

동해 울릉분지에서의 황산염 환원작용과 유기물의 기원

박명호¹ · 김지훈^{2*} · 류병재² · 김일수³ · 이영주² · 장호완⁴

¹한국석유공사 기술실, ²한국지질자원연구원 석유해저자원연구부, ³한국석유공사 대륙붕탐사처, ⁴서울대학교 지구환경과학부

Sulfate Reduction and Origin of Organic Matter in the Ulleung Basin, East Sea

Myong-Ho Park¹, Ji-Hoon Kim^{2*}, Byong-Jae Ryu², Il-Soo Kim³, Youngju Lee²
and Ho-Wan Chang⁴

¹Technical Department, Korea National Oil Corporation, Anyang 431-711, Korea

²Petroleum and Marine Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Domestic Exploration Team I, Korea National Oil Corporation, Anyang 431-711, Korea

⁴School of Earth and Environmental Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

In this study, core sediments and pore water were analysed to identify the origin of organic matter and gas in late Quaternary sediments from the northwestern Ulleung Basin of the East Sea. C/N and C/S ratios in the sediments show that the organic matter in the study area originated predominantly from marine algae. However, the results of Rock-Eval pyrolysis indicate that the organic matter has an origin of the land-plant (Type III), locating in the immature stage. These different results might be due to the heavy oxidizing of the organic matter during sinking down to the seafloor or after deposition in the sediments. Concentration of sulfate in the pore water decreases gradually with core depth, while concentration of CH₄ increases gradually with core depth. This indicates that sulfate reduction and methanogenesis occurred actively in the sediments. Also, it is likely that the compositions of CH₄ are characterized as a more biogenic origin, mostly caused by microbial activity, rather than a thermogenic one.

Key words : core sediment, pore water, sulfate reduction, methanogenesis, late Quaternary, Ulleung Basin, East Sea

이 연구에서는 동해 울릉분지 북서부해역의 제4기 후기 퇴적물 내의 유기물과 가스의 기원을 규명하기 위해서 천부 퇴적물과 공극수를 분석하였다. 연구지역에서 채취한 코어퇴적물을 원소 분석한 결과, C/N 및 C/S 비(wt. %)는 퇴적물 내 유기물이 주로 해양조류 기원을 가지고, 일반적인 해양 또는 정체 환경에서 퇴적되었음을 지시한다. 그러나 열분석 결과는 유기물 기원이 육상식물이고, 열적 성숙단계가 미성숙단계임을 보여준다. 이러한 원소분석과 열분석간의 관계는 유기물이 침강하는 동안 또는 퇴적 후 이루어진 강한 산화작용에 기인한 것으로 추정된다. 퇴적물 내 공극수와 공기층 가스의 분석을 통하여 매몰도가 증가할수록 SO₄²⁻ 농도는 감소하고, 공기층 가스의 주성분인 CH₄의 양이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 코어퇴적물에서 미생물과 관련된 황산염 환원작용이 일어났으며, 점진적으로 메탄생성단계로 전이가 일어났음을 의미한다. 또한 CH₄의 성분은 열기원보다는 생물기원임을 가리킨다.

주요어 : 코어퇴적물, 공극수, 황산염 환원작용, 메탄생성단계, 제4기 후기, 울릉분지, 동해

1. 서 론

울릉분지에 대한 연구는 1990년대에 들어 한국지질자원연구원(KIGAM)과 한국해양연구원(KORDI)의 탐사선을 이용한 지구물리탐사와 퇴적물 시료 채취·분

석 등에 의하여 시작되었다. 대부분의 연구는 물리탐사와 유공층 및 테프라층(tephra layer)을 이용한 울릉분지 퇴적물의 층서 확립과 고해양 및 고환경 복원에 중점을 두었으며(예: 한상준 등, 1997; Kim *et al.*, 1998; Kim, 1999; Kim *et al.*, 2000; 박명호 등,

*Corresponding author: save@kigam.re.kr

2002; Park *et al.*, 2003; 김일수 등, 2003; Chun *et al.*, 2004; 박명호 등, 2004), 천부 퇴적물과 퇴적물 내 공극수(pore water)의 지화학적 특성에 대한 연구는 드문 편이었다(예: 차현주, 2002; Kim *et al.*, 2003, 2004).

일반적으로 지화학적 분석을 통하여 퇴적물의 기원지(provenance)와 퇴적환경 변화 및 숙성작용(diagenesis)을 추정하며, 공극수 분석으로는 퇴적물과의 상호작용, 퇴적환경 변화, 환원작용단계(reduction stage) 등을 추정할 수 있다(Ganeshram *et al.*, 1999; Chester, 2000). 이 논문에서는 울릉분지 북서부해역에서 채취한 피스톤 코어(piston core)의 천부 퇴적물과 공극수의 지화학적 분석을 통해 유기물의 기원, 퇴적물의 성숙 정도와 퇴적환경, 퇴적물의 공기층 가스(headspace gas) 기원, 공극수의 지화학적 특성과 환원작용단계 등을 밝히고자 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 나뉘어져 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 일

본 열도의 완만한 사면, 그리고 북쪽으로 지형의 굴곡이 대체로 심한 남부한국대지(South Korea Plateau)에 의하여 둘러싸여 있어, 전체적으로 오목한 형태이다(Fig. 1). 분지의 북쪽과 서쪽 경계면은 경사가 커서 사면침식, 사면붕락, 미끄럼사태 등에 의해 영향을 받고 있다(Chough *et al.*, 2000). 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 갖는다. 울릉도와 독도 사이에는 수심이 깊은 울릉분지간통로(Ulleung Interplain Gap)가 존재하는데, 이 통로를 통하여 울릉분지는 수심이 더 깊고 큰 동해분지와 연결되어 있다.

울릉분지에서 채취한 피스톤 코어에 대한 최근 연구에 의하면, 퇴적물의 최상부 약 10 m 구간은 대부분 MIS(Marine Isotope Stage) III 이후의 간빙기-빙기-간빙기에 퇴적된 이질 퇴적물(muddy sediments)로 주로 구성되어 있으며, 일본 열도와 울릉도에서 기원한 서너 개의 테프라층이 협재되어 있다(박명호 등, 2002; Park *et al.*, 2003).

3. 코어 선정과 연구방법

한국지질자원연구원(KIGAM)의 탐사선 탐해 II호(R/V Tamhae II)의 피스톤 코어러(piston corer)를 이용하여 울릉분지와 남부한국대지에서 총 8개의 피스톤 코어를 채취하였으며, 이 중에서 보존상태가 양호한 3개의 코어(01GHP-5, 01GHP-6, 01GHP-7)를 연구코어로 선정하였다(Fig. 1). 선정된 코어의 위치와 심도 그리고 회수 길이는 Table 1과 같다.

01GHP-5와 01GHP-7 코어의 경우 공극수와 지화학적 분석을 위하여 현장에서 절개하였고, 01GHP-6 코어는 실험실에서 절개하였다. 현장에서 절개된 01GHP-5와 01GHP-7 코어의 퇴적물은 공기층 가스 분석을 위하여 주사기를 이용하여 40 cm 간격으로 5 cm³의 부피로 유리병에, 공극수 분석을 위하여 50 cm³의 원심분리병에 채취하였다. 또한 지화학적 분석을 위하여 각 코어마다 20cm 간격으로 코어퇴적물의 시료를 채취하였다. 채취

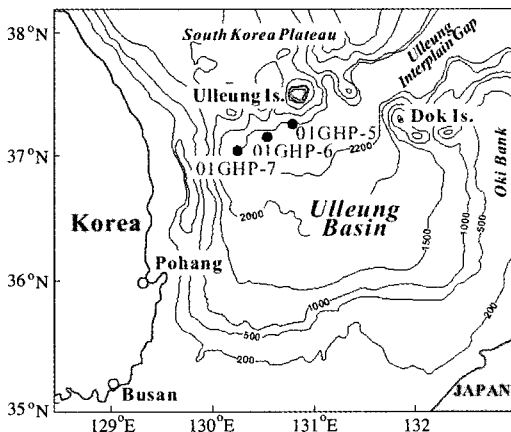


Fig. 1. A map showing the sampling locations of three piston cores (01GHP-5, 01GHP-6 and 01GHP-7) in the Ulleung Basin, East Sea (Bathymetry in meter).

Table 1. Sampling log of the piston cores in the present study.

Core No.	Latitude	Longitude	Water Depth (m)	Recovered Length(cm)
01GHP-5	37°14.56'N	130°47.17'E	2,170	735
01GHP-6	37°09.03'N	130°31.53'E	2,174	755
01GHP-7	37°03.02'N	130°14.55'E	2,154	732

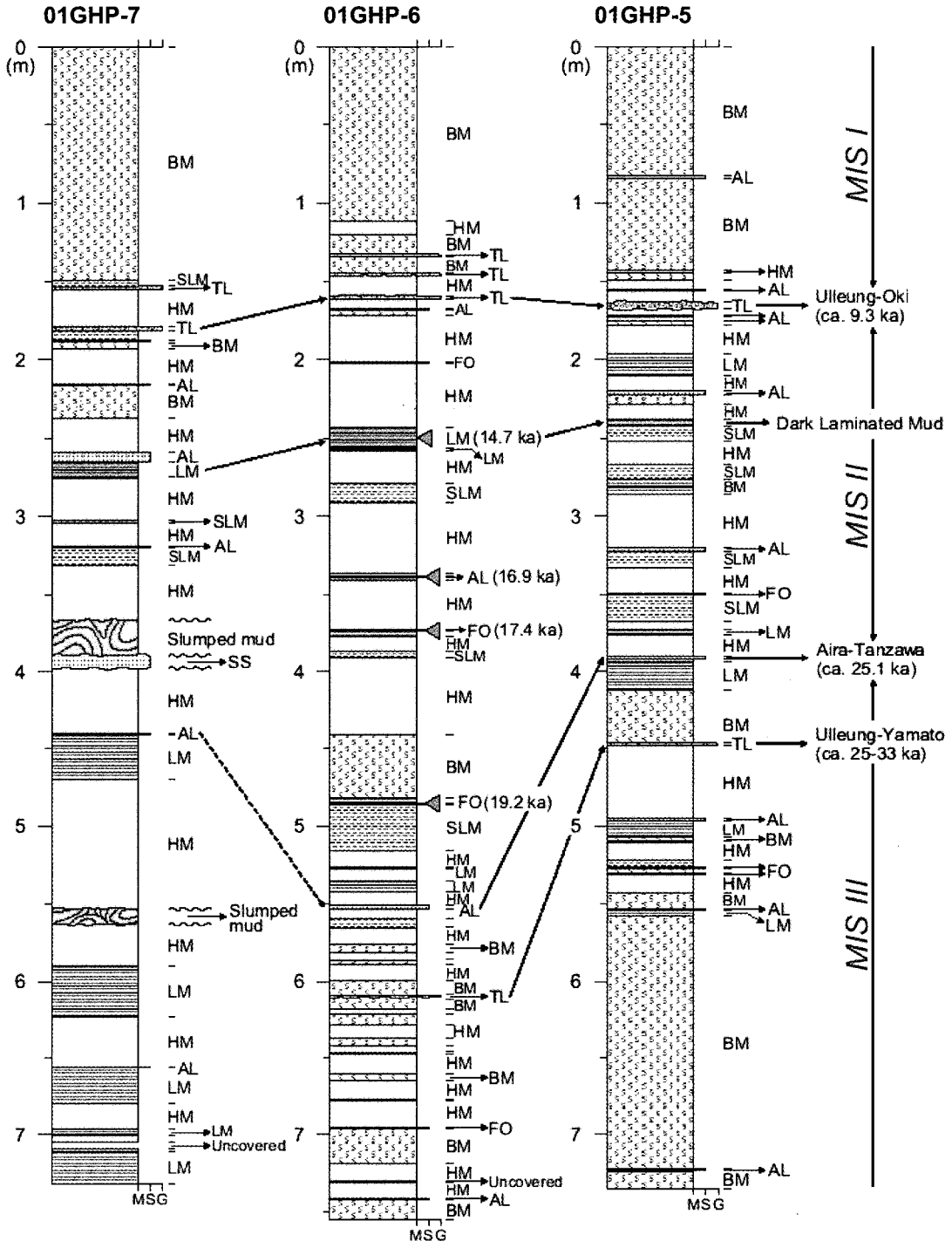


Fig. 2. Sedimentary facies and stratigraphic correlation of three piston cores (01GHP-5, 01GHP-6 and 01GHP-7). Symbols on the right side of the column indicate sedimentary facies: *BM* bioturbated mud, *HM* homogenous mud, *LM* laminated mud, *SLM* slightly laminated mud, *SS* slightly laminated sand, *FO* foraminiferous ooze, *TL* lapilli layer, and *AL* ash layer. *M*, *S*, and *G* indicate mud, sand, and gravel, respectively. *MIS* represents Marine Isotope Stage. The closed triangles indicate ¹⁴C-age depth in core 01GHP-6 (Data from Park *et al.*, 2004).

된 시료는 4°C의 온도로 보관하였다. 공기층 가스 분석은 HP GC-5890을 이용하였다. 공극수는 실험실에서 원심분리기로 분리하여 채취하여 0.45 µm 멤브레인 여과지로 여과한 후, Gieskes *et al.*(1991)의 방법을 참고하여 염소 이온(Cl⁻)은 질산은(AgNO₃)을 이용한 모르(Mohr) 적정방법으로, 황산염 이온(SO₄²⁻)과 브롬 이온(Br⁻)은 Dionex DX-500 IC를 이용하여 분석하였다.

채취된 퇴적물 시료는 원소분석과 열분석을 위하여 냉동건조기로 24시간 동안 건조시킨 다음, 분말로 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.

4. 코어퇴적물의 층서와 퇴적상

코어퇴적물의 층서는 기존에 발표된 테프라층서(tephrostratigraphy)와 탄소연대측정의 결과를 주로 이용하였다(박명호 등, 2004; Park *et al.*, 2004). 01GHP-5 코어에서는 162~168 cm, 392~393 cm, 448~450 cm 구간에서, 01GHP-6 코어에서는 157~160 cm, 548~549 cm, 609~611 cm 구간에서 테프라층이 나타난다. 그리고 01GHP-7 코어에서는 176~179 cm, 442~443 cm, 655~656 cm 구간에서 테프

라층이 나타난다. 코어 상부에서 하부방향으로 울릉-오키층(Ulleung-Oki; ca. 9.3 ¹⁴C ka), 아이라-탄자와층(Aira-Tanzawa; ca. 25.1 ¹⁴C ka) 그리고 울릉-야마토층(Ulleung-Yamato; ca. 25-33 ¹⁴C ka)이 발견된다(Machida and Arai, 1992; Miyairi *et al.*, 2004). 울릉분지 코어에서는 울릉-오키층과 울릉-야마토층 사이에서 소위 DLM(Dark Laminated Mud) 층이 협재되어 나타난다. Park *et al.*(2004)은 01GHP-6 코어의 DLM 층으로부터 유공충을 선별하여 절대연령을 측정할 바 있으며, 측정결과는 약 14.7 ¹⁴C ka이었다. 01GHP-6 코어 이외에 01GHP-5와 01GHP-7 코어에서도 DLM 층이 확인되었다(Fig. 2).

연구지역의 코어퇴적물은 울릉분지의 다른 해역에서 관찰된 퇴적상과 유사하다(박명호 등, 2002; Park *et al.*, 2003). 즉 코어퇴적물은 실트질 모래(silty sand), 부석(pumiceous rock fragments), 화산력(lapilli), 화산재(ash), 유공충연니(foraminiferal ooze)들이 부분적으로 협재된 실트질 이토 퇴적물(silty mud sediments)로 주로 구성되어 있다(Fig. 2). 코어는 MIS III의 중반시기부터 MIS I의 홀로세(Holocene) 시기까지 퇴적된 퇴적물로 이루어져 있다. 이 중에서 MIS I과 III의 간빙기 동안에는 반원양성 이토 퇴적물(hemipelagic mud)이 주로 퇴적되었으며, MIS II의 빙기에는 반원양성 이토 퇴적물과 저탁류 이토 퇴적물(turbiditic mud)이 서로 교호하며 퇴적된 양상을 보인다(박명호 등, 2002; Park *et al.*, 2003).

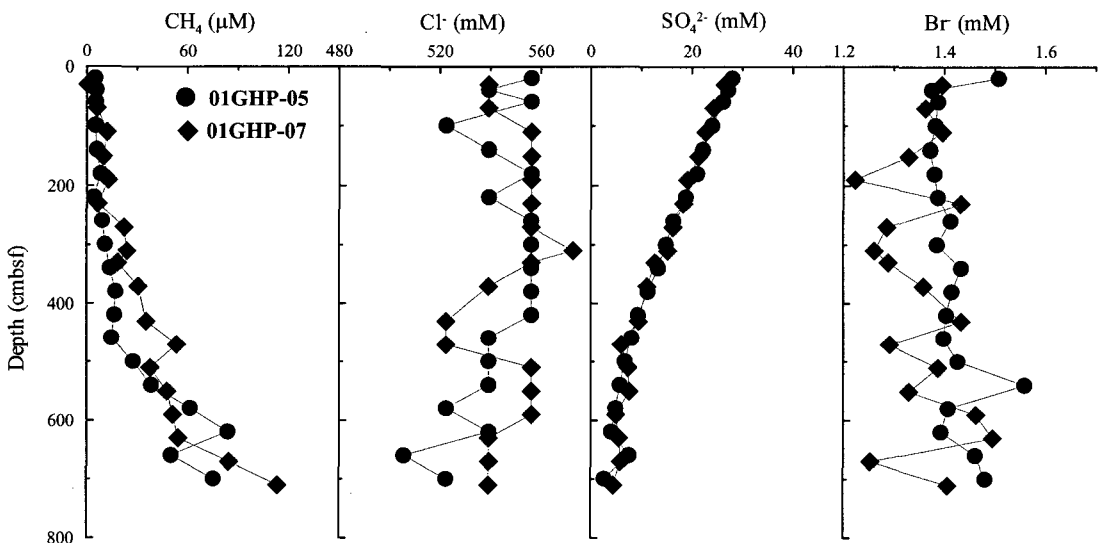


Fig. 3. Depth profiles of amount of CH₄ in headspace gas and dissolved ions (Cl⁻, SO₄²⁻ and Br⁻) in pore water from two cores (01GHP-5 and 01GHP-7).

5. 지화학적 분석결과

코어퇴적물에 함유된 공기층 가스의 양은 01GHP-5 코어에서는 4.3~83.8 μM , 01GHP-7 코어에서는 0.5~113.6 μM 의 범위를 가지고 있다. 두 코어 모두

5.1. 공기층 가스

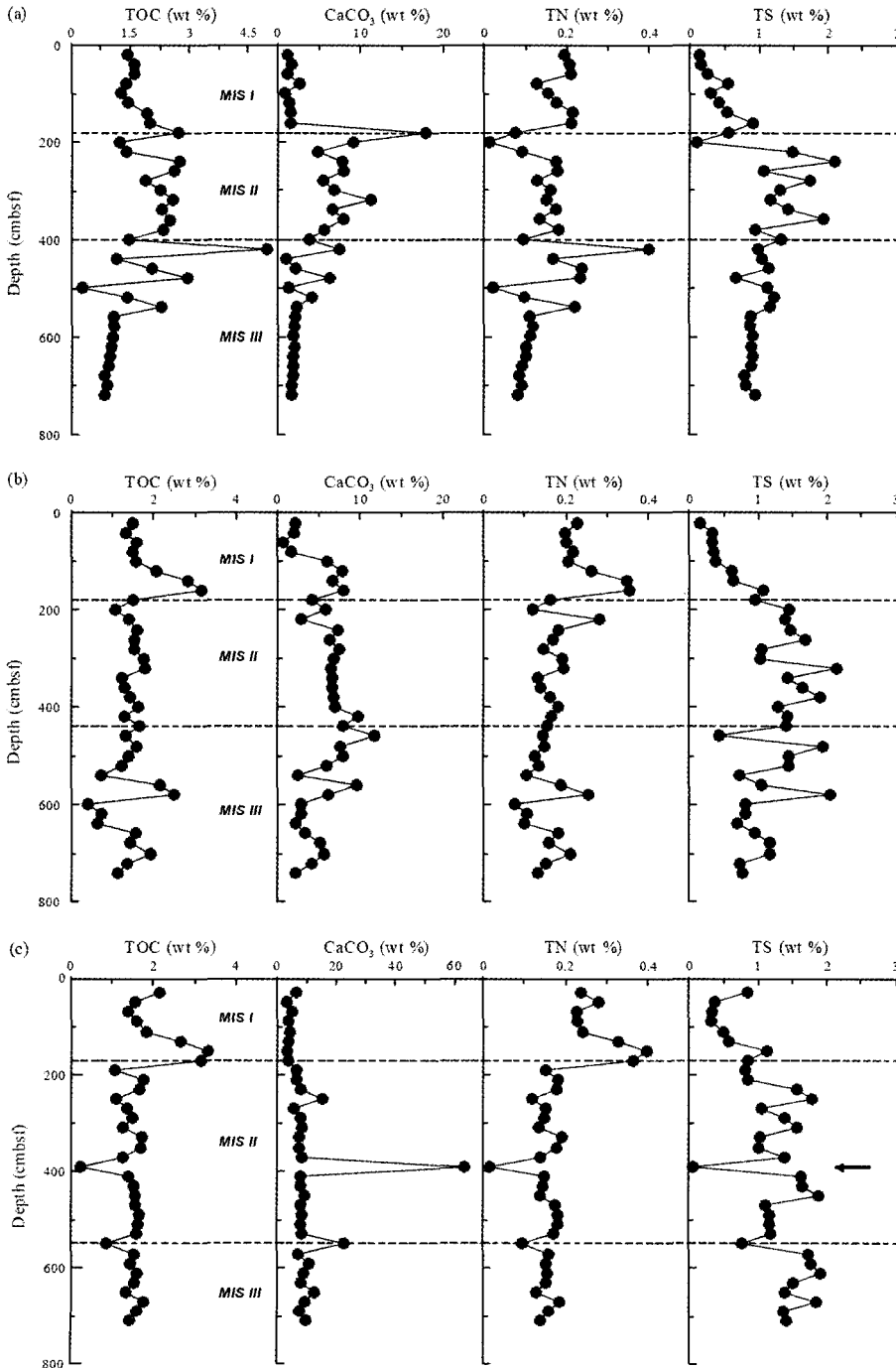


Fig. 4. Depth profiles of TOC (Total Organic Carbon), CaCO₃, TN (Total Nitrogen) and TS (Total Sulfur) in core sediments (a: 01GHP-5, b: 01GHP-6 and c: 01GHP-7).

공기층 가스양이 매몰심도가 증가할수록 점진적으로 증가한다. 특히 해저면으로부터 심도가 300 cm 이하 심부에서는 공기층 가스양이 급격하게 증가한다(Fig. 3). 공기층 가스의 대부분은 메탄(CH₄)으로 구성되어 있다.

5.2. 공극수

Fig. 3은 각 코어의 공극수를 분석한 결과이다. Cl⁻와 Br⁻의 농도는 매몰심도와 관련 없이 거의 일정한 값을 가지고 있다. 그러나 SO₄²⁻의 농도는 매몰심도가

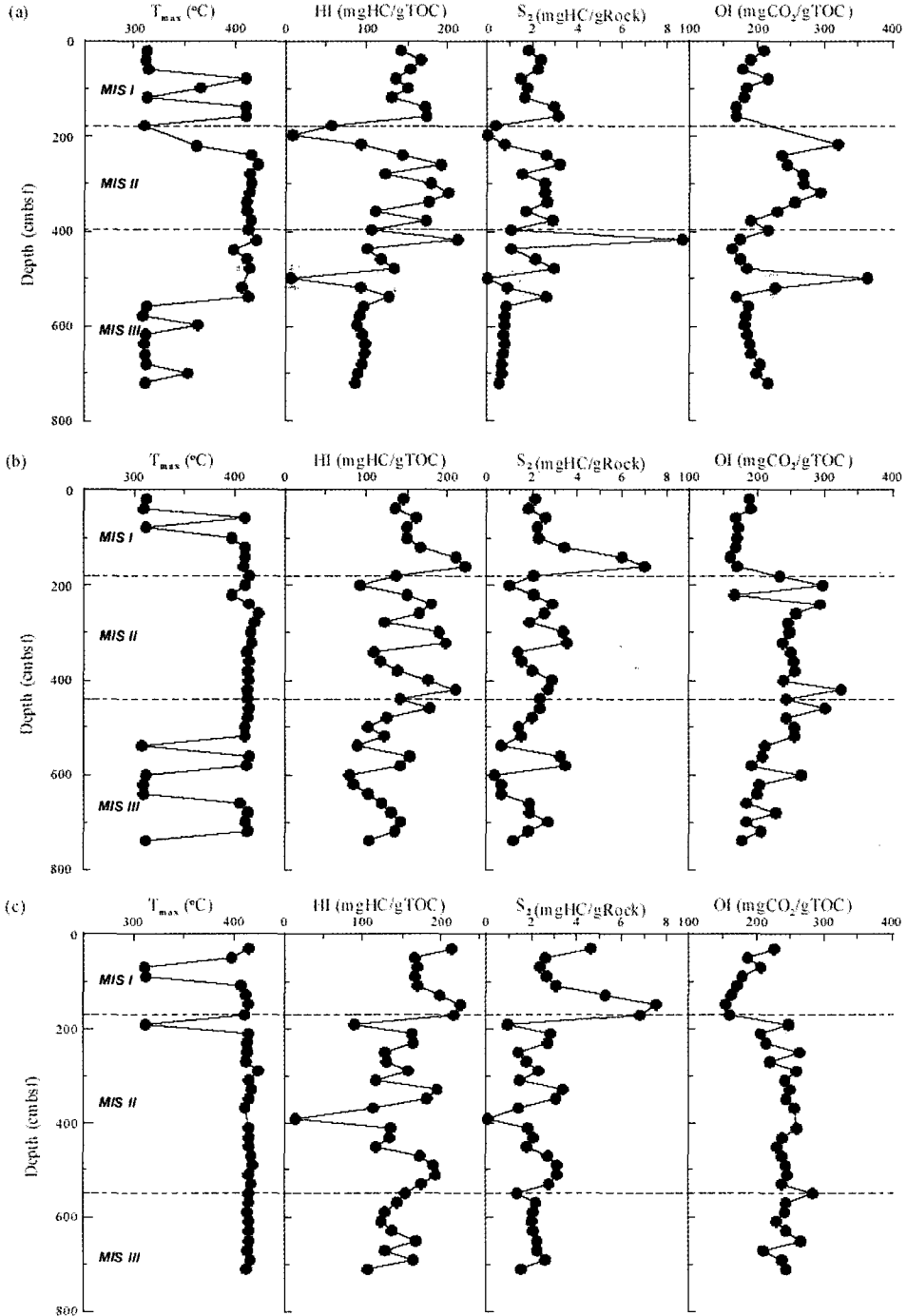


Fig. 5. Results of pyrolysis analysis of core sediments (a: 01GHP-5, b: 01GHP-6 and c: 01GHP-7).

커질수록 감소하는 경향을 보여주고 있고, 매물심도와 의 상관관계(r^2)가 0.94 이상으로 높다. 이것은 공기층 가스의 주성분인 CH_4 의 수직적 변화량과 상반된 결과이다.

5.3. TC, TOC, TN, TS 및 $CaCO_3$ 함량

코어퇴적물에서 총탄소(TC)는 01GHP-5 코어에서 0.3~5.0%, 01GHP-6 코어에서 0.8~4.1%, 01GHP-7 코어에서 1.9~7.9%, 총유기탄소(TOC)는 0.1~4.1%, 0.4~3.2%, 0.2~3.3%로, $CaCO_3$ 은 0.7~17.8%, 0.7~11.7%, 3.3~63.6%, 총질소(TN)는 0.0~0.4%, 0.2~0.4%, 0.0~0.4%, 총황(TS)은 0.1~2.1%, 0.2~2.1%, 0.0~1.9%의 범위의 함량을 보인다(Fig. 4). TOC 및 TN은 MIS I에서, $CaCO_3$ 은 MIS II에서 상대적으로 높은 값을 보이고, TS 함량은 매물심도가 커질수록 증가한다. 전체적으로 퇴적물의 원소분석 값은 MIS I/II 과 MIS II/III의 경계 구간에서 특징적으로 변한다. MIS 구간 내에 이상(anomaly) 값을 갖는 곳으로는 01GHP-7 코어의 약 395 cmbfs 구간이다. 이 구간에서는 $CaCO_3$ 가 60 wt. % 이상의 값을 보이는 반면, TOC는 매우 낮은 값을 갖는다(Fig. 4c). 이러한 결과는 퇴적물이 주로 사질 크기의 유공충 각과 일부 테프 라 입자들로 구성되어 있기 때문이다.

5.4. 열분석

T_{max} 는 01GHP-5 코어에서 309~423°C, 01GHP-6 코어에서 309~423°C, 01GHP-7 코어에서 311~423°C 의 범위의 값을 보인다(Fig. 5). 일반적으로 유기물의 열적 성숙단계는 T_{max} 가 435°C를 기준으로 하여, 435°C 이하일 경우를 미성숙단계, 435°C 이상일 경우를 성숙단계로 구분한다(Miukhopadhyay *et al.*, 1995; Hunt, 1996). 세 코어에서 측정된 유기물의 T_{max} 값이 모두 435°C보다 낮기 때문에, 유기물의 열적 성숙단계는 미성숙단계에 위치한다. 수소지수(HI: Hydrogen Index)는 01GHP-5 코어에서 7~213 mgHC/gTOC, 01GHP-6 코어에서 80~223 mgHC/gTOC, 01GHP-7 코어에서 13~227 mgHC/gTOC, S_2 는 각각 0.01~8.7 mgHC/gRock, 0.3~7.0 mgHC/gRock, 0.03~7.6 mgHC /gRock, 산소지수(OI: Oxygen Index)는 163~364 mg CO_2 /gTOC, 161~326 mg CO_2 /gTOC, 155~283 mg CO_2 /gTOC의 범위를 가진다(Fig. 5). 전체적으로 퇴적물의 원소분석 결과와 마찬가지로 HI, S_2 그리고 OI 값은 MIS I/II와 MIS II/III의 경계 구간에서 급격히 변하며, OI는 매물심도가 커질수록 증가하는 경향을 보인다. 퇴

적물의 원소분석과 열분석 결과는 MIS의 경계 부근에서 퇴적물의 지화화적인 값들이 현저히 변하고 있음을 보여주고 있다(Fig. 5).

6. 토 론

6.1. 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 지시자로서 많이 사용된다(Premuzic *et al.*, 1982; Prahil *et al.*, 1994; Silliman *et al.*, 1996; St-Onge and Hillaire-Marcel, 2001). 그러나 C/N 비를 이용하여 유기물의 기원을 구분할 때에는 유기물 함량이 0.5% 미만일 경우 무기질소량이 전체 질소함량의 대부분을 차지하게 되고, 무기질소가 점토광물(특히 일라이트)에 암모늄(ammonium)으로 결합되어 있으면 C/N 비에 많은 영향을 주기 때문에 무기질소량을 고려해야 한다 (Stevenson and Cheng, 1972; Müller, 1977).

C/N 비에 영향을 주는 무기질소량(inorganic nitrogen)은 TN과 TOC의 상관관계를 이용하여, TOC가 0% 일 때 TN 양(N_{bou})으로써 대략적으로 추정할 수 있다. 연구지역의 코어에서 분석한 TOC와 TN를 이용하여 상관관계를 도시하면, Fig. 6과 같이 TOC와 TN의 함량이 강한 상관관계(>0.78)를 보여주고 있으며, C/N 비가 5보다는 크고 10보다는 작은 범위를 가진다. 이러한 결과는 연구지역의 유기물이 육상식물 기원보다는 해양조류 기원이 우세함을 지시한다. 또한 무기질소량(N_{bou})은 0.026%로, 이 값은 전체 질소량 중에 약 10%를 차지한다(Fig. 6). 무기질소량을 차감한 보정된 유기질소량을 이용하여 C/N 비를 재계산하면, 01GHP-5와 01GHP-6 코어는 각각 7~14.5(평균: 10.4), 5.4~13.8 (평균: 10.3)의 범위를 가진다. 비록 재계산한 C/N 비가 초기의 값보다 증가하였지만, 보정한 C/N 비 역시 유기물이 육상식물 기원보다는 해양조류 기원이 우세함을 지시한다.

C/S 비는 유기물 기원과 퇴적 당시 생성환경의 지시자로 이용할 수 있다(Berner and Raiswell, 1983, 1984). 육성 기원의 유기물은 황산염이 적은 담수에 퇴적되기 때문에 황산염 환원작용(sulfate reduction)이나 황철석을 생성하기 위한 충분한 SO_4^{2-} 를 가지고 있지 않다. 따라서 육성기원 유기물의 C/S 비는 일반적인 해양퇴적물보다 높다. 반면 정체 환경에서는 유기물이 황산염 환원작용에 의해 소모되기 때문에 일반적인 해

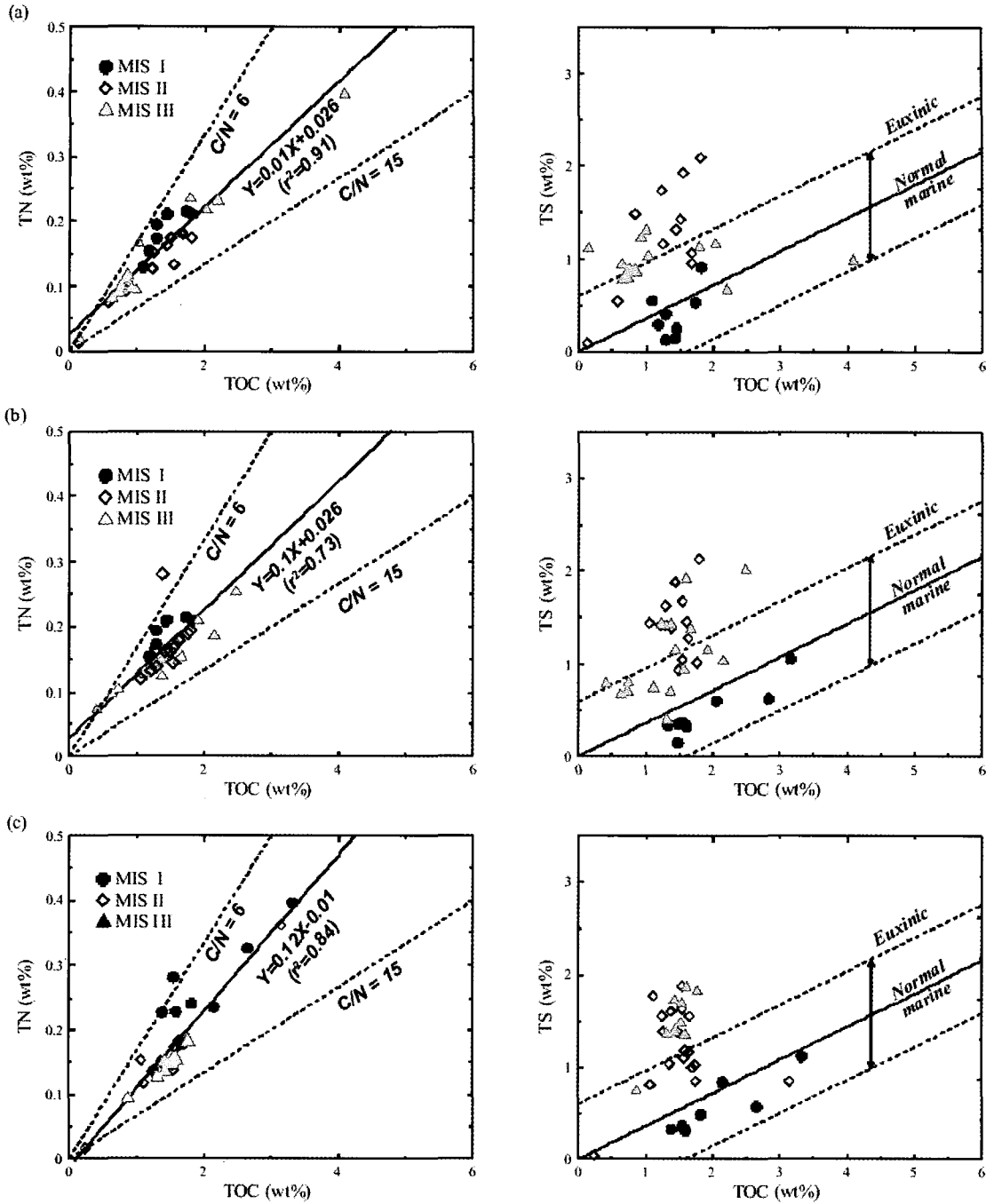


Fig. 6. Cross-plottings of TN (Total Nitrogen) and TS (Total Sulfur) vs. TOC (Total Organic Carbon) in core sediments (a: 01GHP-5, b: 01GHP-6 and c: 01GHP-7).

수퇴적물보다 낮은 C/S 비를 보인다(Berner and Raiswell, 1983, 1984; Berner, 1984). 연구지역에서 대부분의 C/S 비는 일반적인 해양퇴적물 값을 가지거

나 이보다는 조금 낮은 값을 가진다(Fig. 6). 그리고 MIS II와 MIS III에서의 C/S 비는 MIS I보다 상대적으로 높다. 이것은 유기물인 육성식물 기원보다는 해

양조류 기원이 우세하다는 것을 지시하는 것으로, C/N 비의 결과와 유사하다. 또한 유기물의 퇴적 당시의 환경(MIS I)이 일반적인 해양환경이었다가 매몰심도가 커지

면서(MIS II/III) 점진적으로 정체 환경으로 변한다는 것을 보여준다. MIS II와 III 시기에 퇴적물은 정체 환경 하에서 퇴적되었고, 공극수 중에 환원된 철이온(Fe^{2+})과

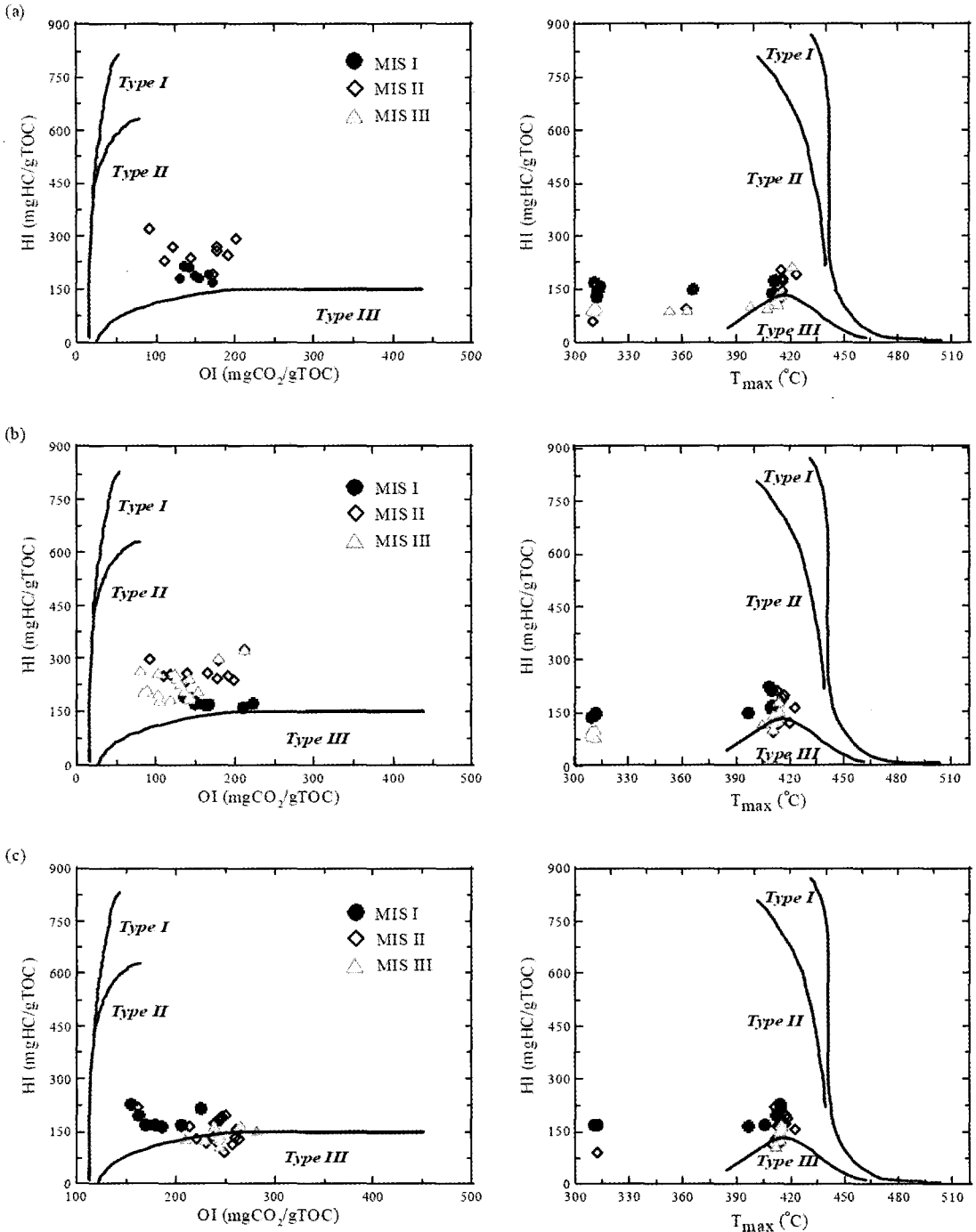


Fig. 7. van Krevelen diagrams of HI (Hydrogen Index) vs. OI (Oxygen Index) and HI vs. T_{max} (a: 01GHP-5, b: 01GHP-6 and c: 01GHP-7).

황이온(HS⁻)이 충분히 존재했다면 황철석이 생성될 수 있었을 것이다. 실제로 Park *et al.*(2003)은 주사전자현미(SEM) 관찰과 지화학적 분석을 이용하여 DLM 층에서 이와 같은 황철석의 존재를 확인한 바 있다.

6.2. 유기물 타입과 열적 성숙단계

Rock-Eval 열분해 방법은 유기물의 성숙단계와 석유 근원암의 기원을 규명하기 위해 고안·발전되었다(Espitalié *et al.*, 1977). 또한 이 방법은 주로 심해 퇴적물 속에 들어 있는 유기물의 기원을 규명하는데 적용할 수 있다(Meyers *et al.*, 1996). 열분해 방법에 의해 분석된 열분해 지수(pyrolysis parameter)인 HI와 OI를 이용하여 van Krevelen 도표에 도시하면 유기물을 타입 I, II, III으로 나눌 수 있다(Espitalié *et al.*, 1985). 일반적으로 타입 I은 호소기원의 유기물이고, 타입 II와 III은 각각 해양 및 육성 기원의 유기물이다(Espitalié *et al.*, 1985).

열분석을 실시하여 얻은 코어퇴적물의 HI와 OI를 van Krevelen 도표에 도시하면, Fig. 7과 같이 대부분은 타입 III 진화경로에 위치한다. 또한 T_{max}와 HI에 따른 유기물 타입 구분에서도 비슷한 결과를 보여주며, 전술한 바와 같이 대부분의 유기물은 T_{max}가 435°C보다 낮은 미성숙단계에 있다. 이러한 결과는 유기물이 육성 식물기원임을 지시하는 것으로서, 이는 C/N 비나 C/S 비에서 보여주었던 결과와 상반된다. 그러나 Kim *et al.*(2004)에 의하여 분석된 울릉분지의 다른 인접 코어퇴적물 내 유기물의 탄소동위원소 값($\delta^{13}\text{C}$)이 -23‰인 것을 고려할 때, 유기물은 육성 기원보다는 해성 기원이 우세하다. 이와 유사한 결과는 이베리아 심해평원(Iberia Abyssal Plain)의 ODP site 897, 898, 899와 900에서 얻어진 유기물의 열분석과 원소분석 결과에서도 보여준 바 있다(Meyers *et al.*, 1996). 이와 같은 상반된 분석결과는 유기물이 퇴적된 이후 미생물의 재동에 의한 강한 산화작용(oxidizing) 때문일 수 있다(Meyers *et al.*, 1996). 연구지역의 유기물은 퇴적 후 충분한 숙성작용을 받지 못한 미성숙단계에 있으며, 이베리아 심해평원의 유기물과 유사하게 유기물이 침강하는 동안 또는 퇴적 후에 강한 산화작용을 받아 상대적으로 OI 값이 증가한 것으로 추정된다.

6.3. 황산염 환원작용

Cl와 Br는 산화와 환원반응에 의한 영향을 적게 받는 비교적 안정한(conservative) 이온이기 때문에 공극수의 기원을 판단하는 좋은 지시자로 사용할 수 있다

(Louvat *et al.*, 1999). Fig. 3과 같이 01GHP-5와 01GHP-7 코어에서의 Cl와 Br 농도의 수직적인 변화는 거의 일정하고 일반적인 해수의 농도(Cl: 543 mM, Br: 0.084 mM)와 비슷하다. 이것은 공극수가 해수 기원임을 지시한다. Cl 농도의 수직적인 변화량과 반대로, SO₄²⁻는 매몰심도가 커지면서 감소한다. 이러한 SO₄²⁻ 농도의 수직적인 변화는 코어퇴적물 내에서 황산염 환원작용이 일어났음을 의미한다. 일반적으로 무산소환경(anoxic condition) 하에서 박테리아는 황산염(SO₄²⁻)을 전자수용체(electron acceptor)로 이용하여 유기물을 산화시키는 박테리아 황산염 환원작용(BSR: bacterial sulphate reduction)을 유발시킨다(Berner, 1984; Canfield and Raiswell, 1991). 공극수 내에 황산염이온은 황산염 환원작용에 의해 감소하고, 반대로 알칼리도(alkalinity)는 증가한다. 알칼리도가 증가하는 이유는 환원작용에 관여한 박테리아의 호흡작용에 의해 생성된 이산화탄소가 공극수에 용존하기 때문이다. 연구코어에서의 알칼리도는 측정하지 않았지만, Kim *et al.*(2004)의 다른 인접 울릉분지 피스톤 코어에서의 알칼리도 분석결과에 의하면, 알칼리도는 매몰심도가 커질수록 증가하였고, 또한 황 동위원소 값($\delta^{34}\text{S}$)이 증가하였다. 이러한 결과는 울릉분지 코어에서 현재 황산염 환원작용이 일어나고 있음을 보여주는 좋은 증거들이다. Park *et al.*(2003)은 01GHP-6 코어의 MIS II에서 황철석이 다른 구간에 비하여 보다 많이 발견된다고 보고하였다. 특히 황철석이 퇴적물에 존재할 수 있는 기작은 황산염 환원작용과 철(Fe³⁺)의 화학적 환원작용에 기인한 것으로 추정된다(Fauville *et al.*, 2004).

매몰심도에 따른 황산염이온 농도의 상관관계를 이용하여 황산염이온 농도가 0 mM인 깊이를 이론적으로 계산할 수 있다. Borowski *et al.*(1999)에 의하면, 이렇게 계산된 심도가 황산염 환원작용과 메탄생성단계의 경계인 황산염-메탄 경계(SMI: Sulfate-Methane Interface)이다. 일반적으로 SMI의 상부 심도에서는 황산염이온의 농도가 감소하고 메탄의 농도가 낮고, 하부에서는 황산염이온 농도가 거의 0 mM이고 메탄의 농도가 높다. 01GHP-5와 01GHP-7 코어에서 SMI를 계산하면 각각 706 cm와 743 cm이다. 그리고 황산염이온의 농도가 심도에 따라 감소하는 것과는 반대로 CH₄ 양은 증가하며, 특히 매몰심도가 300 cm에서 급격히 증가한다. 이러한 결과들은 연구코어에서 매몰심도가 증가할수록 황산염 환원작용에서 메탄생성단계로 전이하고 있음을 보여준다. 또한 공기층 가스의 분석에 의하면 대부분의 가스는 습성가스보다는 건성가스

임을 지시하며, 공기층 가스의 성분과 미생물이 관련된 환원작용을 고려할 때 메탄은 열기원(thermogenic) 가스보다는 생물기원(biogenic) 가스로 추정된다.

7. 결 론

1. 울릉분지 서부해역 내 퇴적물의 유기물은 C/N 비가 5~10의 범위를 가지고 있기 때문에 육성식물 기원보다는 해양조류 기원이 우세한 것으로 해석된다.
2. C/S 비를 이용하면 유기물은 해양 기원이고 일반적인 해양환경에서 퇴적되었다. 퇴적 후 매몰심도가 커지면서 일반적인 해양환경이 정제 환경으로 전이가 일어났으며, 황철석을 생성할 수 있는 조건이 되었다.
3. 열분석 결과에 의하면, 퇴적물 내 유기물은 T_{max}가 435 °C보다 낮은 미성숙단계에 있고, 타이프 III의 진화경로에 위치한다. 이것은 C/N 및 C/S 비에서 유기물이 해양조류 기원이 우세하다는 것과 상반된 결과로서, 유기물이 침강하는 동안 또는 퇴적 후 강한 산화작용에 기인한 것으로 추정된다.
4. 매몰심도가 커질수록 SO₄²⁻ 농도는 감소하고 CH₄량은 증가한다. 이것은 황산염 환원작용이 연구코어에서 일어나고 있음을 지시하며, 매몰심도가 커지면서 황산염 환원작용에서 메탄생성단계로의 전이가 일어났음을 의미한다.
5. 공기층 가스는 대부분은 CH₄로 이루어진 전성가스이다. 또한 유기물의 열적 성숙단계와 환원단계를 고려할 때, CH₄는 열기원 가스보다는 생물기원 가스로 추정된다.

사 사

이 연구에 이용된 피스톤 코어는 한국지질자원연구원에서 수행하고 있는 “가스 하이드레이트 탐사 및 개발 연구”의 일환으로 채취되었으며, 코어채취 시 도움을 주신 탐해 2호의 전 승조원에게 감사드립니다. 이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다(KRF-2004-075-C00016). 심사과정에서 유익한 조언과 비평을 해주신 자원환경지질학회지의 오재호 편집위원장님과 한국지질자원연구원의 정태진 박사님 및 한국석유공사의 이성숙 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

김일수, 박명호, 이영주, 류병재, 유강민 (2003) 울릉분지

남서부 해역의 제4기 후기 퇴적환경에 대한 지질·지화학적연구. 자원환경지질, 36권, p. 9-15.

박명호, 류병재, 김일수, 정태진, 이영주, 유강민 (2002) 울릉분지 남서부 해역의 천부퇴적물에 대한 층서·퇴적학적 연구. 자원환경지질, 35권, p. 171-177.

박명호, 김지훈, 김일수, 류병재, 송윤구 (2004) 북서부 울릉분지 코어퇴적물의 테프라층서와 유공충연니. 고생물학회지, 20권, p. 115-125.

차현주 (2002) 동해 남서해역 퇴적물의 지구화학적 특성과 인의 재분포. 서울대학교 박사학위논문, 191 p.

한상준, 김한준, 허 식, 박찬홍, 김성렬, 이용국, 유해수, 최동림, 박병권 (1997) 동해 울릉분지 북동부 (울릉도와 독도 주변) 해역의 분지구조. 지질학회지, 33권, p. 127-138.

Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 605-615.

Berner, R.A. and Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 855-862.

Berner, R.A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, v. 12, p. 365-368.

Borowski, W.S., Paul, C.K. and Ussler III, W. (1999) Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Mar. Geol.*, v. 159, p. 131-154.

Canfield, D.E. and Raiswell, R. (1991) Pyrite formation and fossil reservation. In Allison, P.A. and Briggs, D.E.G. (eds.) *Topics Geobiol.* vol. 9. Plenum, New York, p. 337-387.

Chester, R. (2000) *Marine Geochemistry*. Blackwell, London, 506 p.

Chough, S.K., Lee, H.J. and Yoon, S.H. (2000) *Marine Geology of Korean Seas*. Elsevier, Amsterdam, 313 p.

Chun, J.H., Ikehara, K. and Han, S.J. (2004) Evidence in Ulleung Basin sediment cores for a Termination II (penultimate deglaciation) eruption of the Aso-3 tephra. *Quat. Res. (Japan)*, v. 43, p. 99-112.

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches meres, de leur potential pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Français Petrole.*, v. 32, p. 23-42.

Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. (1985) La pyrolysis Rock-Eval et ses applications: *Rev. Inst. Français Petrole.*, v. 40, p. 563-579.

Fauville, A., Mayer, B., Frömmichen, R., Friese, K. and Veizer, J. (2004) Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial sulphate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon: laboratory batch experiments. *Chem. Geol.*, v. 204, p. 325-344.

Ganeshram, R.S., Calvert, S.E., Pedresen, T.F. and Gowie, G.L. (1999) Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: Implications for hydrocarbon preservation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 1723-1734.

Gieskes, J.M., Gamo, T. and Brumsack, H. (1991) Chemical methods for interstitial water analysis aboard JOIDES resolution. Technical Note 15, Ocean Drilling

- Program, Texas A&M Univ.
- Hunt, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, New York, 743 p.
- Kim, G.Y., Kim, D.C., Shin, I.C. and Park, S.C. (1998) Latest Quaternary environmental history in the East Sea. *J. Paleont. Soc. Korea*, v. 14, p. 200-216.
- Kim, J.H., Ryu, B.J., Cheong, T.J., Lee, Y.J., Park, M.H., Kim, I.S. and Chang, H.W. (2003) Geochemical study on the sediments in the western Ulleung Basin of the East Sea. *International Symposium on Gas Hydrate, Qindao in China*, p. 8-9
- Kim, J.H., Park, M.H., Ryu, B.J. and Chang, H.W. (2004) The reduction stage and SMI depth in the Ulleung Basin, East Sea. *Proceeding, J. Geol. Soc. Korea*, p. 92.
- Kim, J.M. (1999) Early Neogene biochemostratigraphy of Pohang Basin: A paleoceanographic response to the early opening of the Sea of Japan (East Sea). *Mar. Micropaleont.*, v. 36, p. 269-290.
- Kim, J.M., Kennett, J.P., Park, B.K., Kim, D.C., Kim, G.Y. and Roark, E.B. (2000) Paleoceanographic change during the last deglaciation, East Sea of Korea. *Paleoceanography*, v. 15, p. 254-266.
- Louvat, D., Michelot, J.L. and Aranyossy, J.F. (1999) Origin and residence time of salinity in the Aspo ground-water system. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 917-925.
- Machida, H. and Arai, F. (1992) *Atlas of Tephra in and around Japan*. Univ. Tokyo Press, 276 p.
- Meyers, P.H., Silliman, J.E. and Shaw, T.J. (1996) Effects of turbidity flows on organic matter accumulation, sulfate reduction, and methane generation in deep-sea sediments on the Iberia Abyssal Plain. *Org. Geochem.*, v. 25, p. 69-78.
- Miukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. and Kruge, M.A. (1995) Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada. *Org. Geochem.*, v. 22, p. 85-104.
- Miyairi, Y., Yoshida, K., Miyazaki, Y., Matsuzaki, H. and Kaneoka, I. (2004) Improved ^{14}C dating of a tephra layer (AT tephra, Japan) using AMS on selected organic fractions. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 223-224, p. 555-559.
- Müller, P.J. (1977) C/N ratios in Pacific deep-sea sediments; effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 765-776.
- Park, M.H., Kim, I.S. and Ryu, B.J. (2003) Framboidal pyrites in late Quaternary core sediments of the East Sea and their paleoenvironmental implications. *Geosciences J.*, v. 7, p. 209-215.
- Park, M.H., Kim, J.H., Kim, I.S. and Ryu, B.J. (2004) AMS radiocarbon dating and tephrostratigraphy of late Quaternary core sediments in the northwestern Ulleung Basin, East Sea. *Proceeding, J. Geol. Soc. Korea*, p. 156.
- Prahl, F.G., Ertel J.R., Goni, M.A., Sparrow, M.A. and Eversmeyer, E. (1994) Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3055-3048.
- Premuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Gaffney, J.S. and Walsh, J.J. (1982) The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Org. Geochem.*, v. 4, p. 63-47.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A. and Bourbonniere, R.A. (1996) Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org. Geochem.*, v. 24, p. 43-472.
- Stevenson F.J. and Cheng, C.N. (1972) Organic geochemistry of the Argentine Basin Sediments; Carbon-nitrogen relationships and Quaternary correlations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 36, p. 653-671.
- St-Onge, G. and Hillaire-Marcel, C. (2001) Isotopic constraints of sedimentary inputs and Organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec. *Mar. Geol.*, v. 176, p. 1-22.