TSPM16060-068-6

저온환경에서의 생지화학적 Fe의 거동연구

The study of biogeochemical behavior of iron in low temperature environments

KOPRI
극지연구소

연세대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “ 남극해 탄소저감 최적기능 환경 특성 연구”과제의 위탁연구 “저온환경에서의 생지화학적 Fe의 거동연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2017. 03 . 03

총괄연구책임자 : 유 규 철

위탁연구기관명 : 연세대학교 지구시스템과학과

위탁연구책임자 : 김 진 욱

위탁참여연구원 : 정 재 우

“ : 박 영 규

“ : 구 태 희

보고서 초록

위탁연구과제명	저온환경에서의 생지화학적 Fe의 거동 연구				
위탁연구책임자	김 진 욱	해당단계 참여연구원수	3명	해당단계 연구비	30,000,000원
연구기관명 및 소속부서명	연세대학교 지구시스템과학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	25

1) 토양시료와 호냉성 철환원 박테리아를 이용한 Fe-liberation batch 실험
- Batch 실험의 time point별로 철환원 박테리아의 비율 변화를 분석
- 배양이 끝난 실험의 결과물과 control 시료에 대한 TEM, XRD 분석
- 2차 생성광물에 대한 광물학적 분석 (TEM, XRD)
- 획득한 결과물에 대한 광물학적 구조분석, Extent of Fe(III) reduction 측정 및 해석을 실시
- 반응 시간별 solution 변화를 모니터링하여, 광물변화에 대한 index로 활용
- 변화가 탐지된 시점에서 반응을 LN2으로 급속 냉각시켜 반응을 중지하고, 생성된 광물 구조 분석

2) 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation 실험조건에 대한 연구
- 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 실험조건 test

3) 탄산염 광물 합성 실험: 국제 협력 연구
- Fe-탄산염 형성에 대한 기초적인 조건을 확인하기 위한 pre-test

극지연구소

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	이산화탄소 저감, 철 방출, 철 비옥화, 점토광물 변이, 생지화학적 철 환원
	영 어	CO_2 reduction, Fe liberation, Ocean Iron Fertilization, Clay mineral alteration, Microbial Fe reduction

요 약 문

Ⅰ. 저온환경에서의 생지화학적 Fe의 거동연구 (1년차)

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

남·북극의 고위도 지역에서 광물의 풍화작용은 극저온이라는 특이적인 조건에 의해 대부분이 물리적인 기작으로 이루어진다고 알려져 왔다. 최근 미생물학적인 풍화작용에 대한 연구가 극한환경(extreme environments)을 대상으로 활발히 이루어지고 있으나(Zhang et al., 2013; Montross et al., 2013), 극지 환경과도 같은 극저온에서의 연구는 아직까지 미비하다. 극지환경에서 광물-미생물의 반응에 의한 광물 풍화 및 변이작용에 미생물의 역할 및 메커니즘에 관한 연구가 최근 시작되어지고 있으나, 이를 증명할 수 있는 광물학적 특징 및 미생물과의 상관성 연구가 매우 부족한 실정이다. 특히 미생물에 의한 광물 내 구조적으로 결합한 철의 환원은 광물의 구조적 변화뿐만 아니라 이를 포함하는 토양의 화학조성과 시스템에 큰 영향을 준다고 보고되었다 (Vorhies and Gaines, 2009, nature). 그러나 극지 토양환경에서 스멕타이트, 일라이트 점토광물 및 Fe-oxide의 분포와 철 환원 미생물에 의한 스멕타이트-일라이트 전이현상 및 철의 Reductive dissolution에 대한 생지화학적 연관성은 현재까지 연구된 바 없고, 이러한 메커니즘에 의해 공급되는 철에 의해 탄소저감에 역할을 하는 식물성 플랑크톤의 Blooming에 대한 연관성 역시 보고 된 바 없다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1) 토양시료와 호냉성 철환원 박테리아를 이용한 Fe-liberation batch 실험

- Batch 실험의 time point별로 철환원 박테리아의 비율 변화를 분석
- 배양이 끝난 실험의 결과물과 control 시료에 대한 TEM, XRD 분석: TEM 및 XRD 분석은 선행연구에서 사용한 방법 이용 (Kim et al., 2004)
- 2차 생성광물에 대한 광물학적 분석 (TEM, XRD)
- 획득한 결과물에 대한 광물학적 구조분석, Extent of Fe(III) reduction 측정 및 해석을 실시
- 시간별 solution 변화를 모니터링하여, 광물변화에 대한 index로 활용

- 변화가 탐지된 시점에서 반응을 LN2으로 급속 냉각시켜 반응을 중지하고, 생성된 광물 구조 분석

2) 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation 실험조건에 대한 연구
- 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 실험조건에 test

3) 탄산염 광물 합성 실험: 국제 협력 연구
- Fe-탄산염 형성에 대한 기초적인 조건을 확인하기 위한 pre-test

Ⅳ. 연구개발결과

1) 토양시료와 호냉성 철환원 박테리아를 이용한 Fe-liberation batch 실험
- 분리동정된 호냉성 철/환원 박테리아의 batch 실험 실시
- Batch 실험의 time point별로 철환원 박테리아의 비율 변화를 분석
- 획득한 결과물에 대한 광물학적 구조분석, Extent of Fe(III) reduction 측정 및 해석을 실시
- Bioalteration 에 대한 토의
- 점토광물의 생지화학적 변이 검토

2) 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation 실험조건에 대한 연구
- 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 최적의 실험조건 확인을 진행

3) 탄산염 광물 합성 실험: 국제 협력 연구
- Fe-탄산염 형성에 대한 기초적인 조건을 확인하기 위한 pre-test를 진행

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

Fe-탄산염 광물 (siderite) 의 형성을 통한 탄소순환 과정을 이해하기 위한 목적으로 본 연구의 Fe 비옥화를 통한 탄소저감 과정의 지화학적 기반을 제공해줄 수 있는 기초연구 자료로 활용이 가능하다. 이러한 결과들은 남극과 같이 추운 지역에서의 mineral alteration에 있어 biological effect에 대한 가능성을 제시하고 있으며, 토양 자체에서의 Fe liberation에 의한 antarctic ocean의 새로운 Fe source의 new pathway로서 작용하여 탄소 저감에 역할을 하는 식물성 플랑크톤의 Blooming에도 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다. 또한 남극해에서 친환경적/저비용의 이산화탄소 해양 저장 기작을 규명할 수 있는 원천 기초 자료 확보 및 이산화탄소 해양 저장 기술 개발에 최적화된 핵심 자료 구축에 활용이 가능하다.

S U M M A R Y

I. Title

The study of biogeochemical behavior of iron in low temperature environments

II. Purpose and Necessity of R&D

This proposal is focused on the microbe-mineral interaction in extreme environment, for example the bio-alteration of smectite clay minerals in soils of the West Antarctica. Although the study of mechanism for microbial mineral alteration and transformation in the polar environment has been recently launched, there are a few of research about relationship between mineralogical characteristic and microbial activity. Particularly, mineral structure modification and chemical composition of soil are altered by microbial extraction and reduction of structural Fe(3) from minerals (Vorhies and Gaines, 2009, nature). The objective of this proposal is, therefore, to understand effects of microbial alteration (that accompanies with physical and chemical weathering) on the soil minerals that influence the origin and distribution of clay minerals and iron oxide. This result will indicate that the feasibility of the microbial Fe-respiration utilizing minerals and possible mechanism of phytoplankton blooming by Fe-liberation related with CO2 reduction to the Antarctic ocean.

KOPRI 극지연구소

Ⅲ. Contents and Extent of R&D

1) Fe-liberation batch experiment using soil sample and psychrophilic bacteria

- Analysis of proportional change of Fe-reducing bacteria depends on each time point
- TEM/XRD analysis of the consequences of microbe-soil interaction and control (Kim et al., 2004)
- Mineralogical analysis of microbially induced secondary mineral formation (TEM, XRD)
- Interpretation of mineralogical analysis, extent of Fe(Ⅲ) reduction
- Observation of solution change to use index of mineralogical change

2) Study of microbial Fe-liberation experiment condition in the freezing process

3) Experiment of carbonate mineral synthesis : international cooperation study

- Pre-test to check condition of Fe-carbonate formation

KOPRI
극지연구소

Ⅳ. R&D Results

1) Fe-liberation batch experiment using soil sample and psychrophilic bacteria

- batch experiment using psychrophilic bacteria
- Analysis of proportional change of psychrophilic Fe-reducing bacteria depends on each time point
- Measurement and interpretation of structure of altered minerals, extent of Fe(Ⅲ) reduction
- Discussion about bioalteration of clay mineral

2) Study of microbial Fe-liberation experiment condition in the freezing process

- Determination of optimal experiment condition about microbial Fe-liberation in the freezing process

3) Experiment of carbonate mineral synthesis : international cooperation study

- Pre-test to check condition of Fe-carbonate formation

V. Application Plans of R&D Results

Research purpose of this study is to understand the carbon cycle in Antarctic ocean, it can be used as a basic study in order to provide geochemical data about CO_2 reduction through Fe-fertilization. These results suggest the possibility of biological effect of mineral alteration in polar environment. It is also expected that the new pathway of Fe-liberation to influence the phytoplankton blooming which can affect CO_2 reduction in the Antarctic ocean. It is possible to utilize the basic research about mechanism of eco-friendly/low-cost ocean sequestration of CO_2 in the Antarctic ocean.

KOPRI
극지연구소

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

KOPRI 극지연구소

제 1 장 서론

남극해는 대기로 방출된 이산화탄소의 약 40% 이상을 흡수하는 것으로 알려져 있으며(Sabine et al., 2004; Khatiwala et al., 2009), 남극해의 이산화탄소 흡수 능력 변동과 관련하여 Le Quere et al.(2007)이 남극해의 이산화탄소 흡수능력이 감소하고 있다는 결과가 발표된 이후로 남극해 흡수 능력에 대한 관심이 증가되고 있다. 남극해에서 발생되는 탄소 저감에 대한 기여는 결국 대기에서 해양으로 흡수되는 이산화탄소 양적 변화를 정확하게 아는 것이 절대적으로 필요하다.

IPCC 제4차 보고서(2007년)부터 기후변화에 대응하기 위한 지구공학기술들이 간략히 소개되었으며 제5차 보고서(2013년)에서 보다 구체적이고 다양한 지구공학 기술들이 제시됨. 그 중 하나로 해양철비옥화 (Ocean Iron Fertilization, OIF) 기술이 포함되었으며 그 중요성이 부각되고 있다. 실 예로, 2004년 독일 연구팀에 의해 주도되었던 EIFEX 실험에서 와류가 형성된 해역에서 철 비옥화 실험을 통해 식물플랑크톤의 대량 번식과 수층 아래로 침강되는 연구 결과를 2012년 네이쳐에 발표하였다(Smetacek et al., 2012). 그러나, 이러한 기작에 따라 남극해 해저에서 이산화탄소의 저감을 확인할 수 있는 직접적인 해양지질학적 증거를 찾지 못하였다. 본 사업을 통해 남극해 탄소 저감 후보지를 직접적으로 찾고 이에 대한 기작 규명이 이루어진다면, 이 후보지에서 철 비옥화 및 Fe liberation mechanism에 대한 실험은 실질적인 탄소 저감을 실현하는 해저 저장으로 이어져 기후 변화를 조절할 수 있는 중요한 지구공학적인 실험으로 인정될 수 있다.

KOPRI 극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

본 연구는 국제 학술회인 American Chemical Society (ACS) 와 Clay Minerals Society (CMS)에서 중요 관심 분야 (target areas)로 여겨지는 “광물 형성의 메커니즘 (dissolution/solid state)” 및 “유기물 (organic matter) 과 점토 광물과의 반응” 에 부합하는 연구과제이며, 박테리아에 의한 남극 퇴적층 내 철함유 광물의 생지화학적 변이작용 및 광물구조/화학변화를 기후변화의 영향에 접목시킨 최초의 연구이다.

현재까지 국내에서 해양 철 비옥화 실험을 통해 대기 중의 이산화탄소를 저감하려는 시도가 전무하다.

최근 "Science"에 발표된 논문 에 의하면 미생물의 철 환원 작용에 의하여 S-I 상전이가 상온에서 14일 만에 일어날 수 있다고 보고되었다 (Kim et al., 2004). 이는 기존의 상전이에 대한 개념, 즉 고온, 고압 및 오랜 시간이 S-I 전이의 필수 조건이라는 일반적인 해석에 반하는 것으로 토양 내의 광물변이가 화학적·물리적 풍화작용뿐 아니라 생지화학적(biogeochemical) 작용에 의해서도 크게 영향을 받을 수 있다는 사실을 시사하고 있다. 하지만 지금까지 광물과 유기물간의 반응과정 및 bio-alteration에 대한 2차 광물 형성에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았고, 특히 남극과 같은 건조하고 추운 극한지에서 미생물에 의한 광물변이 작용에 대해서는 연구된 바 없다. 남극처럼 화학적 풍화작용이 우세하지 않은 지역에서 철함유 광물의 다양성 및 분포에 대한 연구에 미생물에 의한 bio-alteration을 접목시켜 연구하는 새로운 시도이다.

KOPRI 극지연구소

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

(1) 토양시료와 호냉성 철환원 박테리아를 이용한 Fe-liberation batch 실험

- 분리동정 된 호냉성 철/환원 박테리아의 batch 실험 실시했다.
- 남극의 저온 환경을 모사한 4, 15 °C 저온 조건의 배치 실험을 통해 Fe-bearing mineral인 nontronite에서 biological alteration이 일어나는지 확인해보았다 (그림 5).
- Nontronite (NAu-1)을 가지고 저온성 철환원 균주에 의한 biological alteration을 보기 위해 사진과 같이 setting을 하였다. Microbe와 Nontronite (NAu-1)의 반응은 바톤반도 지역의 평균 기온과 지온 변화를 고려하여 4도 ,15도로 세팅하였고, 각각의 온도에서 박테리아의 효과를 가속시키기 위해 m-1 medium을 첨가하여 enrichment샘플을 만들고, 반대로 박테리아의 효과를 억제하기 위해 글루탈아데하이드를 처리한 control샘플을 만들어 현재 4개월까지 반응시켜 보았다 (그림 1).
- 그림 2의 그래프와 표는 HF/H_2SO_4를 이용하여 clay를 녹인 후, 1,10-phenanthroline 을 이용하여 bulk soil의 Fe-reduction 비율을 측정한 결과이다. 그래프를 보시면, 4도 enrichment, 15도 enrichment에서 약 10%정도의 reduction을 보였고 뒤에 진행된 bulk soil과의 반응에서와 비슷한 양상의 결과를 보이고 있다. 보통의 화학 반응은 높은 온도에서 반응이 잘 일어나는 게 일반적인데, 추운 환경에 사는 Psychrophilic bacteria여서 그런지 15도보다 4도에서 iron reduction반응이 초반에 더 활발하게 나타난 점이 매우 흥미로운 결과라고 할 수 있다.

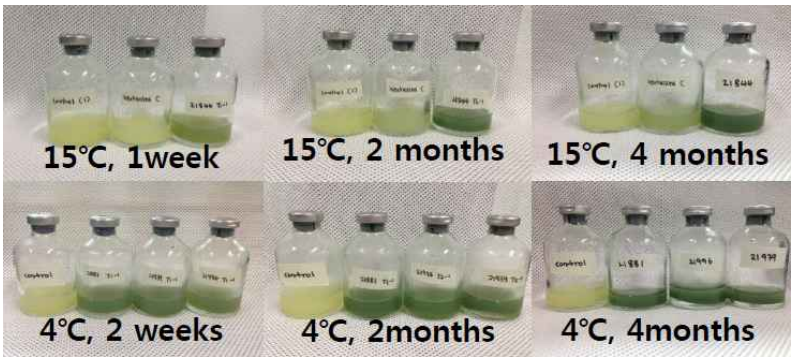
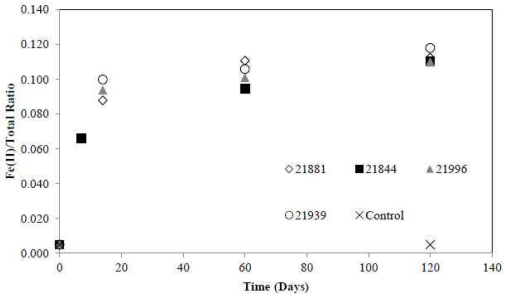


그림 1) Monitoring of Enrichment culture and control of NAu-1 sample (Kim 2014, unpublished). (녹색 변화가 iron reduction)



	4℃				15℃
	Control	21881	21996	21939	21844
T1 (2 weeks)	0.0021	0.0878	0.0938	0.0998	0.0661 (1 weeks)
T2 (2 months)		0.1107	0.1010	0.1059	0.0945
T3 (4 months)	0.0048	0.1125	0.1099	0.1180	0.1102

그림 2) Fe(II)/Total Fe analysis of bio-reduced NAu-1 by psychrophilic bacteria at 4 and 15 ℃

그림 3) Monitoring of Enrichment culture and control of Barton peninsula sample (Kim 2016, unpublished). (검은색 변화가 iron reduction)

- 0105-1번 bulk토양을 가지고 토양내의 토착 미생물에 의한 biological alteration을 보기 위해 사진과 같이 setting을 하였다. Microbe와 bulk soil의 반응은 바톤반도 지역의 평균 기온과 지온 변화를 고려하여 4도, 15도로 세팅하였고, 각각의 온도에서 박테리아의 효과를 가속시키기 위해 M-1 medium을 첨가하여 enrichment샘플을 만들고, 반대로 박테리아의 효과를 억제하기 위해 글루탈아데하이드를 처리한 control샘플을 만들어 현재 3, 6, 12, 18 개월까지 반응시켜 보았다. (그림 3)
- 그림 4의 그래프는 HF/H2SO4를 이용하여 soil을 녹인 후, 1,10-phenanthroline 을 이용하여 bulk soil의 Fe-reduction 비율을 측정한 결과로, 4도 enrichment의 경우 49 %의 reduction을 보였고, 15도 enrichment는 42 %의 reduction을 보였다.
- 보통의 화학 반응은 높은 온도에서 반응이 잘 일어나는 게 일반적인데, 추운 환경에 사는 Psychrophilic bacteria여서 15도보다 4도에서 iron reduction과 이에 따른 Fe-liberation 반응이 더 활발하게 나타난 점이 매우 흥미로운 결과라고 할 수 있다.

● 이러한 결과, 4도와 15도에서 secondary-phase mineral precipitation이 일어났다. 12개월 enrich 샘플에서 iron phosphate인 vivianite형성되었는데, 이는 3가철이 reduction되어 불안정한 2가 상태로 liberation 되어 배지 성분인 phosphate와 결합하여 형성된 것으로, SEM으로 관찰하였을 때도 자형의 monoclinic(2/m) 결정 구조를 보이는 Vivianite 결정들이 잘 관찰되었다.

반면, Control 4도, 15도에서는 vivianite가 전혀 형성되지 않은 것으로 보아, 이는 chemical abiotic process가 아니라 biotic process에 의해서 vivianite의 형성이 catalyze됐다고 볼 수 있다 (그림 5)

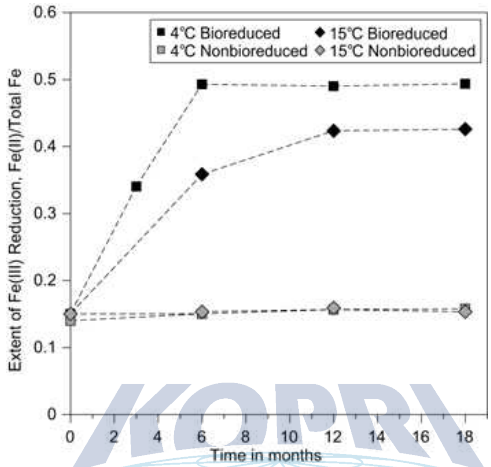


그림 4) Fe(II)/Total Fe measurement of bio-reduced 0105-1 by psychrophilic bacteria at 4 ℃ and 15 ℃

KOPRI 극지연구소

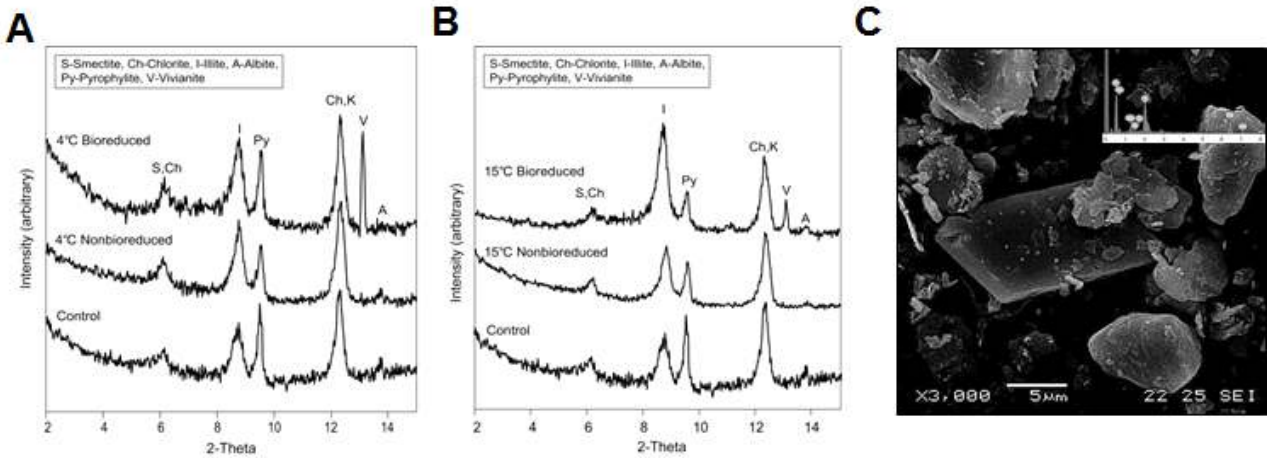


그림 5) Detection of the secondary phase mineral (Vivianite) by XRD and SEM. XRD profiles for the air-dried, enrichment samples and control samples at (A) 4 ℃ and (B) 15 ℃ 12 months incubation. (C) Detection of Vivianite precipitates by SEM and EDS (inset).

● 또한 4도 enrich 샘플과 비교해보았을 때 15도의 vivianite Peak의

intensity가 상대적으로 낮게 나타나는데, 이는 그림 5에서 보여준 Fe-reduction 속도와 관련이 있다고 사료된다.

- 따라서 본 실험에서의 vivianite 형성은 기존의 room temp.에서 했던 실험들과 달리, 저온 조건에서 microbe에 의한 철함유 광물들의 3가 철이 reductive dissolution에 의해 샘플 내의 Fe2+가 많아지면서 microbially 형성되었다는 점에서 의의가 있다.

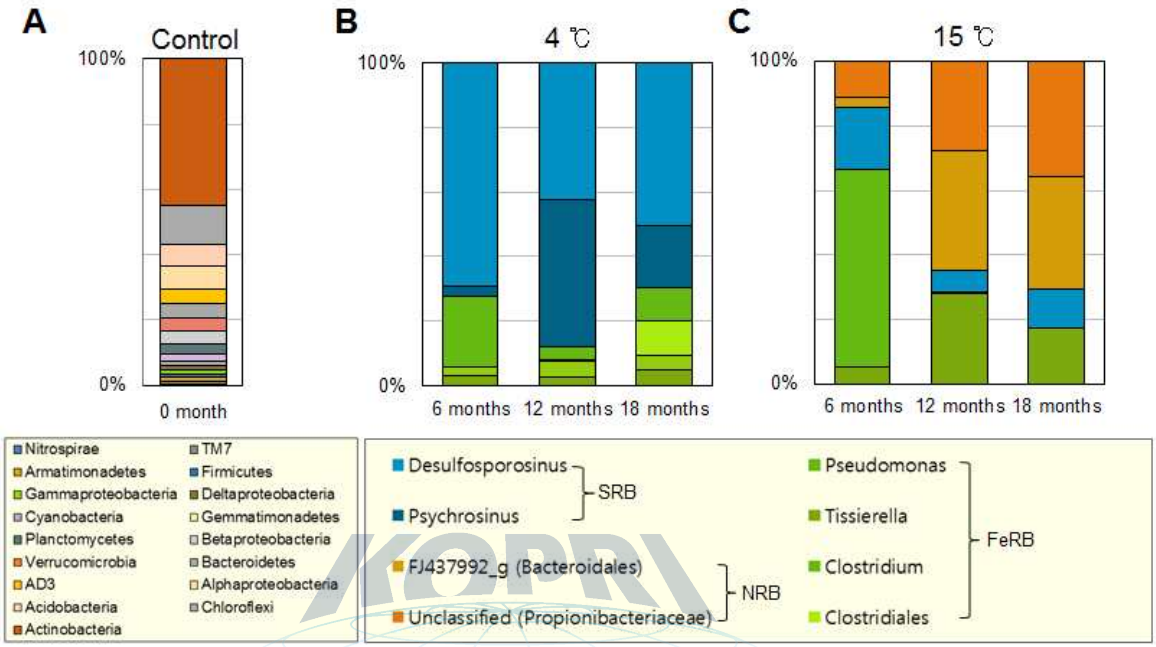


그림 6) Abundance of different genus groups in bio-reduced 0105-1 sample at 4 ℃, 15 ℃

- 4도와 15도에서 다른 양상을 보여주었는데, 먼저 4도에서의 결과를 보면, 초기 샘플에서는 토양 시료인만큼 다양한 군집들이 보였지만 혐기저온조건에서 잘 자라는 종들이 한정적이어서, 반응이 진행됨에 따라 community가 단순하게 나타났다 (그림 6).
- 초기 토양 내에서 detection되지 않던 sulfate reducing bacteria와 Fe reducing bacteria들이 우점하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이러한 sulfate reducing bacteria들은 Fe reducing bacteria보다 먼저 우점하면서 뒤에 나타나는 Fe reducer들이 이용하기 쉬운 형태로 organic matter들을 분해해주면서 Fe reducer들의 비율이 증가하는 순서로 나타났다.
- 또한 sulfate가 sulfide로 환원되었다 다시 산화되는 과정에 coupled되어 Fe reduction이 일어나거나, directly Fe reduction이 일어나는데, Lovely, 1988 연구에 따르면 이러한 현상을 microbial consortium이라하며, 이러한 변화는 Fe reduction이 증가하는 6개월까지의 반응과 비교해보면 잘 일치하며, 이처럼 microbial consortium을 이룰 때 더 많이 reduction이 일어날 수 있음을 알 수 있다.

- 반면 15 ℃에서는 4 ℃에서 community가 한정적이었던 것과 반대로 community가 복잡한데, 다른 종과 competition하여 Fe liberation이 덜 일어난 것으로 사료된다.
- 물론 Fe-reduction이 활발히 일어나는 6개월, 12개월까진 Fe-reducer들이 많이 분포하지만. Nitrate-reducer들이 nitrate(NO3-, 5가)가 nitrite(NO2- 3가) reduction 시키는 과정에서 2가철을 3가철로 산화시키는 반응이 같이 coupled되어 일어나는 것에 의해 15도에서 Fe reduction과 liberation이 덜 일어나는 원인으로 예상된다.

(2) 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation 실험조건에 대한 연구

- 현재까지 알려진 대표적인 철의 소스로, 가장 많은 양을 차지하는 대기 중으로 날아와 퇴적되는 Atmospheric deposition과 해저퇴적물로부터 녹아 나와 올라오는 Upwelling supply of dissolved Fe 가 있다. 이러한 소스들의 총합은 식물성 플랑크톤에 의한 전체 철의 필요양보다 10퍼센트 정도가 부족하기 때문에 남극해 지역 Fe fertilization의 새로운 소스로써 가능성 제시하고자 결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 실험조건에 대한 preliminary 연구를 진행하였다.
- 이를 바탕으로 다음과 같은 실험 조건을 설계하여 1차 실험을 계획 중에 있다.

Fe source	Maghemite (γ-Fe2O3: electron acceptor)
Carbon source	Lactate (electron donor)
Temperature	From 15℃ to -10 ℃
Atmosphere	Experiment, Control : Anaerobic (H_2/N_2 mix: 3~5% H_2)
Concentration	

	Maghemite	pH
1	80 mmol	7
2	8 mmol	7
3	0.8 mmol	7

- 따라서 본 1차년도 연구에서는 향후 연구 진행과정에서 계절 변화에 따른 Biotic/ abiotic process에 의한 결빙시 철의 거동을 이해하고자 실험을 설계하고, 그 최적 조건을 파악하기 위한 예비 실험을 수행하였으며 현재 그 초기 데이터를 수집하는 단계에 있다.

(3) 탄산염 광물 합성 실험: 국제 협력 연구

- Fe-탄산염 광물 (siderite) 의 형성을 통한 탄소순환 과정을 이해하기 위한 목적으로 본 연구의 Fe 비옥화를 통한 탄소저감 과정의 지화학적 기반을 제공해줄 수 있는 기초연구를 수행하고자 한다.
- Fe-탄산염의 형성 메커니즘에 대한 연구는 최근 수년간 활발하게 진행되

어 왔으나 그 명확한 합성 메커니즘 및 그 과정에서의 지화학적인 변화에 대한 보고는 많지 않다.

- 특히 이 과정에서 국제협력으로 캐나다 McMaster 대학의 김상태 교수와의 연구교류를 통해 안정동위원소 분석을 진행하여 Fe-탄산염 형성 과정의 메커니즘을 규명하고자 한다.
- 또한 추후 극지환경에서 발견되는 ikaite를 비롯한 탄산염 광물들의 광물학적, 지화학적 (안정동위원소 등) 분석을 통해 실제 극지환경에서 이루어지는 광물-해수-대기 간의 탄소의 순환을 이해하고자 한다.

- Fe-탄산염 광물 형성에 대해 보고한 선행연구조사를 통해 Fe-탄산염 형성에 대한 기초적인 조건을 확인하고 다음과 같은 실험 조건을 설계하여 1차 실험을 수행하였다.

<table>
<tr><td>Fe source</td><td>$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (MW: 198.81)</td></tr>
<tr><td>Carbon source</td><td>$NaHCO_3$ (MW: 84.01)</td></tr>
<tr><td>Temperature</td><td>Ambient (25~27 ℃)</td></tr>
<tr><td>Atmosphere</td><td>Experiment: Anaerobic (H_2/N_2 mix: 3~5% H_2)
Control : Aerobic</td></tr>
<tr><td>Concentration</td><td><table><tr><td></td><td>$FeCl_2 \cdot 4H_2O$</td><td>$NaHCO_3$</td></tr><tr><td>1</td><td>5 mmolal</td><td>5 mmolal</td></tr><tr><td>2</td><td>3 mmolal</td><td>3 mmolal</td></tr><tr><td>3</td><td>1 mmolal</td><td>1 mmolal</td></tr></table></td></tr>
</table>

- 1차 실험 결과를 바탕으로 실험 조건을 수정하여 다음과 같은 조건으로 2차 실험을 수행하였다.

KOPRI 극지연구소

<table>
<tr><td>Fe source</td><td>$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (MW: 198.81)</td></tr>
<tr><td>Carbon source</td><td>$NaHCO_3$ (MW: 84.01)</td></tr>
<tr><td>Temperature</td><td>Ambient (25~27 ℃)</td></tr>
<tr><td>Atmosphere</td><td>Experiment: Anaerobic (H_2/N_2 mix: 3~5% H_2)
Control (aerobic) 조건은 수행하지 않음</td></tr>
<tr><td>Concentration</td><td><table><tr><td></td><td>$FeCl_2 \cdot 4H_2O$</td><td>$NaHCO_3$</td></tr><tr><td>1</td><td>3 mmolal</td><td>6 mmolal</td></tr><tr><td>2</td><td>3 mmolal</td><td>9 mmolal</td></tr><tr><td>3</td><td>3 mmolal</td><td>30 mmolal</td></tr><tr><td>4</td><td>1 mmolal</td><td>10 mmolal</td></tr></table></td></tr>
</table>

- 현재 2차 실험 분석결과를 바탕으로 실험 조건 수정을 위한 참고문헌을 조사하는 단계에 있다.

- 1차 실험 결과 control로 수행한 aerobic 조건의 경우 $FeCl_2 \bullet 4H_2O$을 수용액에 첨가하자마자 산화가 일어났고, XRD 분석을 통해 철의 산화물 형태로 lepidocrocite (γ-FeO(OH))와 goethtie (α-FeO(OH))가 확인되었다. (그림 7)

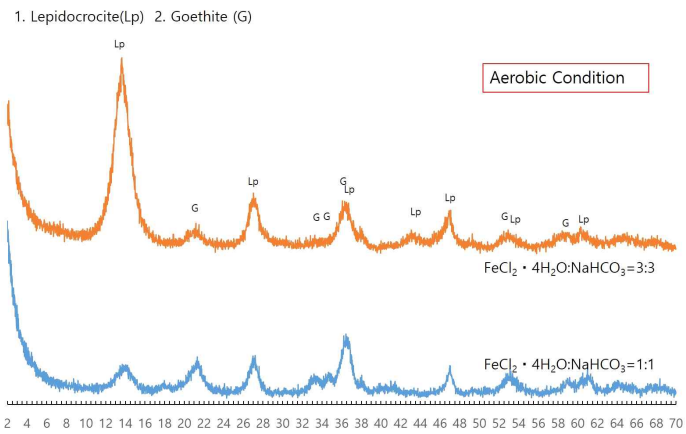


그림 7. Control (aerobic 조건) 실험의 XRD 분석 결과

- Anaerobic 조건 시료의 XRD 분석 결과 의도했던 Fe-탄산염 광물인 siderite ($FeCO_3$)가 아닌 iron hydrogen carbonate ($Fe(HCO_3)_2$) 또는 chukanovite ($Fe_2(CO_3)(OH)_2$) 가 형성된 것으로 확인 되었으며, 분석중의 산화로 인한 goethite, maghemite (γ-Fe_2O_3), ferrihydrite ($(Fe^{3+})_2O_3 \bullet 0.5H_2O$) 등이 확인되었다.

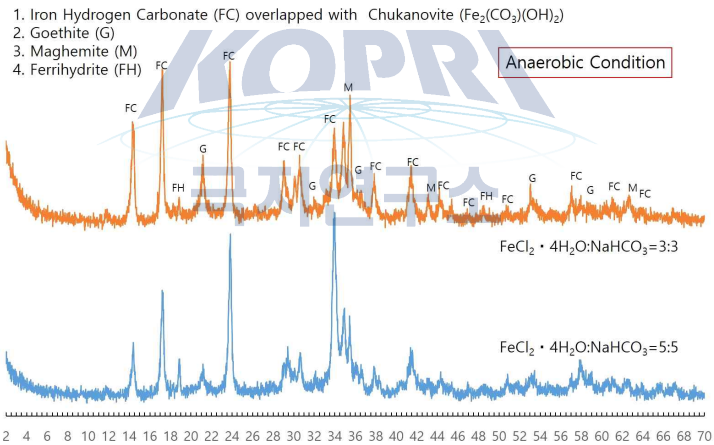


그림 8. Anaerobic 조건 1차 실험 XRD 분석 결과

- SEM-EDS 분석을 통해 anaerobic 조건에서 침전된 광물의 표면 및 화학 조성을 확인한 결과 침상의 aggregate들이 다수 확인되었다.

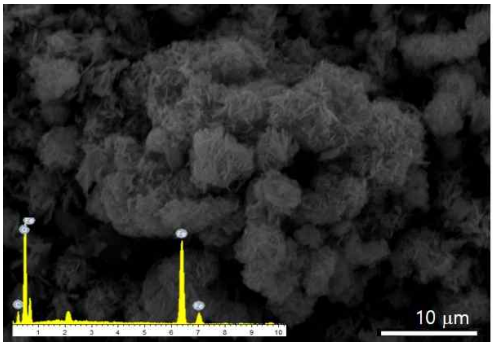


그림 9. $FeCl_2 \bullet 4H_2O$:$NaHCO_3$=5:5 조건의 SEM-EDS 분석 결과

- 2차실험 수행 결과 실험 과정에서 침전물의 색은 1차 실험의 녹회색과 달리 흰색에 가까웠으나 (참고문헌에서 siderite는 흰색의 침전물로 보고됨) XRD 분석 결과 1차 실험과 동일한 결과를 확인하였다 (그림 10).

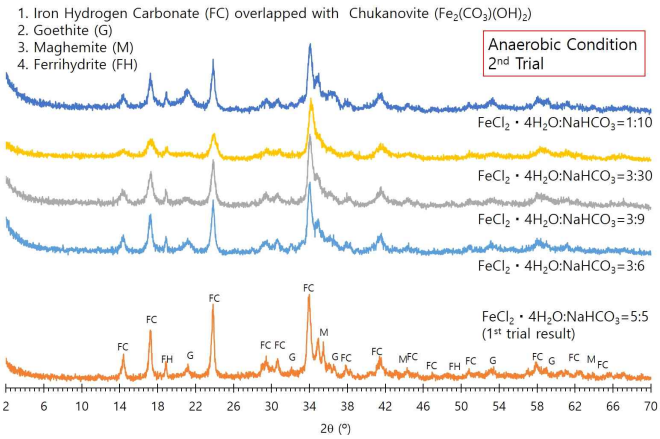


그림 10. Anaerobic 조건에서 수행한 2차 실험 XRD 분석 결과

- Siderite 가 아닌 iron hydrogen carbonate 및 chukanovite 의 형성 원인을 규명하고, pH 조절 및 CO_2 bubbling 등의 실험 조건 수정에 대한 참고문헌 조사 후 추가 실험을 계획하고자 한다.
- 향후 실험을 통해서는 target mineral인 siderite의 합성을 수행하고, 그 메커니즘을 정립하는 것과 병행하여 형성된 siderite의 광물학적, 지화학적 특성에 대해 조사하고 이러한 결과의 실제 자연환경에의 적용 가능성을 논의하고자 한다.

KOPRI 극지연구소

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

4-1. 연구개발 목표 달성도

가. 연구성과 (정량적 성과)

● 계획 대비 실적

(계획(건수)/대비(건수))

<table>
<tr><th colspan="2">구분</th><th colspan="6">계획</th></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">논문</td><td colspan="3">국외</td><td colspan="3">국내</td></tr>
<tr><td>SCI</td><td>기타</td><td>소계</td><td>SCI</td><td>기타</td><td>소계</td></tr>
<tr><td>/</td><td>/</td><td>/</td><td>/</td><td>1/1
(submitted)</td><td>/</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Proceeding</td><td colspan="3">국외</td><td colspan="3">국내</td></tr>
<tr><td colspan="3">학회발표 2/2</td><td colspan="3">학회발표 1/1</td></tr>
<tr><td colspan="2">단행본(저서)</td><td colspan="6">/</td></tr>
<tr><td rowspan="3">특허</td><td></td><td colspan="3">국외</td><td colspan="3">국내</td></tr>
<tr><td>출원</td><td colspan="3">/</td><td colspan="3">/</td></tr>
<tr><td>등록</td><td colspan="3">/</td><td colspan="3">/</td></tr>
<tr><td colspan="2">기술실시계약</td><td colspan="6">/</td></tr>
<tr><td colspan="2">세미나개최</td><td colspan="6">/</td></tr>
<tr><td colspan="2">인터넷사이트 개설</td><td colspan="6">/</td></tr>
<tr><td colspan="2">기타사항</td><td colspan="6">/</td></tr>
</table>

KOPRI 극지연구소

● 학술대회 발표 성과

발표일	논문명/특허명/기타	저자	학술대회명	국내외구분
2016.11.4	Microbial-mineral interaction during freezing process	Jaewoo Jung , Jeeyoung Kim, Hyounsoo Lim , Hoil Yoon, Ok-sun Kim, Jinwook Kim[1+]	Korean clay society fall meeting	국내
2016.11.20	Microbial-mineral interaction during freezing process	Jaewoo Jung , Jeeyoung Kim, Hyounsoo Lim , Hoil Yoon, Ok-sun Kim, Jinwook Kim[1+]	Asian Clay Conference 2016	국외
2016.12.13	Microbial-mineral interaction during freezing process	Jaewoo Jung , Jeeyoung Kim, Hyounsoo Lim , Hoil Yoon, Ok-sun Kim, Jinwook Kim[1+]	AGU 2016	국외

KOPRI 극지연구소

나. 연구개발목표 및 달성도

성과목표	세부목표		달성 주요내용	달성도(%)
육상 철이온 방출과 해양 환경 변화의 상관관계 연구	1-1	토양시료와 호냉성 철환원 박테리아를 이용한 Fe-liberation batch 실험	Microbe와 Fe의 reduction 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 preliminary result 획득	100%
	1-2	결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation 실험조건에 대한 연구	결빙시 microbe와 광화학 반응에 의한 Fe-liberation을 확인하기 위한 실험조건에 대한 연구	100%
	1-3	탄산염 광물 합성 실험	Fe-탄산염 광물 합성을 위한 실험 기본 설계를 위한 참고문헌 조사 및 실험 디자인/예비 실험 수행	100%

4-2. 대외기여도

미생물학과 지질학이 연결되어 새로이 만들어진 “Geomicrobiology” 라는 학문은 최근 10년 사이에 많은 관심 속에 연구가 수행되어 왔다. 특히, 박테리아와 광물의 반응 (microbe-mineral interaction)분야, 즉 biomineralization 에 많은 관심이 집중되어지고 있는데, 이는 나노 소재 개발과도 밀접한 관계를 갖고 있기 때문이다. 본 연구에서는 철 함유광물과 박테리아의 반응을 통하여 남극해에 있어서의 철의 소스를 밝혀내고, 이를 통해 식물성 플랑크톤과 같은 일차생산력을 증가시켜 이산화탄소를 저감하고자 하는 최첨단 연구이며, “Geomicrobiology” 분야에도 많은 기여를 할 것이다. 특히 Geomicrobiology 분야 중 극한지역에 대한 연구는 극지연구소의 육성 연구 분야 중 **생명과학과 지권과학의 융합적인** 연구 주제이다. 극한지역의 bio-alteration에 의한 연구는 향후 물리적/화학적 풍화 작용뿐만 아니라, 미생물에 의한 광물의 변이를 토양의 특성 변화 및 다양성에 대한 또 다른 factor로 적용 가능하게 한다. 또한 본 사업을 통해 남극해 탄소 저감 후보지를 직접적으로 찾고 이에 대한 기작 규명이 이루어진다면, 이 후보지에서 철 비옥화 및 Fe liberation mechanism에 대한 실험은 실질적인 탄소 저감을 실현하는 해저 저장으로 이어져 기후 변화를 조절할 수 있는 중요한 지구공학적인 실험으로 인정될 수 있다.

KOPRI 극지연구소

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

Fe-탄산염 광물 (siderite) 의 형성을 통한 탄소순환 과정을 이해하기 위한 목적으로 본 연구의 Fe 비옥화를 통한 탄소저감 과정의 지화학적 기반을 제공해줄 수 있는 기초연구 자료로 활용이 가능하다. 이러한 결과들은 남극과 같이 추운 지역에서의 mineral alteration에 있어 biological effect에 대한 가능성을 제시하고 있으며, 토양 자체에서의 Fe liberation에 의한 antarctic ocean의 새로운 Fe source의 new pathway로서 작용하여 탄소 저감에 역할을 하는 식물성 플랑크톤의 Blooming에도 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다. 또한 남극해에서 친환경적/저비용의 이산화탄소 해양 저장 기작을 규명할 수 있는 원천 기초 자료 확보 및 이산화탄소 해양 저장 기술 개발에 최적화된 핵심 자료 구축에 활용이 가능하다.

KOPRI
극지연구소

제 6 장 참고문헌

Jin-wook Kim, Hailiang Dong, Jennifer Seabaugh, Steve Newell, and Dennis Eberl (2004) Role of microbes in the smectite to illite reaction: Science, .303, 830-832.

Janice L. Bishop et al. (2013) What the ancient phyllosilicates at Mawrth Vallis can tell us about possible habitability on early Mars: Planetary and Space Science, 86,130-149

Vorhies and Gaines (2009) Microbial dissolution of clay minerals as a source of iron and silica in marine sediments. Nature Geoscience, V.2, 221-225.Jin-wook Kim, E. Lee, W .R. Bryant, and T. T. Tieh (2000) The Effects of Laboratory Consolidation on Petrophysical Properties of Fine-Grained Marine Sediments: Electron Microscopic Observations: Marine Georesources and Geotechnology, 18, 4, 347-360.

Jin-wook Kim (1999) Mineralogical and Fabric Changes during Burial Diagenesis of Shale and their Effects on Petrophysical Properties: Ph.D. Dissertation, TexasA&MUniversity, CollegeStation.

Genxing Zhang, JinwookKim, H.Dong, and A.Sommer (2007) Microbial effects in promoting the smectite to illite reaction: Role of organic matter intercalated in the interlayer: American Mineralogists, 92, 1401-1410.

Stucki, J.W., Komadel, P., and Wilkinson, H.T. (1987) Microbial reduction of structural iron(III) in smectites. Soil Science Society of AMerica Journal, 51, 1663-1665.

Kostka, J.E., Haefele, E., Viehweger, R., and Stucki, J.W. (1999a) Respiration and dissolution of iron(III)-containing clay minerals by bacteria. Environmental Science and Technology, 33, 3127-3133.

KOPRI 극지연구소

주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 위탁과제 연구결과보고서 입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 위탁연구과제로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.

KOPRI 극지연구소