

울릉분지 퇴적물, 공극수 및 공기층 가스의 지화학적 특징

김 지훈¹⁾, 박 명호²⁾, 류 병재¹⁾, 이 영주¹⁾, 진 영근³⁾

Geochemical characteristics of sediments, pore water, and headspace gas in the Ulleung Basin

Ji-Hoon Kim¹⁾, Myong-Ho Park²⁾, Byong-Jae Ryu¹⁾, Young-Joo Lee¹⁾, Young-Keun Jin³⁾

Key words : organic matter(유기물), pore water(공극수), sulfate(황산염), methane(메탄), SMI(황산염-메탄 교호대), AMO(무산소환원작용), Ulleung Basin(울릉분지)

Abstract : 본 연구의 목적은 동해 울릉분지의 제4기 후기 퇴적물 내의 유기물, 공극수와 메탄의 특징 및 상호작용을 규명하는데 있다. 연구지역에서 채취한 코어퇴적물을 원소 분석한 결과, C/N 및 C/S 비(wt. %)는 퇴적물 내 유기물이 주로 해양조류 기원을 가지고, 일반적인 해양 또는 정제 환경에서 퇴적되었음을 지시한다. 그러나 Rock-Eval 열분석 결과는 유기물 기원이 육상식물 (Type III)이고, 열적 성숙단계가 미성숙단계임을 보여준다. 이러한 원소분석과 열분석간의 상반된 결과는 유기물이 침강하는 동안 또는 퇴적 후 이루어진 강한 산화작용에 기인한 것으로 추정된다. 퇴적물 내 공극수의 황산염 농도가 퇴적물의 심도가 증가할수록 감소하며, 감소하는 경향은 크게 두 가지 (직선성, concave down)로 나누어진다. 이는 모든 코어에서 황산염 환원작용이 일어나고 있음을 지시한다. 또한 직선선의 황산염농도 구배는 무산소 메탄 산화작용 (AMO)의 전형적인 특징이다. 황산염 농도의 수직적 구배를 이용하여 SMI (sulfate-methane interface) 심도를 계산하면, 남부울릉분지의 코어 (03GHP-01, 03GHP-02; < 3.5mbsf)가 북부울릉분지 코어 (01GHP-05, 01GHP-07, 03GHP-03, 03GHP-04, 03GHP-05; > 6mbsf)보다 낮은 값을 갖는다. 위와 같은 SMI 심도차는 메탄의 상부 분산량과 밀접한 관련있는 것으로 추정된다. 메탄가스의 탄소 안정동위원소 ($\delta^{13}C$) 분석값들은 -83.5%에서 -69.5%의 범위를 가지고 있고, 이산화탄소 환원작용 (CO_2 reduction)에 의한 생물 (biogenic) 기원임을 지시한다.

1. 서 론

가스하이드레이트는 저온 고압 조건 하에서 물과 가스가 결합하여 생성되는 얼음과 같은 고체상 물질로 동토지역이나 해저 퇴적층에서 널리 분포하고 있다. 가스하이드레이트의 부존에 대한 지시자로 지구물리학적 방법인 BSR (bottom simulating reflector)이 일반적으로 사용되었다. 그러나 최근의 연구에 의하면, BSR이 존재하지 않는 지역에서 가스하이드레이트가 발견되었고, BSR이 존재하는 지역에서 가스하이드레이트를 발견하지 못하였다 (Westbrook *et al.*, 1994¹⁾; Pauli *et al.*, 1996²⁾). 또한 Borowski *et al.* (1996³⁾; 2005⁴⁾)은 전세계에서 획득한 해양 시추 공극수 분석 자료를 이용하여, 황산염과 메탄이 동시에 소모되는 SMI (sulfate-methane interface) 심도가 낮을수록 가스하이드레이트 발견가능성이 높다는 사실을 규명하였다. 따라서

SMI 심도를 가스하이드레이트 부존 가능성에 대한 지화학적인 지시자로 사용하자고 주장하였다.

본 연구에서는 울릉분지에서 채취한 피스톤 코어 (piston core)의 퇴적물 내 유기물 원소 분석, 동위원소 분석 및 열분석, 공극수의 지화학적 분석과 천부 가스 성분 및 동위원소 분석을 통하여

- 1) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : save@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3276 Fax : (042)862-7275
- 2) 한국석유공사 석유기술연구원
E-mail : myongho@knoc.co.kr
Tel : (031)380-2608 Fax : (031)385-2473
- 3) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : bjryu@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3211 Fax : (02)862-7275
- 4) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : yjl@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3209 Fax : (042)862-7275
- 5) 한국극지연구소
E-mail : ykjin@kopri.re.kr
Tel : (032)260-6212 Fax : (032)260-6109

유기물, 공극수와 천부가스 기원 및 특징, 상호 작용, SMI 심도를 규명하고자 하였다.

2. 연구지역의 지형과 지질

동해는 4개의 해협을 통하여 대양과 연결된 주변해 (marginal sea)이다. 수심이 깊은 곳은 4,000 m 이상 되며, 서너 개의 해양뱅크 (oceanic bank)나 해양대지 (oceanic plateau)에 의하여 나누어져 있고, 그 사이로 동해분지 (East Sea/Japan Basin), 야마토분지 (Yamato Basin), 울릉분지 (Ulleung Basin) 등과 같은 커다란 해양분지가 발달해 있다. 특히 울릉분지는 동쪽으로 오키뱅크 (Oki Bank), 서쪽으로 경사가 가파른 한반도의 대륙사면, 남쪽으로 일본 열도의 완만한 사면, 그리고 북쪽으로 지형의 굴곡이 대체로 심한 한국대지 (Korea Plateau)에 의하여 둘러싸여 있어, 전체적으로 오목한 형태이다. 분지의 북쪽과 서쪽 경계면은 경사가 커서 사면침식, 사면붕락, 미끄럼사태 등에 의해 영향을 받고 있다 (Chough *et al.*, 2000⁵). 울릉분지는 대략 수심이 1,800 - 2,400 m이며, 분지의 경계면에 위치한 일부 섬 (울릉도와 독도)과 화산 기원의 해산 (seamount, 예: 울릉 해산과 독 해산)을 제외하고는 일반적으로 완만한 형태를 이룬다. 울릉도와 독도 사이에는 수심이 깊은 울릉분지간동로 (Ulleung Interplain Gap)가 존재하는데, 이 동로를 통하여 울릉분지는 수심이 더 깊고 큰 동해분지와 연결되어 있다 (Fig. 1).

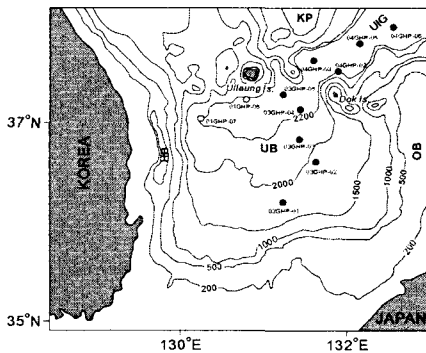


Fig 1. Sampling location map in the Ulleung Basin, East Sea (UB: Ulleung Basin, HB: Hupo Bank, KP: Korea Plateau, UIP: Ulleung Interplain Gap, OB: Oki Bank). Bathymetry in meters.

3. 코어 선정과 연구방법

한국지질자원연구원 (KIGAM)의 탐사선 탐해 II 호 (R/V *Tamhae II*)의 피스톤 코어러 (piston

corer)를 이용하여 울릉분지에서 2002년부터 2004년까지 16개의 코어를 채취하였으며, 이 중에서 11개의 코어를 연구코어로 선정하였다 (Fig. 1). 선상에서 0.2-0.4m 또는 약 1-1.2 m 로 절개된 코어에서 공기층 가스 분석을 위하여 퇴적물을 주사기를 이용하여 5 cm³의 부피로 유리병에, 공극수 분석을 위하여 50 cm³의 원심분리병에 채취하였다. 채취된 시료는 4℃의 온도로 보관하였다. 공기층 가스 분석은 KIGAM의 HP GC-5890을 이용하였다. 공극수는 실험실에서 원심분리기로 10000 rpm으로 30분간 원심분리 하여 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과한 후, Gieskes *et al.*(1991)⁶의 방법을 참고하여 염소 이온 (Cl⁻)은 질산은 (AgNO₃)을 이용한 모르 (Mohr) 적정방법으로, 황산염 이온 (SO₄²⁻)과 브롬 이온 (Br⁻)은 서울대학교 지구환경과학부의 Dionex DX-500 IC를 이용하여 분석하였다. 메탄가스의 탄소 안정동위 원소는 일본 홋카이도대학에서 IRMS로 분석하였다.

채취된 코어 퇴적물 시료는 원소분석과 열분석을 위하여 냉동건조기로 24시간 동안 건조시킨 후, agate로 분쇄하였다. 퇴적물 내 총탄소 (TC: Total Carbon)와 총질소 (TN: Total Nitrogen) 함량은 한국지질자원연구원이 보유하고 있는 미국 Leco사의 CHN-900으로, 총황 (TS: Total Sulphur)의 함량은 미국 Leco사의 SC-132로, 총유기탄소 (TOC: Total Organic Carbon) 함량과 열분석은 프랑스 Vinci사의 Rock-Eval 6로 분석하였다. 또한 퇴적물을 3N HCl로 전처리하여 무기 탄산염을 제거한 후 유기물의 탄소 동위원소 분석을 KBSI의 VG prism stable isotope ratio mass spectrometer를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 토의

4.1 유기물 기원과 퇴적환경

총유기탄소/질소 (C/N) 비는 유기물이 해양조류 (marine algae) 기원일 경우 5에서 8의 값을 가지고 있고, 육상식물 (land-plant) 기원일 경우에는 20 이상을 가지기 때문에, 유기물의 기원을 판별하는 지화학적 지시자로서 많이 사용된다 (Premuzic *et al.*, 1982⁷; Prahl *et al.*, 1994⁸).

연구지역의 코어에서 분석한 TOC와 TN를 이용하여 C/N 비를 계산하면 모든 코어에서의 대부분 4에서 10의 범위를 지닌다. 이는 연구지역 코어 퇴적물내의 유기물이 육성 식물보다는 해양성 조류기원임을 지시한다. 또한 유기물 탄소동위원소 값도 위 결과에 대한 다른 증거이다. 분석된 유기물의 탄소 동위원소 값이 -23.5‰ 에서 -20.3‰의 범위를 가지고 있기 때문에 (Fig. 2), 유기물이 육성기원보다는 해양성 기원이 우세함을 지

시한다. 그러나 Rock-Eval에 의한 열분석 결과는 상반된 결과를 보여준다. 분석된 Rock-Eval 분석 결과에 의하면 코어 퇴적물내 유기물들은 미성숙 단계에 위치하고 있으며 육성 기원인 Type III의 유기물 진화경로를 따른다. 이와 같이 상반된 결과가 발생한 원인으로는 유기물들이 퇴적 시 또는 퇴적 후 강한 산화작용에 기인한 것으로 추정된다.

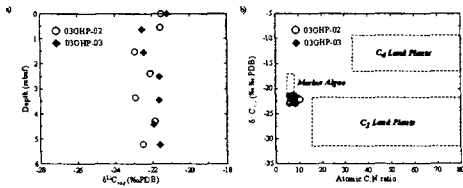


Fig 2. (a) The $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ profile for cores 03GHP-02 and 03GHP-03.

(b) Relationship between $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and atomic C:N ratio for cores 03GHP-02 and 03GHP-03. Dashed boxes show the fields for marine algae, C4 and C3 land plants.

4.2 황산염 환원작용

공극수 내 황산염 이온 농도는 크게 두 가지의 농도 범위를 가지고 있다. 위도가 낮은 남부 울릉분지에서의 황산염이온의 농도는 대체적으로 15 mM을 가지고 있으면, 북부 울릉분지에서는 일반적인 해수의 황산염 농도와 유사한 30 mM을 가진다. 이는 남부울릉분지에서의 해수-퇴적물 경계부근 (water-sediment interface)의 산화환경 상태가 북부울릉분지보다 더 환원상태임을 지시한다.

퇴적물심도에 따른 황산염 이온 농도의 수직적 변화는 주로 직선적 감소 경향과 concave down 감소 경향이 나타나는데, 이는 황산염 환원작용과 무산소 메탄 산화작용 (anaerobic methane oxidation: AMO)이 코어에 따라 달리 일어나고 있음을 지시한다. 황산염 이온 농도구배를 이용하여 (Borowski *et al.*, 1996⁷) 황산염과 메탄 환원작용의 교호 (SMI) 심도를 계산하면, 남부 울릉분지가 북부 울릉분지보다 심도가 낮다. 이는 남부 울릉분지에서의 메탄의 상부 분산 (diffusion)하는 양이 북부 울릉분지보다 많이 일어나고 있음을 지시한다.

4.3. 메탄가스 농도

전반적으로 모든 코어에서 메탄 농도는 심도가 깊어질수록 증가하며, SMI 심도가 낮을수록 코어에서 메탄의 농도가 더 높게 나타났다. 즉 코어 03GHP-01과 03GHP-02의 SMI 심도는

3.5 mbsf (meter below seafloor)이고, 다른 지역의 코어들의 (01GHP-05, 01GHP-07, 03GHP-03, 03GHP-04, 03GHP-05) SMI 심도는 6 mbsf 이상인데, 전자가 후자에 비해 메탄의 농도가 SMI 심도 하부에서 급격히 증가하였다.

메탄가스의 탄소안정동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$) 분석 결과 (Fig. 3), 메탄가스의 탄소 안정동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$) 분석 결과, 모든 분석값들이 -60 ‰이다. 이는 연구지역의 메탄가스가 열기원 (thermogenic) 보다는 생물기원 (biogenic) 가스임을 지시한다. 또한 남부 울릉분지의 03GHP-01과 03GHP-02에서는 메탄 농도가 증가할수록 메탄의 탄소 안정동위원소 ($\delta^{13}\text{C}$) 값은 낮은 값을 가지며, 직선적인 경향을 보여준다. 이는 AMO가 일어나고 있다는 또다른 직접적인 증거이다.

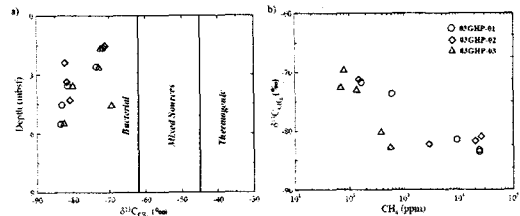


Fig 3. (a) The $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ values for cores 03GHP-01, 03GHP-02 and 03GHP-03. The range of $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ for microbial, mixed and thermogenic sources is based on data from Whiticar *et al.* (1986)⁹.

(b) Relationship between $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and methane concentration for cores 03GHP-01, 03GHP-02 and 03GHP-03.

References

- [1] Westbrooks, GK, Carson B, Musgrave RJ, et al., Proceedings ODP, Initial Reports, 146 (Part 1). Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1994.
- [2] Paull CK, Matsumoto R, Wallace PJ, et al., Proceedings ODP, Initial Reports, 164. Ocean Drilling Program, College Station, TX, 1996.
- [3] Borowski WS, Paull CK, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Marine Geology 1999;159:131-154.
- [4] Borowski WS. A review of methane and gas hydrates in the dynamic, stratified system of the Blake Ridge region, offshore southeastern North America. Chemical

- Geology 205 2005: 311-346.
- [5] Chough SK, Lee HJ, Yoon SH. Marine geology of Korean seas, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam, 2000: 313 pp.
- [6] Gieskes, JM, Gamo, T, Brumsack, H. Chemical Methods for Interstitial Water Analysis aboard JOIDES Resolution. Ocean Drilling Program Technical Note 15 1991.
- [7] Prahl FG, Ertel JR, Goni MA, Eversmeyer B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 1994: 3035-3048.
- [8] Premuzic ET, Benkovitz CM, Graffney JS, Walsh JJ. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Organic Geochemistry* 4 1982: 63-77.
- [9] Whiticar MJ, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 1986: 693-709.