

해수-퇴적물 경계면을 지나는 우라늄 제거 과정과 플럭스 연구: 생지화학적 접근

김기현 · 조진형¹ · 이재성²

충남대학교 해양학과, ¹한국해양연구소 해양지질연구단
²국립수산진흥원 남해수산연구소

Processes and Fluxes of Uranium Removal Across the Sediment-Water Interface: A Biogeochemical Approach

KEE HYUN KIM, JIN HYUNG CHO¹ AND JAE SEONG LEE²

Department of Oceanography, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
¹Marine Geology and Geophysics Division, KORDI, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea
²South Sea Regional Fisheries Research Institute, National Fisheries Research & Development Institute, Yosu 550-120, Korea

해수에서 퇴적층으로 향하는 우라늄 제거 과정과 플럭스를 연구하기 위해 1996년 10월 16일과 1997년 8월 25일에 친수만 입구지역에서 공극수와 해저상자(benthic chamber, BC) 내부시료를 채취하였다. 공극수로부터 추정된 우라늄 플럭스는 해수~퇴적물 경계면에서 0.112~0.566 mg/m²yr이었으며, 해수에서 퇴적물로 제거되는 양상을 보였다. 황해 전체로는 4.3~21.5×10⁷ g/yr의 우라늄이 제거되며 이는 전지구적 제거 플럭스의 0.4~2.2%에 달하는 값이다. 같은 방법으로 추정된 영양염 플럭스는 암모니아성 질소 135.6 mmol/m²yr, 질산성 질소 228.2 mmol/m²yr, 인산염 36.8 mmol/m²yr, 그리고 규산염 23.9 mmol/m²yr로 공극수에서 저층 해수로 용출되고 있다. 공극수중 질산성 질소와 퇴적물 망간의 수직 분포도로부터 산화환원 경계층이 퇴적물 표층하 3~5 cm 깊이에 존재함을 추정할 수 있었다. BC를 이용한 인산염 플럭스는 28.5 mmol/m²yr로서 공극수를 통한 추정값과 비슷하였다. 반면에 BC를 이용한 우라늄과 규산염 플럭스 추정치는 공극수에 의한 값보다 두 자릿수 정도로 큰 값을 나타내었다. 공극수내 농도 분포로부터 추정된 우라늄과 영양염의 플럭스 추정치가 BC를 통한 추정치보다 더욱 신뢰도가 높다고 판단된다.

In order to estimate the uranium flux from seawater to sediments, we took pore water samples and deployed benthic chambers on seafloor of Chonsu Bay, Korea. The uranium flux across the sediment-water interface was estimated from the pore water to be 0.112–0.566 mg/m²yr, corresponding to a removal flux of 4.3–21.5×10⁷ gU/yr for the entire Yellow Sea. Nutrient fluxes from sediment to bottom water were estimated to be 135.6 mmol/m²yr for ammonia, 228.2 mmol/m²yr for nitrate, 36.8 mmol/m²yr for phosphate and 23.9 mmol/m²yr for silicate. The redox boundary, based on the distribution of pore water nitrate and solid phase manganese, was located at 3–5 cm below the sediment surface. Phosphate flux obtained by benthic chambers was 28.5 mmol/m²yr. On the other hand, estimates of uranium and silicate fluxes were orders of magnitude greater than those based on pore water profiles. Flux estimates on the basis of pore water concentration is believed to have greater reliability than those obtained from benthic chamber data.

서 론

해양환경에서 퇴적층과 해수 사이 경계면에서는 활발한 물리적, 화학적, 생물학적 작용이 발생되고 있다. 특히 퇴적층 상층부(0~30 cm)에서 일어나는 작용은 복잡하고 빠르기 때문에 반응기작이 명확히 밝혀지지 않고 있다(Aller and Cochran, 1976).

우라늄은 해수중에서 매우 안정된 착이온인 탄산우라닐[UO₂

(CO₃)₂²⁻ 및 UO₂(CO₃)₃⁴⁻]을 형성하고 있으며(Langmuir, 1978; Swart and Hubbard, 1982), 해수중 농도는 염분 35일 때 3.3 ± 0.2 ppb로서 대표적인 보존성 원소이며 우라늄/염분 비는 (9.34 ± 0.56) × 10⁻⁸ gU/g를 유지한다(Ku *et al.*, 1977).

고대의 산호 화석을 조사하여 보면 지질시대를 통해 과거 200만년~500만년 전부터 해수중 U/Ca의 비가 변하지 않았음을 알 수 있다(Broecker, 1974). 이는 정상상태(steady state) 이론

*본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 공모과제 연구비 지원에 의한 것임.

에 따라 해수중 Ca 농도가 플라이오세 이후 변하지 않았다고 보면, 이 기간동안 우라늄 농도도 변하지 않았으며 염분에 대한 우라늄 농도 비도 변하지 않고 정상상태를 유지해 왔음을 의미한다. 이처럼 해양에서 우라늄이 정상상태로 존재하려면 강에서 바다로 유입되는 우라늄 양만큼 해양에서 제거되어야 한다. 그러나 연간 해양으로 공급되는 우라늄 총량은 1.14×10^{10} g/yr이지만 해양에서 제거되는 우라늄 양은 $0.95 \sim 1.02 \times 10^{10}$ g/yr로 공급되는 양보다 적은 것으로 추정되며(Bloch, 1980; Cochran, 1992), 공급과 제거 플럭스간 차이는 $1.2 \sim 1.9 \times 10^9$ g/yr에 달한다. 따라서 우라늄 제거의 기작과 규모는 더욱 연구되어야 한다.

대표적인 우라늄 제거처(sink)로는 심해저 유산소(oxic) 퇴적물, 대륙붕~대륙사면의 저산소(suboxic) 퇴적물, 유기물 함량이 높은 무산소(anoxic)퇴적물, 금속함유 퇴적물(metalliferous sediment), 산호와 연체류, 해저열수계, 해저지각 저온풍화 등이 있다(Bloch, 1980; Cochran, 1992). 우라늄이 제거되는 기작 중 가장 큰 부분을 차지하는 것이 저산소 환경인 대륙붕~대륙사면 퇴적층으로 해양으로 유입되는 양의 25~32%가 이곳에서 제거되는 것으로 알려져 있다(Barnes and Cochran, 1990). 그러나 이 추정값은 극히 한정된 몇 개 대륙붕 지역에서 얻어진 값을 외삽(extrapolating)하여 얻은 추정치로서 큰 오차를 지니고 있으며, 많은 학자들이 더욱 정확한 값을 얻기 위하여 노력해 왔다(Koczy, 1963; Thomson *et al.*, 1975; Aller and Cochran, 1976; Carpenter *et al.*, 1984; Toole *et al.*, 1984; Cochran *et al.*, 1986; Barnes and Cochran, 1988; 1990; 1993).

본 연구에서는 우라늄의 제거기작 중 환원성 퇴적층에 의한 제거(Veeh, 1967; Veeh *et al.*, 1974; Yamada and Tsunogai, 1983/84; Cochran *et al.*, 1986; Klinkhammer and Palmer, 1991), 즉 이동성(mobile)인 산화형 U^{6+} 로 해수중에 존재하다가, 저산소~무산소 환경의 퇴적물 공극수내에서 환원되어 비이동성(immobile)인 U^{4+} 가 되어 퇴적층으로 침전되는 과정을 향해 내만역에서 연구하였다. 이러한 연구는 해수에서 퇴적층으로 향하는 우라늄 제거 플럭스를 정확히 추정하여 우라늄 수치계산에 중요한 자료를 제공하는 점에서 극히 필요하다. 특히 우리나라는 광활한 대륙붕 해역을 지니고 있어 이러한 연구를 수행하기 위한 천혜의 조건을 갖추고 있다.

본 연구의 목적은 1) 해양의 생지화학적 물질순환에 수반된 우라늄 제거과정을 파악하고, 2) 우라늄 제거과정과 퇴적물 초기 속성작용(early diagenesis) 사이의 관련성을 밝히며, 3) 해수~퇴적층 경계면을 통과하여 해수에서 퇴적층으로 향하는 우라늄 제거 플럭스를 추정하는 것이다.

재료 및 방법

연구지역 및 공극수 시료 채취

본 연구는 황해 천수만 입구(36°24'20"N, 126°27'40"E) 지역에서 1996년 10월 16일과 1997년 8월 25일에 각각 시료를 채취하였으며, 수심은 간조시 약 7 m 정도였다(Fig. 1).

공극수 채취를 위한 퇴적물 코어는 두 명의 연구자가 함께 스쿠버 잠수하여 투명 아크릴제 파이프(직경 12 cm, 길이 50 cm)를 표층이 교란되지 않도록 퇴적층에 서서히 삽입 채취하였

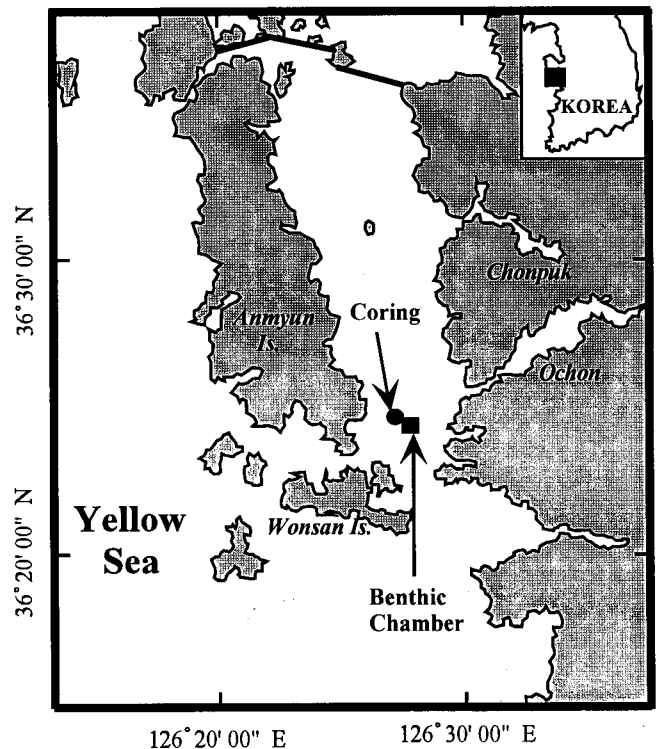


Fig. 1. Map showing the location of sediment coring and benthic chamber deployment in Chonsu Bay.

다. 선상으로 운반된 퇴적물 시료는 질소가 계속적으로 주입되는 글러브 백(glove bag) 내에서 1~2 cm 간격으로 즉시 절단한 뒤에 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 병에 넣고, 공기와 접촉하지 않게 질소를 충전하여 밀폐한 다음 냉장하여 육상으로 운반되었다. 육상에 도착한 즉시 시료가 든 HDPE병을 직접 고속원심분리기에 걸고 7000 rpm에서 15분간 원심분리하여 상등액을 0.45 μ m의 막막여과지(membrane filter)로 여과하여 공극수를 채취하였다. 시료채취부터 원심분리 과정까지 질소가스가 계속적으로 주입되는 환경에서 실험을 수행한 것은 산화환원(redox) 변화에 민감한 화학성분들이 산소와 접촉하지 않도록 하기 위해서였다.

채취된 공극수 시료는 HDPE병에 넣고, 질소로 충전한 후 밀봉하여 냉장하여 실험실로 운반하여 영양염 및 우라늄 분석시까지 냉장 보관하였다. 우라늄과 금속 분석을 위하여 여과된 공극수 시료 5 ml를 별도로 취하여 HDPE병에 넣고, 증류 정제된 질산 0.05 ml를 넣고 질소로 충전하고 밀봉하여 U, Mn, Fe 분석시까지 냉장 보관하였다.

해저상자 설치

이 연구에 사용된 해저상자(benthic chamber, BC)는 8 mm 두께 흑색 불투명 아크릴 판으로 아래 면이 터진 직육면체(50 cm W×40 cm L×13 cm H)의 상자를 만들어 해저면에 고정하는 것이다(Fig. 2). 제작된 BC는 아래 면의 단면적을 측정하고, BC에 담겨지는 물의 무게로부터 내용적(内容積)을 측정하고, 밸브의 작동여부, 설치후의 안정성 등을 시험하고, 50 ml 플라스틱 주사기를 사용하여 시료 채취 모의실험을 실험실내에서 실시한 다음에, 1996년 10월 16일~21일과 1997년 8월 25일~30

BENTHIC CHAMBER DESIGN

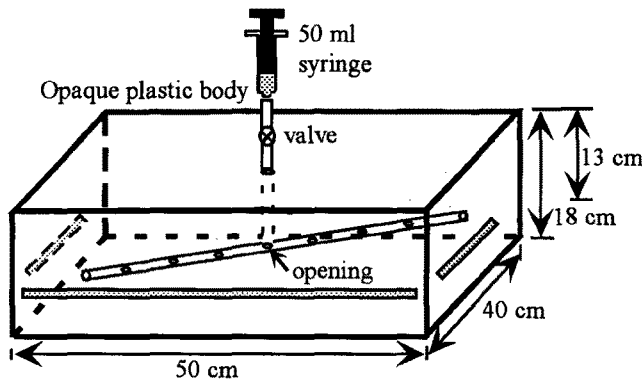


Fig. 2. Design of the benthic chamber used in this study.

일에 각 6일간에 걸쳐 공극수 분석용 퇴적물 코어를 채취한 동일 지역 해저에 스쿠버 작업으로 BC를 설치하고 시료를 채취하였다. 설치 직후부터 처음은 30분 간격으로, 그후 2~4시간 간격으로, 그후 점차 시간 간격을 늘려 나중에는 1~2일 간격으로, 설치 후 약 6일 후까지 BC내의 해수를 200 ml씩 주사기로 채취하였다. 채취된 BC시료는 공극수 시료와 동일한 방법으로 질소환경에서 여과되어 HDPE병에 넣어 영양염 및 우라늄 분석시까지 냉장보관 하였다.

영양염 측정

공극수와 BC 시료는 표준화된 방법에 의해 영양염 종류에 따라 특정 발색시약을 넣어 발색시킨 후, 분광광도계(Milton Roy Spectronics 1201)를 이용한 비색법(colorimetry)으로 농도를 측정하였다(Parsons *et al.*, 1984).

우라늄 측정

공극수와 BC 시료중 우라늄은 기초과학연구소에서 운영중인 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP/MS; PQ3 model)를 사용하여 분석하였다. 96년도 시료는 기초과학연구소에서 우라늄 분석시 일반적으로 사용하는 내부표준법으로 분석하고, 표준물질 첨가법으로 보정하였으며, 97년도 시료는 동위원소 희석법으로 분석하였다. 해수와 공극수 및 BC 시료중에 포함되어 있는 해염(sea salt)은 ICP/MS 분석시 매트릭스효과(matrix effect)를 나타내므로 이를 보정하기 위한 내부 표준물질(internal standard)로 ^{205}Tl 을 사용하였다. 1% HNO_3 매트릭스에 준비된 표준 우라늄 용액의 ^{205}Tl 계측치를 100%로 보았을 때, 1% HNO_3 로 20배 희석되었음에도 불구하고 해수와 공극수 시료의 경우에는 시료에 포함된 해염의 영향으로 ^{205}Tl 의 측정치는 처음 약 50%에서 시간이 지남에 따라 약 40%로 감소하였다. ^{205}Tl 의 계측치로부터 계산된 매트릭스인수(matrix factor)를 이용하여 우라늄 측정치의 매트릭스효과를 보정하였다. 모든 측정값은 3회 반복측정의 평균값이며 1-sigma의 계측오차(counting error)는 1~2% 이하의 작은 값을 보였다.

추가적으로 공극수와 저층해수를 포함한 3개 시료중의 우라늄 농도는 표준물질첨가법에 의해서도 측정하여 그 결과를 내부표준법으로 구한 결과와 비교하였다. 저층해수 시료 및 공극수 시료

2점(10.5~14.5 cm, 18.5~22.5 cm)을 각각 3 ml씩 취하여 20배로 희석한 다음 각 시료별로 4개의 동일시료(replicates)를 준비한 뒤에 그중 3개에 2.5 ng, 5.0 ng, 7.5 ng의 우라늄을 첨가하여 측정하였다. 농도를 구하기 위한 회귀직선의 R^2 (goodness of fit) 값은 0.999 이상이였다. 두 방법에 따른 측정값의 차이는 약 10% 정도이였다. 내부표준법으로 분석한 결과에 대한 불확실성은 존재하고 있으나, 표준물질첨가법에 의해 검증한 결과 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.

97년도 시료는 동위원소 희석 질량분석법(isotope dilution mass spectrometry)으로 분석하였다. 시료 약 5 ml를 취하여 농도를 알고 있는 인공 방사성원소 ^{233}U 을 수확추적자(yield tracer)로 사용하였다. ^{233}U 만을 추적자로 사용하였기 때문에 질량분리율(mass fractionation factor)은 알 수 없었다. 그러나, 96년도 시료 분석시 측정오차가 10% 정도인데 비하여, ^{238}U 와 ^{233}U 의 질량 차이는 약 2% 정도에 불과하므로 97년 시료를 동위원소희석법으로 분석할 때 동위원소간 질량분리 효과는 무시하였다.

금속원소 분석

퇴적물 중의 Fe는 1N HNO_3 , Mn은 1N HCl 로 녹여낸 후 ICP/AES(ANALAB AES-2000)로 분석하였고, 반복분석에 의해 얻어진 Fe의 분석오차는 8% 이하이고, Mn의 분석오차는 5% 이하였다. 모든 시료는 3회 반복 측정되었다.

공극수의 플럭스추정 모델

퇴적물의 초기 속성작용이 진행됨에 따라 유기물이 분해되고 인산염, 규산염 등 영양염은 재광화되어 공극수를 따라 위쪽으로 확산하여 퇴적물-해수 계면을 통해 해수중으로 확산되어 들어가게 된다(Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1980). 이때 퇴적물의 깊이(z)가 증가할수록 공극수내 영양염 농도는 증가하다가 평형값(C_{eq})에 도달하게 될 것이며, 영양염은 농도기울기를 따라 위로 확산되어 해수-퇴적물 경계면을 지나 저층수로 유입될 것이다. 이때 공극수내 영양염 농도(C)와 퇴적물내 깊이 z 사이에는 아래와 같은 관계식으로 표현된다.

$$C_z = C_{eq} - ae^{-bz}$$

여기서 C는 농도(μM 또는 $\mu\text{g/l}$), z는 퇴적물내 깊이(cm)이고 a, b는 상수이다. 이때 C_{eq} 는 “점근선적 평형값”(asymptotic equilibrium value)으로 퇴적물 내 유기물과 공극수 사이 영양염 분해 반응의 깊이에 따른 “현장 평형값”(in situ equilibrium value)의 성격을 나타낸다(Froelich *et al.*, 1983). 위 식의 일차도함수(dC/dz)로부터 계산된 $z=0$ 일 때의 값인 $(dC/dz)_{z=0}$ 은 퇴적물의 최상층부 즉, 퇴적물과 저층수 사이의 경계면에서 농도변화율을 나타낸다. 따라서 퇴적물에서 저층수로 향하는 플럭스는,

$$F = -D_s \cdot \Phi \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

이며, 여기서 F는 플럭스($\text{mmol/cm}^2 \cdot \text{yr}$ 또는 $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{yr}$)를 나타내며, D_s 는 각 성분의 실제 확산계수(cm^2/sec), Φ 는 퇴적물 공극율(porosity)을 나타낸다(Berner, 1980).

해저상자내 플럭스 추정 모델

이 연구에서는 공극수 분석과 더불어 해저면에 BC를 설치하여 해저 퇴적층과 저층해수간 영양염 플럭스를 추정하였다. BC를 퇴적층 표면에 설치하였을 때, 퇴적물의 초기 속성작용이 진행됨에 따라 유기물이 분해되고 영양염은 재광물화되어 공극수를 따라 위쪽으로 확산하여 퇴적물-해수 계면을 지나 BC속으로 들어가게 된다. 이때 시간(t)에 따라 BC내 임의의 화학 성분은 축적되게 되어 농도(C)는 점차 증가하다가 평형값(C_{eq})에 도달하게 될 것이며, 그 농도와 시간 사이의 관계는 아래 식으로 표현된다.

$$C_t = C_{eq} - a \cdot e^{-bt}$$

여기서 C는 농도(mM 또는 mg/l), t는 시간(hr)이고 a, b는 상수이다. 이때 C_{eq}는 “접근선적 평형값”으로 BC내 해수와 표층 퇴적물 사이 영양염 분해반응의 시간에 따른 “현장 평형값”의 성격을 나타낸다. 위 식의 일차도함수(dC/dt)로부터 계산된 t=0 일 때의 값인 (dC/dt)_{t=0}는 BC가 설치된 순간(즉, BC 설치 직전의 자연상태)의 시간에 따른 농도증가율을 나타낸다. 따라서 퇴적물에서 저층수로 향하는 플럭스는,

$$F = \left(\frac{dC}{dt} \right)_{t=0} \cdot \frac{V}{A}$$

로 주어지며 이때, F는 플럭스(mmol/m²·hr 또는 mg/m²·hr), V는 BC의 내용적(m³), A는 BC의 바닥면적(m²)이다.

결과 및 토의

공극수내 우라늄

ICP/MS를 이용하여 측정된 공극수내 우라늄 농도 분포는 Table 1에 제시하였다. 일반적으로 해수중에서 안정된 탄산우라닐 착이온을 형성하고 있는 우라늄은 약 3.3 ppb 정도의 농도를 유지하고 있다. 96년도 시료는 해수와 최상층에서 유사한 값을 나타내고 있으며, 깊이가 증가할수록 점차 농도가 낮아지고 있다(Fig. 3a). 97년도 시료는 퇴적층 상층부에서부터 감소하다 18 cm 부근부터 급격하게 증가하는 양상을 보인다(Fig. 3b). 우라늄 측정의 정확도를 높이기 위하여 96년도 시료중 3개를 택하여 표준물질첨가법으로 분석한 결과 해수시료는 2.85 ppb, 10.5~14.5 cm 시료는 1.70 ppb, 18.5~22.5 cm 시료는 2.34 ppb의 농도를 보여 약 10% 차이를 보였다. 해수중에 용존태

Table 1. Uranium concentration in pore waters of shelf sediments in Chonsu Bay, Korea. (a) October 1996, (b) August 1997

(a) October 1996			(b) August 1997	
Depth cm	Uranium		Depth cm	Uranium
	ppb [†]	ppb ^{††}		ppb*
sea water	3.10	2.85	sea water	4.16
0.0 - 3.5	3.27		0-1	1.97
3.5 - 7.0	2.21		1-2	0.86
7.0 - 0.5	2.00		2-3	0.79
10.5 - 14.5	1.44	1.70	3-4	0.72
14.5 - 8.5	1.74		4-5	0.70
18.5 - 22.5	2.04	2.34	5-6	0.86
22.5 - 26.5	2.08		6-7	0.82
26.5 - 31.5	1.36		7-8	1.43
31.5 - 36.5	1.32		8-9	1.74
36.5 - 41.5	2.12		9-10	1.29
			10-12	1.10
			12-14	1.28
			14-16	1.50
			16-18	1.19
			18-20	5.41
			20-22	3.44
			22-24	4.92
			24-26	4.82
			26-28	3.59

[†]Determined by internal standard method.

^{††}Determined by standard addition method.

*Determined by isotope dilution method.

(U⁶⁺)로 존재하던 우라늄은 해수~퇴적층 계면을 통해 농도가 낮은 공극수로 확산된다. 유기물의 분해 등에 의해 공극수내 산화 환원준위(redox potential)가 낮아지게 되면, 우라늄은 U⁶⁺에서 비유동성인 U⁴⁺로 환원되어 공극수에서 퇴적물로 제거된다. 공극수 우라늄 자료를 살펴보면, 해수-퇴적층의 계면에서부터 해수중 우라늄이 공극수를 통해 확산해 퇴적층으로 들어가고 있는 양상을 보인다. 이 96년 자료의 상부 5개점에 대하여 최적화된 회귀식은

$$U \text{ (ppb)} = 3.077e^{-0.04533z}$$

로 주어진다(Fig. 4a). 문헌(Klinkhammer and Palmer, 1991)의 확산계수(3×10⁻⁶cm²/sec)와 공극율(0.85)을 사용할 때 위 회귀식에서 추정된 우라늄 플럭스는 0.112 mg/m²·yr이다. 동위원소 희석 질량분석법으로 분석한 97년도 공극수내 우라늄 농도 분포를 보면, 전년도와 유사하게 저층수에서 퇴적물로 들어가는

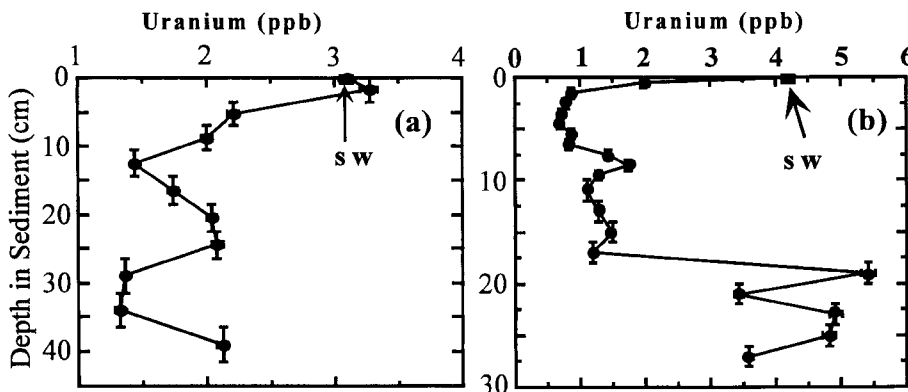


Fig. 3. Uranium profiles in sediment pore water from Chonsu Bay. Circles represent pore waters and squares sea-water. (a) October 1996, (b) August 1997.

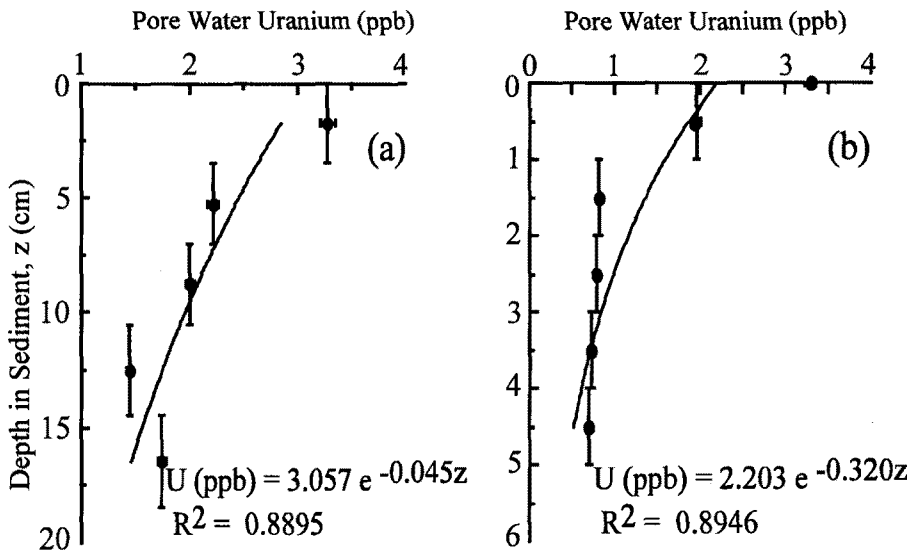


Fig. 4. Best-fitting to the upper 5 data points of pore water uranium concentration. (a) October 1996, (b) August 1997.

양상을 보였다. 특이한 점은 20 cm 이하에서 농도가 급격히 증가하는 양상을 보였다(Fig. 3b). 자료의 상부 5개점에 대하여 최적화한 회귀식은

$$U \text{ (ppb)} = 2.203e^{-0.3198z}$$

로 주어진다(Fig. 4b). 이 회귀식을 이용하여 계산된 97년 우라늄 플럭스는 $0.566 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{yr}$ 로 추정된다. 타 연구에서 추정된 우라늄 플럭스 값을 보면 $0 \sim 0.16 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{yr}$ (NW Atlantic), $0.24 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{yr}$ (San Clemente Basin), $0.22 \sim 0.63 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{yr}$ (Black Sea)으로 추정되었다(Barnes and Cochran, 1990). 본 연구에서 추정된 플럭스 값은 $0.112 \sim 0.566 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{yr}$ 으로 타 연구 결과와 유사한 값을 나타내고 있다.

U^{6+} 환원에 따른 무기적 침전에 의한 우라늄 제거는 철-수산화물의 용해보다도 먼저 일어나며(Cochran *et al.*, 1986), 중부 캘리포니아 연안 대륙붕-대륙사면 해역 저산소 퇴적층의 공극수에서는 U^{6+} 가 U^{4+} 로 환원되어 제거되는 기작뿐 아니라, 더 하부층에서는 미생물을 매개로 한 황산염환원과 결부되어 uranite 침전물로 U가 제거될 가능성도 보고되었다(Klinkhammer and Palmer, 1991). 그러나 본 연구에서 조사된 황해 퇴적층 상부에서는 황산염 환원까지는 일어나지 않는 것 같다. 공극수 우라늄

의 수직분포, 영양염 및 퇴적물의 Fe, Mn 자료를 보면 퇴적층 상부에서부터 빠른 농도 변화를 볼 수 있다.

공극수내 영양염

공극수 내 물질분포로부터 플럭스를 결정하기 위해서는 퇴적물~해수 계면에서 농도경사 값을 구하여야 한다. 따라서 정확한 플럭스 추정을 위해서는 퇴적물~해수 계면에 위치한 퇴적물 최상부 구간의 공극수 자료가 극히 중요하다. 96년에는 추출된 공극수내 영양염 농도를 측정하였으나, 플럭스 추정에 가장 중요한 최상부 시료(0~3.5 cm 구간)의 공극수 양이 매우 적어 전량을 우라늄 분석에 사용하였고 영양염 측정에는 실패하였다(Table 2). 나머지 상층부 3.5 cm부터 41.5 cm까지 9개구간에 걸쳐 영양염이 측정되었으나 규산염을 제외한 대부분 영양염 농도는 자료의 분산이 심하여 플럭스 추정에 사용하지 않았다. 97년 공극수 시료는 양이 충분하여 NH_4 , NO_3 , PO_4 , SiO_2 등이 측정되었다(Table 3). 암모니아성 질소($0.16 \sim 410.10 \mu\text{M}$), 인산염 인($0.32 \sim 126.88 \mu\text{M}$) 그리고 규산염 규소($17.17 \sim 280.96 \mu\text{M}$)는 깊이가 증가할수록 농도가 증가하는 분포를 보이고 있다(Figs. 5a, b, d). 질산성 질소(NO_3)는 표층에서 5 cm 깊이까지는 농도가 증가하는 양상을 보이다가, 5 cm 이하에서는 퇴적

Table 2. Nutrient concentration on pore waters of shelf sediments in Chonsu Bay, Korea (Oct. 1996)

Depth (cm)	Water Content (%)	NH_4 (μM)	NO_2 (μM)	PO_4 (μM)	Si (μM)	NO_3 (μM)
0-3.5	75.8	-	-	-	-	-
3.5-7.0	51.8	619.8	8.3	43.9	254.3	2.4
7.0-10.5	60.2	677.8	53.9	275.3	261.7	252.4
10.5-14.5	58.4	706.8	2.1	12.4	255.5	92.1
14.5-18.5	49.6	586.0	4.1	22.9	265.4	24.7
18.5-22.5	46.5	982.1	2.1	12.4	262.9	389.6
22.5-26.5	47.9	817.9	4.1	22.9	266.6	4.0
26.5-31.5	62.2	885.5	10.4	54.5	275.3	26.2
31.5-36.5	56.1	827.5	2.1	12.4	274.0	22.9
36.5-41.5	59.0	856.5	4.1	22.9	271.6	19.4

- Not determined.

Table 3. Nutrient concentration in pore waters and solid-phase Fe and Mn concentration in shelf sediments in Chonsu Bay, Korea (Aug. 1997)

Depth (cm)	Water Content (%)	NH ₄ (μM)	NO ₂ (μM)	PO ₄ (μM)	Si (μM)	Fe* (mg/g)	Mn* (mg/g)
sea water		1.38	15.33	0.39	6.84	—	—
0-1	94.3	0.16	41.60	0.32	17.17	2.75	0.417
1-2	79.1	76.20	93.35	8.37	85.87	2.84	0.382
2-3	89.9	86.09	145.26	10.65	113.60	2.81	0.439
3-4	90.2	114.64	83.92	26.07	136.78	2.56	0.352
4-5	83.1	170.11	249.55	32.99	169.54	2.63	0.385
5-6	69.8	154.00	361.30	43.79	123.15	2.37	0.366
6-7	68.2	280.69	197.26	66.47	132.45	2.45	0.316
7-8	58.3	457.38	133.71	89.55	188.56	2.01	0.342
8-9	77.9	356.82	158.67	108.41	194.86	2.37	0.330
9-10	—	417.35	173.05	126.88	216.85	1.87	0.351
10-12	59.7	365.76	95.58	71.68	202.47	2.42	0.339
12-14	54.5	304.63	85.33	91.90	191.53	2.16	0.315
14-16	—	345.48	78.25	75.36	199.37	2.28	0.343
16-18	47.4	384.03	76.99	54.80	222.43	2.18	0.286
18-20	—	410.10	61.24	70.96	255.42	1.93	0.327
20-22	59.1	367.27	67.26	82.86	196.33	2.09	0.337
22-24	57.2	398.42	46.76	86.18	237.84	1.17	0.302
24-26	55.7	317.28	54.38	70.29	260.80	1.96	0.349
26-28	64.0	332.94	50.25	—	280.96	1.88	0.304

— Not determined.

*Solid-phase Fe and Mn concentrations in sediments.

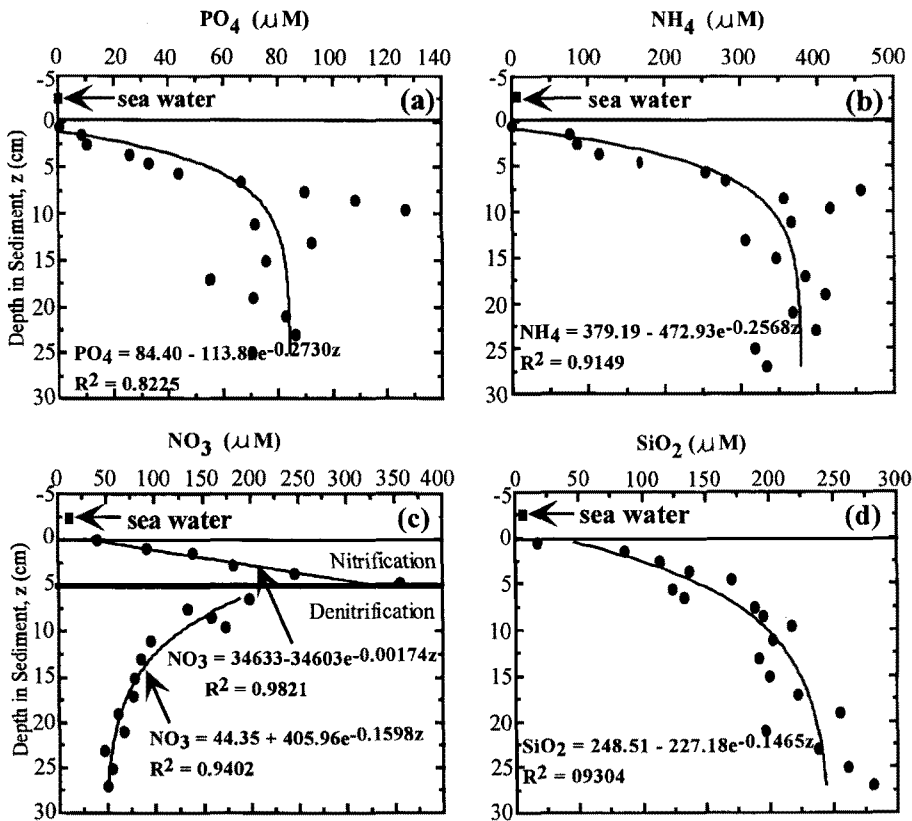


Fig. 5. Pore water nutrients profiles in sediment from Chonsu Bay. Best-fit curves and equations are also shown. Solid circles represent pore waters and open squares seawater. (a) phosphate, (b) ammonia, (c) nitrate and (d) silicate.

물의 깊이가 증가할수록 점차 농도가 감소한다. 이것은 상층부에서 유기물이 재광물화되어 농도가 증가하는 것으로 보이며, 5 cm 아래의 하부층에서는 탈질산화과정(denitrification)을 거치면서 NO₃가 환원되는 것으로 추정된다(Fig. 5c).

각각의 영양염 수직분포도 마다 최소자승법에 의하여 최적함수

를 구하였다. 문헌에서 인용된 확산계수(Li and Gregory, 1974)를 이용하여 계산된 공극수내 영양염 플럭스는 암모니아성 질소 135.6 mmol/m²·yr, 인산염 36.8 mmol/m²·yr 및 규산염은 23.9 mmol/m²·yr로 퇴적층에서 해수로 용출되어 나오고 있다. 질산염은 퇴적물 깊이 약 5 cm 부근에서 산화환원 경계층이

뚜렷이 나타나고 있으며 상층부에서 저층해수로 용출되어 나오는 플럭스는 228.2 mmol/m² · yr로 추정되었다.

일반적으로 퇴적층으로 제거되는 유기물 중 C_{org}의 75%, P_{org}의 66% 그리고 N_{org}의 약 50% 정도가 퇴적층에서 해수중으로 용출되어 재순환하는 것으로 추정된다(Balzer, 1984). 육상에서 유입되는 영양염 양에는 미치지 못하지만, 해양으로 공급되는 영양염 중 재광물화되는 부분은 상당히 큰 비중을 차지할 것이다.

퇴적물내 철, 망간

초기속성과정 중 우라늄은 철이나 망간하고는 전혀 반대 방향의 거동을 보인다. 퇴적물 중에서 비유동성 산화상태로 존재하던 철(Fe³⁺)과 망간(Mn⁴⁺)은 유기물의 분해과정을 통해 산소가 소비되고 산화환원준위가 내려갈 때 환원되어 유동성인 Fe²⁺와 Mn²⁺로 변하여 용해가 일어나 공극수로 공급된다. 이와는 달리 우라늄은 유동성인 산화형 U⁶⁺에서 비유동성 U⁴⁺로 환원되어 공극수로부터 제거된다. 공극수내 이들 세 원소의 거동특성을 파악하기 위해서는 동일한 시료 내에서 세 원소를 분석하여야 했으나, 이 연구에서는 공극수의 시료가 소량이기 때문에 우라늄 및 영양염을 분석하는데 시료의 대부분을 사용하여 원자흡수분광법(AAS)을 이용하여 공극수 중의 철과 망간을 분석하기가 불가능하였다. 이를 보완하기 위해 퇴적물(solid phase) 중의 철과 망간을 분

석하여 보조자료로 사용하였다(Table 3). 퇴적물 중의 철은 2.75 mg/g(0.5 cm)에서 1.88 mg/g(27 cm)에 이르기까지 점차 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig. 6a). 퇴적물 중 망간의 깊이가 증가할수록 철보다 빠르게 농도가 감소하고 있다(Fig. 6b). 시료 채취 지역인 천수만 퇴적층은 주로 육상기원 퇴적물로 구성되어 있고, 유기물이 풍부하여 공극수내 NO₃ 분포(Fig. 5c)에서 보이듯 퇴적물 표층하 약 5 cm 부근에 산화환원 경계층(redox boundary)이 형성되어 있는 것으로 추정된다.

해저상자 시료

해저상자(BC)를 이용하여 저층 플럭스를 구하는 것은 해수-퇴적물 경계면에서 플럭스를 추정하는 직접적인 방법으로서 시료의 양도 충분히 얻을 수 있으며, 전처리에 의한 오염(contamination)의 영향이 적다. 그러나 자연상태에서 저층해수는 지속적으로 산소가 공급되지만, BC는 밀폐된 공간이기 때문에 내부의 용존산소가 소비되고 나면 빠른 속도로 환원환경으로 변하게 된다. 이것은 자연상태의 생지화학적 반응에 비해 인위적인 요소가 내포된 것으로 보인다.

공극수 시료와 동일한 장소에서 시간 간격에 따라 채취된 BC 시료의 우라늄과 영양염 분석결과를 Table 4에 제시하였다. 용존산소는 BC 설치시 0.438 mM에서 144시간이 경과했을 때

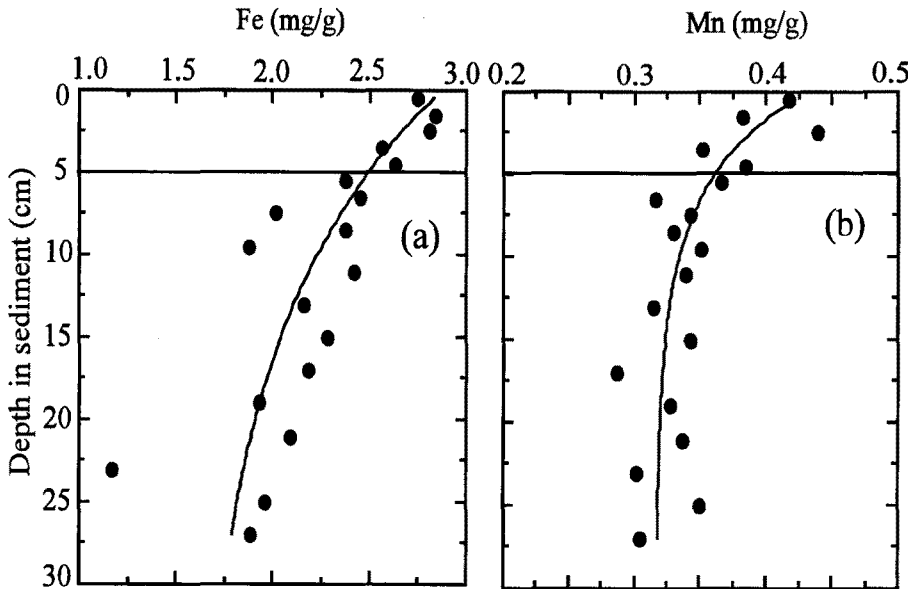


Fig. 6. Profiles of solid phase iron and manganese in sediments from Chonsu Bay.

Table 4. Uranium and nutrient concentration in the benthic chamber deployed on the sea floor of Chonsu Bay, Korea.

Oct. 1996		Aug. 1997						
Time (hour)	U (ppb)	Time (hour)	DO (mM)	NH ₄ (μM)	NO ₂ (μM)	NO ₃ (μM)	PO ₄ (μM)	Si (μM)
0	3.1	0.29	0.438	1.24	0.90	13.19	0.24	10.29
1	3.4	2.83	0.416	1.33	0.78	12.95	0.30	11.96
3	3.0	16.29	0.280	8.42	0.70	8.42	0.55	15.75
7	3.0	26.63	0.153	14.75	0.63	8.64	0.60	22.27
8.5	3.0	32.54	0.123	12.15	0.57	6.19	0.75	40.31
32	2.8	49.28	0.114	16.92	0.55	5.33	0.66	55.67
50.5	-	66.79	0.061	18.87	0.52	4.68	0.95	62.95
72.5	2.8	144.04	0.049	17.02	0.53	4.35	0.83	67.15

- Not determined

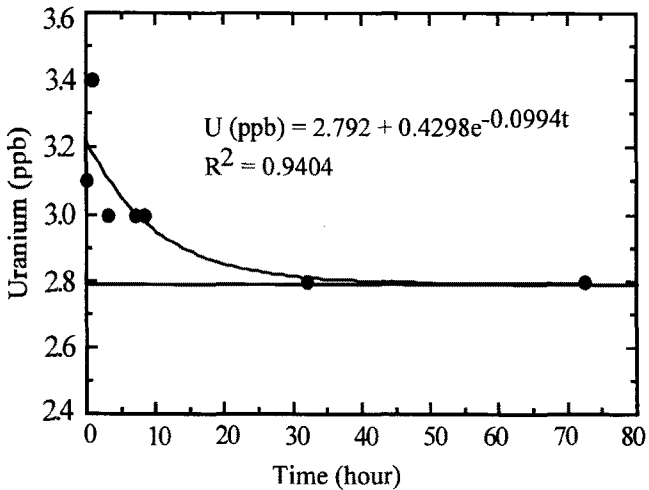


Fig. 7. The plot of uranium concentration in seawater in the benthic chamber as a function of time.

0.049 mM로 감소했으며, 더 많은 시간이 지나면 완전 소모될 것으로 추정된다(Fig. 8a). 인산염은 0.87 μM 의 접근선에 접근하고 있으며, 28.5 $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ 의 속도로 용출되고 있다. 규산염은 시간이 경과할수록 점차 농도가 증가하면서 최종적으로 75.9 μM 의 접근선에 근접하고 있다. 규산염의 flux는 1524.9 $\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ 로 나타났다.

BC 내의 우라늄은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하여 2.79 ppb 접근선 값에 접근하고 있다(Fig. 7). 회귀분석으로 얻어진 최적함수에 의해 우라늄 플럭스를 추정할 결과 48.65 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ 로 나타났다. BC내 우라늄 농도 변화는 다음 두 가지 기작이 가능하다. 1) BC 해수내 유기물과 표층 퇴적물내 유기물 산화로 용존산소량이 시간에 따라 감소하여 산화환원준위가 낮아지고, 이에 따라 해수중 용존 U^{6+} 가 점차 비유동성 U^{4+} 로 환원되어 표층퇴적물로 제거되어 U농도가 감소한다; 2) BC 내부 해수중 U^{6+} 가 퇴적물 공극수를 통하여 퇴적층 아래쪽으로 확산되어 퇴적층 하부의 산화환원준위가 낮은 곳에서 U^{4+} 로 환원되어 제거된다. 이 두 과정을 구별하기란 사실상 매우 어렵다.

BC 내 용존산소(DO)가 시간에 따라 감소하므로 1)의 기작은 일어날 수 있다. 공극수내 우라늄이 Fig. 2와 같은 분포를 보이는 것으로 미루어 보아 2)의 기작도 틀림없이 일어날 것이다. 따라서 BC 내 우라늄 농도 변화는 위 두 가지 기작이 동시에 작용하여 발생할 것이다. BC에서 추정된 우라늄 플럭스는 48.65 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ 로 공극수 자료에서 추정된 우라늄 플럭스 0.112~0.566 $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ 에 비하여 2 자릿수(2-order)이상 큰 수이다. 이는 공극수 자료에서 추정된 우라늄 제거의 플럭스는 BC내 우라늄 제거기작 중 2)의 기작에 의한 제거이기 때문이다. 반면에 BC 내에서는 1)과 2) 두 가지 기작이 모두 일어나고, 1)에 의한 제거량이 2)의 공극수를 통한 제거보다 2 자릿수(2-order) 이상 큰 값으로 나타나는 것으로 해석된다.

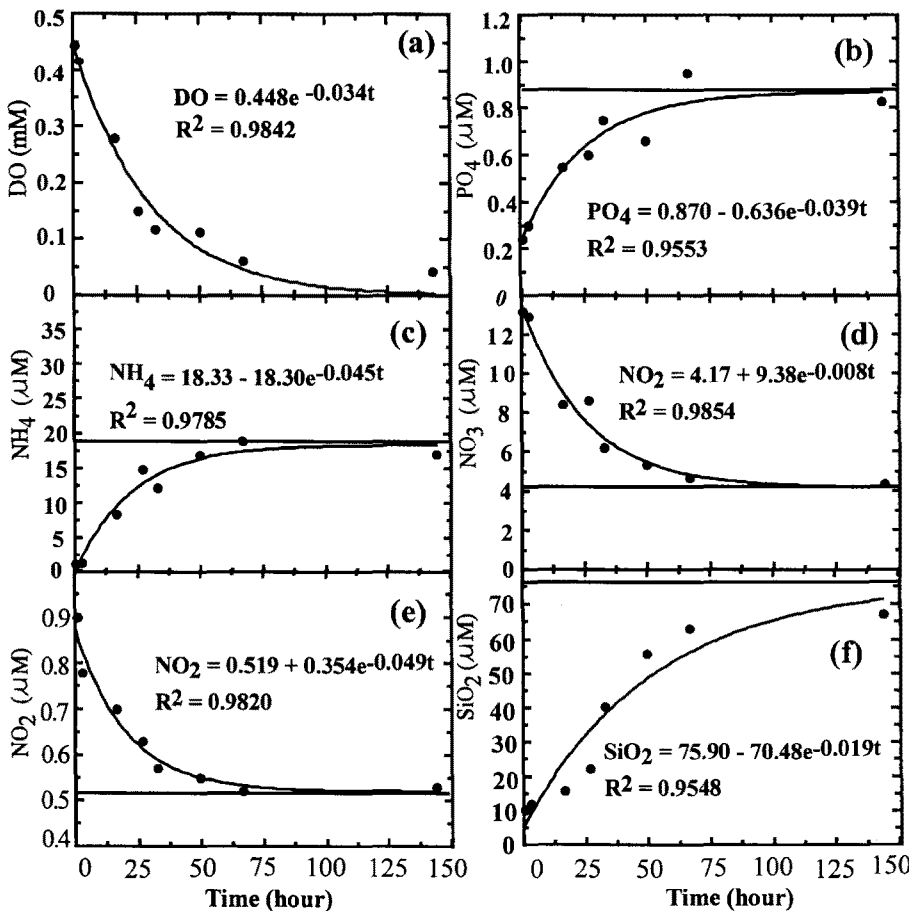


Fig. 8. Plots of dissolved oxygen and nutrients as a function of time in the benthic chamber deployed in Chonsu Bay. (a) dissolved oxygen, (b) phosphate, (c) ammonia, (d) nitrate, (e) nitrite and (f) silicate.

결 론

해수중에 존재하는 U^{6+} 해수-퇴적물 경계면을 지나 공극수를 통하여 퇴적층 아래쪽으로 확산되어 퇴적층 하부의 산화환원준위가 낮은 곳에서 U^{4+} 로 환원되어 제거된다. 공극수에서 분석한 영양염 중 암모니아(NH_4^+)와 질산염(NO_3^-)의 수직분포를 보면 약 5 cm 깊이에서 급격하게 농도가 변하는 것으로 이를 확인할 수 있다. 천수만의 퇴적물은 유기물이 상당량 함유된 퇴적물이기 때문에 유기물 분해에 따른 초기 속성작용으로 낮은 깊이에서부터 환원환경이 유지되는 것으로 추정되었다. 퇴적물 중 망간의 수직분포도 역시 조사지역 퇴적물에서 산화환원 경계층이 약 3~5 cm 깊이에 나타나는 것을 시사한다.

우라늄의 지구적 수지계산(global budget calculation)에서 U 제거 기작중 가장 큰 부분을 차지하는 것이 대륙붕~대륙사면 저산소 퇴적층으로서, 해양으로 유입된 우라늄의 25~32%(0.25~0.32×10¹⁰g/yr)가 이곳에서 제거된다(Barnes and Cochran, 1990). 황해는 우리 나라와 중국의 큰 강에 의해 매년 다량의 유기물이 유입·퇴적되는 대륙붕해이며, 이처럼 퇴적층에 유기물이 풍부하면 유기물 분해에 의해 퇴적층 심층에는 저산소 환경이 나타나기 때문에 황해 전체로서는 상당량의 우라늄이 제거될 것으로 추정된다.

본 연구에 의해 추정된 우라늄의 제거 플럭스(0.112~0.566 mg/m²·yr)와 황해 총면적 380,000 km²(과학기술처, 1996)로부터 추정된 황해 우라늄 제거량은 4.3~21.5×10⁷ g/yr에 달하며 이는 전지구적 제거 플럭스의 0.4~2.2%에 달하는 값이다. 황해의 면적이 전세계 해양 면적의 약 0.07%에 불과한 점을 감안할 때, 이 우라늄 제거 추정치는 상대적으로 매우 큰 값으로서 유기물 유입량이 많은 전형적인 대륙붕해(epicontinental sea)인 황해 해역이 우라늄과 같은 산화환원 변화에 민감한 물질의 수지균형에서 차지하는 중요성을 시사한다.

공극수 우라늄 농도로부터 추정된 플럭스와 해저상자(BC)내 우라늄 농도의 시간에 따른 변화로부터 추정된 우라늄 플럭스 사이에는 2 자릿수(2-order) 이상의 큰 차이를 보였으며, 이는 BC 내에서 우라늄의 제거는 BC 설치로 인해 인위적으로 조성된 BC내 저산소 환경에서 U^{6+} 가 U^{4+} 로 환원되어 표층퇴적물로 제거되는 기작이 우세하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이 연구 결과는 공극수 분석을 통한 우라늄 플럭스의 추정방법이 BC에 의한 플럭스 추정 방법보다 더욱 정확한 방법임을 입증하고 있다.

사 사

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 공모과제 연구비의 지원으로 이루어졌다. 우라늄 분석을 도와준 기초화학연구소 한정희 연구원과 천수만 월도 지역에서 시료채취 장소설정과 스쿠버 작업을 도와준 충남대학교 해양학과 졸업생 고 최경면 군에게 감사드리며 명복을 빈다.

참고문헌

과학기술처, 1996, 황해의 해양자원 개발연구, 과기처, 251 pp.

- Aller, R.C., and J.K. Cochran, 1976. The ²³⁴Th/²³⁸U disequilibrium in near-shore sediments: particle reworking and diagenetic time scales, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **29**: 37–50.
- Barnes, C.E. and J.K. Cochran, 1988. The geochemistry of uranium in marine sediments, In: Radionuclides: A Tool for Oceanography, edited by Guay, J.C., P. Guegueniat and R.J. Pentreath, Elsevier, London, pp. 162–170.
- Barnes, C.E. and J.K. Cochran, 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **97**: 94–101.
- Barnes, C.E. and J.K. Cochran, 1993. Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 555–569.
- Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, Princeton, 241 pp.
- Bloch, S., 1980. Some factors controlling the concentration of uranium in the world ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 373–377.
- Balzer, W., 1984. Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight), *Limnol. Oceanogr.*, **29**: 1231–1246.
- Broecker, W.S., 1974. Chemical Oceanography, Harcourt Brace Jovanovich Inc. New York, 214 pp.
- Carpenter, R., M.L. Peterson, J.T. Bennet and B.L.K. Somayajulu, 1984. Mixing and cycling of uranium, thorium and ²¹⁰Pb in Puget Sound sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1949–1963.
- Cochran, J.K., A.E. Carey, E.R. Sholkovitz and L.D. Surprenant, 1986. The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediments pore waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 663–680.
- Cochran, J.K., 1992. The oceanic chemistry of U and Th-series nuclides, In: Uranium Series Disequilibrium, Applications to Environmental Problems, 2nd ed. edited by Ivanovich, M. and R. S. Harmon, Clarendon Press, Oxford, pp. 334–395.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, D. Hartman and V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 1075–1090.
- Froelich, P.N., K.H. Kim, R. Jahnke., W.C. Burnett, A. Soutar and M. Deakin, 1983. Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 1605–1612.
- Klinkhammer, G.P. and M.R. Palmer, 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 1799–1806.
- Koczy, F.F., 1963. Age determinations in sediments by natural radioactivity. In: The Sea, edited by Hill, M.N. Wiley Interscience, **3**: 816–831
- Ku, T.L., K.G. Knauss and G.G. Mathieu, 1977. Uranium in open ocean: Concentration and isotopic composition, *Deep-Sea Res.*, **24**: 1005–1017.
- Langmuir, D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 547–569.

- Li, Y.H. and S. Gregory, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 703–714.
- Parsons, T.T., Y. Maita and C.M. Lalli, 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press. Oxford, 173 pp.
- Swart, P.K. and J.A.E.B. Hubbard, 1982. Uranium in scleractinian coral skeletons, *Coral Reefs*, **1**: 13–19.
- Thomson, J., K. Turekian and R.J. McCaffrey, 1975. The accumulation of metals in and release from sediments of Long Island Sound, *Estuarine Res.*, **1**: 28–44.
- Toole, J., J. Thomson, R.S. Wilson and M.S. Baxter, 1984. A sampling artefact affecting the uranium content of deep-sea porewaters obtained from cores, *Nature*, **308**: 263–266.
- Veeh, H.H., S.E. Calvert and N.B. Price, 1974. Accumulation of uranium in sediments and phosphorites on the south west African Shelf, *Mar. Chem.*, **23**: 189–202.
- Veeh, H.H., 1967. Deposition of uranium from the ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**: 145–150.
- Yamada, M. and S. Tsunogai, 1983/84. Post depositional enrichment of uranium in sediment from the Bering Sea, *Mar. Geol.*, **54**: 263–276.
-
- 1999년 1월 22일 원고 접수
1999년 6월 7일 수정본 채택