squeezer를 위한 부시료를 동일한 box core 내에서 바로 인접한 부분에서 채취하였지만, 두개의 부시료가 완전히 동일한 것이 아니므로, 두가지 방법에 의한 결과가 반드시 일치할 수는 없다. 정점 20의 경우, 인산이온을 제외한 질산이온, 아질산이온, 규산이온의 농도 분포 범위는 대체로 Reeburg squeezer에 의한 자료와 비슷한 분포 범위를 보인다. 그러나, 정점 30의 경우에는 규산이온만이 두가지 방법에 있어서 상이한 결과를 보이고 나머지 원소들은 거의 그 결과가 일치한다.

정점 20 : 퇴적물의 깊이 약 3.5 cm 까지 whole-core squeezer를 이용하여 공극수가 채취되었으며, 질산이온의 분포는 표층 1 mm 에서 약 60 μ M인 것을 제외하면 45 μ M을 전후로 거의 일정한 농도를 유지한다.

아질산이온은 표층에서 약 4.7 μ M로 가장 고농도를 보이며, 깊이가 증가하면서

Table 9. Nutrient concentrations of the sediment pore waters extracted by whole-core squeezer at Station 20. (units in μM)

Depth(mm)	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate	Cum. Wt. (g)
1	60.54	4.68	4.42	104.9	2.4
3	48.38	1.62	5.00	124.6	6.4
5	47.22	0.61	4.71	150.9	10.9
8	46.27	0.47	5.87	144.3	16.4
10	45.32	0.34	4.71	127.9	21.5
13	45.39	0.27	4.42	137.7	26.9
15	44.37	0.20	4.71	144.3	32.2
18	36.76	0.20	3.55	150.9	37.2
20	45.42	0.23	4.71	144.3	42.5
23	44.26	0.30	5.00	137.7	47.9
26	44.33	0.23	5.29	193.6	54.8
28	46.98	0.84	5.00	196.9	60.0
31	47.15	0.68	5.00	183.7	66.3
34	55.44	1.08	8.77	223.2	72.3

Table 10. Nutrient concentrations of the sediment pore waters extracted by whole-core squeezer at Station 30. (units in μM)

Depth(mm)	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Silicate	Cum. Wt.(g)
2	45.79	0.95	4.42	196.9	4.8
5	42.39	-	4.42	226.5	9.5
7	44.57	-	3.84	203.4	13.1
9	45.65	-	5.29	210.0	17.6
11	43.96	0.61	4.71	216.6	21.7
13	45.05	0.61	5.00	223.2	26.3
16	46.10	0.64	4.42	226.5	31.6
18	44.06	0.51	4.71	236.3	36.1
21	47.56	0.27	5.87	256.0	41.1
24	43.28	0.20	4.71	216.6	46.9
26	43.28	0.20	4.71	272.5	52.2
29	43.28	0.20	4.42	223.2	56.7
31	44.33	0.23	4.71	226.5	61.3
33	44.37	0.20	4.71	246.2	65.6
35	45.35	0.30	4.42	239.6	69.9
38	43.25	0.23	4.42	216.6	74.5
39	45.42	0.23	4.71	259.3	77.2

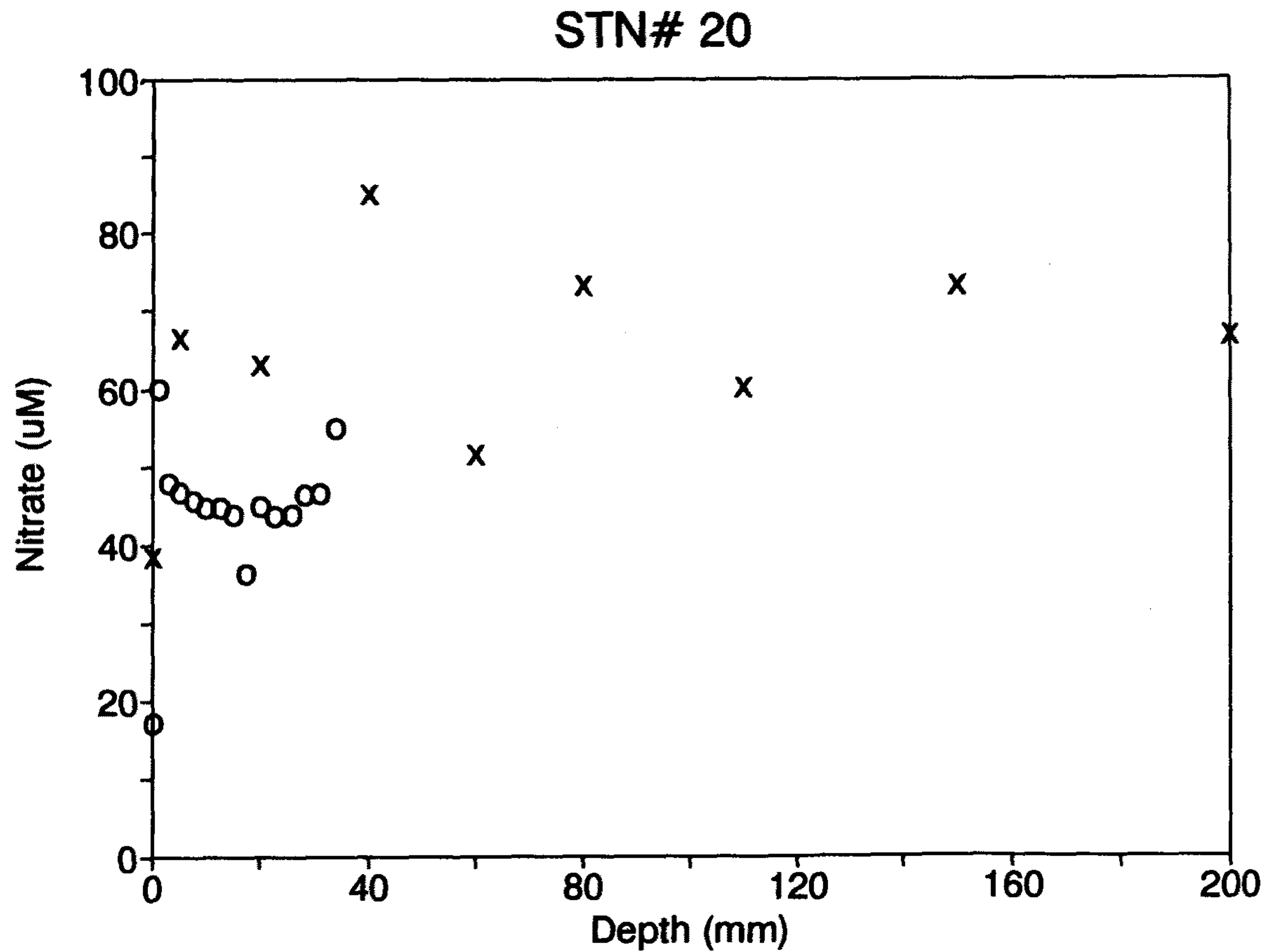


Fig. 18. Vertical profiles of nutrient concentration at Station 20 (O: result from whole-core squeezer, x : result from modified Reeburgh squeezer).

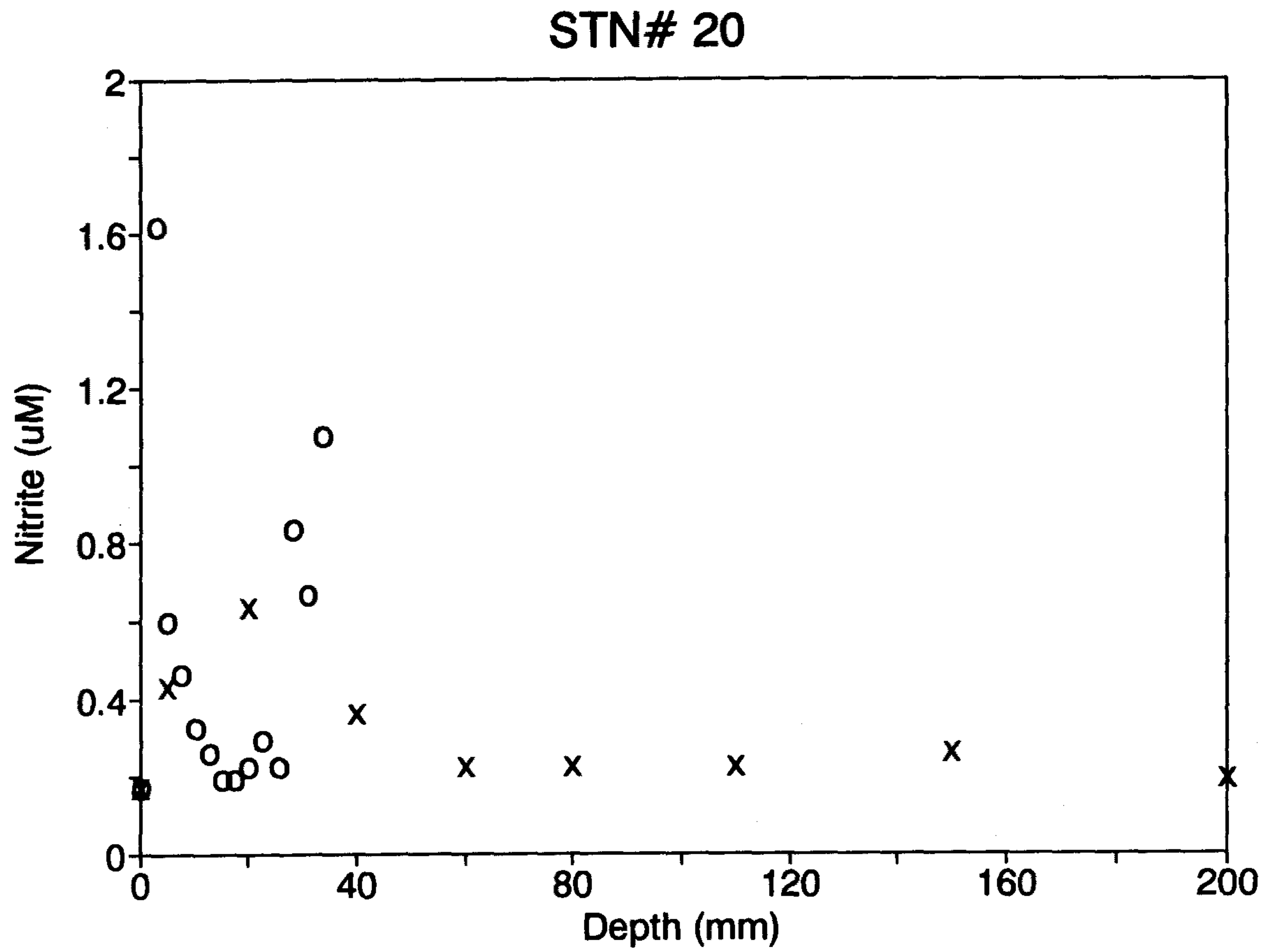


Fig. 18. Continued

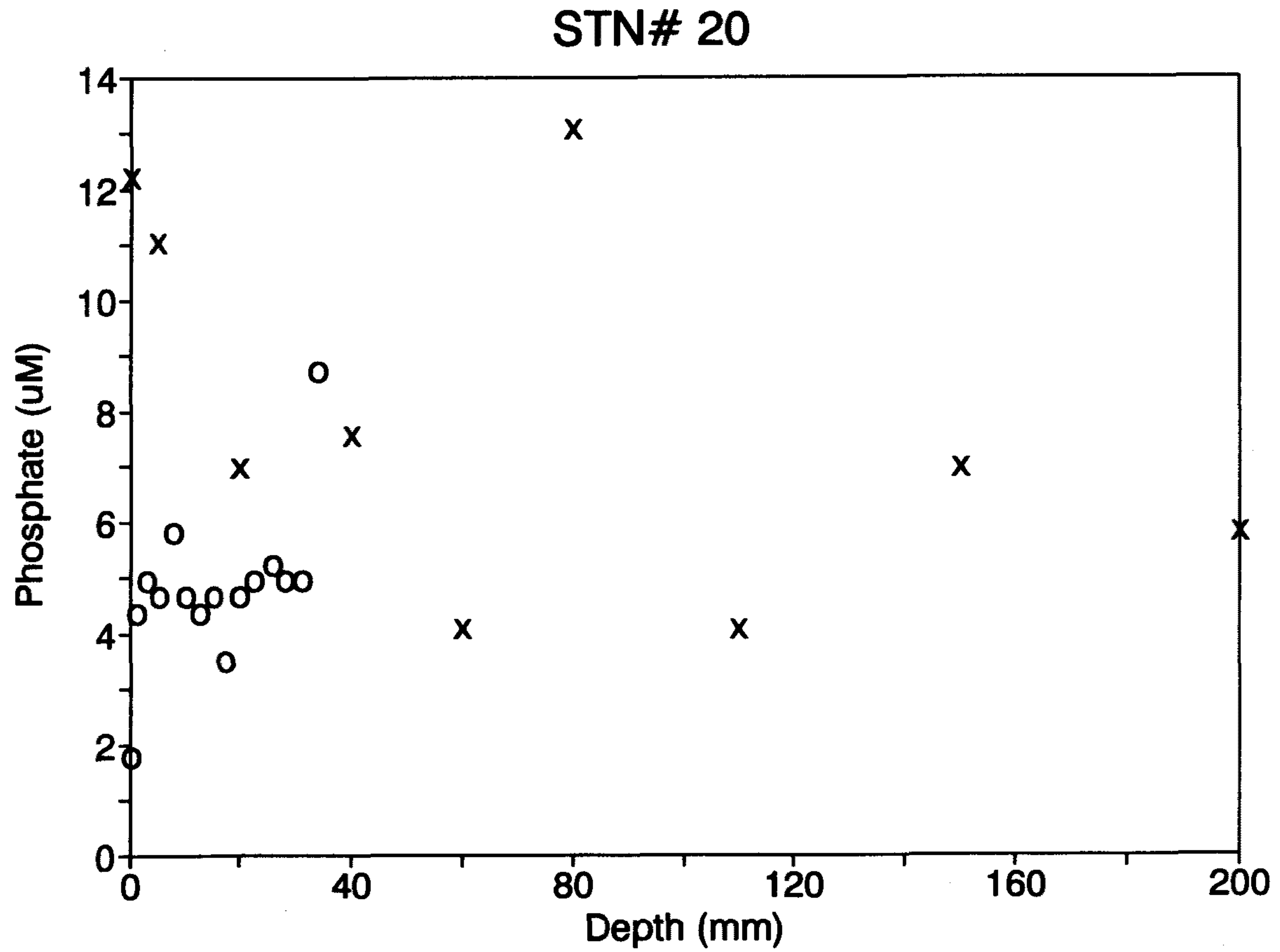


Fig. 18. Continued

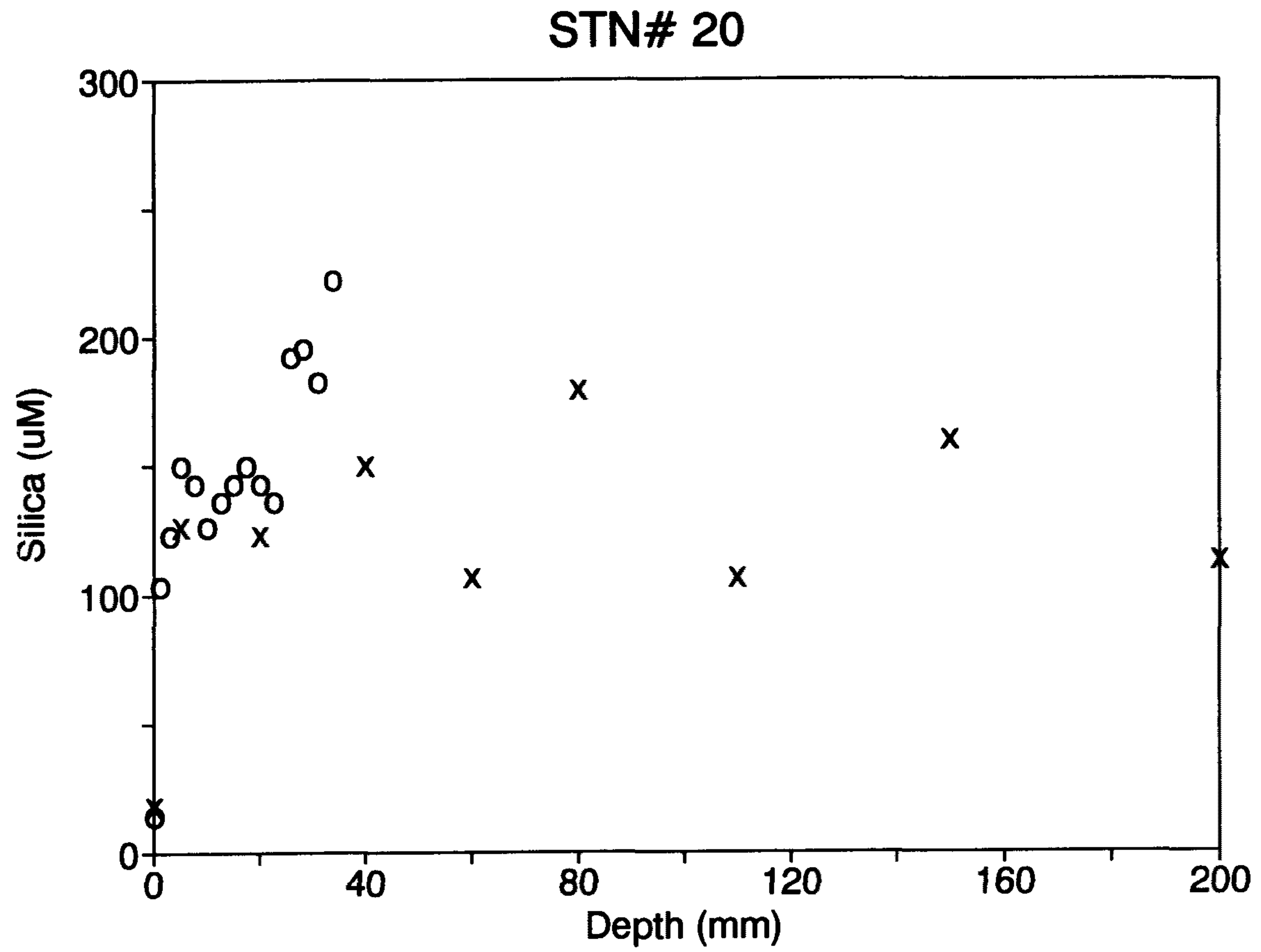


Fig. 18. Continued

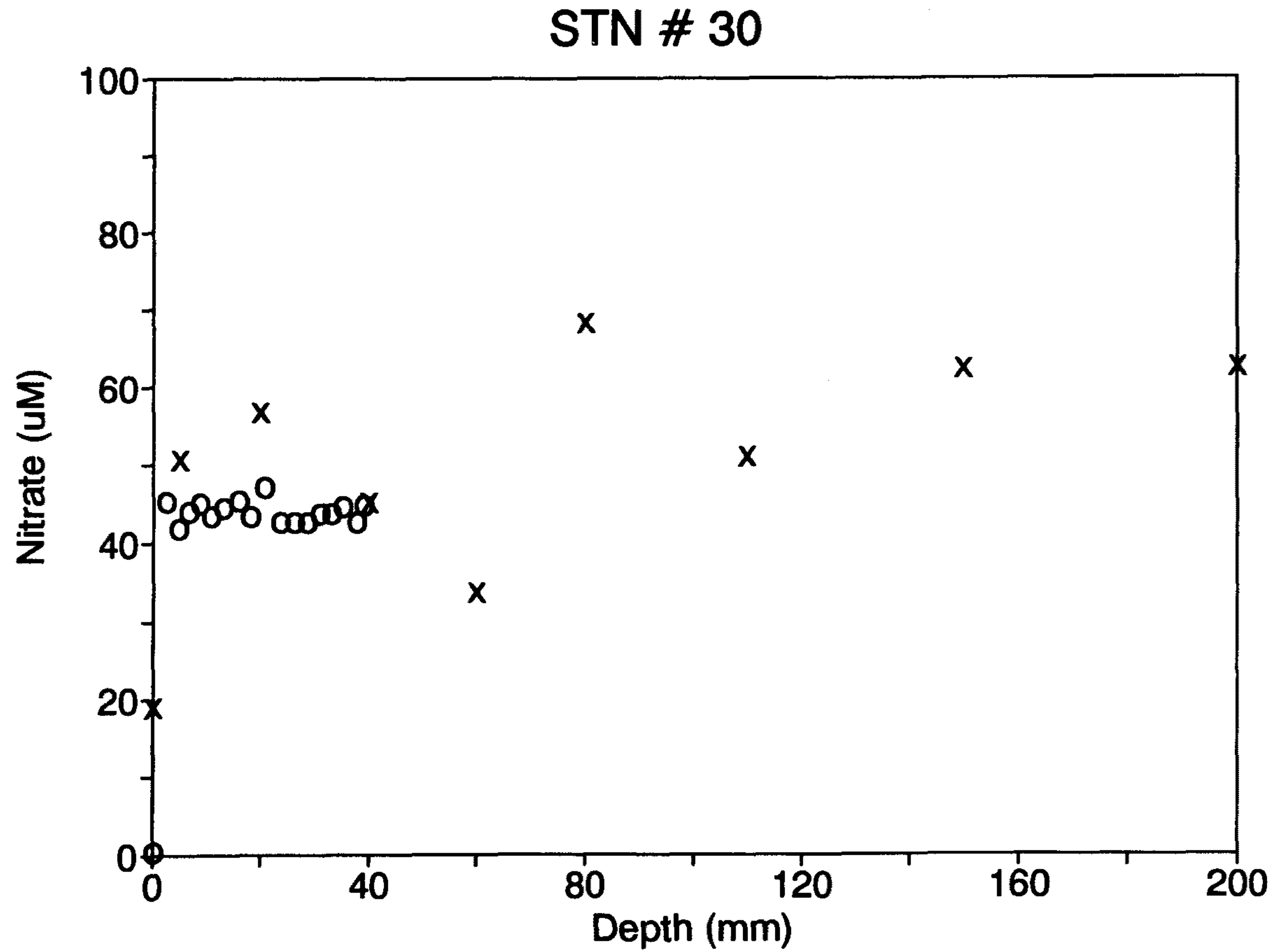


Fig. 19. Vertical profiles of nutrient concentration at Station 30 (O: result from whole-core squeezer, x : result from modified Reeburgh squeezer).

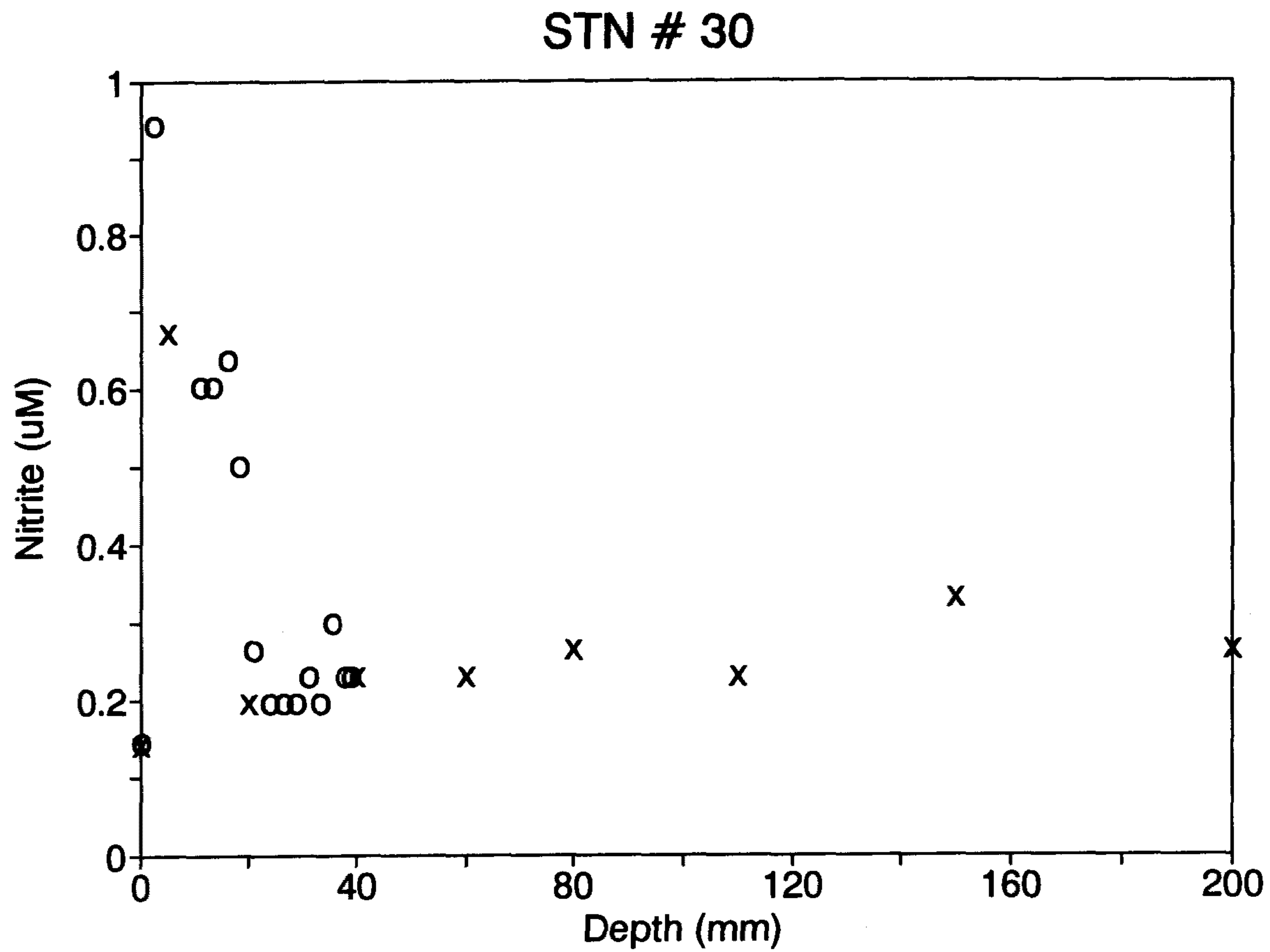


Fig. 19. Continued

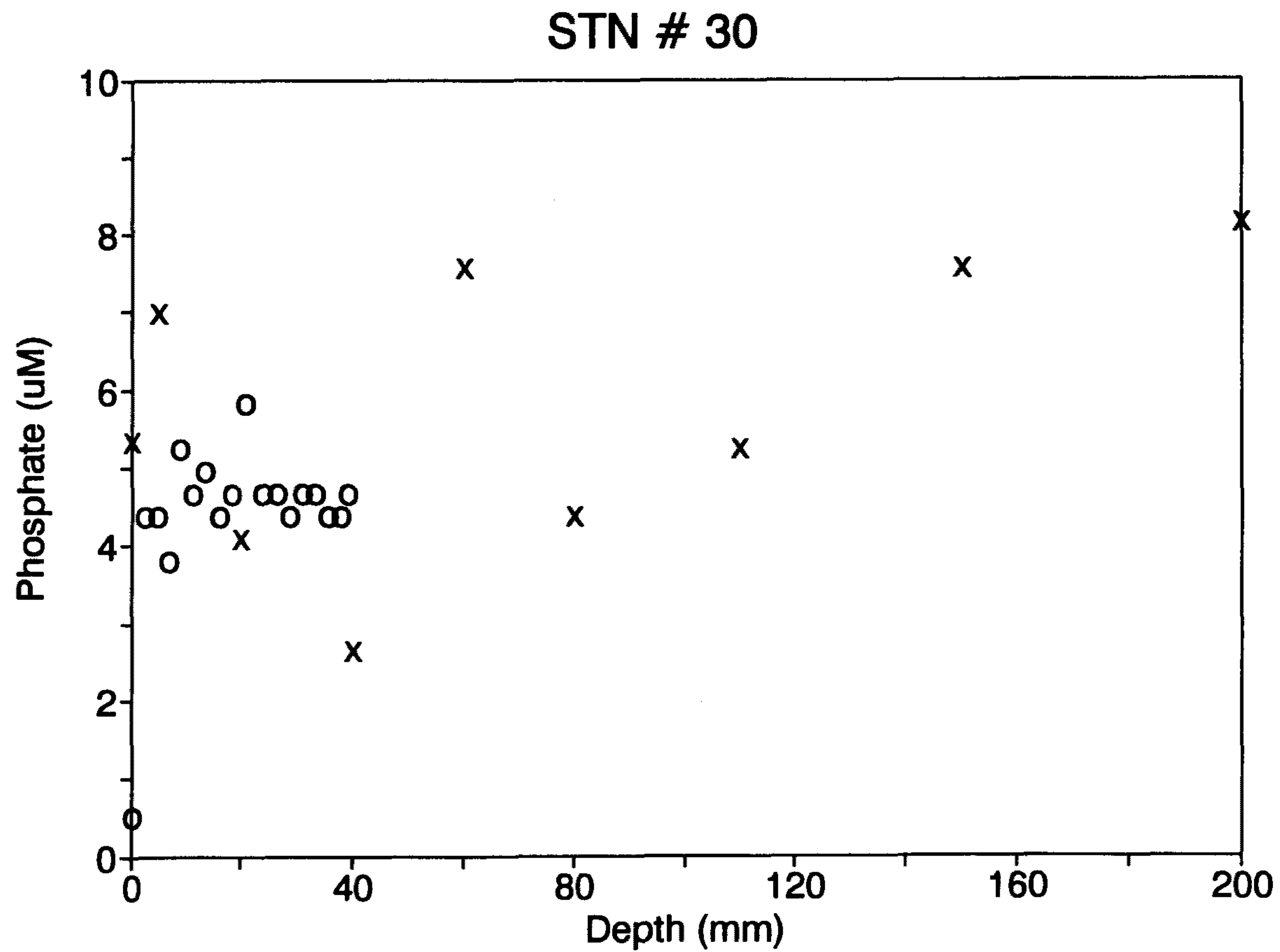


Fig. 19. Continued

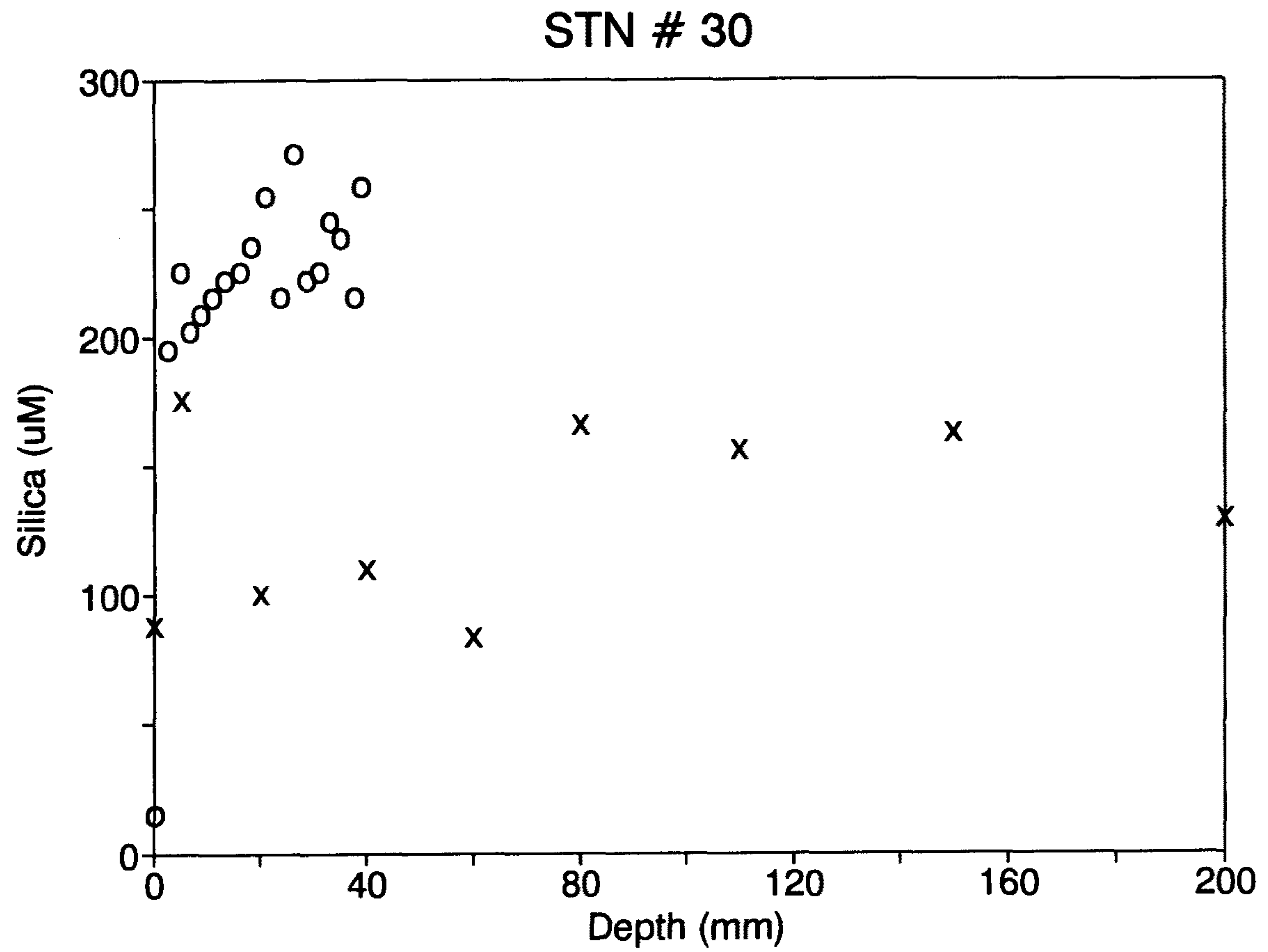


Fig. 19. Continued

점차 감소하여 퇴적물 깊이 약 2 cm에서 최소가 되었다가 다시 증가하는 분포를 보인다. Reeburg squeezer를 이용한 경우의 자료에서는 퇴적물 표층 0 ~ 1 cm에서 약 0.4 μM 로 부터 깊이 1 ~ 3 cm에서 약 0.6 μM 로 증가하였다가 퇴적물 깊이의 증가에 따라 다시 감소하는 경향을 보이는데, 이러한 현상이 whole-core squeezer에서 훨씬 더 잘 나타난다. Whole-core squeezer 결과의 퇴적물 피층 (0 ~ 1 mm)의 농도를 제외하고 표층에서 부터 아질산이온의 최소 농도를 보이는 깊이 1.5 cm까지의 아질산이온의 평균값은 약 0.5 μM 로 Reeburg squeezer에 의한 0 ~ 1 cm의 0.44 μM 과 거의 일치한다. 따라서 아질산이온의 경우, Reeburg squeezer의 결과는 실제로 일어나는 자연 현상을 평균적으로 나타낸다 할 수 있다. 그러나, whole-core squeezer의 경우에는 이러한 현상의 평균에 대한 간격이 매우 작아 실제의 자연 현상에 보다 가까운 결과를 보여준다 할 수 있다.

인산이온의 결과는 퇴적물 표층에서 깊이 약 4 cm에 이를 때까지 감소하는 양상을 보이는 반면에, whole-core squeezer의 결과는 깊이에 따라 거의 일정한 분포를 보인다.

규산이온의 결과 역시 두가지 방법에서 모두 유사한 분포를 보이며, 깊이에 따른 변화가 거의 없이 일정한 농도를 유지한다.

정점 30 : 질산이온의 깊이에 따른 농도 분포는 정점 20과 마찬가지로 깊이에 따른 변화가 거의 없이 일정한 분포를 보이고 이러한 분포 형태는 인산이온의 경우에도 마찬가지이다.

아질산이온의 경우에는 표층에서 약 1 μM 로 최대를 보이며 깊이가 증가함에 따라 감소하다가 퇴적물 깊이 약 2 cm에서 부터는 약 0.2 μM 로 거의 일정한 수준을 유지한다.

규산이온의 경우에는 정점 20과는 달리 Reeburg squeezer의 결과와 표층을

제외하고는 그 농도 분포 범위가 일치하지 않고, 약 100 μM 정도의 차이를 보인다. 이러한 이유에 대해서는 현재로서는 정확히 알 수 없다.

2.4.7. 심해저 광업 개발 예정 해저의 퇴적물 중 희토류 원소의 함량 특성

희토류원소 (REE)는 주기율표상에서 원자번호 57의 La에서 71의 Lu까지 15개의 원소로 원자번호가 증가할수록 안쪽의 4f 전자 궤도가 점차 채워지고 이 전자궤도는 또한 바깥의 5S, 5P shell에 의해 가두어져 있기 때문에 화학적 특성이 점진적으로 변화하는 경향을 보여준다. REE의 이러한 성격은 풍화나 속성과정에서 원자간의 분화를 제한시키게 되며, 따라서 이러한 특성을 이용한 심해저 퇴적물에서의 희토류원소의 연구는 퇴적환경을 이해하는데 상당한 도움을 제공해 줄 것이다. 최근의 환원환경에서의 공극수 중의 REE 연구는 속성 (diagenesis)으로 인한 이동현상을 보여주고 있는데 (Elderfield and Sholkovitz, 1987; Sholkovitz et al., 1989), 가벼운 원소일수록 깊이에 따라 더 큰 농도구배를 보여주고 있다. 심해퇴적물에서의 REE에 대한 연구들 (Shimizu and Masuda, 1977; Rangin et al., 1981; Matsumoto et al., 1985; Toyoda et al., 1990)은 Ce 이상치 (anomaly)를 보고하고 있는데 Ce은 퇴적조건을 알 수 있는 좋은 지시자이다. Ce은 산화환경에서 REE(III) hydroxides보다 더 불용성인 Ce(IV)hydroxide로 산화되어 다른 REE(III)hydroxides보다 더 빠른 속도로 해수중에서 제거된다. 따라서 산화환경의 심층수는 음의 Ce 이상치를 보이게 된다. 반면, 대부분의 심해 망간단괴는 양의 Ce 이상치를 나타내는데 이러한 현상은 해수로부터의 Ce(IV)의 우선적인 제거기작을 반영하는 것이다. 망간단괴의 희토류원소 (REE)에 대한 '80년대 이전의 지화학적인 연구들은 REE가 해수로부터 직접 단괴로 첨가되어진다고 결론내려왔다 (Goldberg et al., 1963; Glasby, 1973; Piper, 1974). 그러나, Elderfield et al. (1981)은

북적도 태평양에서 망간단괴와 인접 퇴적물을 비교해 봄으로써 3가의 희토류원소(3+REE)는 숙성작용에 의한 이동이 망간단괴의 희토류원소의 구성에 큰 역할을 하는 것으로 결론내렸다. 반면에 Ce은 주로 상부의 해수 (overlying seawater)로부터 직접 유래하는 것으로 나타났다.

1)결과 및 논의

희토류원소 (REE)의 분포특성에 대해서 논의할 지역은 북동태평양 클라리온-클리퍼튼 균열대 사이 KODOS-90 지역으로 19개 box core에서 290개 퇴적물 부시료를 깊이별로 채취하여 REE 함량특성 변화를 조사하였다 (한국해양연구소, 1991a). 조사해역은 주로 규질연니 퇴적상으로 이루어져 있다.

REE의 수평적 분포 특징은 표층시료 (표층 1 cm)만을 기준으로 하였을 경우 REE의 함량이 높을수록 음의 Ce 이상치 (negative anomaly)가 높게 나타나며 전체적으로 분포의 일반적 특징은 North American Shale Composite (NASC)에 대해 보정된 값에 대해 가벼운 희토류원소 (LREE)와 무거운 희토류원소 (HREE)가 중간의 희토류 원소 (MREE)에 비해 상대적으로 결핍된 양상을 보였으며 이것은 La를 비롯한 가벼운 원소일수록 그 정도가 더 크게 나타났다 (Table 11, Fig.20, 21). 지역적으로는 정점 12, 14, 18, 19, 31, 32, 36, 37, 40에서 Sm을 기준으로 할때 NASC 대비 3배 정도의 높은 값을 보였으며 정점 12, 14, 18, 19이 해저산에 인접해 있다는 사실을 제외하고는 지리적 특징을 보이지 않았다.

수직적 분포 특징은 색상, REE 함량, 금속 함량 및 함수량의 수직적 변화에 따라 3종류로 분류된다. 1). 퇴적물 깊이에 따라 색상, 금속함량, REE 함량의 변화가 없고, 함수량만 깊이에 따라 감소하는 형태 (Type A). 2). 퇴적물 하부층의 색상이 상부층에 비해 약간 어둡고, 금속함량이 하부층에서 높지만 깊이에 따른 REE의 함량

Table 11. Concentrations of Rare Earth Elements in KODOS90 Surface Sediments. (unit : ppm)

Station	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	30.97	60.00	11.90	20.62	11.77	3.27	12.80	12.26	2.49	6.78	0.92	6.11	0.89
3	11.55	27.44	4.90	8.59	5.86	1.70	7.05	7.09	1.55	4.19	0.61	3.90	0.60
5	17.08	40.76	7.11	12.02	7.62	2.07	8.45	8.61	1.80	5.07	0.73	4.92	0.73
12	62.82	63.65	22.35	37.76	22.53	6.10	24.77	23.76	4.93	13.52	1.87	12.39	1.85
14	39.82	59.20	15.74	28.69	17.81	5.06	20.90	20.42	4.11	11.30	1.63	10.47	1.54
18	48.19	63.36	18.11	32.01	20.06	5.85	22.61	20.74	4.22	11.60	1.57	10.24	1.55
19	83.69	72.90	29.23	52.10	30.93	8.48	34.21	32.44	6.65	17.81	2.51	16.20	2.38
23	35.17	56.12	13.41	22.25	13.86	4.03	14.92	14.49	2.88	7.97	1.06	6.93	1.03
25	31.77	54.82	11.80	20.79	12.81	4.23	15.44	13.68	2.87	7.58	1.03	6.79	1.00
27	14.90	33.84	6.43	11.62	7.35	2.16	8.67	8.59	1.83	5.14	0.71	4.71	0.70
29	19.81	37.73	8.31	14.86	9.60	2.92	11.10	10.44	2.19	6.03	0.82	5.57	0.82
30	32.99	41.40	12.12	20.61	13.25	3.56	14.68	15.04	3.13	8.84	1.19	8.07	1.20
31	56.12	61.37	21.89	39.12	24.51	6.67	26.97	27.47	5.83	16.06	2.33	14.94	2.36
32	41.97	51.69	16.40	29.28	18.12	5.15	20.14	19.70	3.99	11.05	1.55	10.31	1.53
34	18.16	38.77	7.73	14.29	9.32	3.00	10.47	10.18	2.17	5.91	0.85	5.49	0.84
36	50.85	59.01	20.71	37.71	23.08	6.34	25.68	24.22	5.03	13.96	1.91	12.66	1.89
37	39.02	51.24	15.08	26.12	16.08	4.31	16.97	16.25	3.32	8.84	1.26	7.91	1.17
38	21.69	43.83	8.72	14.70	9.15	2.50	9.70	8.76	1.76	5.03	0.66	4.42	0.62
40	52.57	57.86	18.48	31.83	18.73	4.85	20.00	17.47	3.55	9.54	1.37	8.99	1.30
MIN	11.55	27.44	4.90	8.59	5.86	1.70	7.05	7.09	1.55	4.19	0.61	3.90	0.60
MAX	83.69	72.90	29.23	52.10	30.93	8.48	34.21	32.44	6.65	17.81	2.51	16.20	2.38
AVG	37.32	51.32	14.23	25.00	15.39	4.33	17.13	16.40	3.38	9.27	1.29	8.47	1.26
STD	18.22	11.75	6.30	11.22	6.62	1.77	7.25	6.93	1.43	3.86	0.55	3.54	0.54

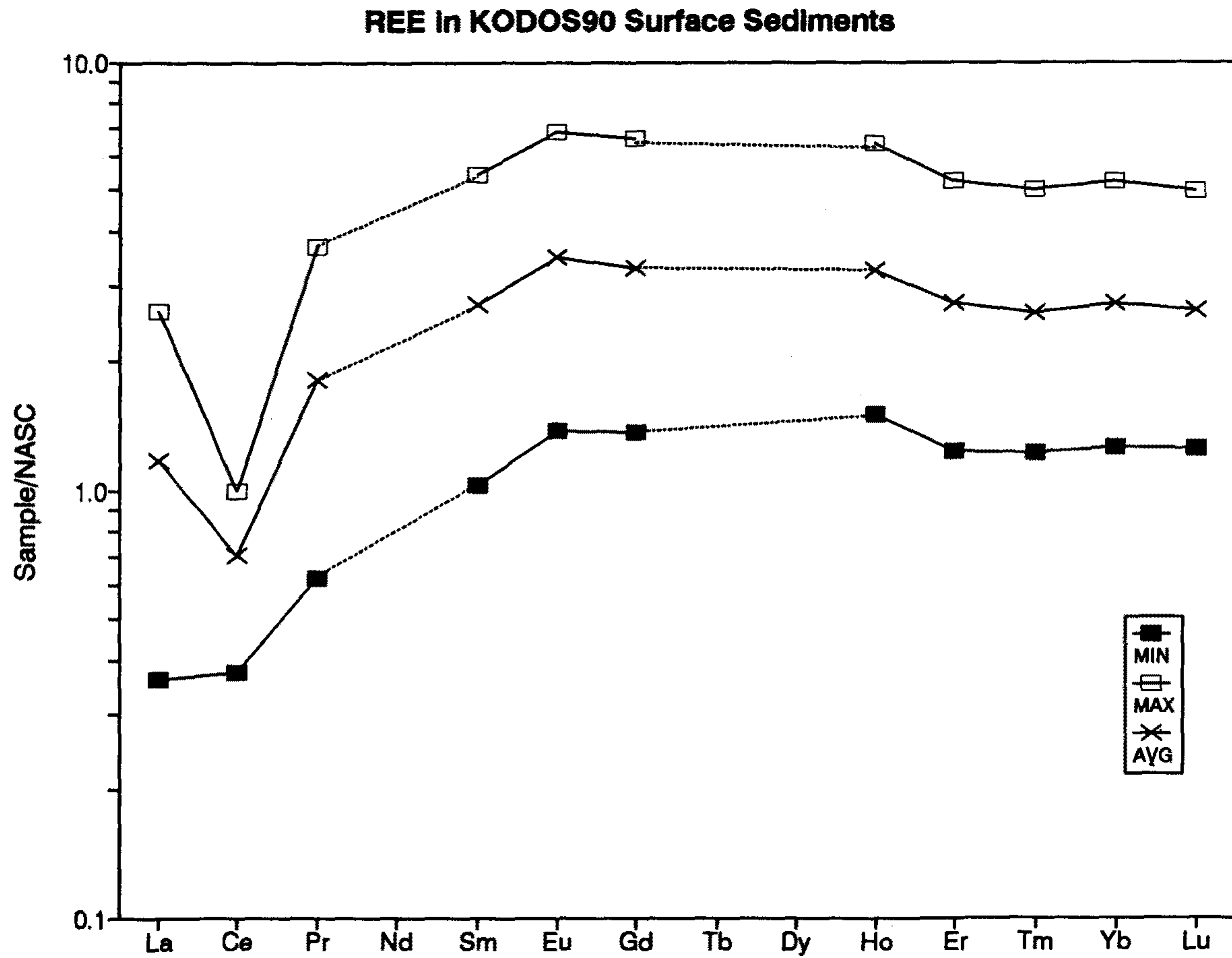


Fig. 20. Concentrations of REE in KODOS90 surface sediments normalized to concentrations in North American Shale composite.

Ce Anomaly in KODOS90 Surface Sediments.

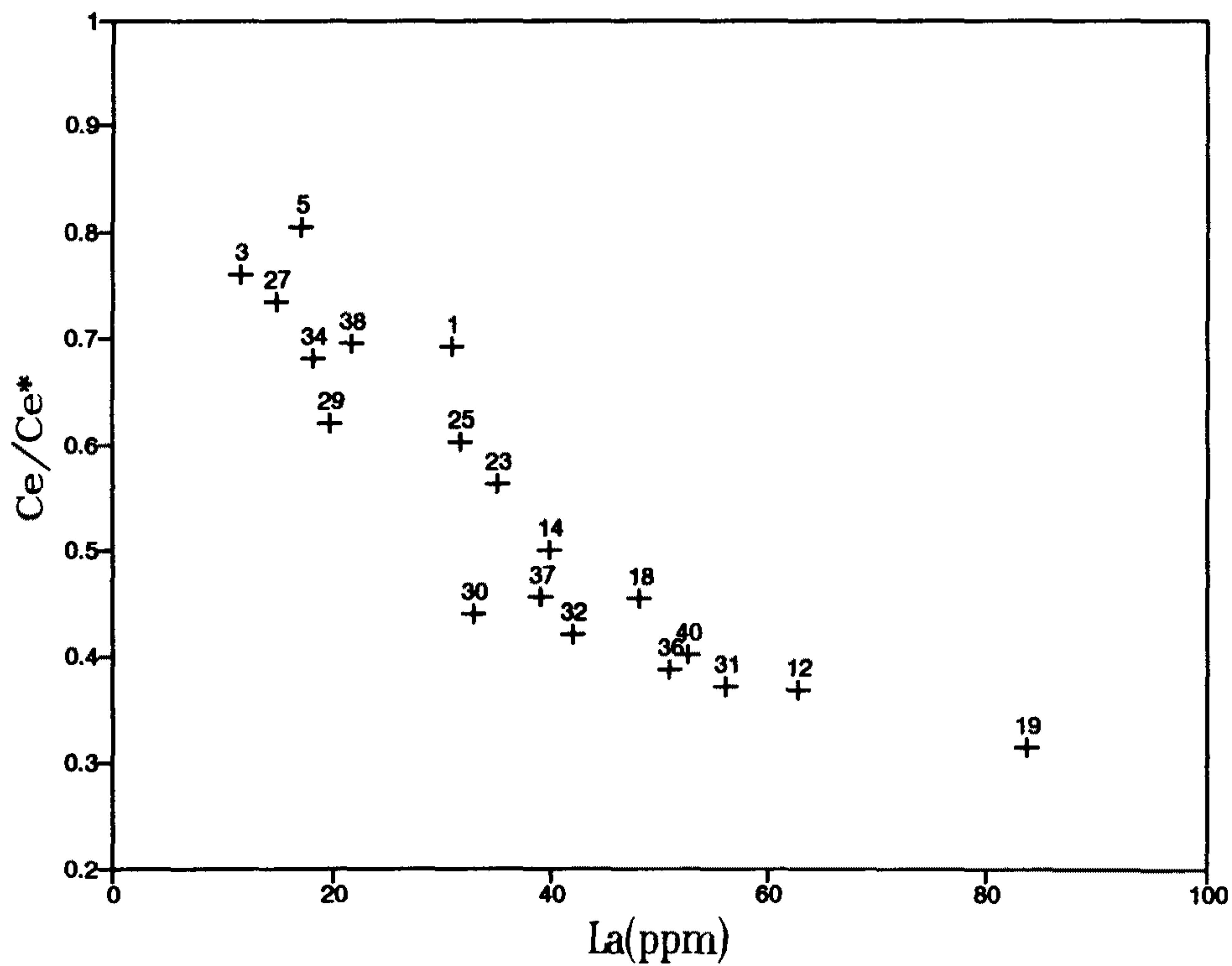


Fig. 21. Ce anomalies in KODOS90 surface sediments.

및 함수량 변화가 Type A와 유사한 형태 (Type B). 3). 퇴적물 상부층에 비해 하부층 퇴적물의 색상이 어둡고, 금속 및 REE의 함량이 높으며, 함수량이 상부층에서는 감소하다가 하부층에서는 다시 증가한 후 감소하는 형태 (Type C)이다. 그런데 Type C의 하부퇴적층은 REE 함량이 높고, Ce은 현저한 음의 이상치 (negative anomaly)를 나타낸다 (Table 12, Fig.22). 정점 12 와 정점 19는 위범주에서 벗어나는 형태로 정점 12는 표층 가까이에서 높은 REE값을 보이다가 깊이에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 이 정점은 특이하게도 상부층에 어두운 색상의 퇴적물이 쌓여있고 그 하부층에서는 금속의 함량도 낮아지며 함수율 역시 60%정도로 낮고 silt의 함량이 약 50%로 상당히 높은 비율을 차지하고 있다. 이것은 이 층이 calcareous한 물질이 많이 섞여 있기 때문인 것으로 생각된다. 왜냐하면 calcareous ooze에는 일반적으로 금속 및 REE의 함량이 낮으며 이것은 쉽게 고화되기 때문이다. 정점 19는 거의 전 층에 걸쳐서 금속 및 REE의 함량이 높으며 함수량은 Type C와 같이 깊이에 따라 감소했다가 다시 증가하는 양상을 보였으며 강한 Ce의 음의 이상치를 나타내었다.

퇴적물층의 Ce 이상치는 그동안 여러 학자들에 의해서 제기되었다. Addy (1979)와 White et al. (1985)은 북서대서양의 red clays 에서의 양의 Ce 이상치를 보고하였으며 Wang et al. (1986)은 calcareous ooze에서의 음의 Ce 이상치를 보고하였다. 그리고 중앙 남동태평양 심해퇴적물은 Ce의 음의 이상치에 의해 특징지어진다 (Ikeda and Masuda, 1981; Matsumoto et al. 1985). Toyoda et al. (1990)은 규질의 태평양 퇴적물에서 Ce의 음의 이상치의 정도와 REE의 농도는 인 (P)의 농도에 비례하며 적도 근처의 퇴적물에서 강한 음의 Ce 이상치를 보인다는 사실을 발견하였다. 인의 농도가 높은 어류 골쇄편 (fish bone debris)에서 REE의 함량과 Ce의 음의 이상치는 다른 여러 학자들에 의해서도 보고된 바 있다 (Arrhenius et al., 1957; Bernat, 1975; Elderfield and Pagett, 1986). 이번

Table 12. Variation of each properties with sediment depth

	Color	Metals	REE	Water	Smectite
Type A	X	X	X	X	X
Type B	△	○	X	X	X
Type C	○	○	○	○	○

Type A : 퇴적물 깊이에 따라 색상, 금속함량, REE 함량의 변화가 없고 함수량만 깊이에 따라 감소하는 형태 (St.1, St.5, St.18, St.23, St.27, St.32, St.38, St.40)

Type B : 퇴적물 하부층의 색상이 상부층에 비해 약간 어둡고, 금속함량이 하부층에서 높지만, 깊이에 따른 REE의 함량 및 함수량 변화가 Type A와 유사한 형태 (St.3, St.25, St.30, St.31)

Type C : 퇴적물 상부층에 비해 하부층 퇴적물의 색상이 어둡고, 금속 및 REE의 함량이 높으며, 함수량이 상부층에서 감소하다 하부층에서는 다시 증가한 후 감소하는 형태 (St.14, St.34, St.36, St.37)

REE in Sediments(st.9001)

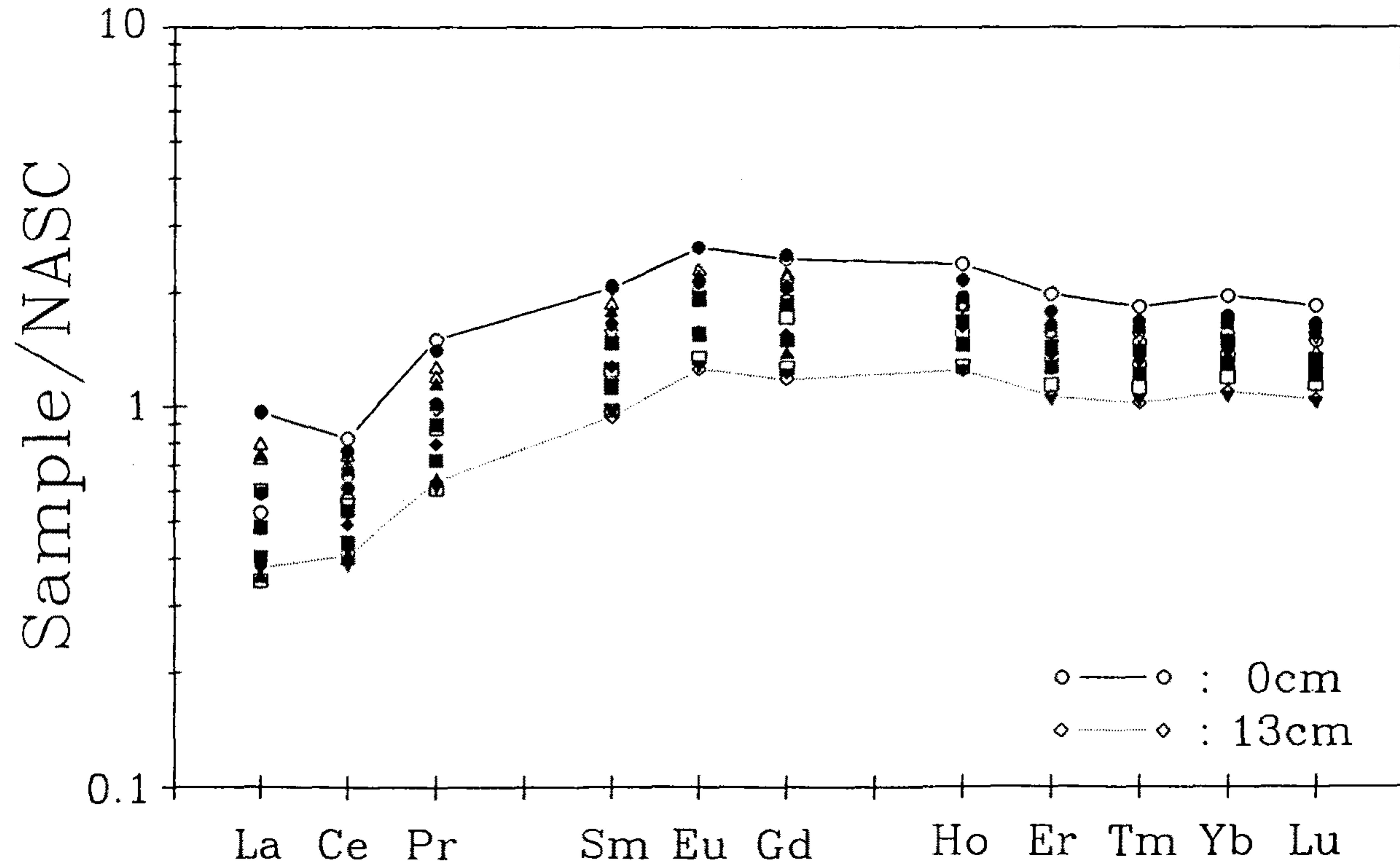


Fig. 22. REE concentrations in KODOS90 sediment samples normalized to concentrations in North American Shale composite.

REE in Sediments(st.9003)

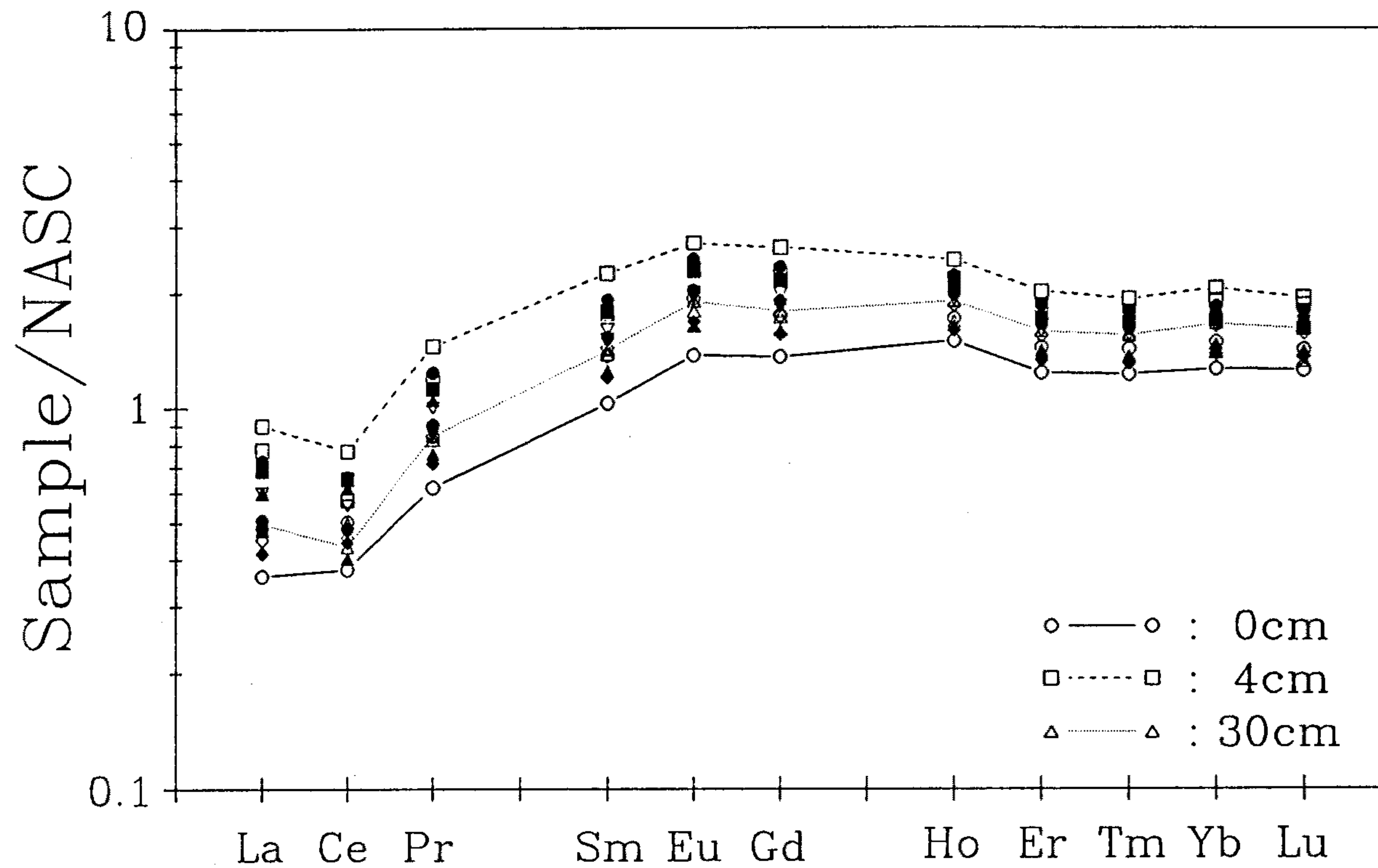


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9005)

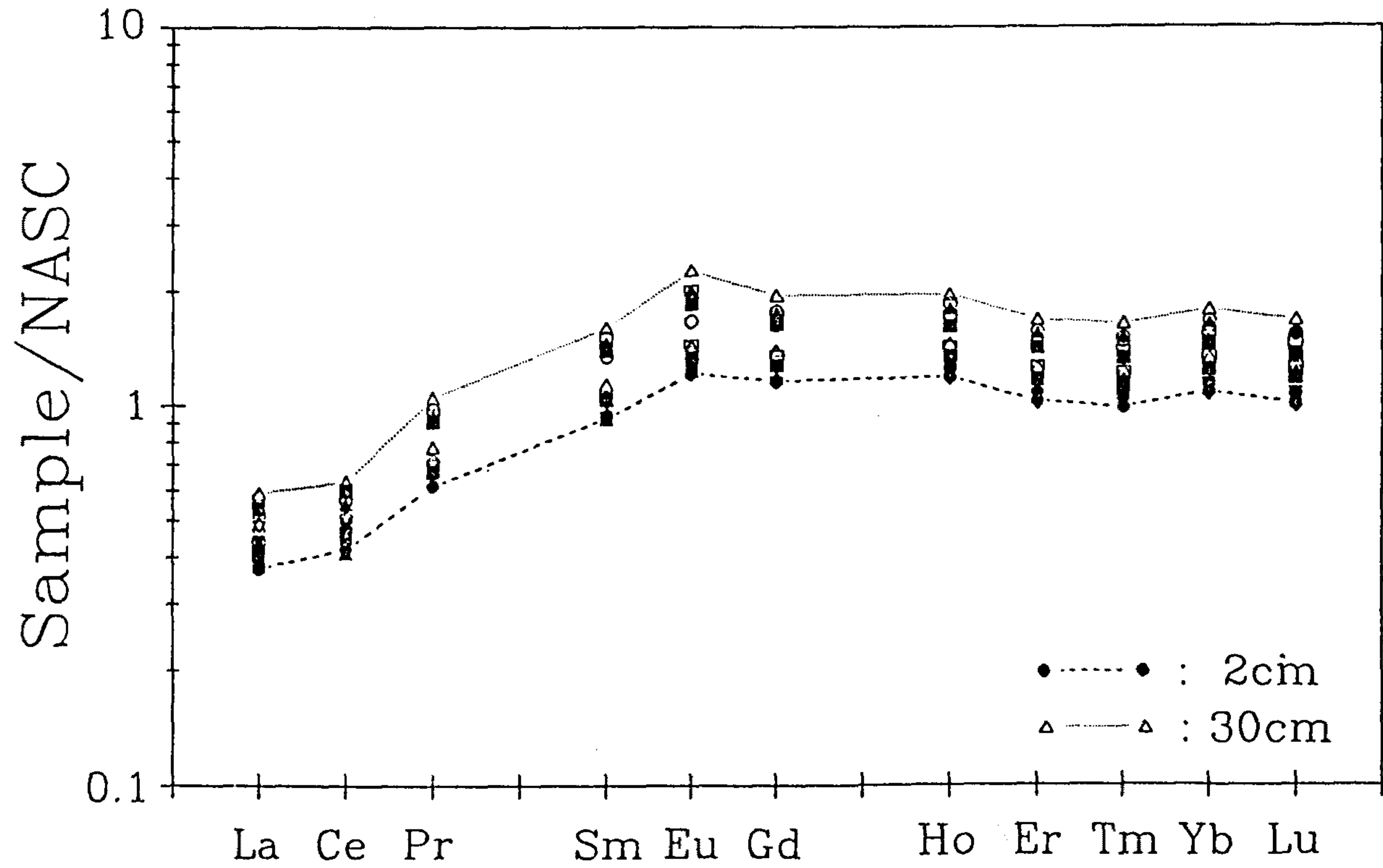


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9014)

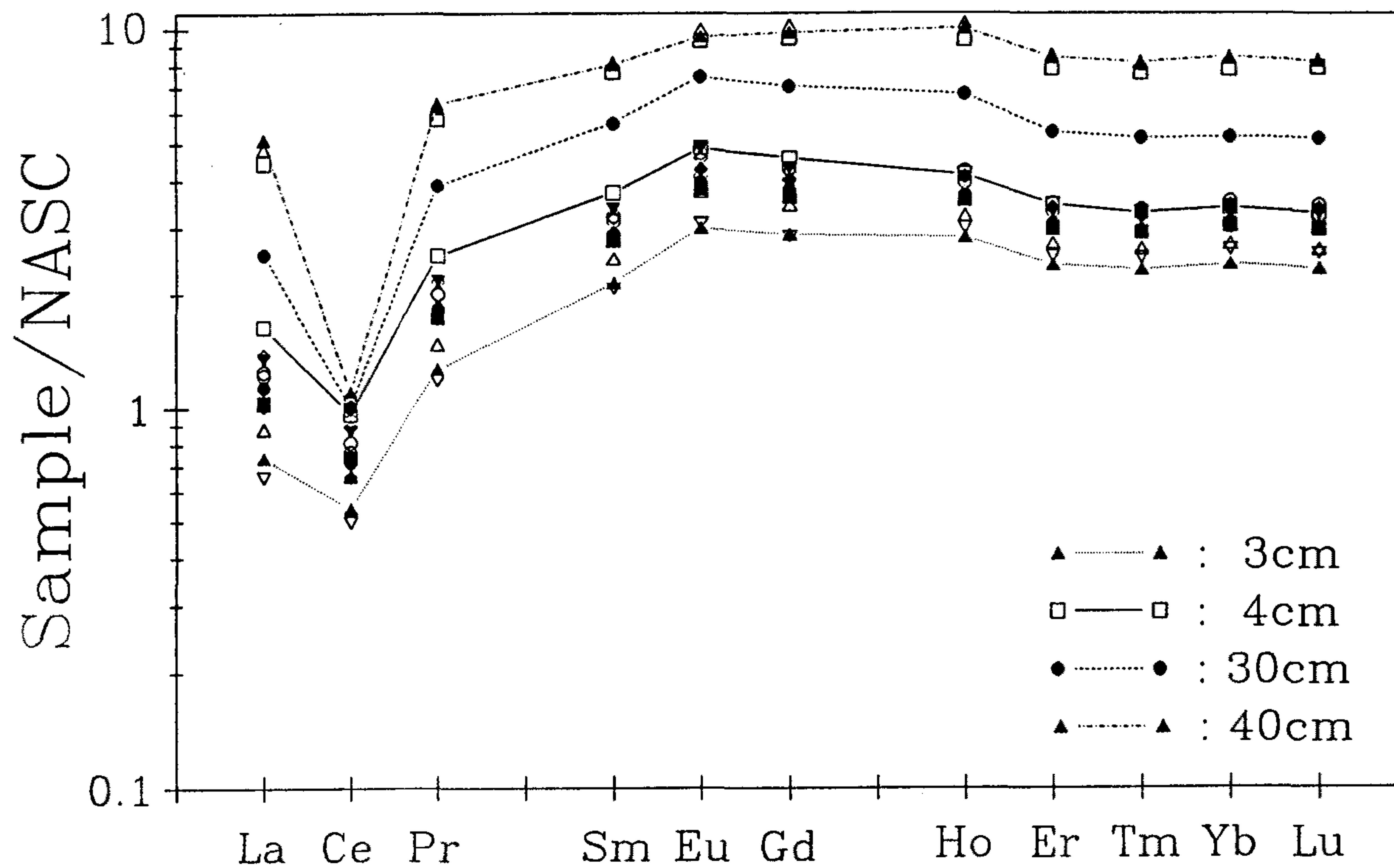


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9018)

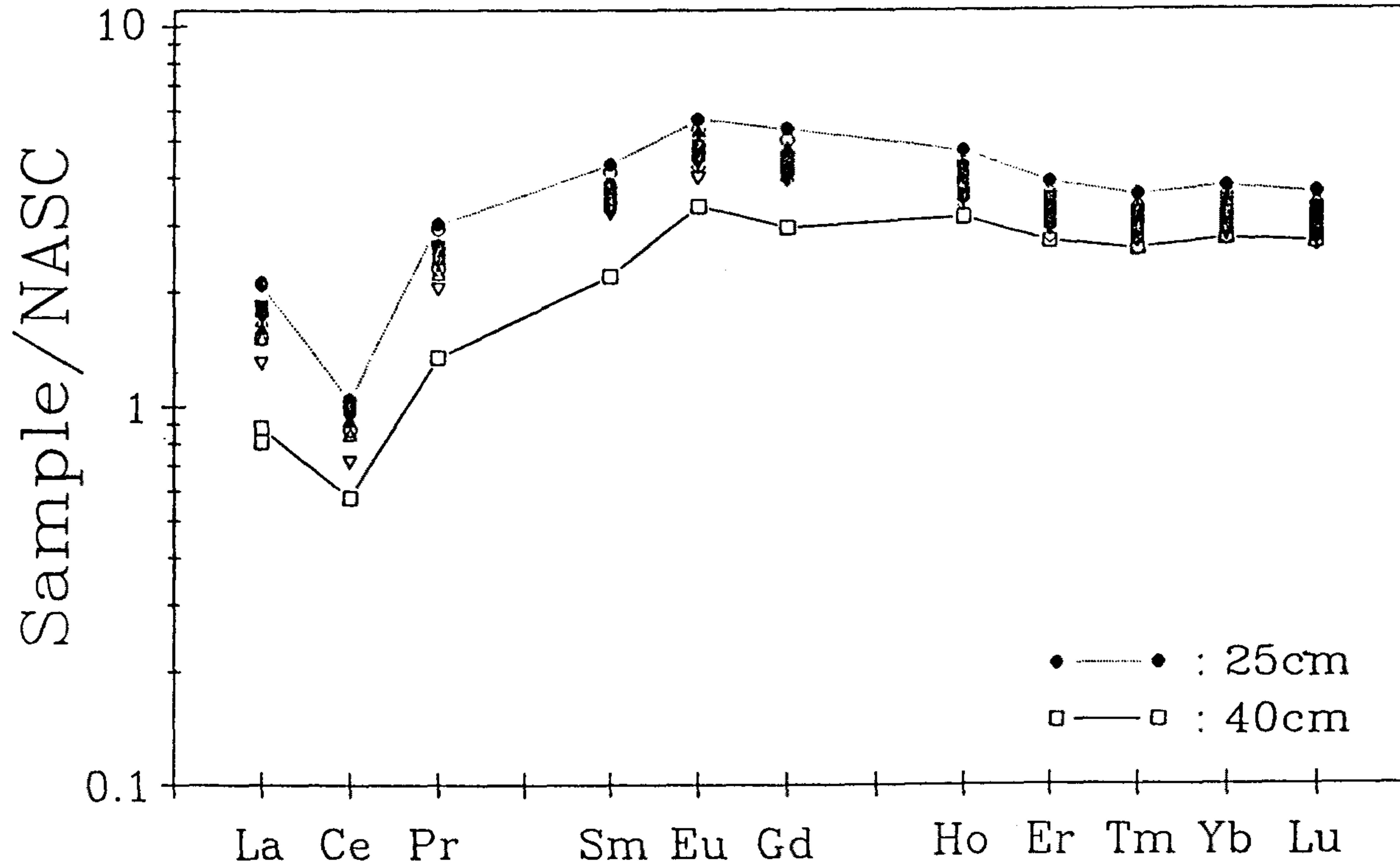


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9019)

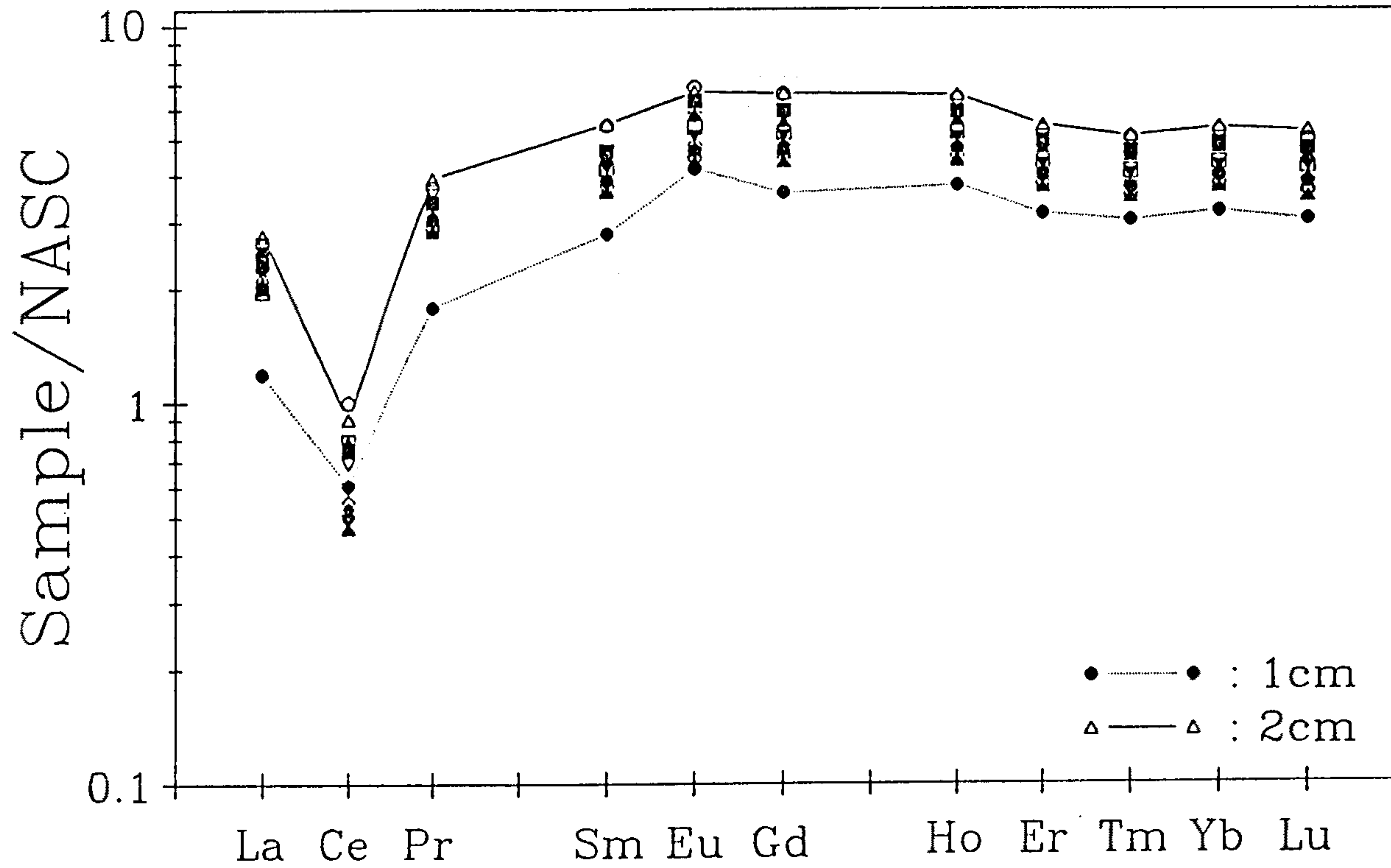


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9023)

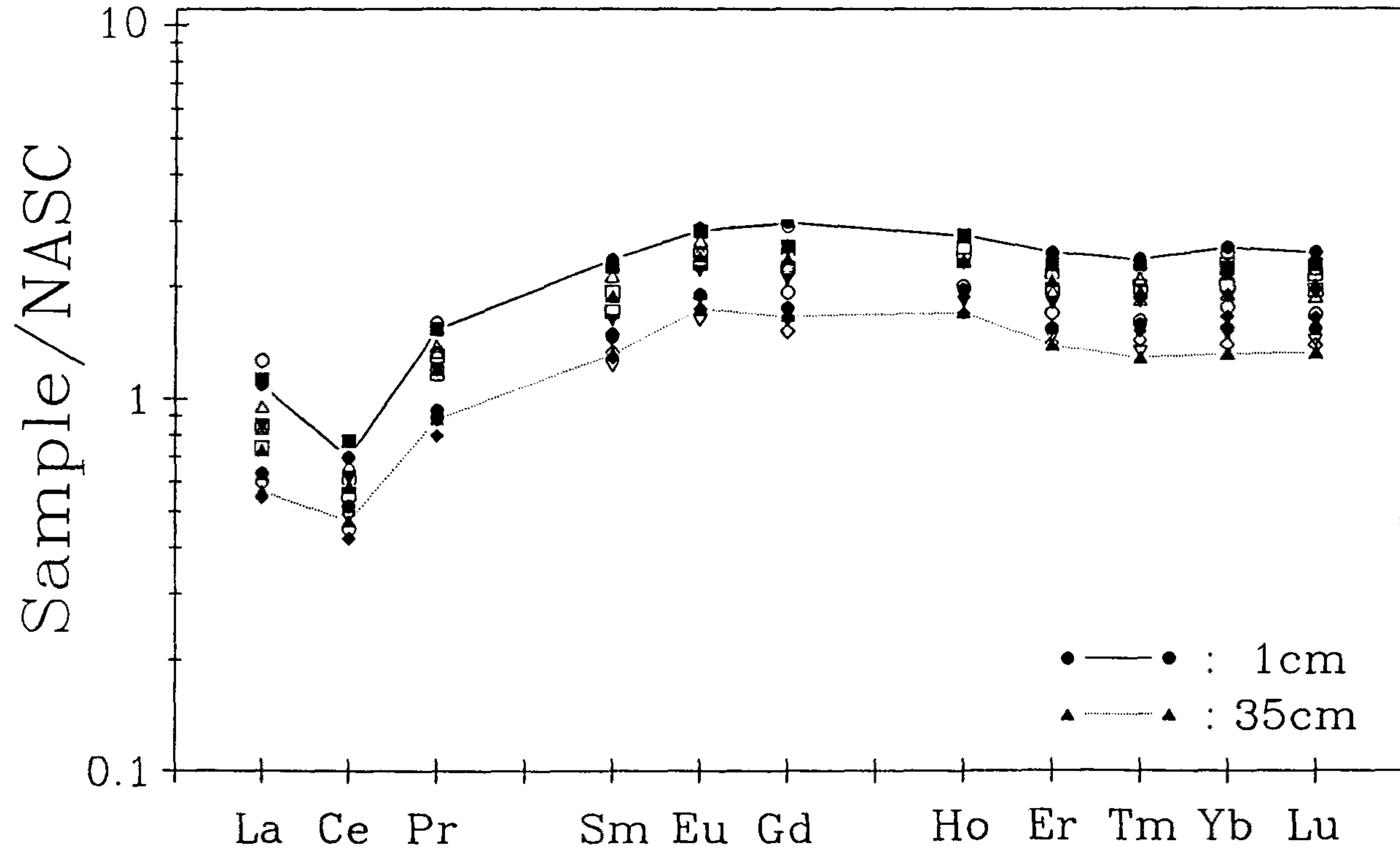


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9025)

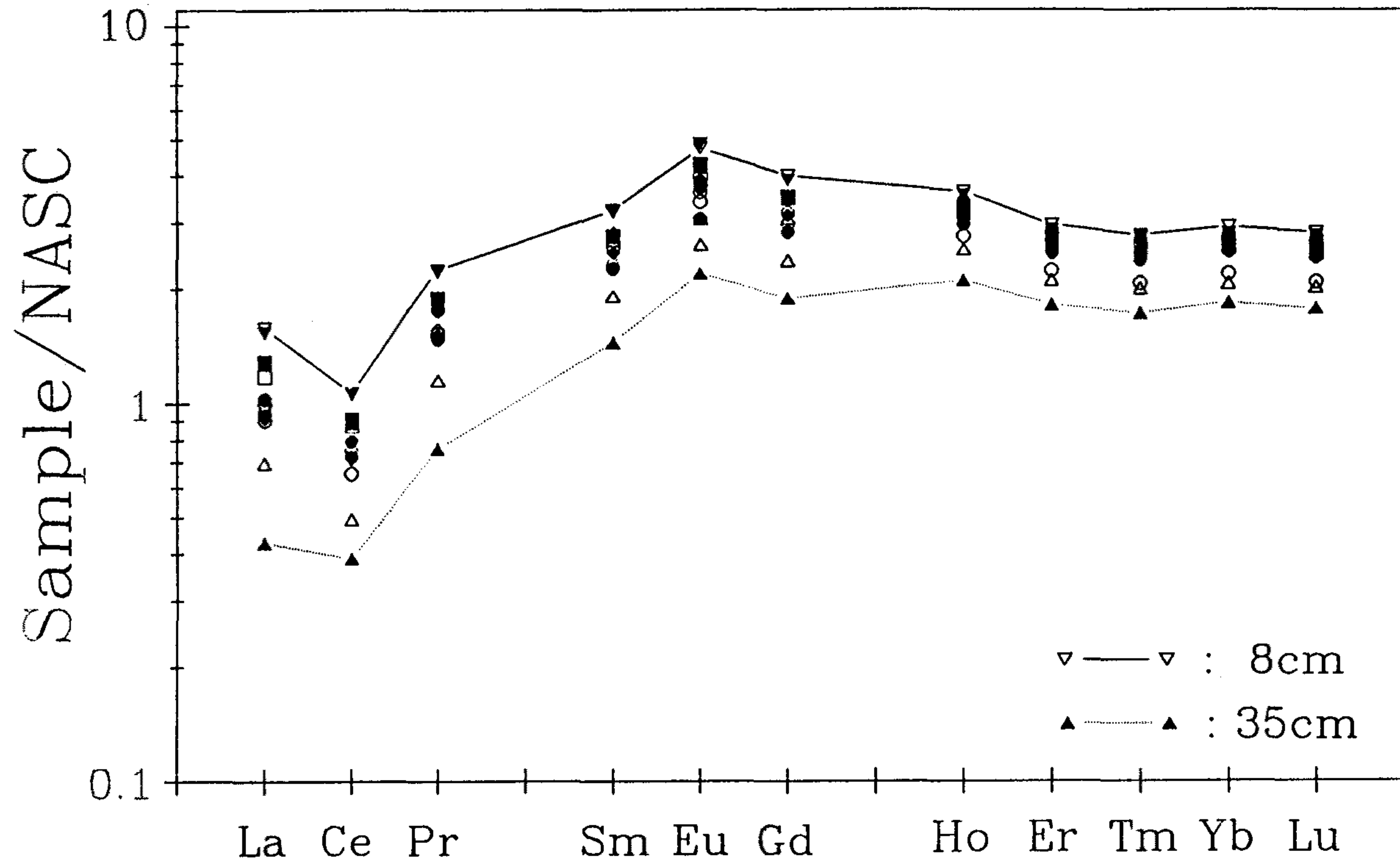


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9027)

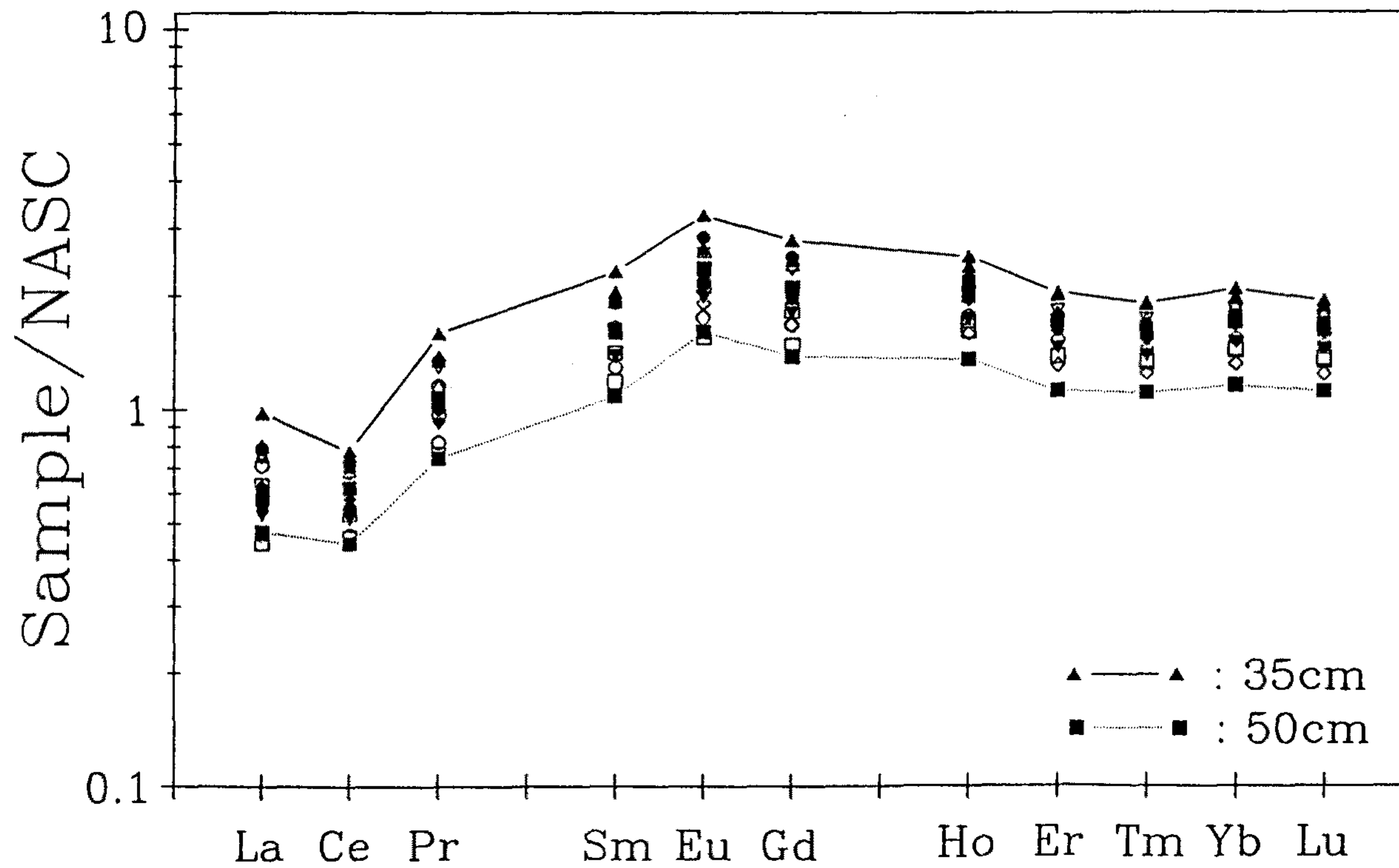


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9029)

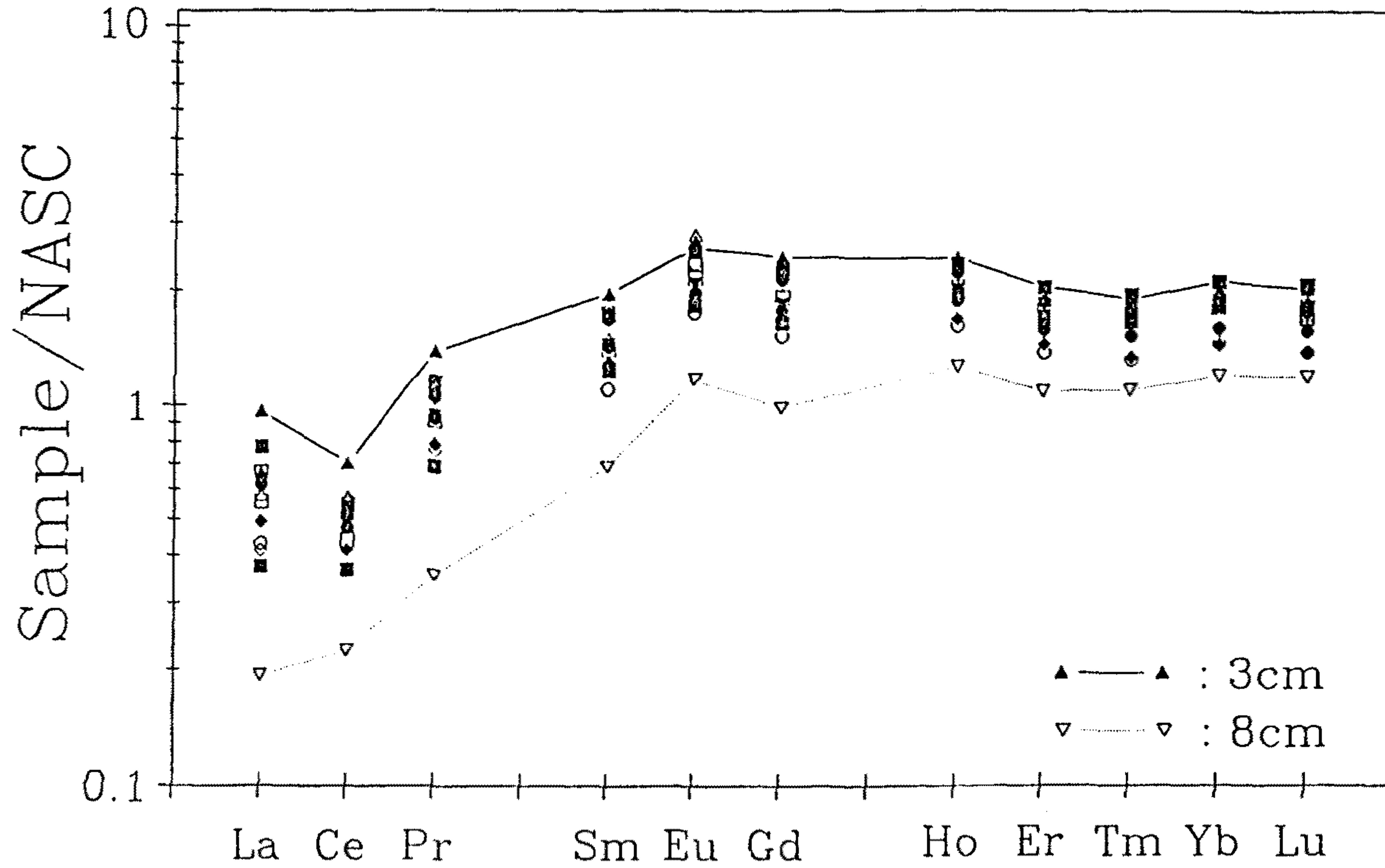


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9030)

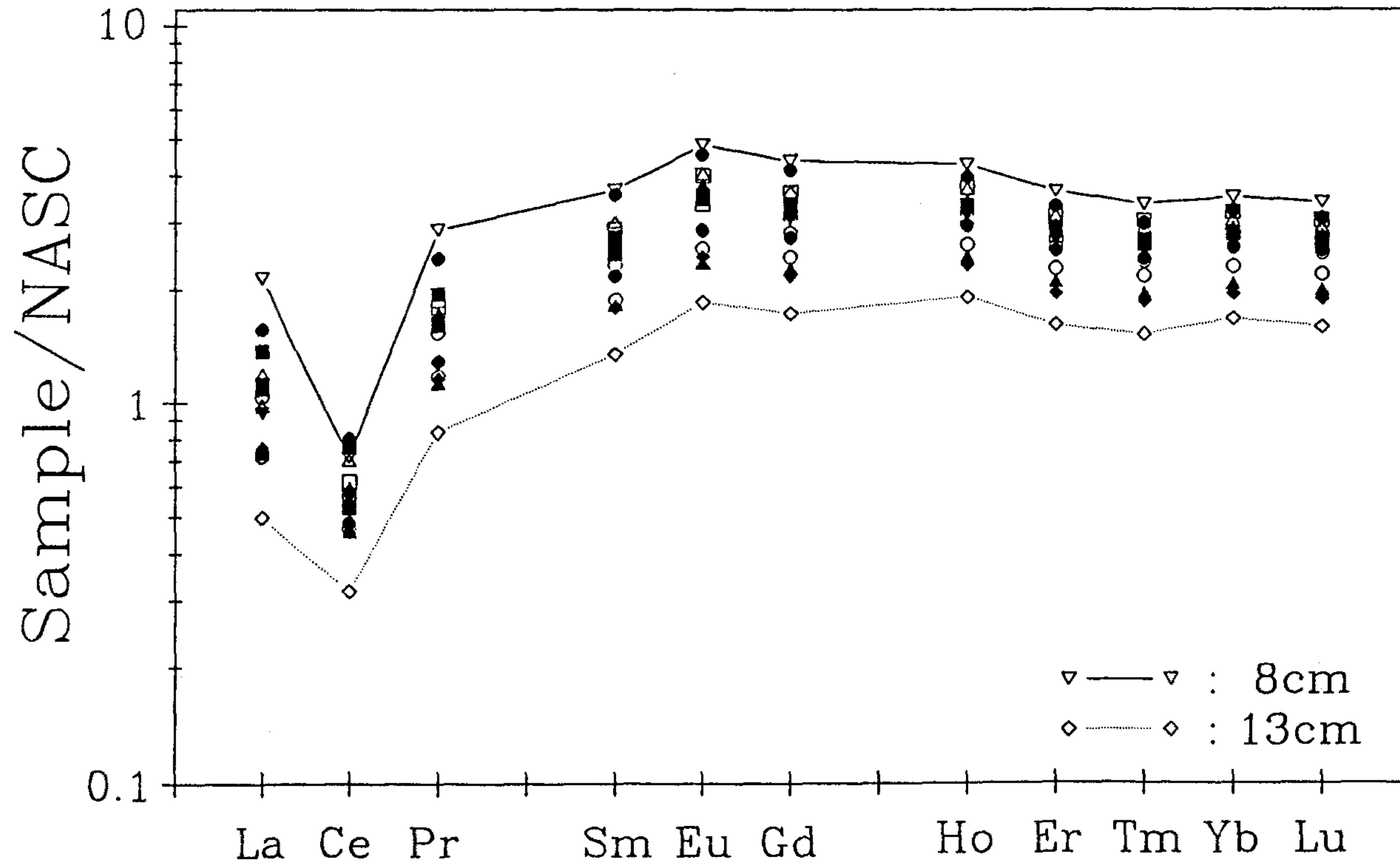


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9031)

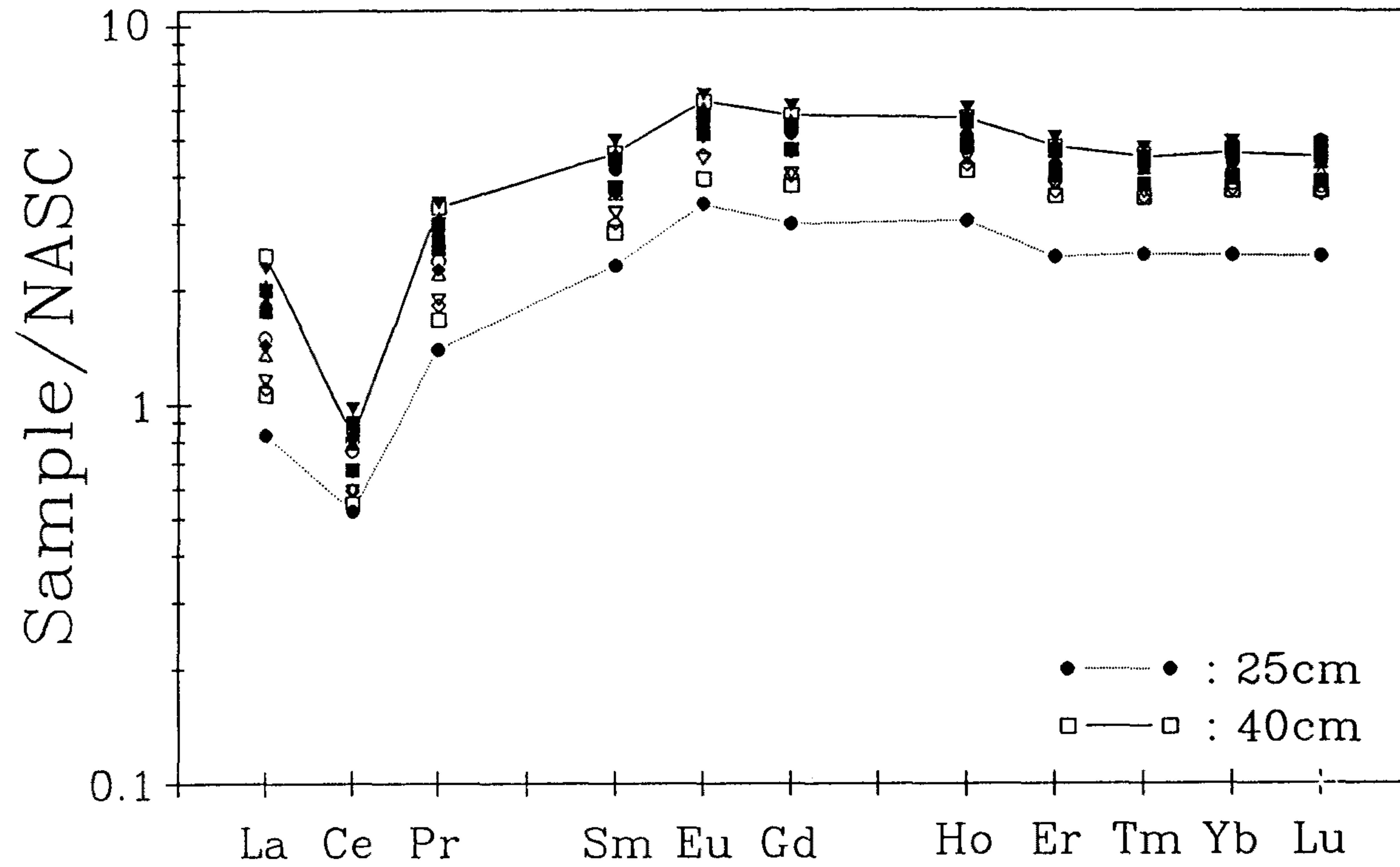


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9032)

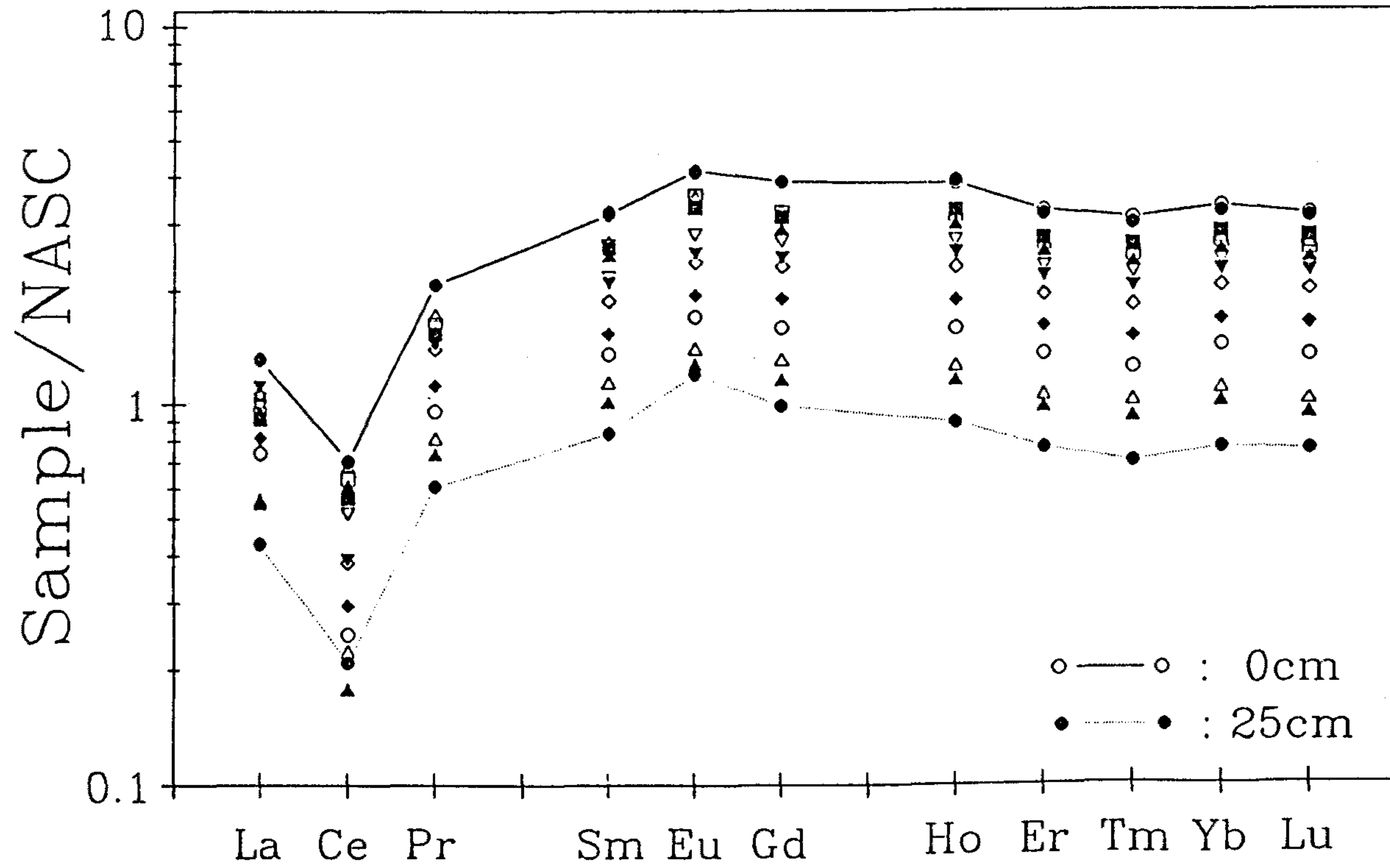


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9034)

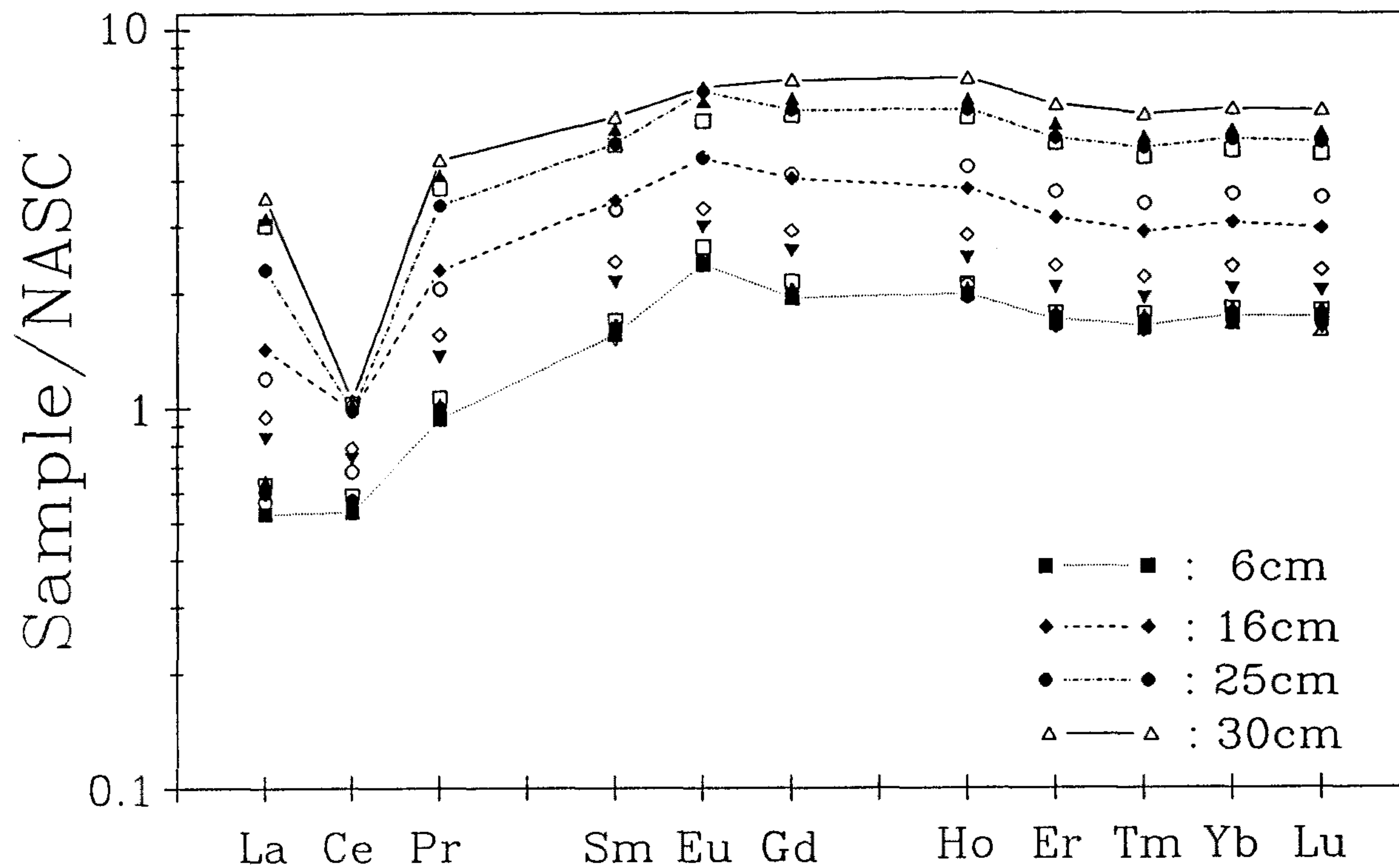


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9036)

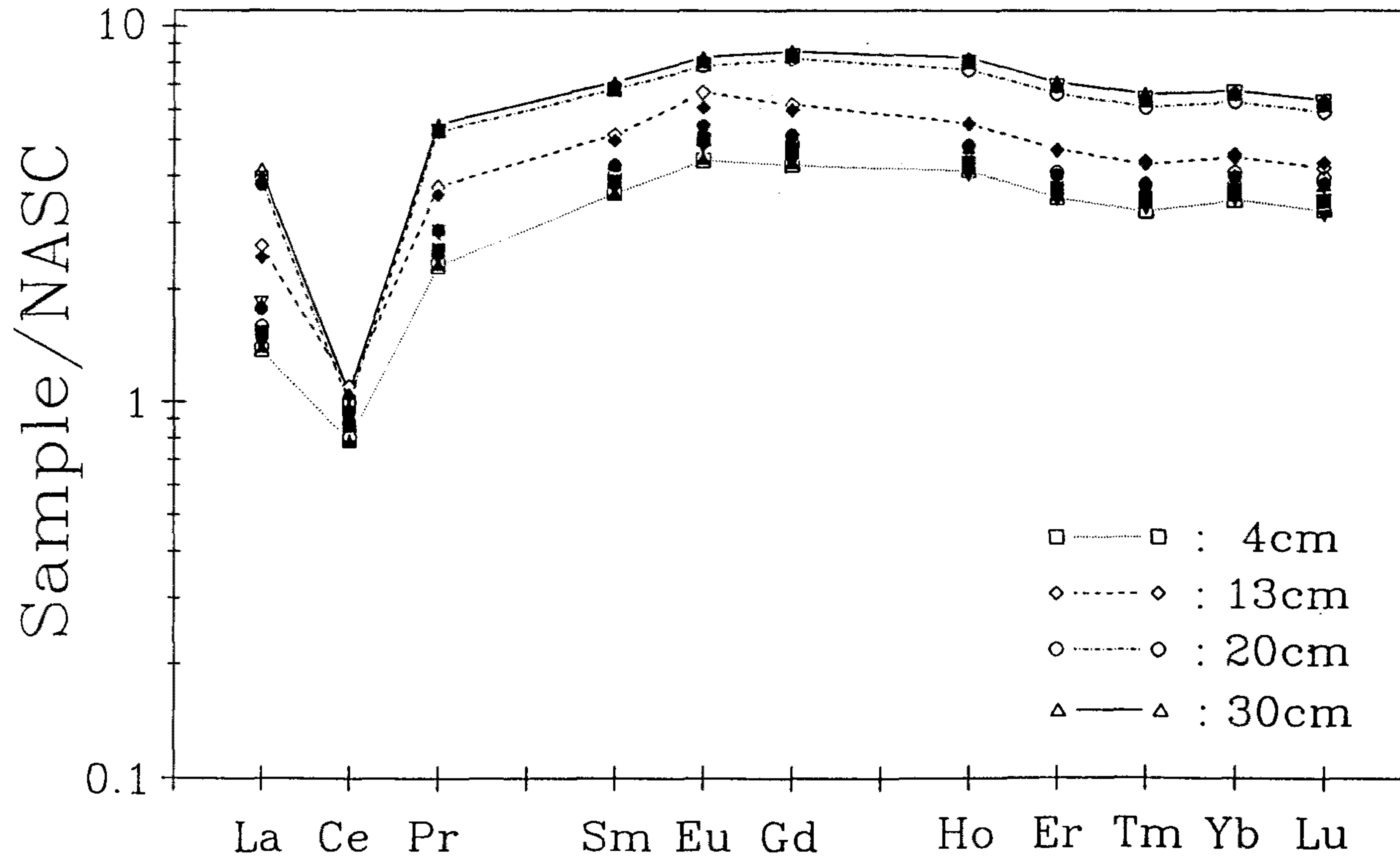


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9037)

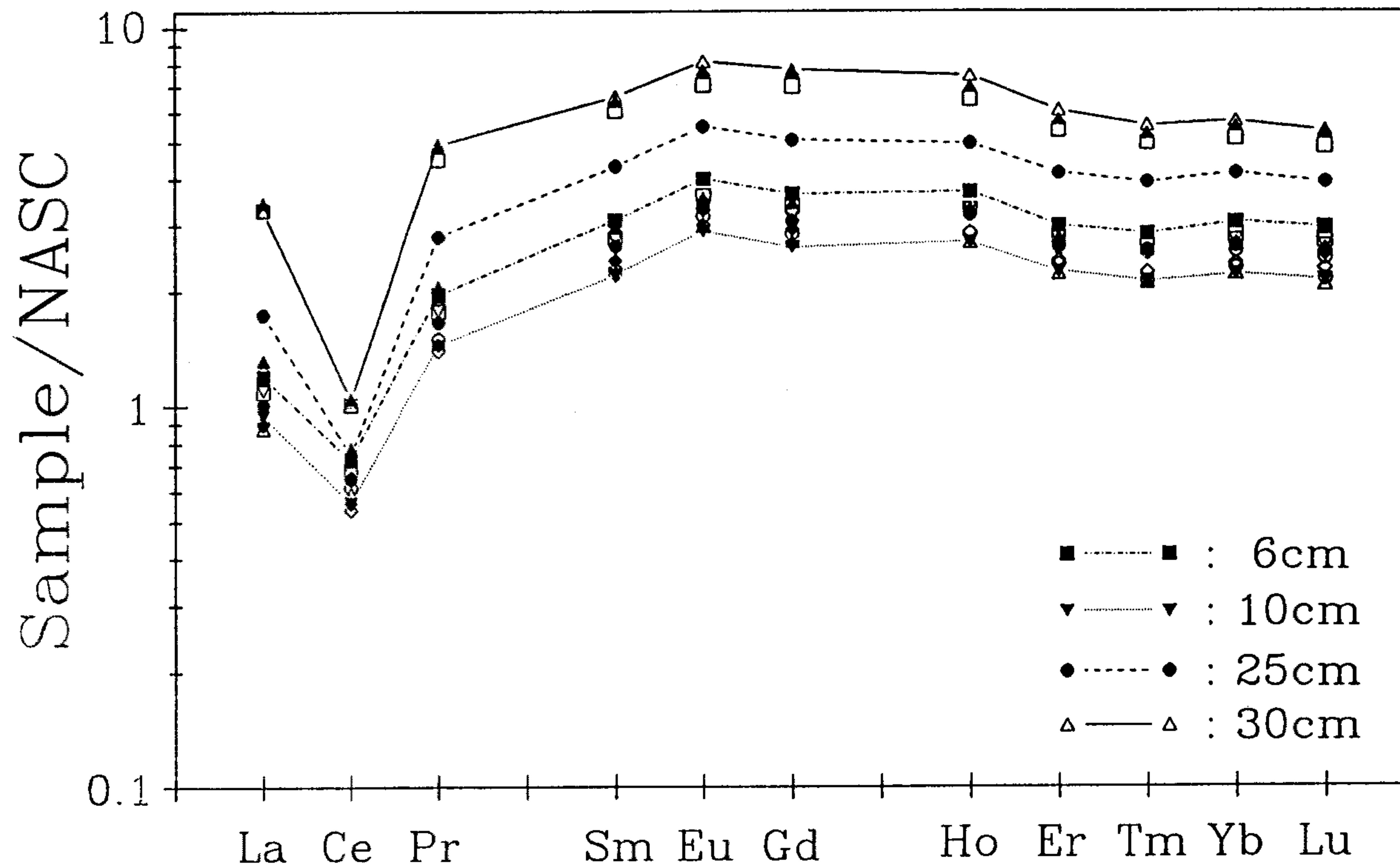


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9038)

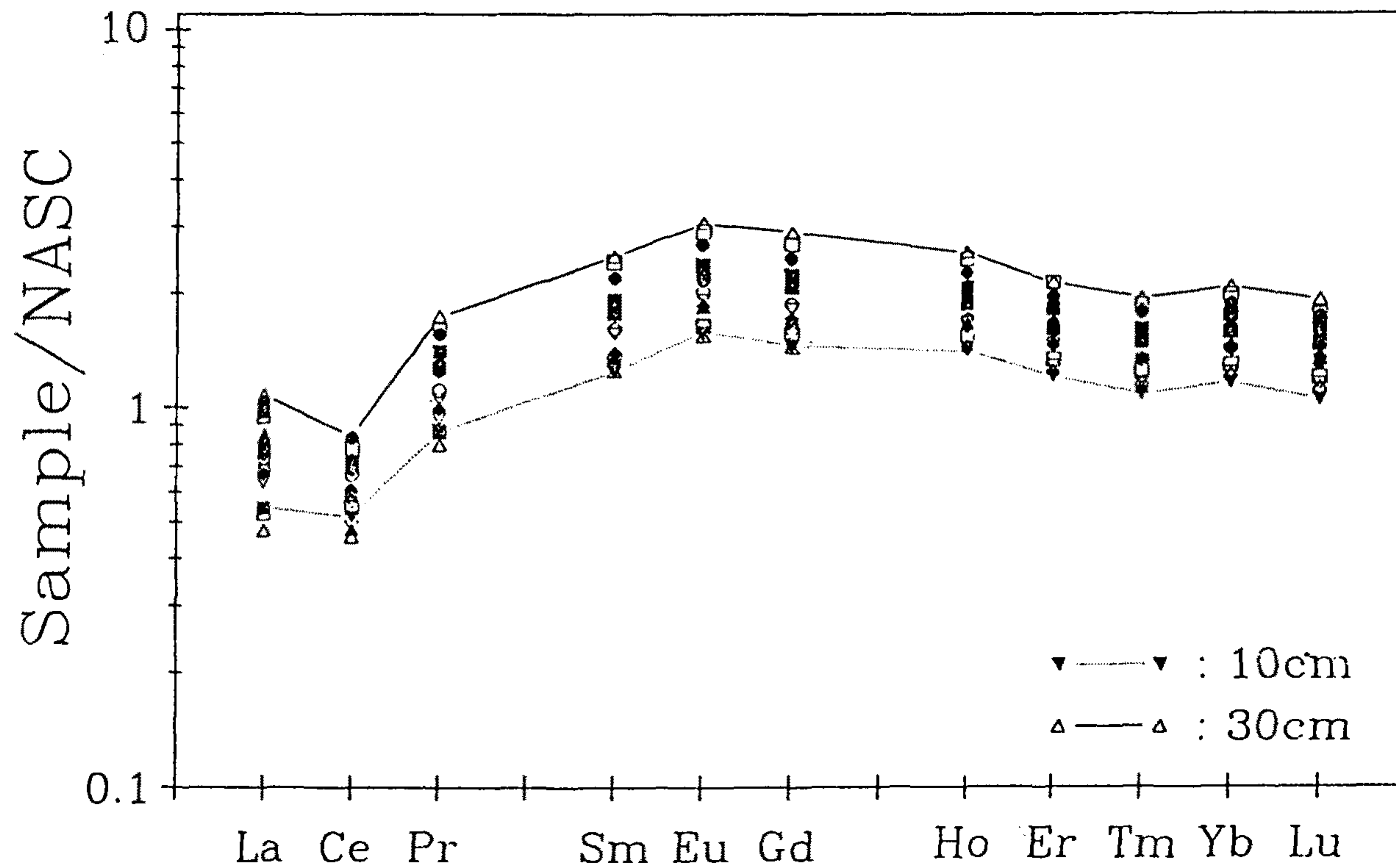


Fig. 22. Continued

REE in Sediments(st.9040)

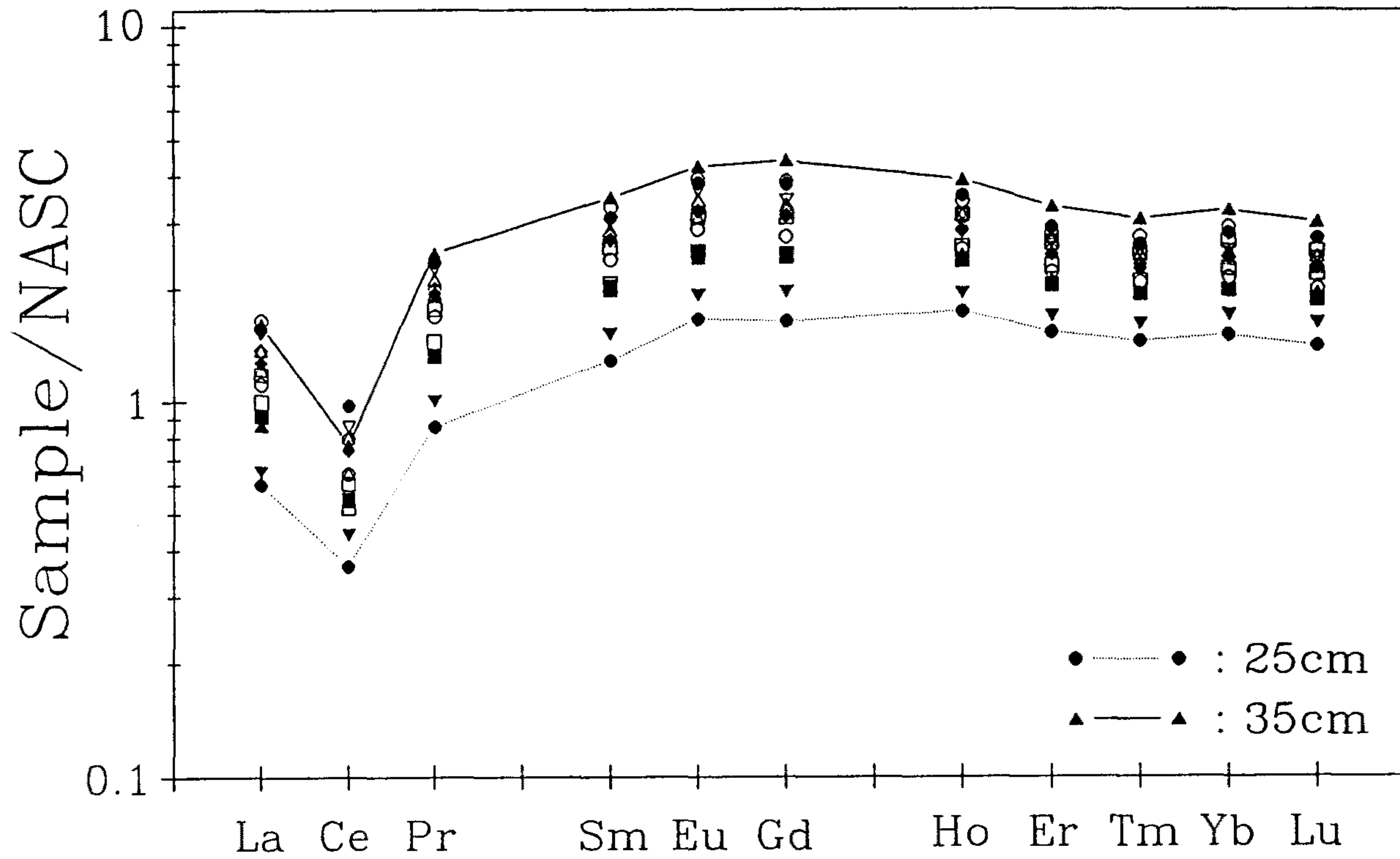


Fig. 22. Continued

연구에서는 Ce의 이상치가 무엇과 관계하는지를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 Ce의 이상치 정도를 수식으로 나타낼 수 있는 척도인 $Ce/Ce^* = 5 C_{en}/(4L_{an} + S_{mn}) - C_{en}$, L_{an} , S_{mn} 은 NASC에 의해 평균화된 수치 - 값을 다른 원소 등과 비교해 보았다. 총 시료 (N=290)를 대상으로 그림을 그려 본 결과 Ce의 이상치는 REE의 농도 및 Mn/Fe 값과 상관관계가 있는 것으로 나타났다 (Fig. 23, 24). La와의 상관관계에서는 Fig. 23의 하변쪽에서 따로 떨어져 있는 정점 12, 19, 32의 값들을 제외했을 경우 $\ln(La)$ 와 $\ln(Ce/Ce^*)$ 의 상관 관계 ($r^2 = 0.82$)가 높게 나타났으며,

$Ce/Ce^* = 2.912 \times La^{-0.498}$ 의 관계식으로 표현된다 (Fig. 25).

$\ln(Mn/Fe)$ 와 $\ln(Ce/Ce^*)$ 의 관계에서도 $r^2 = 0.465$ 로 관계가 있는 것으로 나타났다 (Fig. 24). 이것은 해수의 표층에서의 일차생산이 높을수록 퇴적물에서의 유기물함량이 높아져 속성작용이 강하게 일어나며 결과적으로 REE의 농도가 높아지며 또한 Ce의 음의 이상치가 높게 나타난다는 것을 말해준다. 퇴적물 내에서의 이러한 높은 REE의 함량과 Ce 음의 이상치가 퇴적물내에서 다른 어떤 요인들에 의해서 또한 지배받는지를 알아내기 위해 REE의 농도가 높은 곳에서 많은 구성을 보이는 smectite와 금속함량을 지배하는 미세망간단괴에 대해서 분석을 하였다. 정점 34에서 입도크기가 $1 \mu m$ 이하인 smectite를 분석해 본 결과 (Fig. 26) smectite에서는 REE 함량특성이 전체 퇴적물의 REE 농도 분포 특징을 그대로 반영하고 있는 것으로 나타났다. 즉, REE의 농도가 높고 Ce가 강한 음의 이상치를 보인 40 cm 층에서는 smectite 역시 높은 REE 농도에 강한 음의 Ce 이상치를 나타내었다. 그리고 Mn/Fe의 값에 있어서 1 cm, 20 cm 층에서는 0.002 인데 반해 40 cm 층에서는 0.008로 4배에 해당하는 수치를 보였다 (Table 13). 이것은 속성작용이 강할수록 REE의 함량이 높아진다는 것을 시사해 주었다. 퇴적물내에서 REE가 속성작용에 의해 재분포되는 과정에서 smectite에 공급 흡착되어진 것으로 여겨진다. 퇴적물내의 미세망간단괴를 분석한 결과 (Fig. 27)에 의하면

Ce Anomaly in KODOS90 Sediments

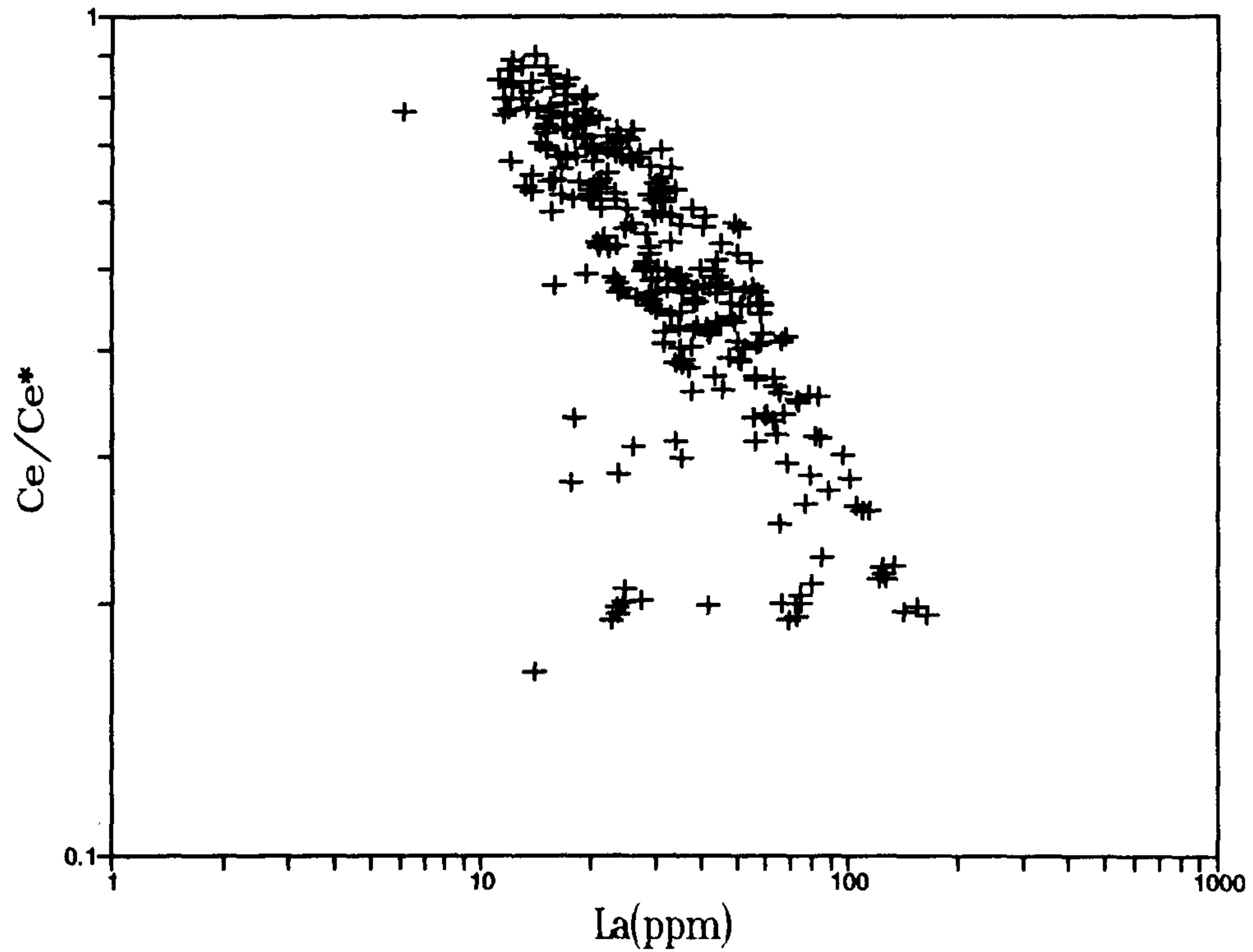


Fig. 23. Relations between Ce anomalies and La contents in KODOS90 sediments.

Ce Anomaly in KODOS90 Sediments.

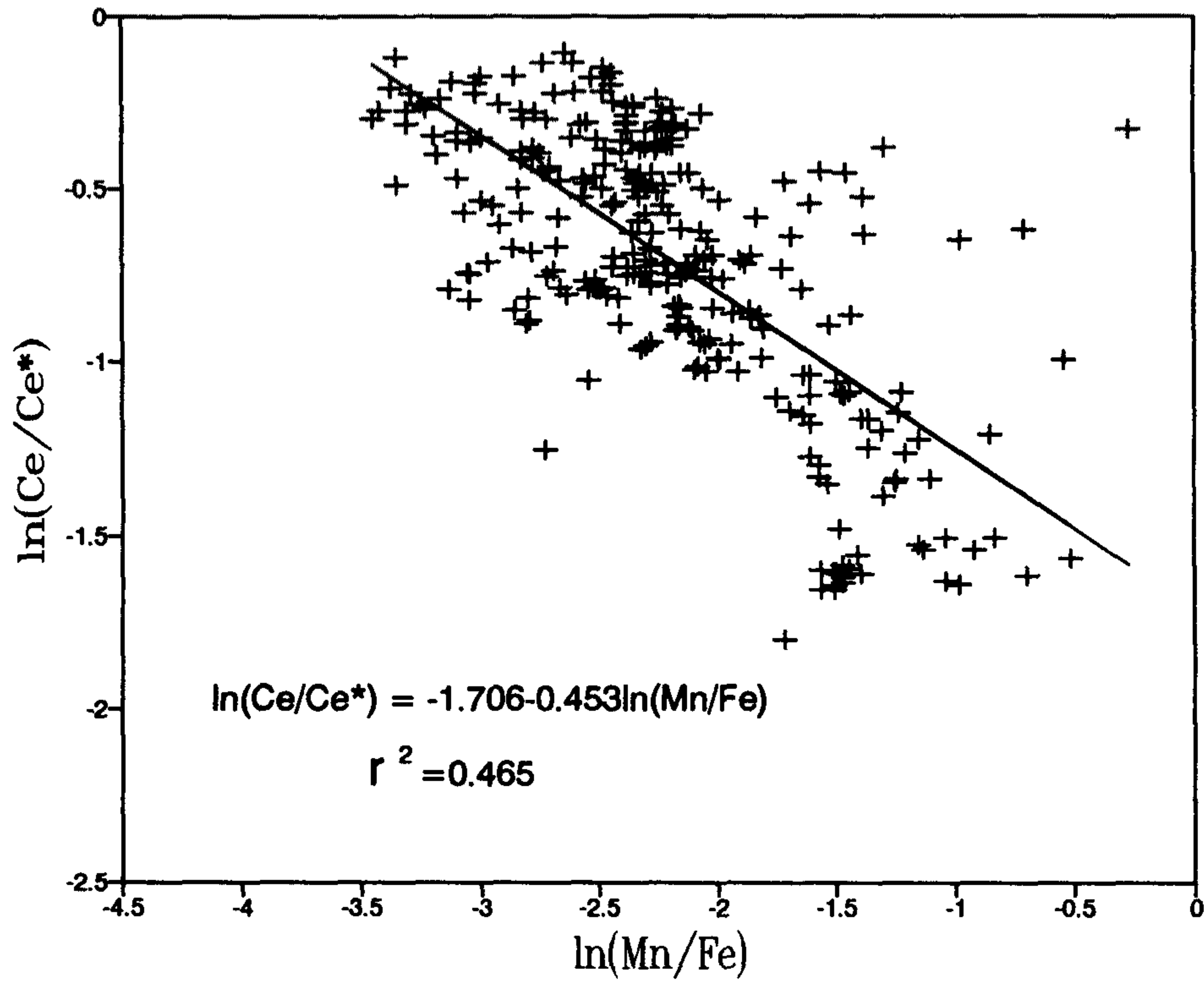


Fig. 24. Relations between Ce anomalies and Mn/Fe ratios in KODOS90 sediments.

Ce Anomaly in KODOS90 Sediments

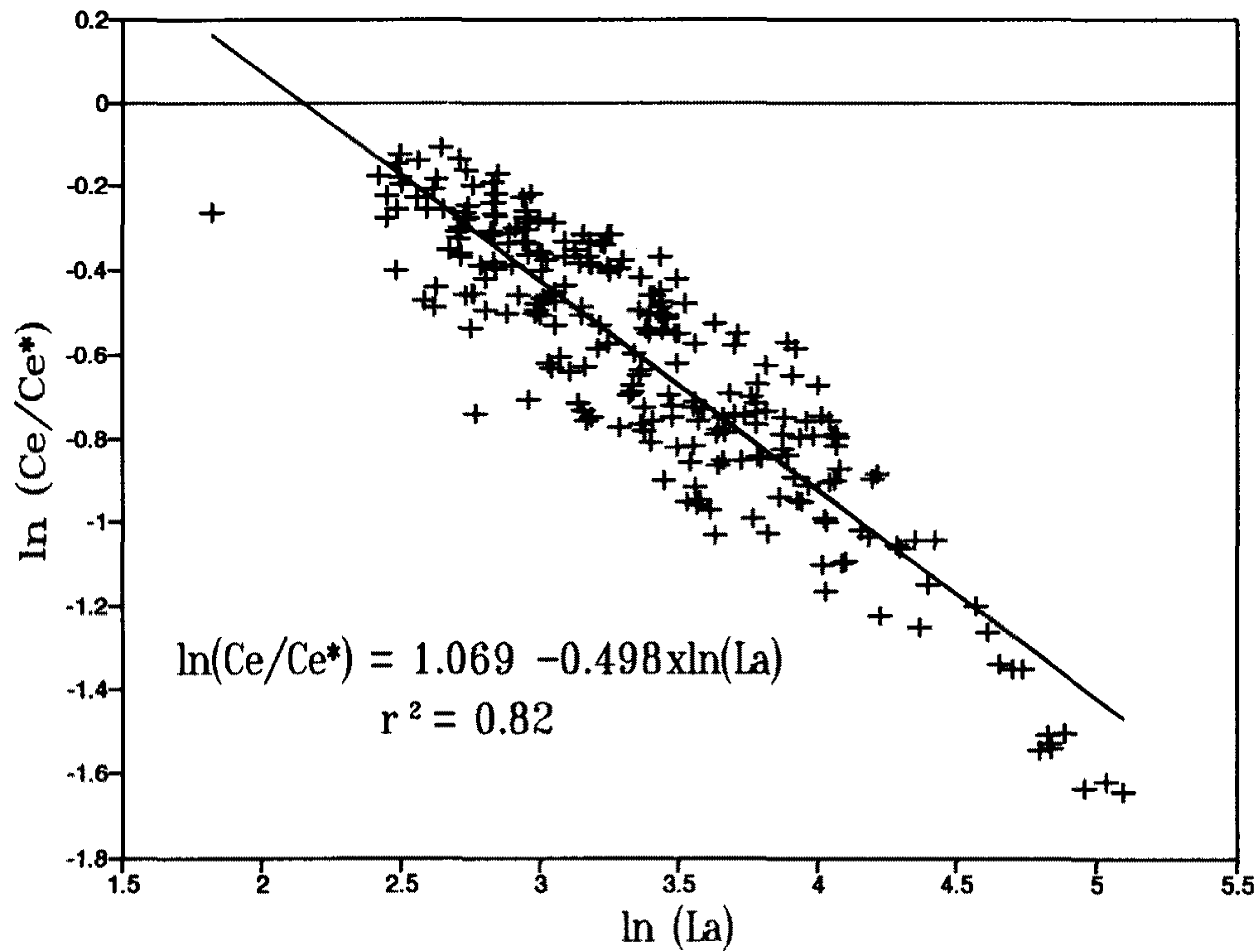


Fig. 25. Relations between Ce anomalies and La contents in KODOS90 sediments except station 12, 19 and 32.

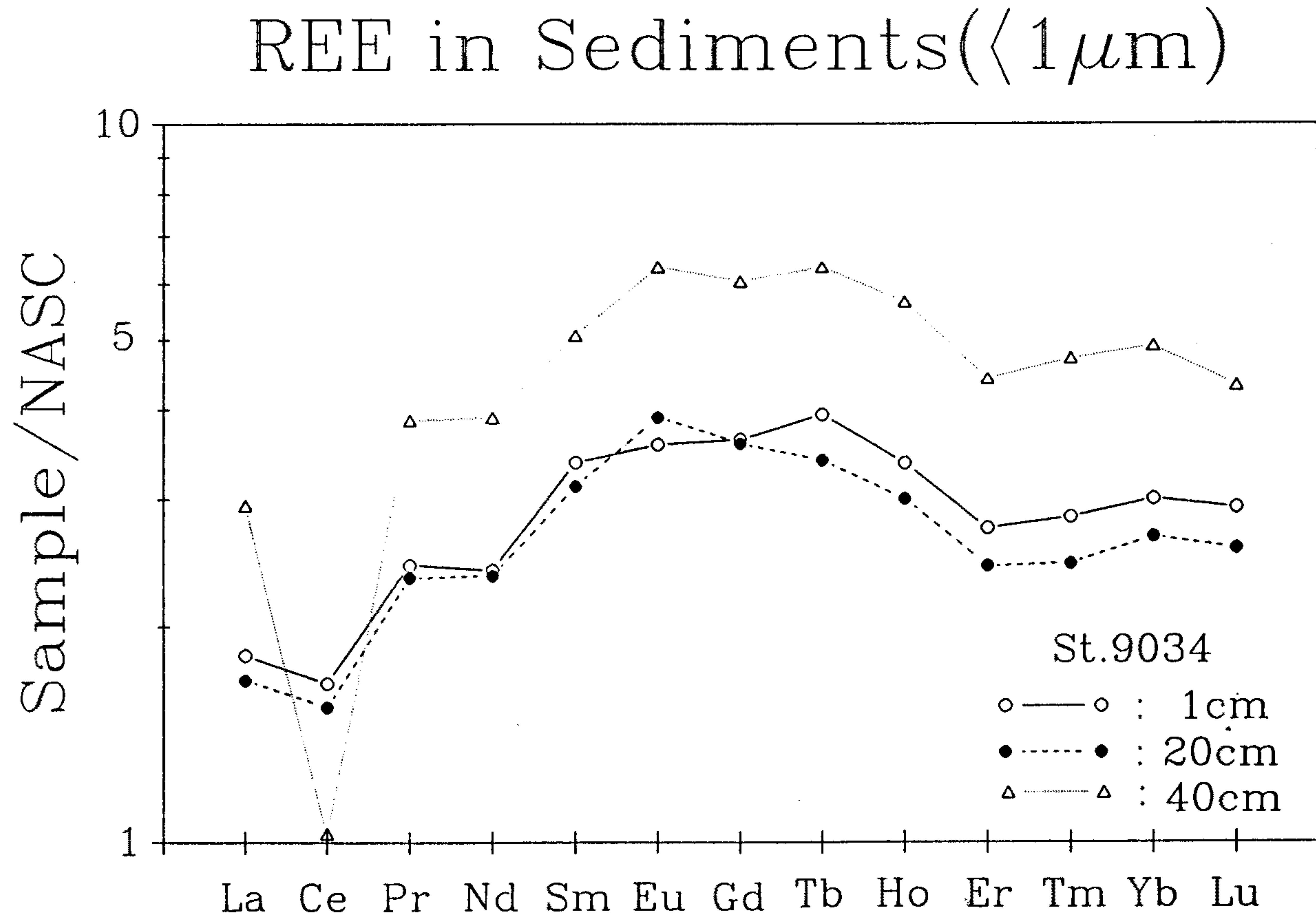


Fig. 26. REE concentrations in smectites ($< 1\mu\text{m}$) of KODOS90 sediments.

Table 13. Metal contents in smectite (< 1 μm) and micronodules in KODOS90 sediments

Sediment composition(St.9034, < 1 μm)

Depth	Fe(%)	Mn(ppm)	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Co(ppm)	Mn/Fe	Cu + Ni(ppm)
1cm	8.4	190	320	220	60	0.002	540
20cm	9.1	210	320	180	84	0.002	500
40cm	4.9	405	600	360	280	0.008	960

Micronodule composition

	St.9025	St.91A34
Fe(%)	8.3	7.7
Mn(%)	25.0	27.0
Cu(%)	0.8	1.1
Ni(%)	0.7	1.3
Co(%)	0.3	0.2
Mn/Fe	3.0	3.5
Cu + Ni(%)	1.5	2.4

REE in Micronodule

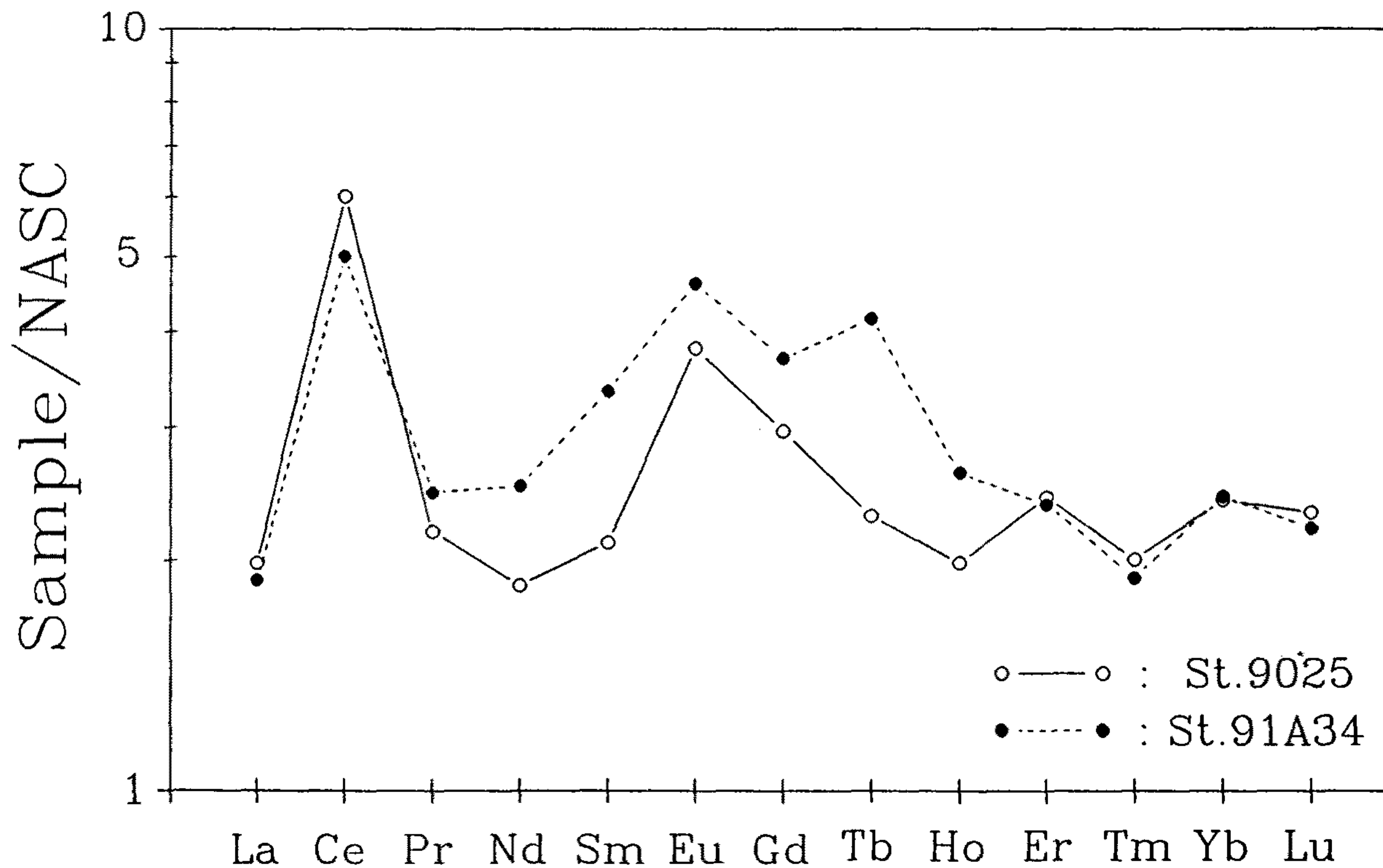
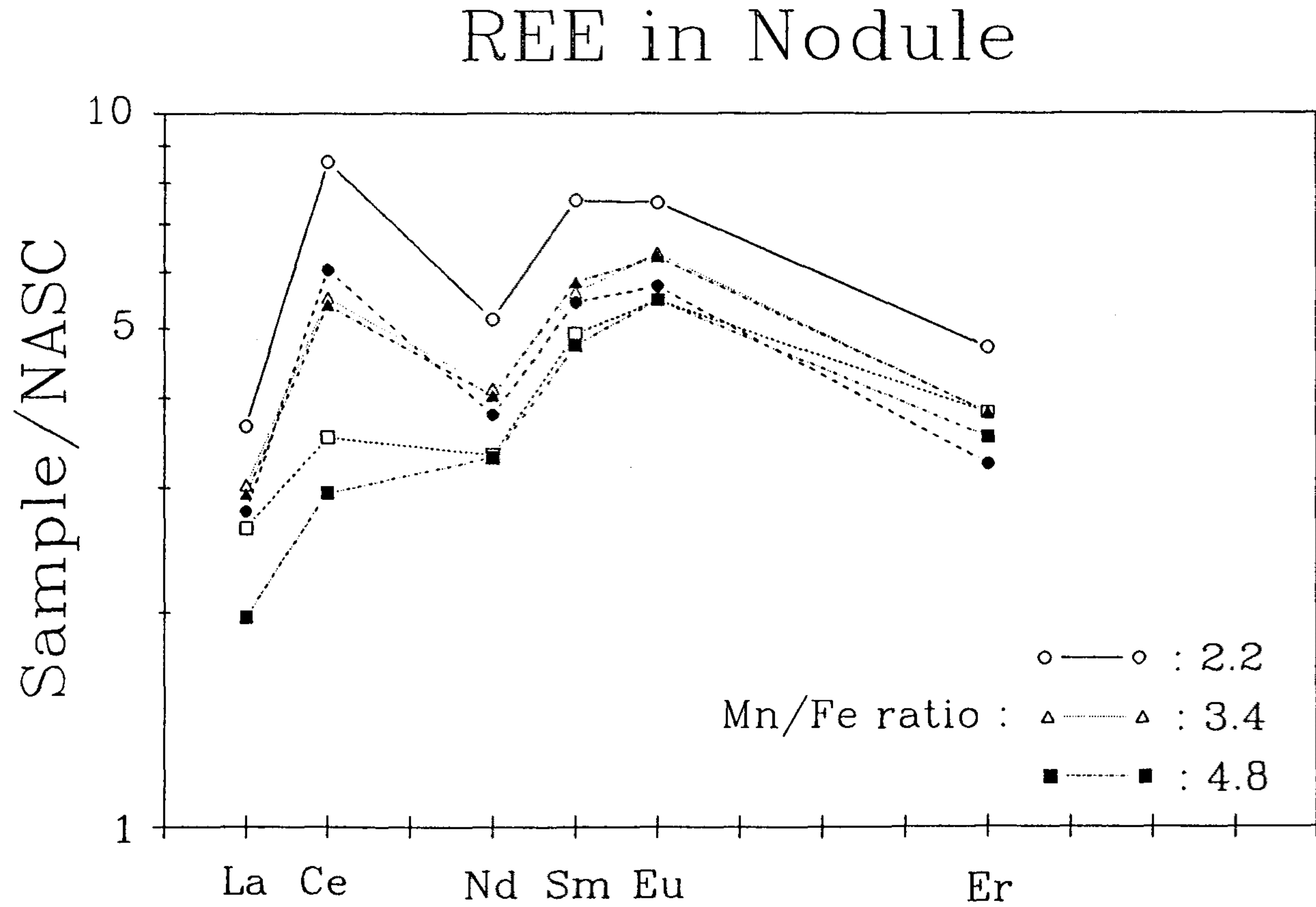


Fig. 27. REE concentrations in micronodules of KODOS90 sediments.

smectite와는 달리 강한 Ce의 양의 이상치를 보였는데 이것은 Elderfield et al. (1981)의 망간단괴에서의 값들 (Fig. 28)과 비교할 때 절대적인 함량은 적으나 분포양상은 같았다. 그리고 미세망간단괴에서는 Eu의 양의 이상치를 보였는데 이지역에서의 미세망간단괴의 형성이 hydrothermal fluid와 관계된다는 것을 시사해주는 것이다. Elderfield et al. (1987)은 hydrothermal fluid의 농도가 Eu의 양의 이상치와 비례한다고 보고하였다.

2)결 론

이상을 종합하면 이지역의 높은 REE 함량 및 Ce의 음의 이상치는 수층의 높은 일차생산력 및 일차생산자들 중에서 특히 규소를 많이 함유한 규조류 (diatom), 방사충류 (radiolarian) 등과 관계된다. 수층에서 높은 규질을 포함한 많은 유기물들이 해저면으로 공급되면 퇴적물내에서 강한 속성작용을 일으켜 퇴적물내에 REE를 재분포시키는 과정에서 smectite와 미세망간단괴에 흡착되어 REE의 농도를 증가시키게 된다. 그러나 이러한 과정중에서 Ce은 해수중에서 Ce(IV) hydroxide의 형태로 미세망간단괴등에 우선적으로 흡착이 일어나며 미세망간단괴의 형성은 hydrothermal fluid와 관계된다. 그리고 이지역에서의 Ce의 이상치 정도는 $Ce/Ce^* = 2.912 \times La^{-0.498}$ 의 관계식으로 표현된다.



from Elderfield et al., 1981

Fig. 28. REE concentrations and Mn/Fe ratios in ferromanganese nodule (Elderfield et al., 1981).

여 백

제3장 연구 기기 및 방법 개발

3.1. 전기화학적 용존산소 적정장치 개발

해수내의 용존 산소를 측정하는 방법은 Winkler법으로 19세기 후반에 제안되어 매우 오래 전부터 가장 일반적인 방법으로 받아들여 지고있다. 이 방법은 용존 산소가 강염기 하에서 Mn^{2+} 와 $Mn(III)$ hydroxide로 침전되어 산소가 고정된 뒤 낮은 pH에서 다시 Mn^{3+} 이온으로 녹인 후 이것이 I^- 를 I_2 로 산화시킨 다음 thiosulfate로 I_2 의 양을 측정하여 간접적으로 용존산소의 양을 알아내는 방법이다.

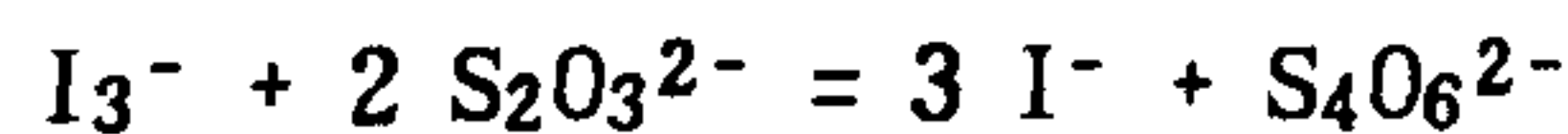
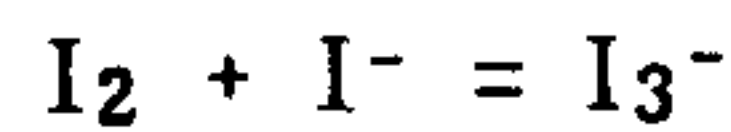
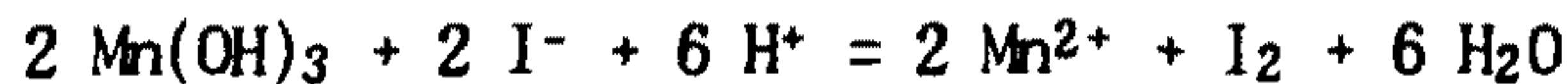
Thiosulfate로 적정할 때 종말점에서의 용액의 색 변화는 노란색에서 무색으로 바뀌는데 이때에 이를 좀더 정확히 알아보기 위하여 지시약으로 녹말 (starch)을 사용하지만, 최근에 와서는 종말점을 광학적 방법 또는 전기화학적 방법으로 찾아낸다. 광학적인 방법은 자외선을 이용하여 적정중의 용액의 색 변화를 관찰하여 종말점을 알아내는 방법이고, 전기화학적 방법은 적정 도중에 일어나는 산화, 환원 반응의 전기적 성질을 이용하는 것이다. 이러한 여러가지 방법의 감도(sensitivity)는 starch를 지시약으로 사용하는 경우 $10 \mu\text{equiv/l}$, 전기화학적 방법이 $0.02 \mu\text{equiv/l}$, 자외선을 이용한 광학적 방법이 $0.015 \mu\text{equiv/l}$ (Grasshoff, 1981)로 전기화학적 또는 광학적 방법이 starch를 지시약으로 사용하는 방법에 비해 약 50배 이상의 감도를 보여 훨씬 더 정확한 자료를 제공할 것이 기대된다. 또한 국제 물질 수지 연구 (JGOFS)등 최근의 세계적인 연구에서도 광학적 또는 전기화학적 방법을 권장하고 있다 (JGOFS, 1990).

광학적 방법이 전기화학적 방법에 비해 감도가 좋긴하지만, 광학적 방법은 자외선을 이용하므로 자외선 광원과 photodiode등 광학적 장비가 필요하여 기기의 설치가 어려운 반면, 전기화학적 방법은 전극과 전압원및 전류측정 장치로 쓰이는

연산 증폭기로 구성되어 기기의 구성이 간단하고 제작이나 설치에 드는 비용도 저렴하다. 따라서 본 연구에서는 용존산소 측정의 종말점을 결정하는 데에 전기화학적 방법을 도입하고, 이를 위하여 필요한 기기를 개발, 제작하였으며, 개인용 전산기를 이용하여 자동화하였다.

1) 측정 원리

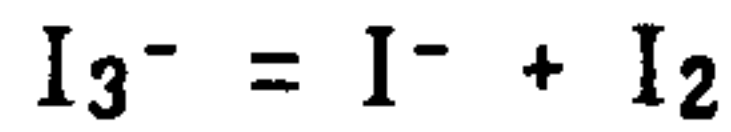
Winkler법은 강염기 내에서 manganese(II) hydroxide와 수중의 용존 산소가 강하게 결합하여 Mn^{2+} 를 Mn^{3+} 로 산화시키면서 manganese(III) hydroxide로 침전되어 수중의 용존산소를 고정시킨뒤 이에 산을 첨가하여 pH 2.5이하로 낮추면 침전되었던 Mn^{3+} 이 Mn^{2+} 로 환원되고 동시에 iodide 이온을 iodine으로 산화시킨다. 산화된 iodine을 thiosulfate로 적정하여 간접적으로 용존 산소의 양을 알아내는 방법이다. 이들 과정을 화학 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



일반적으로 적정시의 종말점에서 노란색을 띄고 있는 용액이 무색으로 바뀌는데 이를 좀더 명확히 보기위해서 starch를 지시약으로 사용한다. Starch는 I_2 와 만나면 보라색이되고 I_2 가 없는 경우에는 색깔을 띄지 않아 보라색 용액이 무색이될 때 이를 종말점으로 택한다. 그러나, 용액의 색변화를 눈으로 확인해야하고 사람의 눈의 감도가 그리 좋지 못하므로 당연히 기기적인 방법에 의한 종말점 결정보다 감도가 떨어지게된다.

전기화학적 종말점 결정 방법으로는 'dead-stop' 적정을 사용한다. Dead-stop

적정에 사용되는 전극은 작은 표면적을 가진 2개의 백금 전극 (double platinum electrode)이며, 이것의 전체적인 모식도를 Fig. 29에 나타내었다. 이 전극에 약 100mV의 전압을 가해주는 경우, 양극 (cathode)에서는



의 반응이 일어나 depolarize되고 음극 (anode)에서는 위의 역반응에 의해 depolarize된다. 두 전극이 모두 depolarized되었을 경우에만 전극을 통해 전류가 흐르는데



의 반응으로는 전극을 depolarize시킬 수 없다. 따라서 적정이 시작되기 전 iodine의 농도가 높은 경우에는 전극을 통해 많은 전류가 흐르게 되고 적정이 진행됨에 따라 iodine의 농도가 줄게 되고 따라서 전극을 통해 흐르는 전류도 줄어들게 되며 종말점에서는 마침내 전류가 거의 흐르지 않게 된다. 만일 용액을 적정 도중 일정한 속도로 저어준다면, 전류의 감소는 용액내의 iodine 농도의 감소와 비례하게 된다. 따라서 적정이 진행되면서 전류의 변화를 관찰하여 전극을 통해 흐르는 전류값이 0이 되는 낮은 전류값에서 더 이상 변화하지 않는 점을 찾아 그 때까지 적정에 사용된 thiosulfate의 부피를 알아내는 방법이 용존 산소 측정을 위한 전기화학적 종말점 결정법이다 (Fig. 30).

2) 기기 구성

앞서 설명한 바와 같이 dead-stop 적정을 위해서는 적정에 필요한 적정액을 시료 용액에 넣어 주는 뷰렛과 전극에 일정한 전압을 걸어 주기위한 정전압원, 및 전극을 통해 흐르는 전류를 측정할 수 있는 장치가 필요하다 (Fig. 31).

본 연구에서는 뷰렛은 전동 모터로 작동하는 전동 뷰렛 (TACUSSEL EBX3)을

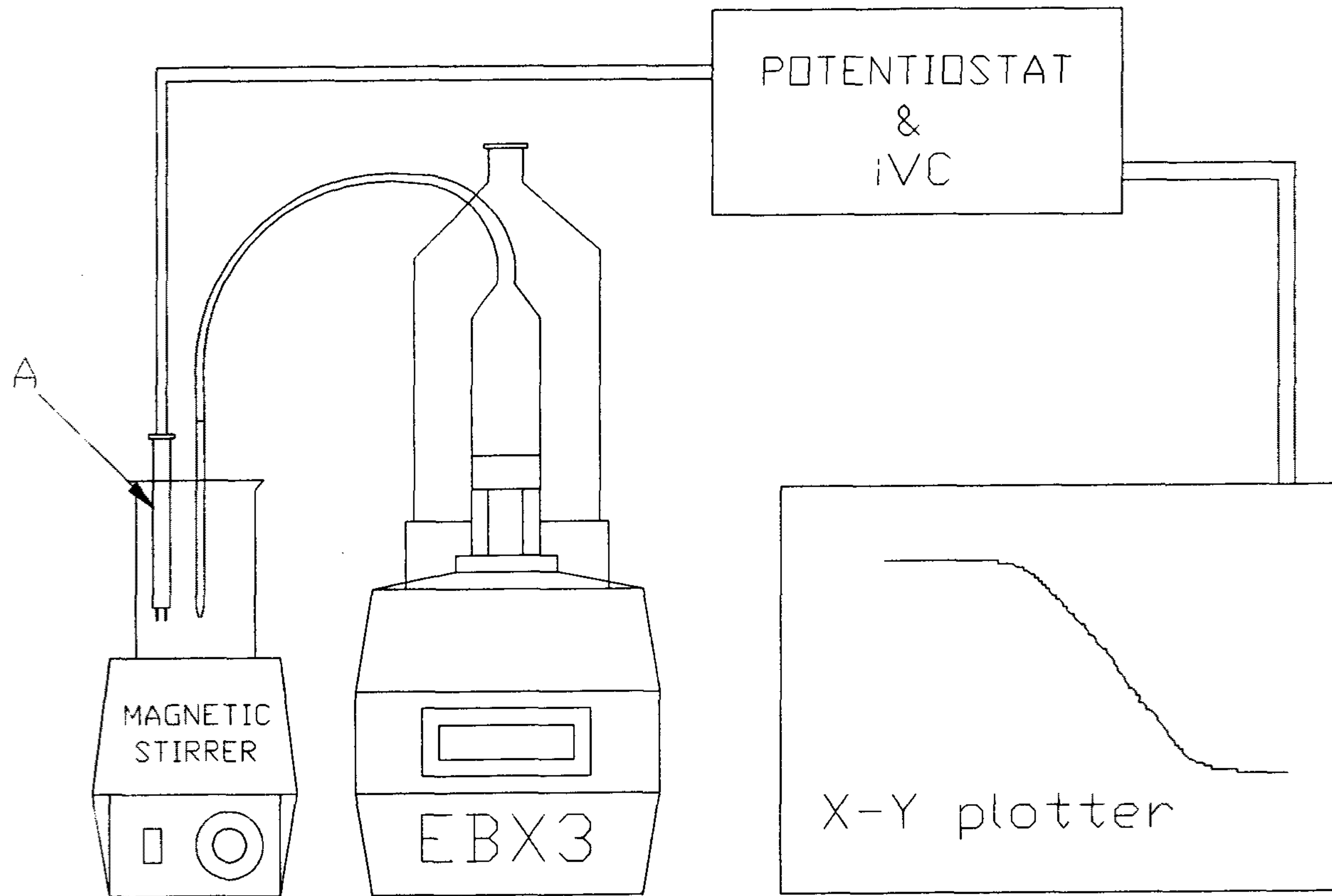


Fig. 29. Schematic diagram of the titrator for dissolved oxygen determination.

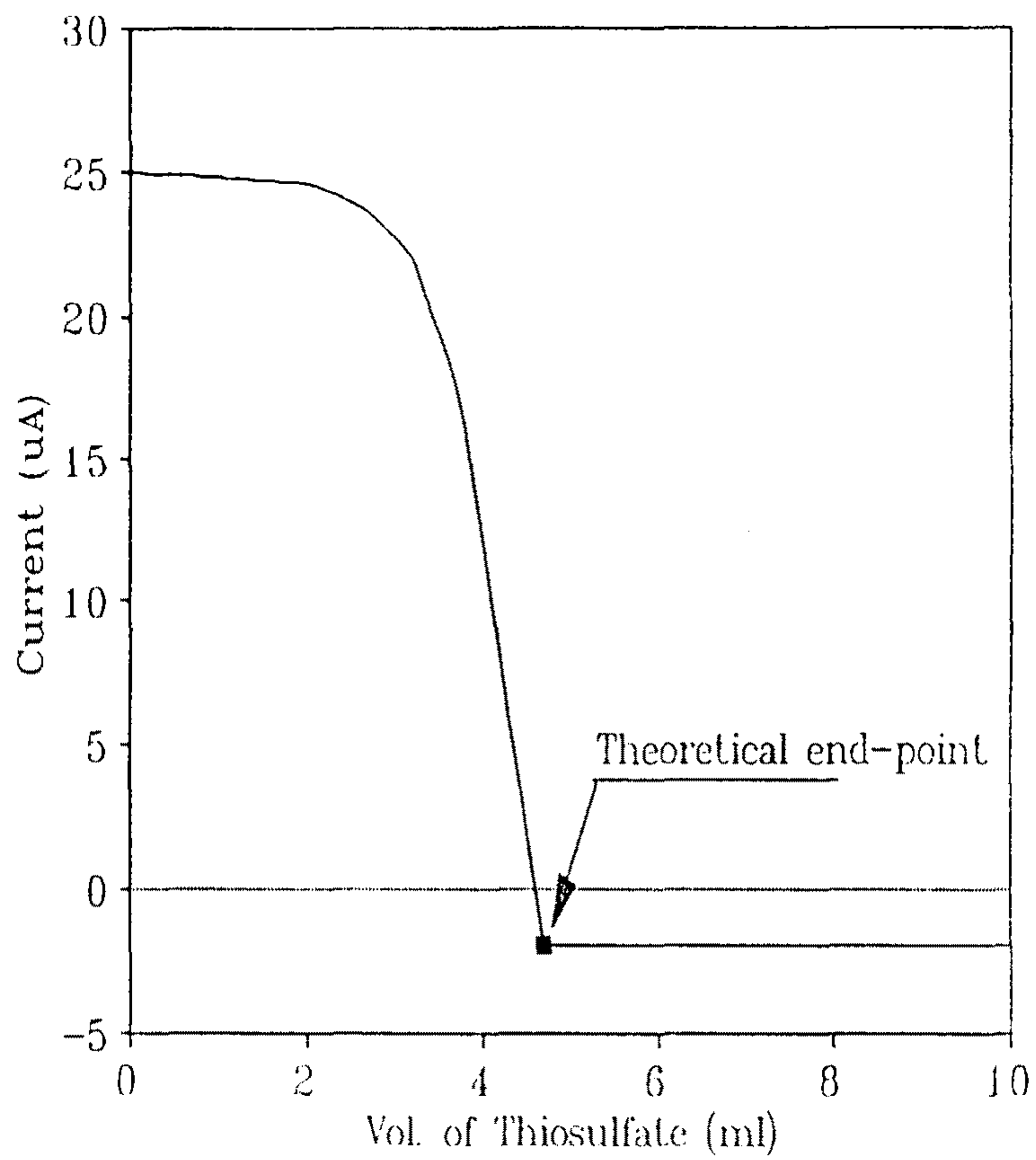


Fig. 30. Typical dead-stop titration curve of iodine with thiosulfate solution.

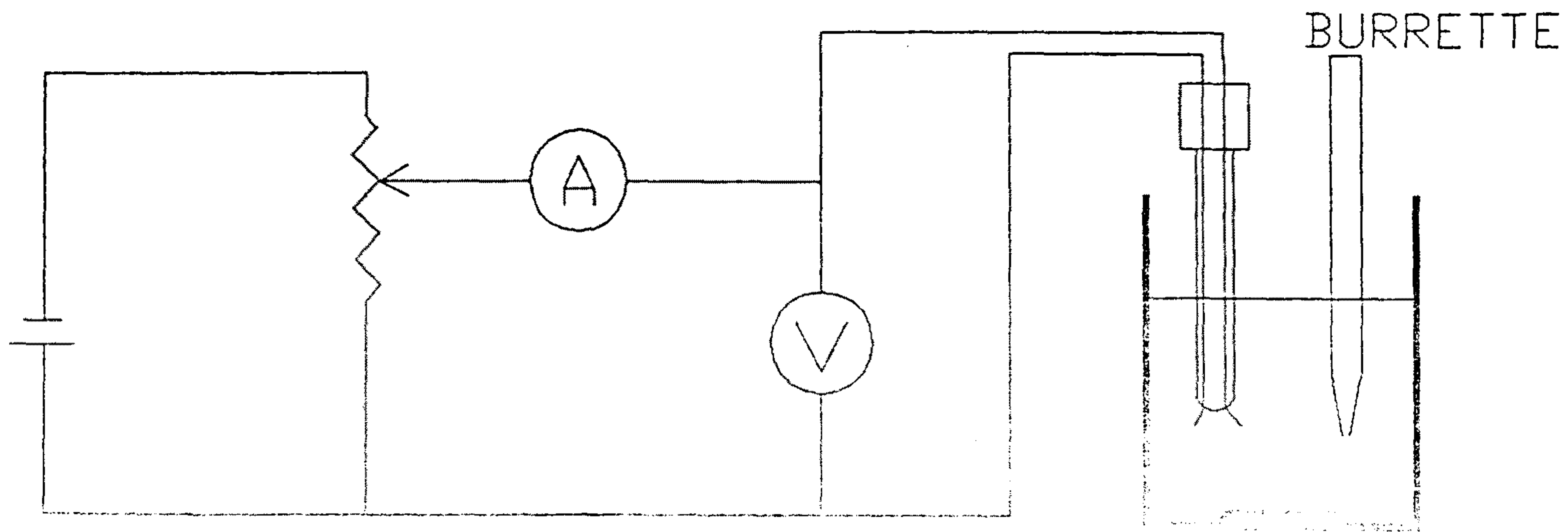


Fig. 31. Experimental set-up for dead-stop titration.

사용하였고, 정전압원과 전류 측정장치를 모두 간단한 연산 증폭기 (operational amplifier)를 사용하여 제작하였다. 그 회로를 Fig. 32에 나타내었다. Fig. 32에서의 R_2 를 조절하여 전극에 걸리는 전압을 조절하고, 이를 전위추적기 (voltage follower) U_1 에 통과시켜 전극에 걸리는 부하에 상관없이 일정한 전압을 유지시켜 주면서 R_3 를 통하여 흐르는 전류를 관찰한다. 이를 위해서 저항값을 정확히 아는 R_3 양끝의 전압차이를 측정하는데 R_3 의 양단에 전위 추적기를 붙여 전압의 손실을 없게한 후 이들의 전압차를 U_4 를 이용하여 증폭, 측정한다.

두 전극 사이를 흐르는 전류를 i 라 하면, 이는 R_3 를 통해 흐르는 전류와 같고 R_3 양끝의 전압 차이는 Ohm의 법칙에 따라 iR_3 가 된다. 이를 R_4, R_5, R_f 의 조합에 따라 적당히 증폭하여 전류값이 원하는 범위내의 전압치로 출력된다. 실제로 R_3 를 통해 흐르는 전류는 수십 μA 에 불과하며 따라서 R_3 의 양단에 걸리는 전압은 R_3 를 100Ω 으로 할 경우 수mV에 불과하여 연산 증폭기 U_2, U_3, U_4 는 입력 전압이 수십 내지 수백 μV 가 되는 정밀한 연산 증폭기를 사용해야한다.

본 연구에서는 이를 위하여 모든 연산 증폭기를 입력 전압이 $230\mu V$ 이며 4개의 연산 증폭기가 하나의 chip에 내장된 OP-400G를 사용하였다. 또한, R_2 는 정확한 전압 조절을 위하여 10 turn potentiometer를, 그 외의 저항은 $1/4W$ 1% 정밀 저항을 사용하였다.

3) 기기 검정

본 연구에서 제작한 기기의 검정을 위한 실험을 최소한 7회 이상 반복 수행하였다. 이 실험을 위한 시료는 해수를 사용하지 않고, 1.62 mM potassium iodate 용액을 사용하였다. 그 이유는 해수 시료를 사용할 경우, 같은 조건 - 같은 농도의 용존 산소를 포함한 - 의 시료를 다량으로 확보하기가 거의 불가능하고, 해수 중의 용존 산소 측정은 앞서 언급한 바와같이 산소를 직접 측정하는 것이

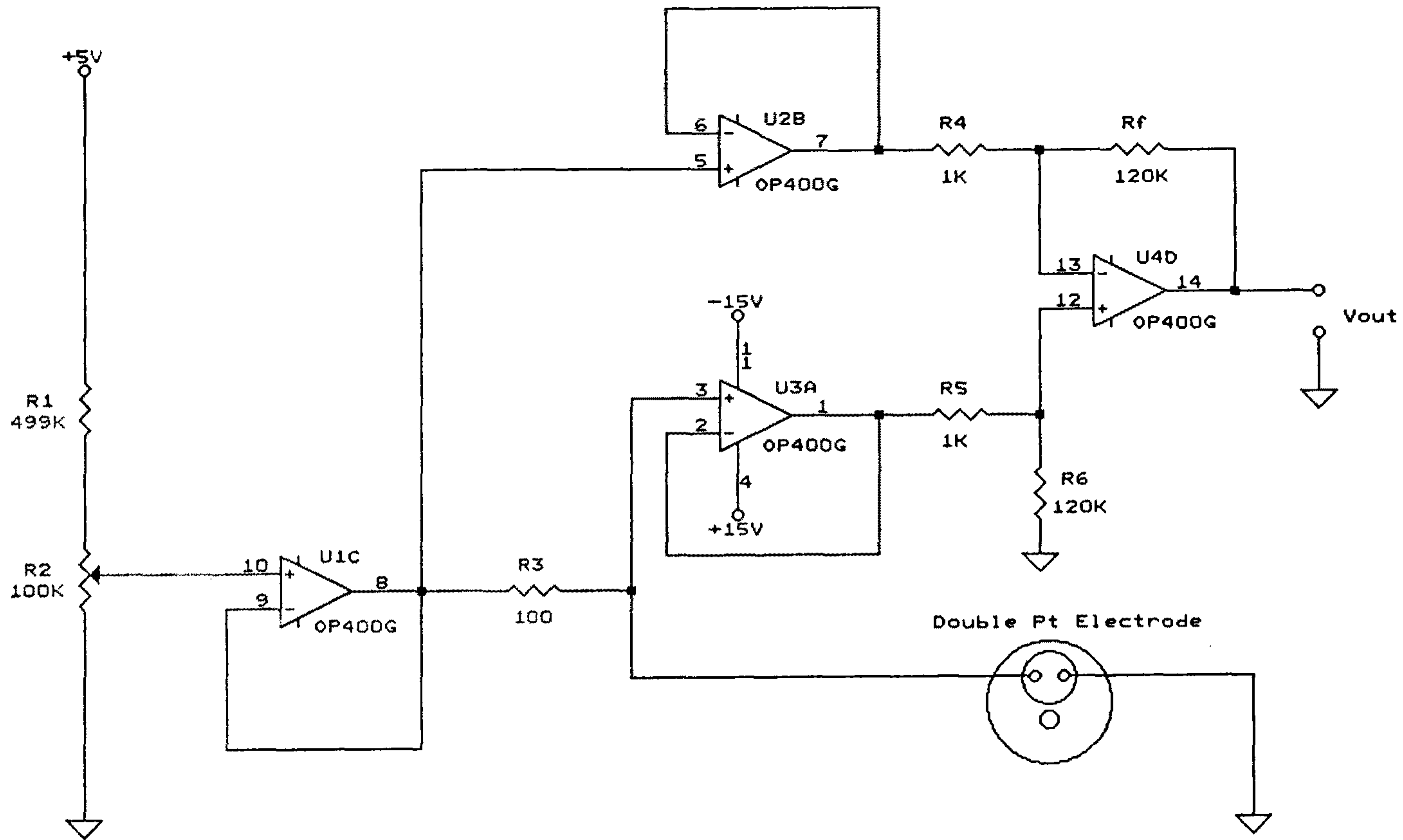


Fig. 32. Circuit diagram of dead-stop DO titration system.

아니라 iodide의 양을 측정하여 이를 산소의 농도로 환산하기 때문이다. 따라서, Potassium Iodate 용액을 이용한 기기의 검정에는 전혀 문제가 없다고 판단된다.

해수 시료를 사용하는 경우와 동일한 조건을 유지하기 위하여 300 ml 들이 BOD 병에 증류수를 담은 후, 황산 용액, alkaline iodide 용액, 및 염화 망간 용액을 각각 1 ml 씩 넣고 잘 섞은 다음, 이 용액을 정확히 25 ml 씩 50 ml 들이 삼각 플라스크에 옮긴 후, 여기에 1.62 mM potassium iodate 용액 3.00 ml을 넣고, 백금 전극을 담그고 magnetic stirrer를 이용하여 일정한 속도로 저어주면서, 2.7 mM Sodium thiosulfate 용액으로 적정하였다. 적정이 진행되는 동안 X-Y plotter를 이용하여 적정에 소모된 thiosulfate 용액의 양을 X축에, 용액 내에 흐르는 전류를 Y축에 plot하여 이러한 적정 곡선으로부터 전류값이 0이 되는 점 (종말점)을 찾아내었다.

백금 전극에 150mV의 전압을 걸어두고, 일정한 속도로 시료를 저어 주면서 적정한 결과, 용액을 통해서 흐르는 전류가 약 20 μ A에서 부터 적정액을 넣는 순간 부터 줄어들기 시작하여, 적정이 끝난 후에는 거의 0 μ A에 도달하였다 (Fig. 33). 그러나, Fig. 33 (a)에서 보는 바와 같이, 전류 신호의 잡음 (noise)이 심하게 나타났다. 이 잡음은 약 2 Hz의 주파수를 갖는 것으로 이러한 잡음의 기원 (source)은 공기중에 항상 존재하는 약 60 Hz의 잡음과, 분석시에 사용하는 전동 미량 뷰렛, 회로에서 부터 유래하는 것으로 생각된다. 이러한 잡음을 없애 보다 나은 결과를 얻기 위해서 2 Hz의 cut-off frequency를 갖는 low pass filter를 붙여, 같은 조건에서 반복 실험을 하였다. Low pass filter의 회로도 Fig. 34에 도시하였다. 이 결과 Fig. 33 (b)에 보는 바와 같이 상당한 부분의 잡음이 제거되었다.

Low pass filter를 장착한 상태에서 앞서 언급한 바와 같은 방법으로 검정 실험을 한 결과를 Table 14에 나타내었다. 이 결과 starch를 지시약으로 사용한 경우에

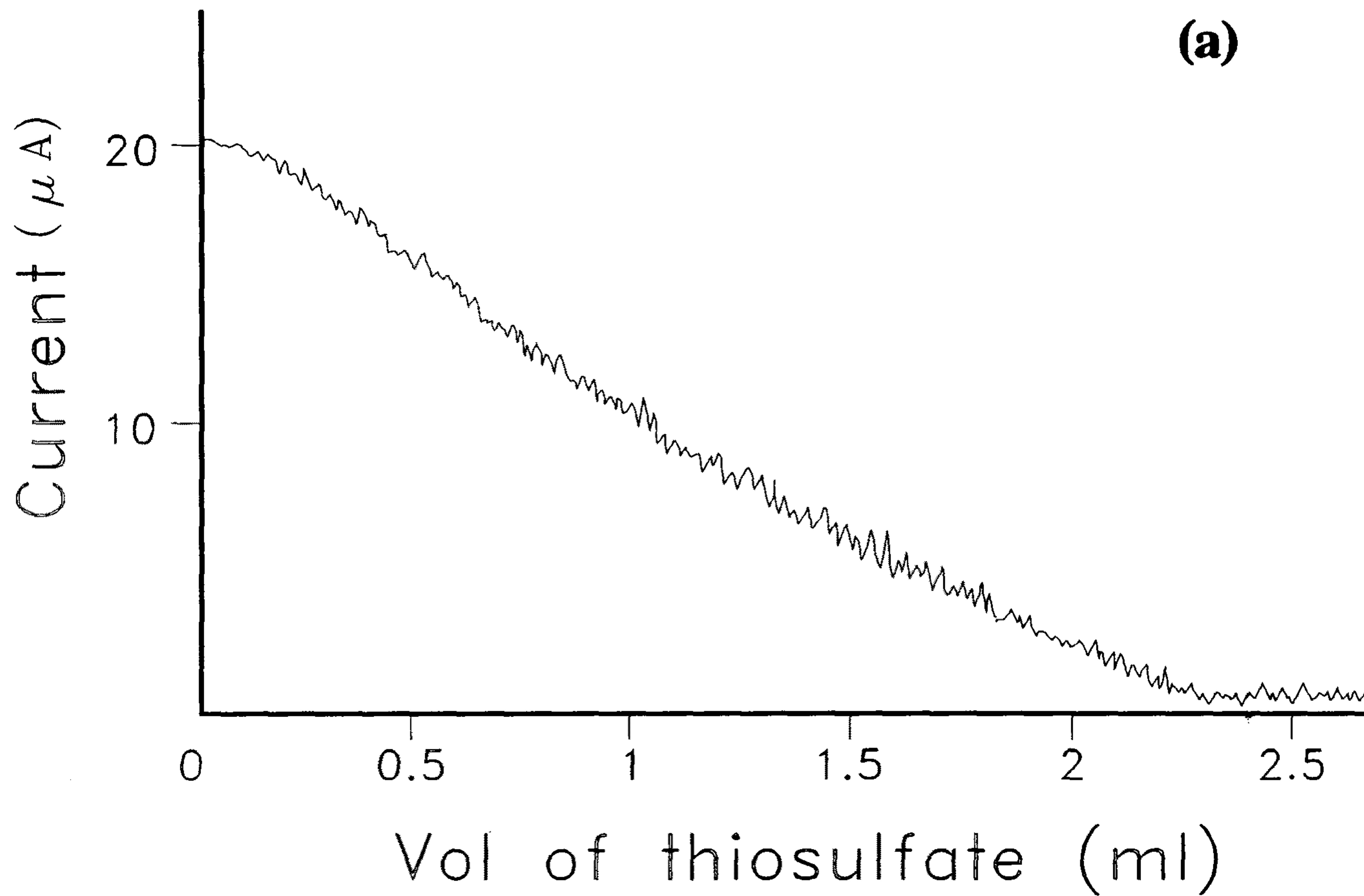


Fig. 33. Dead-stop titration curve without low-pass filter (a), and with 2 Hz cut-off-frequency low-pass filter (b).

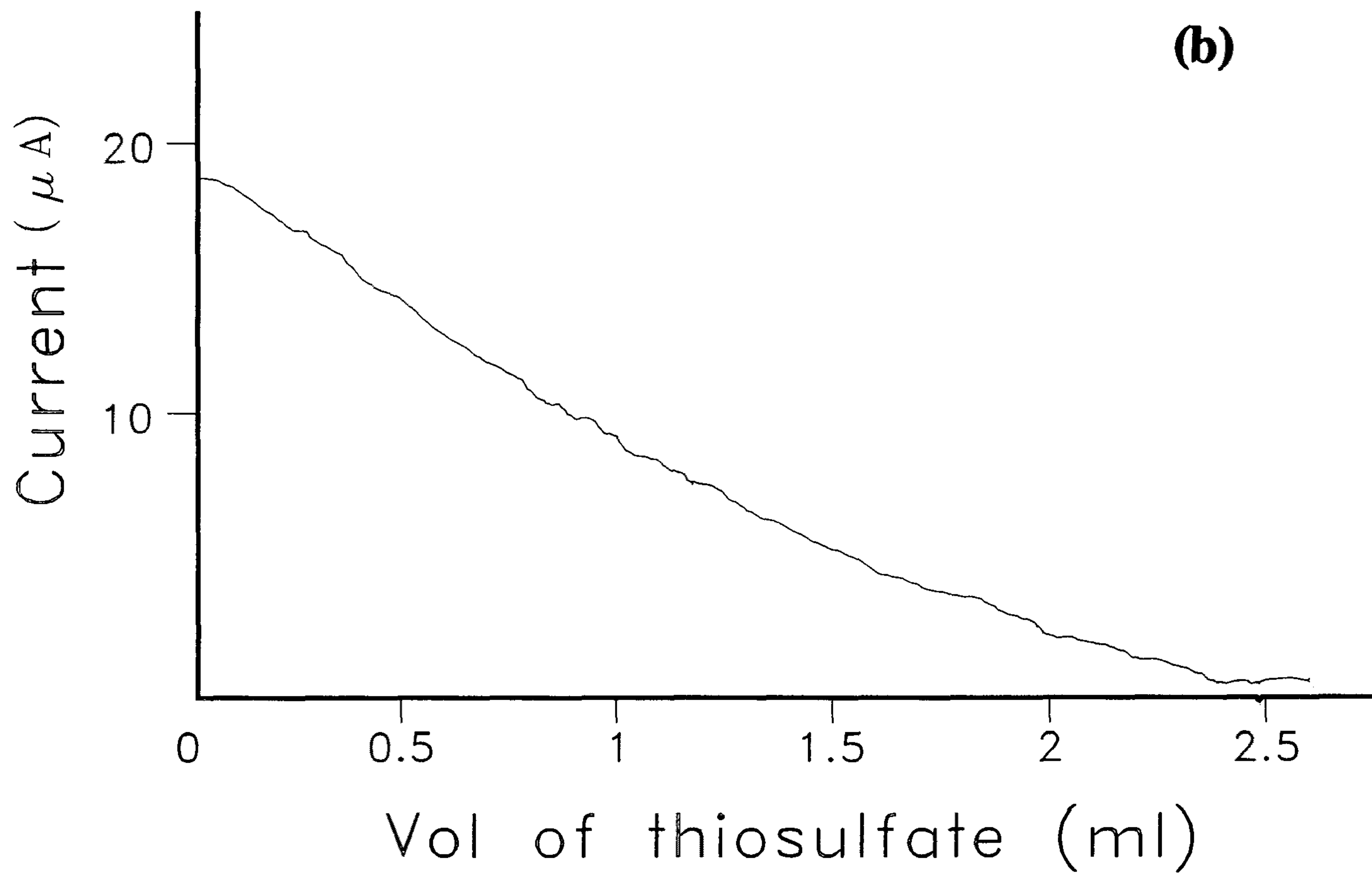


Fig. 33. Continued.

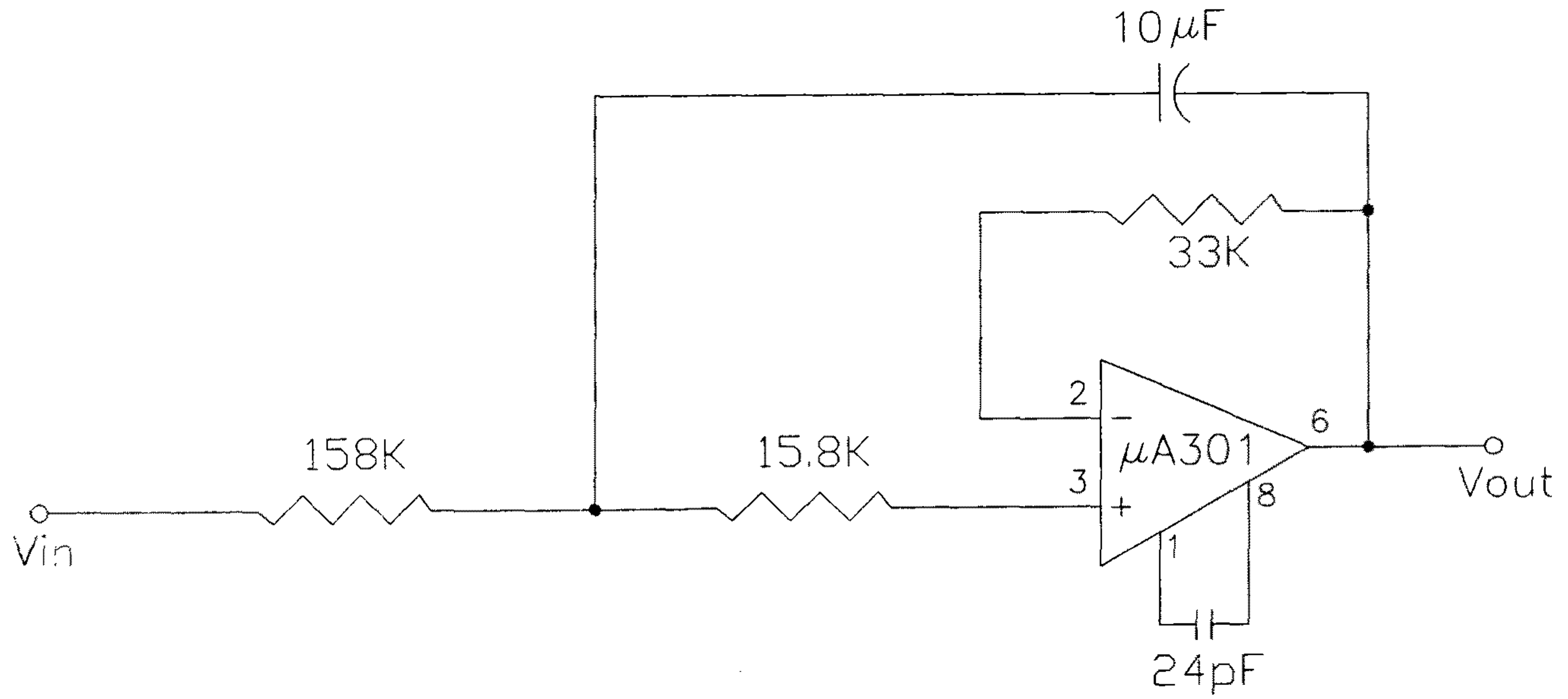


Fig. 34. Circuit diagram of 2Hz cut-off-frequency low-pass filter.

소모된 thiosulfate 용액은 평균 2.37 ± 0.05 ml로 약 2 %의 정밀도를 보인 반면, 전기화학적 방법의 경우에는 2.49 ± 0.02 ml로 약 0.6 %의 정밀도를 보여, 정밀도에서 3배 이상의 향상을 보였다. 이론적으로는 전기화학적 방법이 starch를 지시약으로 사용한 경우 보다 5배의 감도의 향상을 보여야 하지만, 본 연구에서 종말점을 결정하는 방법이 X-Y plotter에 의한 적정 곡선으로부터 얻은 것으로, 만일 적정에 소모된 thiosulfate 용액의 양과 전류값을 정확한 숫자로 읽어들이는다면, 좀 더 향상된 정확도와 감도를 기대할 수 있을 것이다.

Table 14. Experimental result for the comparison of dead-stop titration with starch method

Method	Added Vol. ¹	S.D. ²	n ³	precision
Dead-Stop	2.49	0.016	7	0.63
Starch	2.37	0.048	10	2.00

¹ Average volume of the thiosulfate solution added at the end point.

² 1 Standard deviation

³ Number of trials

4) 기기의 자동화

기기 분석을 통해 측정하는 신호는 시료가 갖는 물리적 또는 화학적 특성들중 한가지 또는 여러가지를 전기적 신호로 바꾸어, 표준값과 비교하여 크기로 나타내는 것이라고 할 수 있다 (Malmstadt et. al, 1981). 이렇게 물리, 화학적 성질을 전기적인 신호로 바꾸어 주는 장치를 transducer라 한다. 그러나, 전기화학적

방법을 사용할 경우에는 시료가 갖는 전기적인 특성을 이용하므로 분석시에 나타나는 크기는 전기적 신호가 되고 따라서 transducer가 필요하지 않다. 그러므로 전기화학적 분석 방법은 가능한 화학 실험 방법 중에서 자동화 또는 전산화 하기에 가장 용이한 분석 방법이라 할 수 있다 (박 과 변, 1989).

전기화학적 용존 산소 측정 장치를 개인용 전산기를 이용하여 자동화하기 위해서는 적정액을 시료에 넣어주는 뷰렛과 시료 용액 내에 흐르는 전류를 읽는 장치를 동시에 전산기와 연결하여야 한다. 뷰렛은 개인용 전산기의 범용 interface인 RS-232C로 제어되므로 이를 이용하였으며, 용액내에 흐르는 전류는 직접 제작한 interface를 사용하여 읽어들이었다. 자동화된 장치의 논리적 흐름을 Fig. 35에 도시하였다.

제작한 interface는 번지플이 회로, 전산기 출력 digital 신호를 analog 신호로 바꾸는 DAC (AD667, Analog Device), cell로 부터의 analog 신호를 전산기에 입력시킬 수 있는 digital 신호로 바꾸어 주는 ADC (AD574A, Burr-Brown), 그리고 digital 신호의 입출력을 위한 입출력 소자 PPI (PPI 8255A, Intel)로 주로 구성되어 있으며, 이의 회로도도 Fig. 36에 도시하였다. 위의 ADC 및 DAC는 모두 12 bit의 자료 전달 능력을 갖고 있지만 사용한 전산기 (IBM-XT)가 8 bit의 분해능을 가지므로 left-justified 형식의 2 byte 자료 교환 방식을 사용하였다 (박 과 변, 1989).

뷰렛과 interface를 제어하기 위한 software는 Microsoft QuickBASIC 4.5를 사용하여 작성하였다. QuickBASIC은 언어의 구성이 BASIC에 근본을 두고 있어 그 언어를 배우거나 다루기가 쉽고, 프로그램의 작성 또는 수정 작업과 compiling, debugging을 매우 쉽게 행할 수 있을 뿐만 아니라, PASCAL의 block 구조를 가지고 있어 software의 작성이 편리하다 (Microsoft, 1987). QuickBASIC의 가장 큰 장점은 일반적인 BASIC 언어가 interpreter인 것과는 달리 실행 file을 만들어 이를 직접

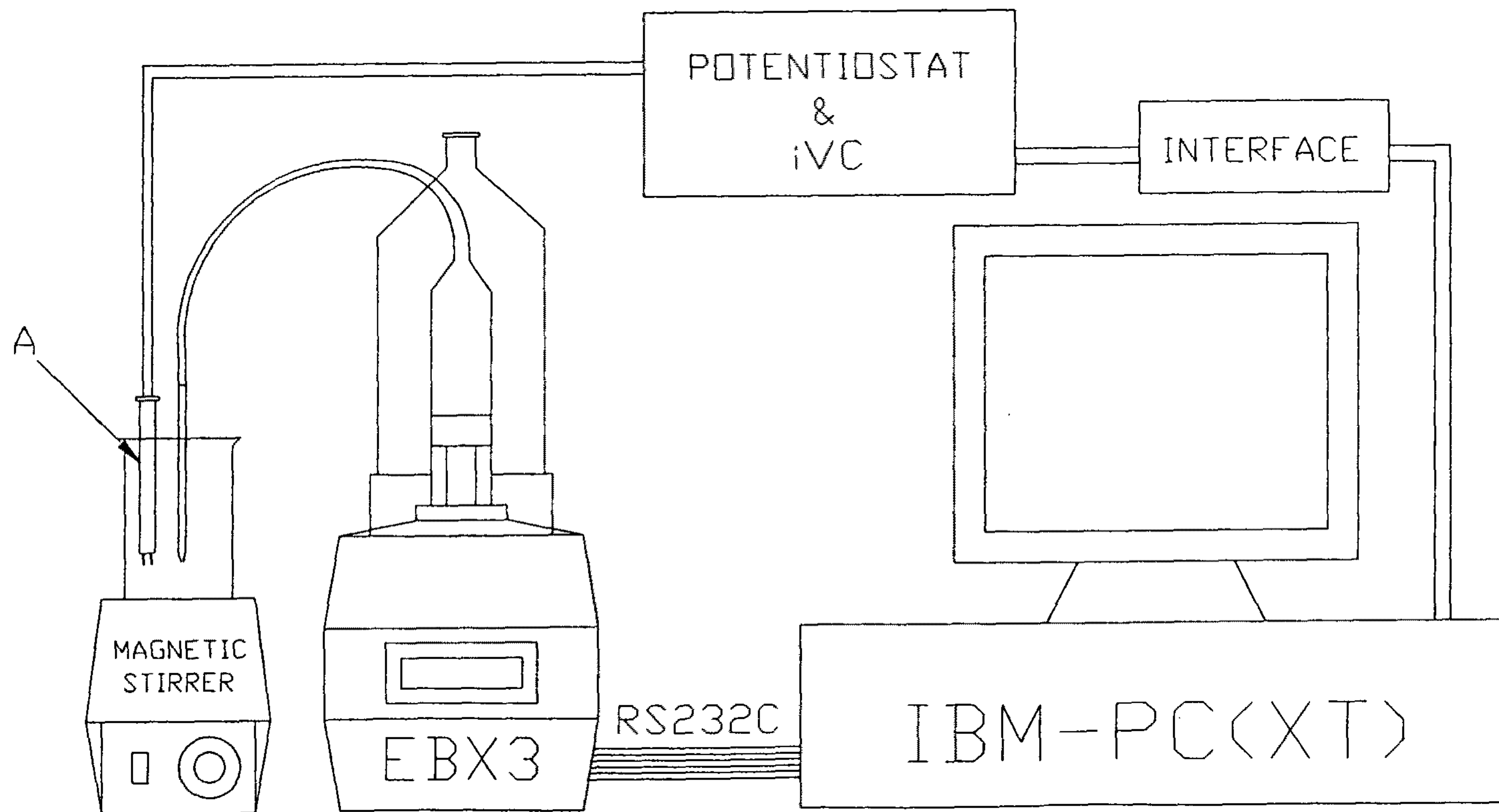


Fig. 35. Schematic diagram of the automated titrator for dissolved oxygen determination.

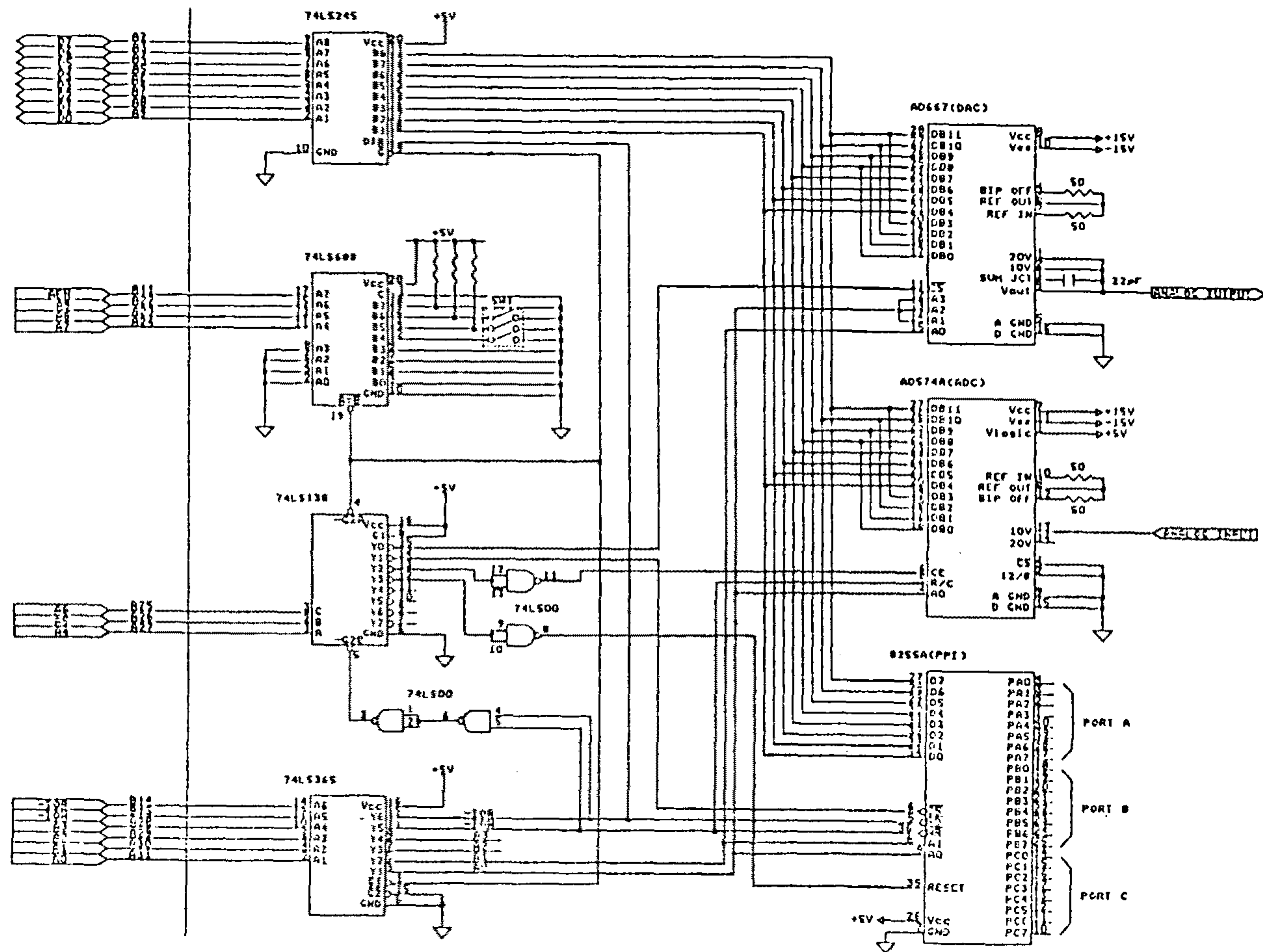


Fig. 36. Circ Fig. 36. Circuit diagram of the interface.

실행하는 compiler라는 점이다. 또한, 전산기의 입출력을 제어하는 데에는 Assembler 나 C 언어가 가장 효과적이지만 이들 언어는 software의 작성이 QuickBASIC에 비하여 어려우며, QuickBASIC도 전산기를 통한 외부 주변기기의 제어를 비교적 쉽게할 수 있게 되어 있으므로 이를 사용하였다.

본 연구에서 작성한 software의 순서도를 Fig. 37에 도시하였으며, 이의 전체를 부록 I에 수록하였다.

본 연구에서 작성한 용존 산소 측정 software의 구성을 살펴보면, 우선 뷰렛을 제어하는 전산기의 serial port를 지정하고, 뷰렛의 상태를 초기 상태로 reset시킨 후 본격적인 측정 과정에 들어가게 된다. 측정 과정에 들어가면, 우선 뷰렛의 syringe를 측정 용액으로 채울 것인가를 사용자에게 물어 사용자의 지시대로 수행한 후, 측정시에 입력된 자료를 저장할 file의 이름을 사용자에게 묻고 이를 준비한 다음, 뷰렛에서 측정 용액을 넣는 속도를 사용자가 결정해주면 이를 토대로 측정이 시작되고, 측정이 진행되는 동안 일정한 시간 간격으로 측정에 사용된 측정 용액의 부피와 그때의 전류값을 읽어 이를 지정된 file에 ASCII로 저장하게 된다.

File에 저장된 자료는 상업용 electric spread sheet (예: LOTUS, Quattro, Excel 등)를 이용하여 계산하여 종말점을 구하였다.

5) 자동화된 기기의 검정

자동화된 기기를 검정하기 위하여 앞에서 설명한 바와 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 자동화된 기기로 부터 얻은 측정 곡선의 대표적인 예를 Fig. 38에 도시하였다. Thiosulfate 용액이 가해지면서 용액 내에 흐르는 전류값이 계속 줄어들며 thiosulfate 용액이 약 1.8 ml 가해진 이후의 전류값은 2 μ A로 일정한 값을 유지한다. 이러한 측정 곡선으로 부터 전류값이 줄어드는 부분의 thiosulfate 용액과 전류값 사이의 관계식을 최소자승법 (least square method)으로 구하고, 이

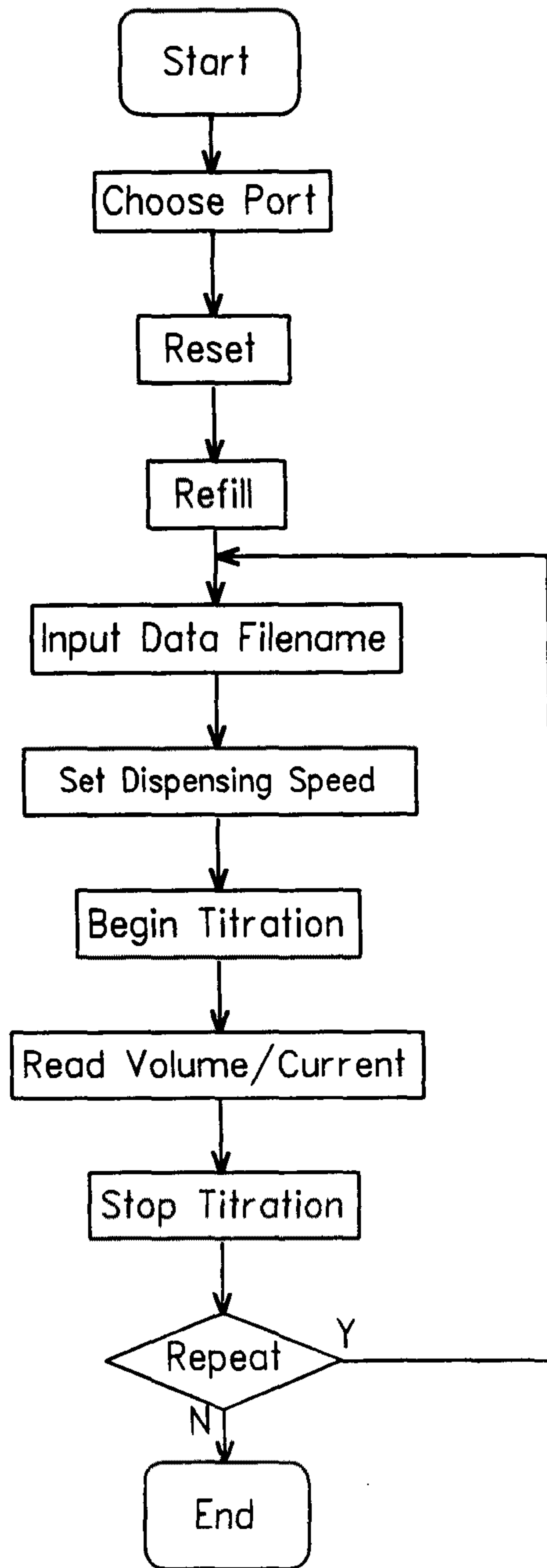


Fig. 37. Flow chart of the program for operating the automated dissolved oxygen titrator.

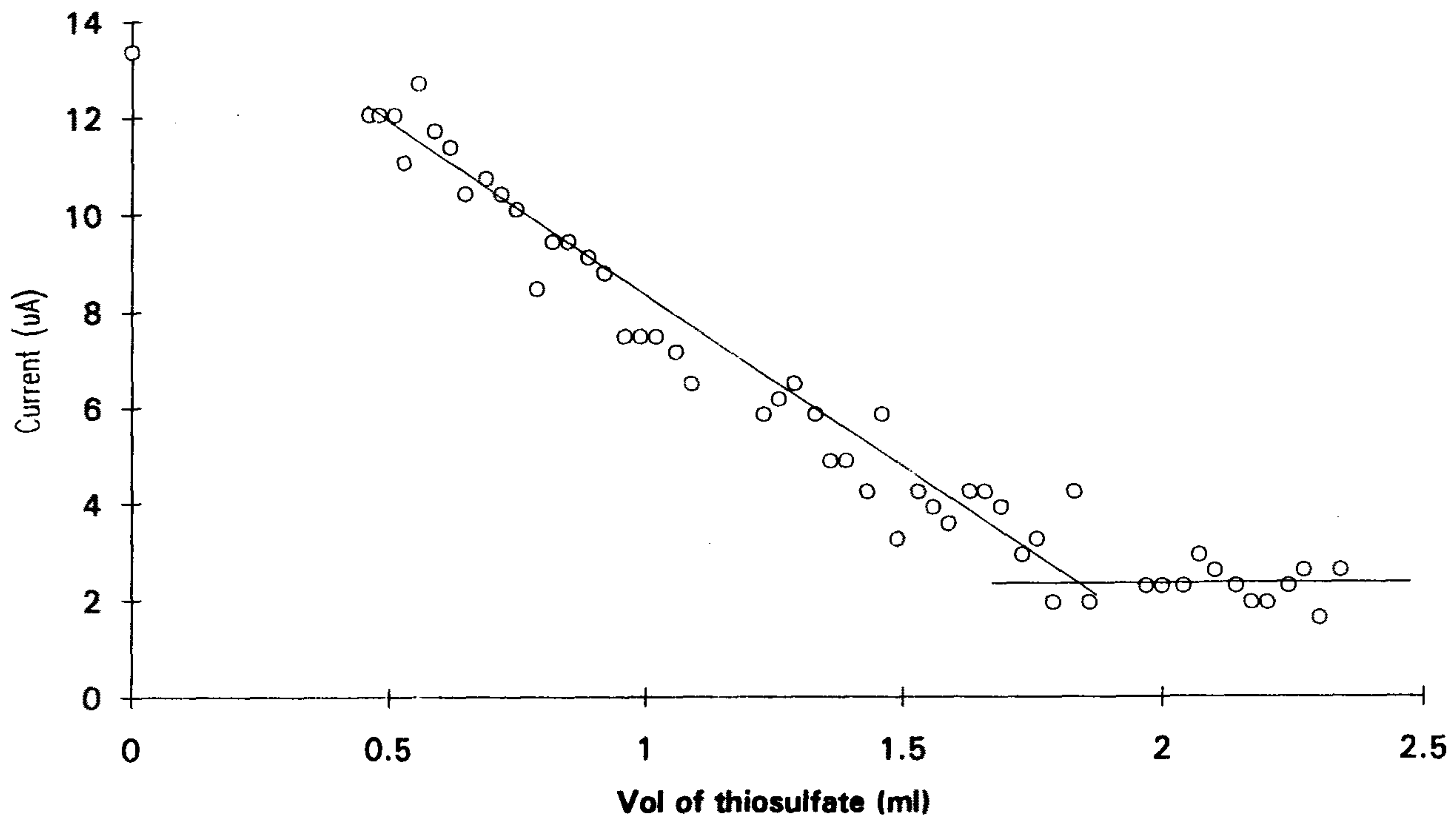


Fig. 38. Dead-stop titration curve using the automated dissolved oxygen titrator.

직선과 일정해지는 전류값과의 교점에서의 thiosulfate 용액의 부피를 종말점으로 결정하였다.

6) 향후 개선 방안 및 계획

현재 자동화된 기기는 적정시에 시료에 가해진 thiosulfate 용액의 부피와 시료 용액내에 흐르는 전류값만을 읽어들이어 다른 software를 이용하여 종말점을 결정하고 이를 토대로 용존 산소의 농도를 계산하고, 필요에 따라 수온 및 염분의 자료를 이용하여 용존 산소의 포화도나, 겉보기 산소 소비량 (Apparent Oxygen Utilization : AOU)를 계산하게 된다. 그러나, 향후에는 기기 자동화의 잇점을 최대한으로 살려 전산기가 읽어들이는 자료로 부터 직접 종말점과 용존산소의 농도 및 필요에 따라서는 용존 산소의 포화도 등의 계산되는 통합 program으로 발전시킬 계획이다.

3.2. 심해저 공극수 화학 수직분포 모델 개발

심해 퇴적물에서 가장 일반적으로 쓰이는 공극수 화학 모델 (초기 속성작용 모델)은 대부분이 Berner에 의해 제안되었던 (Berner, 1971) 모델에 그 기초를 두고 여러 연구자들에 의해 수정, 보완되어 왔다 (Lasaga and Holland, 1976; Vanderborght et al., 1977; Berner, 1980).

이러한 모델들은 퇴적물의 공극률이 깊이에 따라 지수함수적으로 감소한다는 것과 생물 교란 작용이 없고, 정상 상태 (steady state)라는 기본적인 가정을 포함하고 있다. 일반적으로 심해의 퇴적물은 연안의 퇴적물에 비하여 퇴적율이 극히 낮고, 생물 교란 작용도 거의 없는 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 연구 지역의 경우에는 퇴적율은 매우 낮지만 생물 교란 작용은 일반적인 심해 퇴적물에 비해 상당히 강력하며 (한국해양연구소, 1991a), 특히 퇴적물의 수직적 분포 양상은

정점에 따라 그 깊이는 다르지만, 대부분의 정점에서 두개의 서로 다른 색상의 퇴적물로 구분된다 (정 등, 1991). 이러한 두가지의 퇴적물의 지구화학적 차이는 매우 현격하며 특히 함수량에 있어서는 그 분포 양상이 일반적인 심해 퇴적물의 그것과는 정반대의 양상이다 (정 등, 1991).

본 연구 지역에서도 이와 같은 퇴적물의 특성이 잘 나타나며 특히, 함수량은 일반적으로 깊이 1 m 이하의 심해 퇴적물에서 나타나는 깊이에 따라 감소하는 형태가 아니라, 일정한 깊이까지는 감소하다가 다시 증가하는 양상을 나타낸다. 그 예로 정점 20의 경우를 살펴보면 (Fig. 39), 퇴적물 표층에서 5 cm 깊이까지는 공극율 (porosity)이 0.85 에서 0.84로 감소하다가 그 이하의 깊이에서는 다시 증가하여 20 cm 이하 40 cm 깊이까지는 약 0.9 정도로 높은 값을 보인다 (Fig. 39). 또한, 정점 24의 경우에도 이와 같은 양상이 나타나는데 함수량이 증가하는 깊이가 정점 20보다는 다소 깊은 약 7 cm (Fig. 40)이고, 정점 34의 경우에는 약 15 cm에 이른다 (Fig. 41).

이러한 함수량과 비교하여 공극수 내의 영양염류의 수직 분포를 살펴보면, 정점 24와 정점 34 모두 함수량이 증가하는 깊이를 중심으로 그 상부와 하부에서 분포 양상의 차이를 보인다 (Figs. 40, 41).

그러므로, 기존의 초기 숙성작용 모델을 이용하여 본 연구 지역의 공극수 화학을 이해한다면 이는 실제의 자연 현상과는 상당한 차이를 보일 것이며, 또한 이러한 결과를 토대로 심해저 광업 수행시의 환경에 미치는 영향을 평가한다면 정확하지 않은 평가 또는 예측을 초래할 수도 있다. 따라서, 본 연구 지역에서 실제 공극수 화학 조성의 주 결정인자가 무엇인지를 파악하기 위하여 새로운 모델의 개발이 이루어져야 하며, 현재 개발중에 있다.

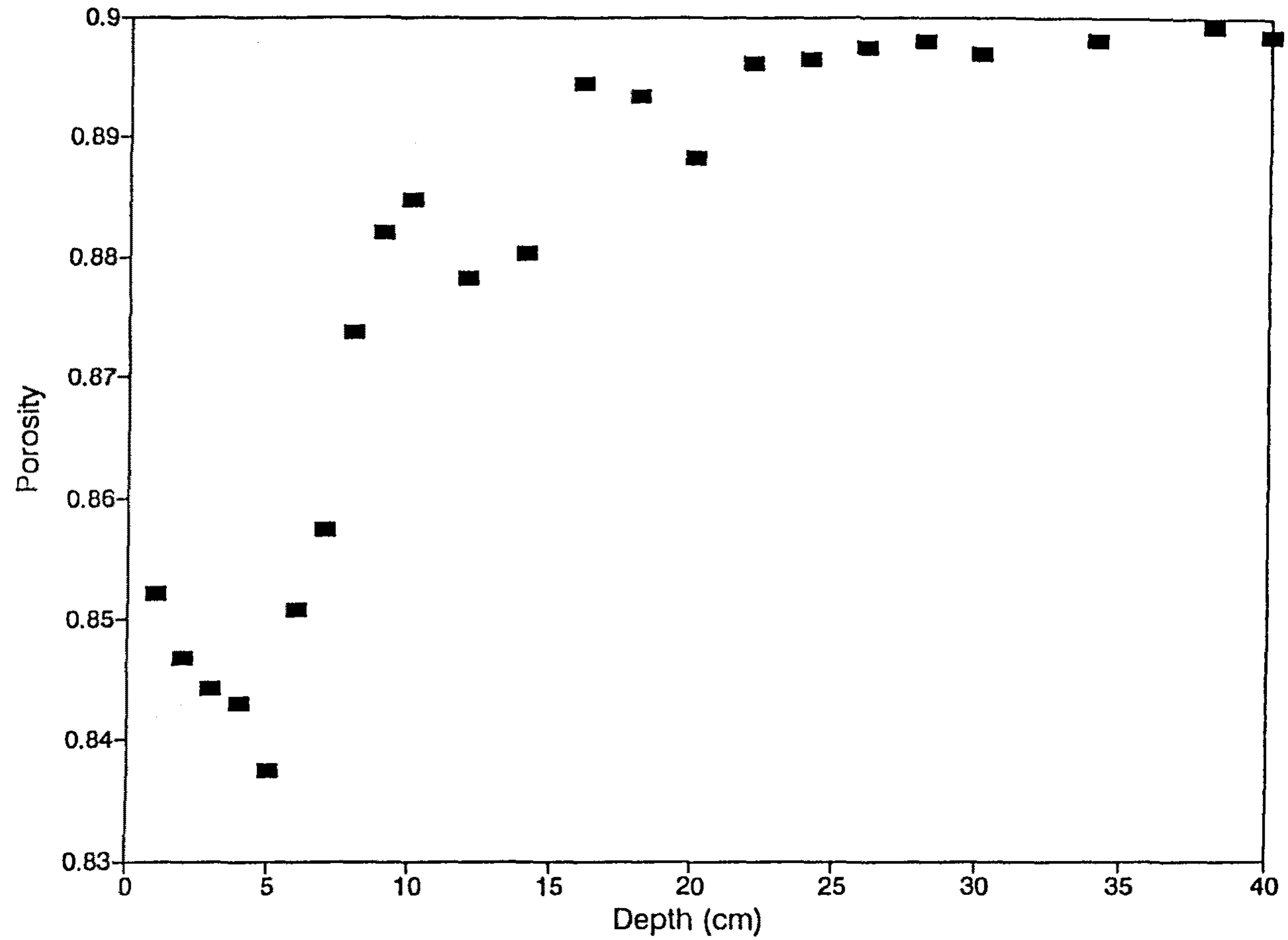


Fig. 39. Vertical profile of sediment porosity at Station 20.

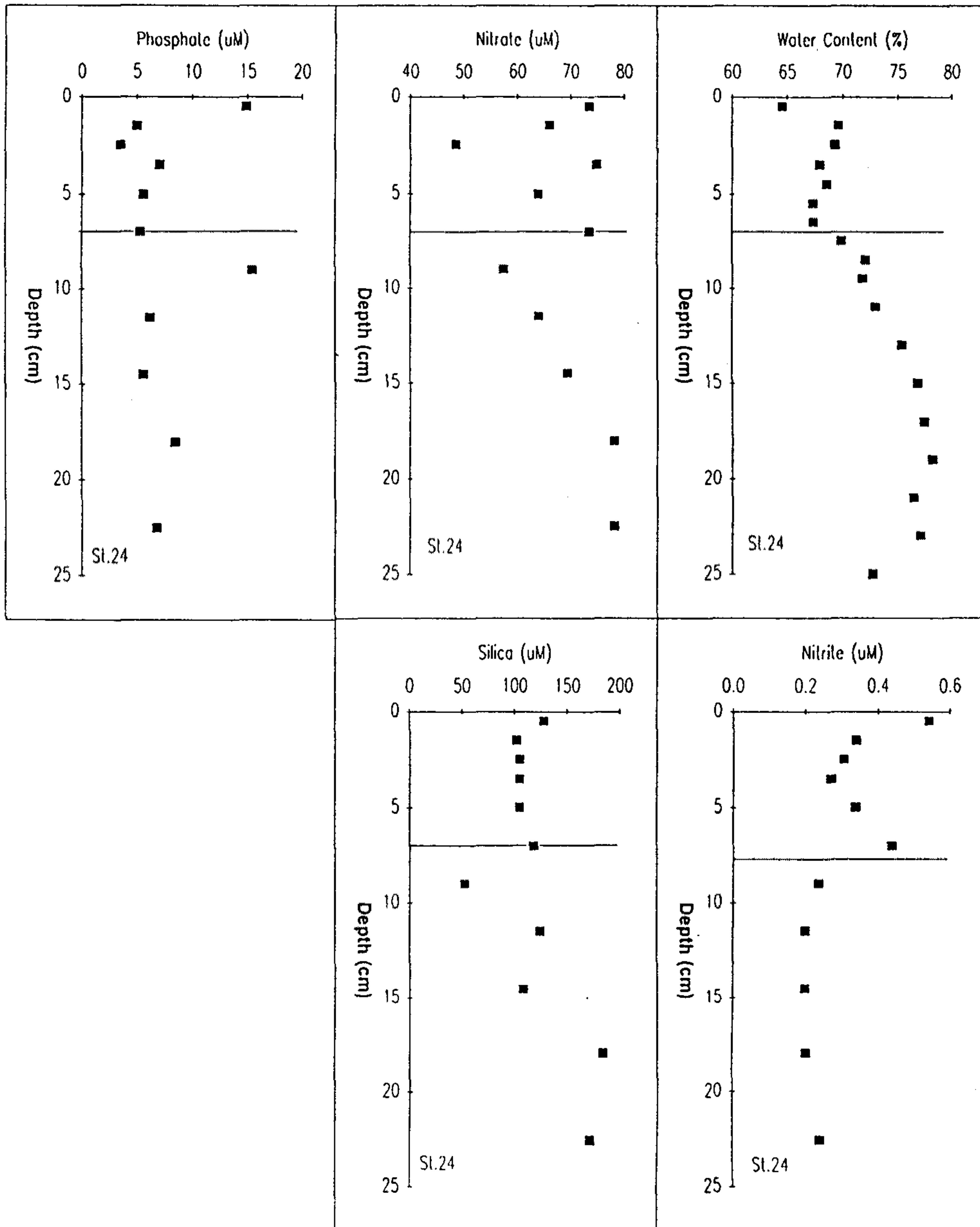


Fig. 40. Vertical profiles of nutrient concentrations and sediment water content at Station 24.

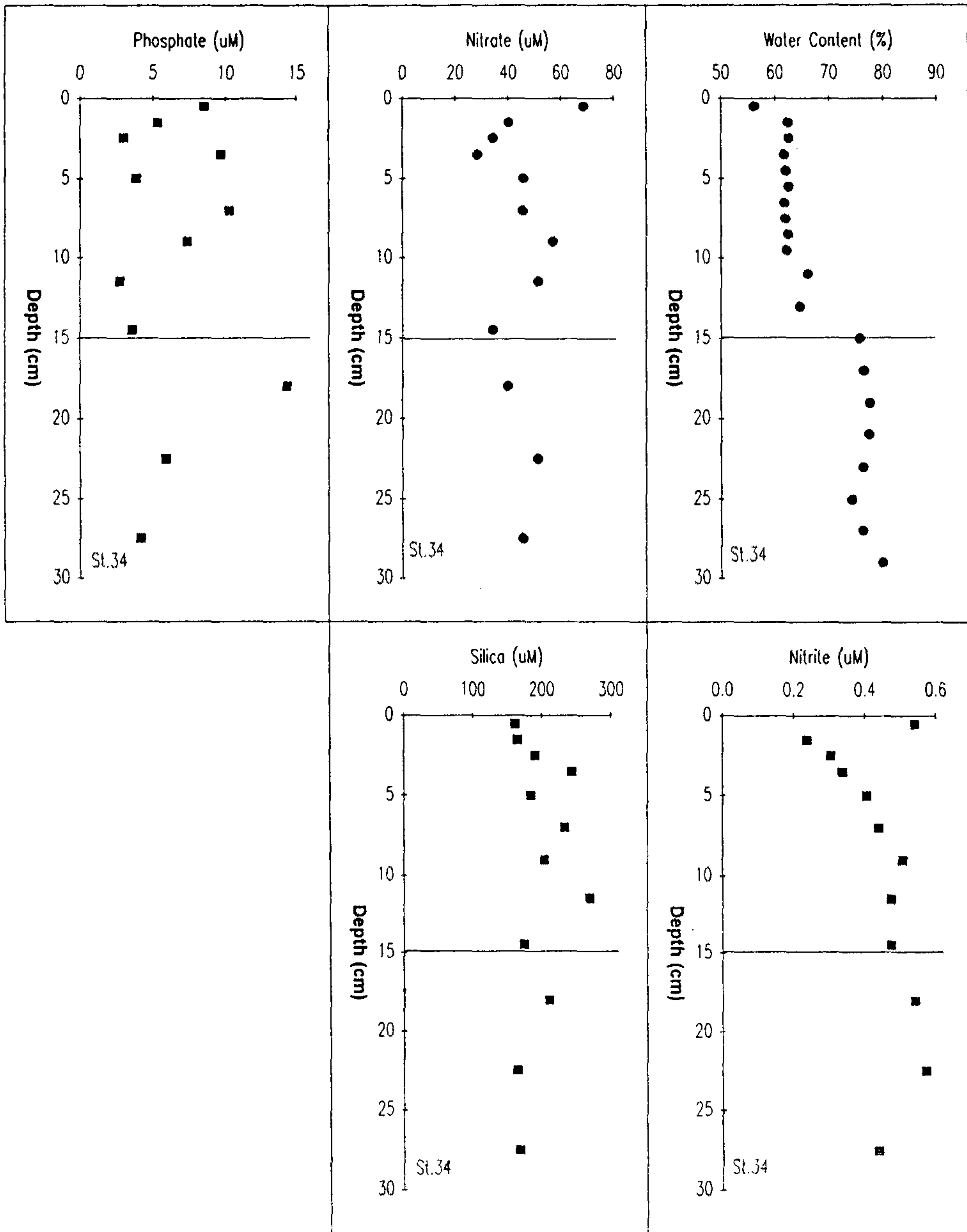


Fig. 41. Vertical profiles of nutrient concentrations and sediment water content at Station 34.

참 고 문 헌

- 박 수문, 변 종홍, 1989. 화학 실험에서의 소형전산기. 자유아카데미.
- 정 회수, 강 정극, 정 갑식, 신 동혁, 1991. KODOS-89 지역 표층의 황색 퇴적물과 그 하부 갈색 퇴적물의 지구화학적 특성. 한국해양학회지, 26:193-203.
- 한국해양연구소, 1991a. 태평양 심해저 광물자원 개발 연구: 심해저 광물자원 개발 광구 탐사. BSPG00118-369-5, pp.1101.
- 한국해양연구소, 1991b. 태평양 심해저 광물자원 개발 연구: 심해저 광업을 위한 환경보전 연구. BSPG00118-370-5. pp. 102.
- Addy S. K.(1979) Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from north Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1105-1115.
- Arrhenius G.(1963) Pelagic sediments. In *The Sea* (ed. M. N. Hill), Vol. 3, pp. 655-727. Wiley-Interscience.
- Bender, M., W. Martin, J. Hess, F. Sayles, L. Ball and C. Lambert, 1987. A whole-core squeezer for interfacial pore-water sampling. *Limnol. Oceanogr.*, 32:1214-1225.
- Berge, S., J. M. Markussen and G. Vigerust, 1991. Environmental consequences of deep seabed mining: Problem areas and regulations, the Fidtjof Nansen Institute, pp 169.
- Bernat M.(1975) Les isotope de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin. *Cah. ORSTOM Ser. Geol.* 7, 65-83.
- Berner, R. A., 1971. Principles of chemical sedimentology. International series in Earth and Planet. Science, pp.240.
- Berner, R. A., 1980. Early diagenesis - A theoretical approach. Princeton

- Univ. Press., NY., PP.241.
- Broecker, W. S. and T.-H. Peng, 1982. Tracers in the sea. Eldigio Press, NY.
pp. 690
- Cho, S.R. and G.H. Hong, 1991. A modified Reeburg interstitial water sampler.
Ocean Res., 34:1229-1243.
- Chung C. S., S. H. Kim, D. J. Kang, G. H. Hong, 1991. Primary productivity and
dynamics of nutrients and dissolved oxygen in summer in the central Yellow
Sea. (in Korean) *Yellow Sea Res.*, 4:89-102.
- Elderfield H. and Pargett R., 1986. Rare earth elements in ichthyoliths:
variations with redox conditions and depositional environment. *Sci. Total
Environ.* 49: 175-197.
- Elderfield H. and Sholkovitz E. R., 1987. Rare earth elements in the pore
waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci, Lett.* 82:280-288.
- Elderfield H., Hawkesworth C. J., and Greaves M. J., 1981. Rare earth element
zonation in Pacific ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*
45:1231-1234.
- Glasby G. P., 1973. Mechanisms of enrichment of the rare elements in marine
manganese nodules. *Mar. Chem.* 1:105-125.
- Golderberg E. D., Koide M. Schmitt R. A., and Smith R. H., 1963. Rare earth
distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.* 68:4209-4217.
- Grasshoff, K., 1981. The electrochemical determination of oxygen. in *Marine
Electrochemistry*, M. Whitfield and D. Jagner eds., John Wiley & Sons, Ltd.,
NY:327-420.
- Han, M. W., B. K. Park and H. I. Yoon, 1989. A hydraulic porewater sampler.

- Ocean Res.*, 11(1):73-75.
- Hesslein, R. M., 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.*, 21:912-914.
- Hong, G. H., D. Y. Kim, H. Chung and S. Pae, 1990. Coastal and inshore water interaction, mixing and primary productivity in the Bransfield Strait, Antarctica during austral summer 1989/90. *Korean J. Pol. Res.*, 2:43-59.
- Ikeda N. and Masuda A., 1981. Abstract of Annual Meeting of the Geochemical Society of Japan, 2A02.
- JGOFS, 1990. Core measurement protocols. JGOFS report No. 6.
- Jahnke, R., D. Heggie, S. Emerson and V. Grundmanis, 1982. Pore waters of the central Pacific Ocean: nutrient results. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 61:233-256.
- Jung, H.-S., S.-J. Kweon and C.-K. Kim, 1990. A glove box for the subsampling of suboxic and cold core sediment. *J. Oceanol. Soc. Korea*, 25(4):240-244.
- Lasaga, A. C. and H. D. Holland, 1976. Mathematical aspects of non-steady-state diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40:257-266.
- Lee, C. B. and D. S. Kim, 1990. Pore water chemistry of intertidal mudflat sediment: 1. Seasonal variability of nutrient profiles (S, N, P). *J. Oceanol. Soc. Kor.*, 21:909-912.
- Li, Y-H. and S. Gregory, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38:703-714.
- Malmstadt, H.V., C.G. Enke, and N.A. Gibson, 1981. Electronics and instrumentation for scientists. Mass., Benjamin/Cummings Pub. Co.
- Matsumoto R., Minai Y., and Iijima A., 1985. Manganese content, cerium anomaly, and rate of sedimentation as clues to characterize and classify

- deep-sea sediments. In *Formation of Active Ocean Margins*(ed. N. Nasu), pp. 913-939, Terrapub.
- Mayer, L. M., 1976. Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags. *Limnol. Oceanogr.*, 21:909-912.
- Microsoft, 1987. Microsoft QuickBASIC 4.0. Microsoft.
- Piper D. Z., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38:1007-1022.
- Rangin C., Steinberg M., and Bonnot-Courtois C., 1981. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of central Baja California. *Earth Planet. Lett.* 54:313-322.
- Reeburgh, W. S., 1967. An improved interstitial water sampler. *Limnol. Oceanogr.*, 12:163-165.
- Saager, P. M., J. P. Sweerts and H. J. Ellermeijer, 1990. A simple pore-water sampler for coarse, sandy sediments of low porosity. *Limnol. Oceanogr.*, 35:747-751.
- Schneider, J. and H. Thiel, 1988. Environmental problem of deep-sea mining. in *The manganese nodule belt of the Pacific ocean*, P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackenberg eds., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart: 222-228.
- Shmokawa T., Masuda A., and Izawa K., 1972. Rare earth elements in the top samples of the cores from Pacific Ocean floor. *Geochim. J.* 6:75-81.
- Sholkovitz E. R., Piergras D. J., and Jacobsen S. B., 1989. The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:2847-2856
- Toyoda K., Nakamura Y., and Masuda A., 1990. Rare earth elements of Pacific

- pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54:1093-1103.
- US Department of Commerce, 1981. Deep seabed mining. Final Programmatic Environmental Impact Statement, V.1, U.S. Department of Commerce, NOAA.
- Vanderborcht, J. P., R. Wollast and G. Billen, 1977. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis. *Limnol. Oceanogr.*, 22:794-803.
- Wang Y. L., Liu Y.-G., and Schmitt R. A., 1986. Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at 54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50:1337-1355.
- Weiss, R. F., H. G. Östlund and H. Craig, 1979. Geochemical study of the Weddell Sea. *Deep-Sea Res.*, 26A:1093-1120.
- White W. M., Dupre B., and Vidal P., 1985. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados Ridge Demerara Plain Region, Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49:1875-1886.
- Wyrтки, K. and B. Kilonsky, 1984. Mean water and current structure during the Hawaii-to-Tahiti shuttle experiment. *J. Phys. Oceanogr.*, 14:242-254.
- Yang, S. R., 1992. Factors controlling new production in the equatorial Pacific. Ph.D. thesis, Univ. Southern California.

여 백

'DEAD-STOP END POINT DISSOLVED OXYGEN TITRATION PROGRAM
'USING TACUSSEL EBX3 ELECTRONIC MICRO BURETTE
'VERSION 1.0

'FILENAME = DO.BAS
'PROGRAMED BY D.-J. KANG
'JUNE, 1992

DECLARE SUB InitScr ()
DECLARE SUB LineFeed (n AS INTEGER)
DECLARE SUB ChoosePort ()
DECLARE SUB Refill ()
DECLARE SUB ResetEBX ()
DECLARE SUB SetSpeed ()
DECLARE SUB Delay (n AS INTEGER)
DECLARE SUB Titration ()
DECLARE SUB DataFile ()
DECLARE SUB PistonStop ()
DECLARE SUB TipPosition ()
DECLARE SUB ReadVol ()
DECLARE SUB ReadCurrent ()
DECLARE SUB WantToRefill ()
DECLARE SUB SetZero ()

DIM SHARED P AS INTEGER
DIM SHARED current AS SINGLE

CLS

CLOSE #1
CLOSE #2
InitScr 'Display the initial screen and warning commend
LineFeed (25)
ChoosePort 'Choose the serial port COM1 or COM2

IF P = 1 THEN OPEN "COM1:2400,E,7,2" FOR RANDOM AS #2
IF P = 2 THEN OPEN "COM2:2400,E,7,2" FOR RANDOM AS #2

ResetEBX 'Reset the burette

DO

WantToRefill, 'Refill or Set zero

```

        DataFile      'Input the data filename and path
        SetSpeed      'Set the dispensing speed
        TipPosition   'Set the stopcock toward dispensing tip
        Titration     'Begin titration
        PistonStop    'Stop titration
        CLOSE #1
        LineFeed (28)
        INPUT "Do you want to quit? (Y/N) ", quit$
    LOOP WHILE UCASE$(quit$) = "N"

BEEP
    LineFeed (25)
CLS
    LOCATE 7, 20: PRINT "Program terminated..."
END

SUB ChoosePort
    REM Select the serial port to control the burette
    DO
        LineFeed (25)
        INPUT "Select the Serial Port: COM1=1, COM2=2 ", P
            IF P = 1 THEN Port$ = "COM1"
            IF P = 2 THEN Port$ = "COM2"
        LineFeed (20)
        PRINT "Confirm .....": PRINT
        PRINT "Serial Port = "; Port$
        LineFeed (4)
        INPUT "Are You Sure? (Y/N)"; cf$
    LOOP WHILE UCASE$(cf$) = "N"
END SUB

SUB DataFile
    REM Input the data file name with path
    LineFeed (25)
    INPUT "Input the data file name with path...", file$
    OPEN file$ FOR OUTPUT AS #1
END SUB

SUB Delay (n AS INTEGER)
    REM Dalay time
    FOR i = 0 TO n
        NEXT i
END SUB

SUB InitScr

```

```

CLS
REM Display initial screen
LOCATE 7, 20: PRINT "Dissolved Oxygen Titration Program"
PRINT TAB(18); "Dead-Stop End Point Detection System"
PRINT TAB(20); " using TACUSSEL EBX3 Micro Burette"
PRINT TAB(20); "    Controlled by IBM-PC"
PRINT TAB(20); "    Programed by D.-J. KANG"
PRINT
PRINT TAB(28); " Version 1.0"
LOCATE 20, 20: INPUT "Press <Enter> to continue...", z$

REM Warning Commend
LineFeed (25)
BEEP
LOCATE 7, 33: PRINT "WARNING !!"
PRINT : PRINT
PRINT TAB(17); "ALL CHARACTER INPUT MUST BE CAPITAL LETTER"
LOCATE 20, 20: INPUT "Press <Enter> to continue...", z$
END SUB

SUB LineFeed (n AS INTEGER)
REM Scroll the screen
FOR i = 1 TO n
PRINT
NEXT i
END SUB

SUB PistonStop
REM Stop the motion of piston
PRINT #2, "> AP"
END SUB

SUB ReadCurrent
REM Read the current through ADC
OUT &H320, &H0
current = ((INP(&H320) + INP(&H321) \ 256) / 256) * 10 - 5
END SUB

SUB ReadVol
REM Read the volume added
DIM vol AS SINGLE
DIM vol1 AS SINGLE
DIM ex AS INTEGER

PRINT #2, "< VV"

```

```

INPUT #2, volume$
ReadCurrent 'Read the current from ADC
  REM Translate the volume in character to value
  volume1$ = MID$(volume$, 5, 5)
  voll = VAL(volume1$)
  exp$ = MID$(volume$, 11, 2)
  ex = VAL(exp$)
  vol = (voll * 10 ^ ex) * 1000
PRINT #1, vol, current 'Write volume and current to data file
END SUB

SUB Refill
  REM Set the stopcock toward the flask to refill syringe
  LineFeed (25)
  PRINT TAB(20); "Now Refill the Titrant..."
  PRINT TAB(20); "Stopcock to Flask (Green)..."

  DO
    PRINT #2, ">RF"
    INPUT #2, S2$
    LOCATE 25, 55: PRINT S2$;
    Delay (200)
  LOOP WHILE S2$ <> ">RF"
  LineFeed (4)
  LOCATE 25, 2: INPUT "Press <Enter> when ready...", ready$

  REM Refill the syringe
  LineFeed (25): PRINT TAB(20); "Refill ..."
  DO
    PRINT #2, ">RR"
    INPUT #2, S3$
    LOCATE 25, 55: PRINT S3$;
    Delay (200)
  LOOP WHILE S3$ <> ">RR"
  LineFeed (4)
  LOCATE 25, 2: INPUT "Press <Enter> when ready...", ready$
  LineFeed (25)
END SUB

SUB ResetEBX
  REM Initial reset the burette
  LineFeed (25): PRINT TAB(20); "Now Reset the Burette..."
  PRINT TAB(20); "Please Press the 'RAZ' Botton"
  DO
    PRINT #2, ">RZ"

```

```

        INPUT #2, S1$
        LOCATE 25, 55: PRINT S1$;
        Delay (200)
    LOOP WHILE S1$ <> ">RZ"
    LOCATE 25, 2: INPUT "Press <Enter> when ready...", ready$
    LineFeed (25)
END SUB

```

```

SUB SetSpeed
    REM Set the dispensing speed
    LineFeed (25)
    DO
        INPUT "Input the dispensing speed (HEX: 00 to FF)", sp$
        speed$ = ">VA " + sp$ + "H"
        LineFeed (6)
        PRINT "Dispensing speed = "; speed$
        INPUT "Are you sure? (Y/N)", sure$
    LOOP WHILE UCASE$(sure$) = "N"
    DO
        PRINT #2, speed$
        INPUT #2, S4$
        LOCATE 25, 55: PRINT S4$;
        Delay (200)
    LOOP WHILE S4$ <> ">VA"
END SUB

```

```

SUB SetZero
    REM Set the volume to zero
    LineFeed (25): PRINT TAB(20); "Now Set the Volume to Zero..."
    DO
        PRINT #2, ">RZ"
        INPUT #2, S1$
        LOCATE 25, 55: PRINT S1$;
        Delay (200)
    LOOP WHILE S1$ <> ">RZ"
    LOCATE 25, 2: INPUT "Press <Enter> when ready...", ready$
    LineFeed (25)
END SUB

```

```

SUB TipPosition
    REM Set the position of stopcock toward the dispensing tip
    LineFeed (25)
    PRINT TAB(20); "Stopcock to Dispensing Tip (Red)..."
    DO
        PRINT #2, ">RA"
    DO

```

```

        INPUT #2, S5$
        LOCATE 25, 55: PRINT S5$;
        Delay (200)
    LOOP WHILE S5$ < > ">RA"
    LineFeed (4)
    LOCATE 25, 2: INPUT "Press <Enter> when ready...", ready$
END SUB

SUB Titration
    REM Begin titration
    LineFeed (25)
    PRINT "Now titration on going..."
    DO
        PRINT #2, ">TI"
        INPUT #2, S6$
        LOCATE 25, 55: PRINT S6$;
        Delay (200)
    LOOP WHILE S6$ < > ">TI"

    DO
        ReadVol 'Read the volume added
        LOCATE 20, 20: PRINT "Press any key to quit..."
        IF INKEY$ < > "" THEN EXIT SUB
        Delay (50)
    LOOP
END SUB

SUB WantToRefill
    REM Ask to want to refill or not
    LineFeed (25)
    LOCATE 7, 20: INPUT "Do you want to refill? (Y/N) ", Refil$
    IF Refil$ = "Y" THEN Refill ELSE SetZero 'Set the volume to zero
END SUB

```