

## 울릉분지 상부 제4기 퇴적물의 유기물 기원 및 지화학적 분포

김지훈<sup>1</sup> · 박명호<sup>2\*</sup> · 류병재<sup>1</sup> · 이영주<sup>1</sup> · 오재호<sup>1</sup> · 정태진<sup>1</sup> · 장호완<sup>3</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 석유해저자원연구부, <sup>2</sup>한국석유공사 석유기술연구원, <sup>3</sup>서울대학교 지구환경과학부

## Origin of Organic Matter and Geochemical Variation of Upper Quaternary Sediments from the Ulleung Basin

Ji-Hoon Kim<sup>1</sup>, Myong-Ho Park<sup>2\*</sup>, Byong-Jae Ryu<sup>1</sup>, Youngjoo-Lee<sup>1</sup>, Jae-Ho Oh<sup>1</sup>,  
Tae-Jin Cheong<sup>1</sup> and Ho-Wan Chang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Petroleum and Marine Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Petroleum Technology Institute, Korea National Oil Corporation, Anyang 431-711, Korea

<sup>3</sup>School of Earth and Environmental Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Elemental, Rock-Eval pyrolysis and isotopic analysis of the core sediments from the northwestern and eastern Ulleung Basin of the East were carried out to identify their geochemical characteristics, spatial and vertical variation and origin of organic matter in Upper Quaternary sediments from the northwestern and eastern Ulleung Basin of the East Sea. TOC, TN and TS did not show spatial variation between the sampling locations whereas they showed systematic vertical variation associated with MIS stages related to the sea-level change of the East Sea. It is suggested that these past changes of sea-level influenced the sedimentary depositional environments and/or diagenesis which resulted the patterns observed in this study. Based on the results of TOC/N, TS/TOC,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$  analysis, organic matters in the study area appears to be predominantly originated from the marine algae rather than land plant and deposited under normal marine oxic condition during MIS I and MIS III period, and under euxinic/anoxic condition during MIS II period. TOC/N,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$  have a relatively constant value irrespective of MIS stages, implying that the organic matter source does not change by the sea-level fluctuations. However, the results of Rock-Eval pyrolysis indicates that the organic matter is in immature stage and originated from land-plant (Type III), locating in the immature stage land plant (Type III). Similar differences were reported from other areas such as the Atlantic Ocean, Iberia Abyssal Plain, Mediterranean Sea, suggesting that Rock-Eval method does not exactly reflect the characteristic of immature organic matters. Accordingly, the application of Rock-Eval pyrolysis for delineating the source of immature organic matters should be approached with caution and all other geochemical proxies should be considered altogether at the same time.

**Key words :** Quaternary, Organic matter, Marine algae, Geochemical proxies, Ulleung Basin.

이 연구에서는 동해 울릉분지 북서부와 동부 해역의 상부 제4기 퇴적물의 지화학적 특징, 공간적 및 수직적 분포와 유기물 기원을 규명하기 위해 천부 퇴적물을 이용하여 원소분석, Rock-Eval 열분석 및 유기물 동위원소분석을 실시하였다. TOC, TN 및 TS 분석결과는 울릉분지 북서부 및 동부지역에서 값들의 공간적인 변화는 없지만 MIS 기간에 따른 수직적인 변화는 뚜렷하게 인지된다. 이는 동해의 퇴적환경 및 속성작용들이 해수면 변화에 따라 많은 영향을 받았다는 것을 의미한다. 코어 퇴적물의 분석 결과, TOC/N, TS/TOC, 유기물 동위원소비율( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 와  $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ )은 퇴적물 내 유기물이 주로 해성 조류 기원이며, 일반적인 해양 또는 정체 환경에서 퇴적되었음을 지시한다. 또한 TOC/N과 유기물 동위원소 값들( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 와  $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ )은 MIS 기간에 따른 변화가 없기 때문에, 동해 울릉분지에서 유기물은 MIS 기간에 상관없이 동일한 기원을 가지고 있다. 그러나 Rock-Eval 열분석 결과는 유기물 기원이 육성 식물이고, 열적 성숙단계가 미성숙단계임을 보여준다. 이러한 원소분석, 동위원소 분석과 열분석 간의 상반된 결과는 대서양, 이베

\*Corresponding author: myongho@knoc.co.kr

리아 심해 평원 및 지중해 등에서 미성숙 단계 유기물에서도 관찰되었다. 따라서 Rock-Eval은 열적으로 미성숙 단계 유기물의 특징을 잘 반영하지 못하는 것으로 추정되기 때문에, Rock-Eval을 이용하여 미성숙 단계 유기물의 특징을 규명할 때 주의가 필요하고 다른 지시자들의 결과를 종합적으로 판단하여야 한다.

**주요어** : 제4기, 유기물, 해성 조류, 지화학 지시자, 울릉분지

## 1. 서 론

동해는 세 개의 주요 분지(동해/일본, 야마토, 울릉)와 4개의 해협(대한, 쓰가루, 쓰야, 타타르스키)로 구성된 북태평양 주변해(marginal sea)이다. 기존의 연구결과에 의하면(Oba *et al.*, 1991, 1995; Keigwin and Gorbarenko, 1992), 동해는 제4기 빙하기와 간빙기 동안에 급격한 해수면 변화가 존재하였고, 이에 따른 고환경 변화를 경험하였다. 동해 해수면은 약 3.3만 년 전에 서서히 하강을 하기 시작하여 1.9만 년 전에 최대로 해수면이 낮아졌으며, 이 상태가 약 3,500 년 정도 지속되었다. 최후 빙하기(Last Glacial Maximum; LGM) 동안 동해의 수심은 약 120 m 정도 하강하여 동해에서 약 130 m의 가장 깊은 수심을 지닌 대한해협과 쓰가루해협이 거의 폐쇄되었고, 그 결과 동해는 인접한 태평양과의 수체 교환이 거의 없는 고립 환경에 놓였다. 1.5만 년 전부터 쓰시마난류가 동해에 유입되면서 해수면이 서서히 상승하여 약 8천년 전부터 현재의 동해 환경이 유지되었다(Oba and Kitazato, 1980; Gorbarenko, 1983; Kim *et al.*, 2000). 이러한 기후변화에 의한 해수면 변화는 동해 고환경에 많은 영향을 주었고, 퇴적물에 기록되어있다.

기존의 동해에서 획득한 시추한 피스톤 코어 내 퇴적물 연구들은 퇴적환경 및 층서 규명에 주요 목적을 두었고(Lee *et al.*, 1996; Bahk *et al.*, 2000, 2001; Chough *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2003a; Lee *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2006), 퇴적물 지화학 연구들(Kim *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2005b)은 서부 울릉분지에 중점을 두었다. 본 연구는 기존에 보고된 북서부 울릉분지 피스톤 코어(01GHP) 내 퇴적물의 지화학적 특징(Park *et al.*, 2005b)과 동부 울릉분지에서 채취한 피스톤 코어(03GHP) 내 퇴적물의 지화학적 특징을 비교하여, 종합적으로 동해 울릉분지 북서부와 동부 지역의 퇴적물의 공간적 및 수직적인 지화학적 거동, 해수면 변화에 따른 퇴적물 지화학적 특성 변화에 대한 영향과 유기물의 기원을 규명하는데 목적이 있다. 이러한 목적을 위해 03GHP 코어에서는 원소 분석, Rock-Eval 열분석 및 유기물의 탄소 및 질소 동

위원소 분석을 실시하였으며, 01GHP 코어에서는 기존에 보고된 지화학 분석 외에 유기물 동위원소 분석을 추가로 실시하였다.

## 2. 연구지역의 지형과 지질

동해는 4개의 해협을 통하여 대양과 연결된 주변해이다. 수심이 깊은 곳은 4,000 m 이상 되며, 서너 개의 해양뱅크(oceanic bank)나 해양대지(oceanic plateau)에 의하여 나뉘어져 있고, 동해분지(East Sea 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 남부 한국대지(South Korea Plateau)에 의하여 둘러싸여 있어, 전체적으로 오목한 형태이다(Chough *et al.*, 2000)(Fig. 1). 울릉분지는 대략 수심이 1,800~2,400 m이며, 분지의 경계면에 위치한 일부 섬(울릉도와 독도)과 화산 기원의 해산(seamount)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 동해 분지와 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 테프라 층이 협재되어 있다(Park *et al.*, 2003b).

## 3. 시료 채취 및 분석

### 3.1. 시료 채취

한국지질자원연구원(KIGAM)의 탐사선 탐해 II호(R/V Tamhae II)의 피스톤 코어러(piston corer)를 이용하여 북서부와 동부 울릉분지에서 채취한 피스톤

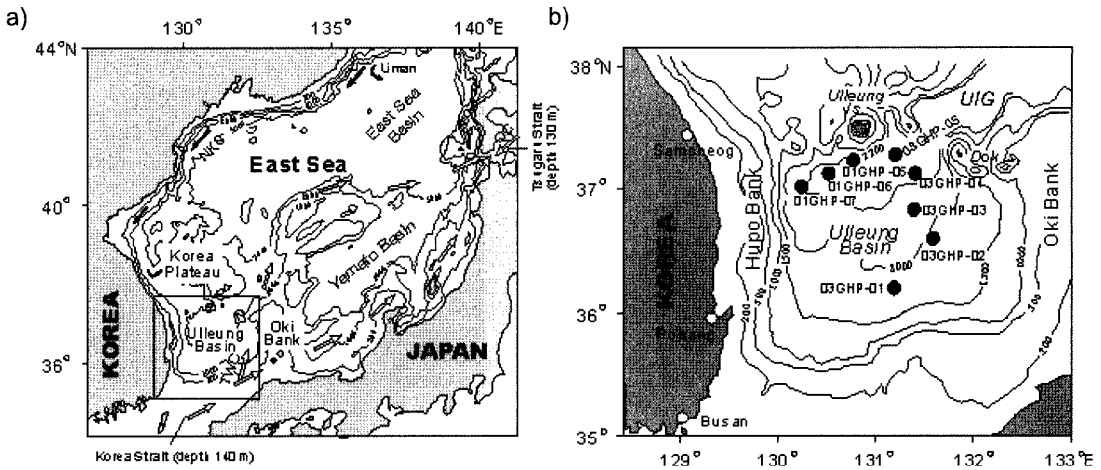


Fig. 1. a) Major physiographic features of the East Sea. b) Location of the eight piston cores in the Ulleung Basin. Bathymetry in meters (UIG: Ulleung Interplain Gap; revised from Park *et al.*, 2005b and Kim *et al.*, 2007).

Table 1. Location of the piston cores from the Ulleung Basin, East Sea.

Core	Latitude	Longitude	Water Depth (m)	Retrieved Sediment (m)
01GHP-05	37°14. 56' N	130°47. 17' E	2,170	7.35
01GHP-06	37°09. 03' N	130°31. 53' E	2,174	7.55
01GHP-07	37°03. 02' N	130°14. 55' E	2,154	7.32
03GHP-01	36°12. 92' N	131°14. 46' E	1,838	5.52
03GHP-02	36°37. 24' N	131°37. 94' E	1,876	5.22
03GHP-03	36°51. 17' N	131°26. 01' E	2,040	5.44
03GHP-04	37°09. 08' N	131°26. 66' E	2,179	7.34
03GHP-05	37°18. 12' N	131°14. 53' E	1,197	5.36

코어 중 8개의 코어를 선정하였다. 선정된 코어 중 01GHP-05, 01GHP-06과 01GHP-07 코어는 2002년에, 03GHP-01, 03GHP-02, 03GHP-03, 03GHP-04와 03GHP-05 코어는 2003년에 각각 채취하였다. 선정된 코어의 위치와 심도 그리고 회수 길이는 Table 1과 같다. 채취한 코어는 선상에서 약 4°C로 냉장 보관하여 실험실로 운반하여 절개하였다. 절개된 코어 중 반쪽은 지화학 분석 및 퇴적상들을 분석하기 위한 작업용 코어(working core)로, 다른 반쪽은 보관용 코어(archive core)로 이용하였다.

퇴적물 내 지화학 분석을 위하여 2002년에 채취한 코어에서는 약 20cm 간격으로, 2003년 코어에서는 약 10cm 간격으로 시료를 채취하였다. 또한 2003년 코어의 경우 퇴적상이 변화하는 구간에서도 시료를 채취하였다.

### 3.2. 원소 분석

채취된 퇴적물 시료는 원소분석과 열분석을 위하여

냉동건조기로 24시간 동안 건조시킨 후, 아게이트-몰타르(agate-mortar)를 이용하여 분말로 분쇄하여 골고루 혼합하였다. 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 한국지질자원연구원이 보유하고 미국 Leco사의 SC-132로 분석하였다. TC, TN과 TS의 검출한계(detection limit)는 각각 0.001%, 0.01%, 0.001%이다.

### 3.3. Rock-Eval 열분석

Rock-Eval 열분석은 퇴적암의 탄화수소 근원암 평가를 위해 사용되는 방법으로(Tissot and Welte, 1984; Peters, 1986), 설정된 조건에 따라 온도가 650°C 까지 상승하면서 퇴적물 내 유기물이 열에 의해 분해되어 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> 피크가 생성된다. 일반적으로 분석된 S<sub>2</sub> 및 S<sub>3</sub> 피크를 총유기 탄소 함량으로 정규화한 값이 각각 수소지수(HI; S<sub>2</sub> X 100/TOC) 및 산소지수(OI; S<sub>3</sub> X

100/TOC)이다. 또한 S<sub>2</sub> 피크가 최댓값을 가질 때 온도를 T<sub>max</sub>로 정의한다. 총유기탄소(TOC) 함량은 열분해 탄소(pyrolyzed carbon; PC)와 잔류 탄소(residual carbon; RC) 합으로 얻어진다(Arthur *et al.*, 1998; Lafargue *et al.*, 1998). Rock-Eval 열분석은 한국지질자원연구원 이 보유한 Rock-Eval Turbo 6을 이용하여 실시하였다.

무기탄소함량(CaCO<sub>3</sub>)은 총탄소(TC) 함량에서 총유기탄소(TOC) 함량의 차를 이용하여 아래 공식 (1)에 의해 산출하였다.

$$\text{CaCO}_3(\text{wt } \%) = (\text{TC} - \text{TOC}) \times 8.333 \quad (1)$$

### 3.4. 유기물 동위 원소 분석( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 와 $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ )

퇴적물 내 유기물의 탄소( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) 및 질소( $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ ) 동위원소비를 측정하기 위해서는 3N 염산(HCl)을 이용하여 무기 탄산염 및 무기 질소를 24시간 동안 용해하여 제거한 후에 4~5회 정도 3차 증류수로 세척하고 건조기에 70°C로 24시간 건조하는 전처리를 실시하였다. 전처리를 완료한 시료는 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 안정동위원소 질량분석기(stable isotope ratio

mass spectrometer)를 이용하여 탄소( $\delta^{13}\text{C}$ ) 및 질소( $\delta^{15}\text{N}$ ) 동위원소 분석을 실시하였다. 표준물질(standard)로서는 탄소의 경우 PDB(Pee Dee Belemnite)를, 질소의 경우는 대기 중의 질소(atmospheric N<sub>2</sub>)를 이용하였다. 탄소( $\delta^{13}\text{C}$ ) 및 질소( $\delta^{15}\text{N}$ )의 동위원소비는 아래와 같은 식에 의해 계산된 값으로 표시하였다.

$$\delta(\%) = (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \times 1000 \quad (2)$$

R: 시료 및 표준물질의 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 과 <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N 비

## 4. 결 과

### 4.1. 코어퇴적물의 층서와 퇴적상

연구코어의 퇴적상은 대부분 사암질 실트 또는 실트질 사암과 같은 조립질이 부분적으로 협제하는 이암질 퇴적물이다. 이암질 퇴적물의 색깔은 올리브 회색에서 어두운 올리브 회색(5GY 5/1~5GY 4/1)의 범위를 가지고 있다. 이암질 퇴적물은 생물교란 이암(bioturbated mud), 엽리 이암(laminated mud), 약엽리 이암(slightly laminated mud), 균질 이암(homogenous mud)의 네 가지 퇴적상으로 세분화할 수 있으며, 연구 코어에서 생

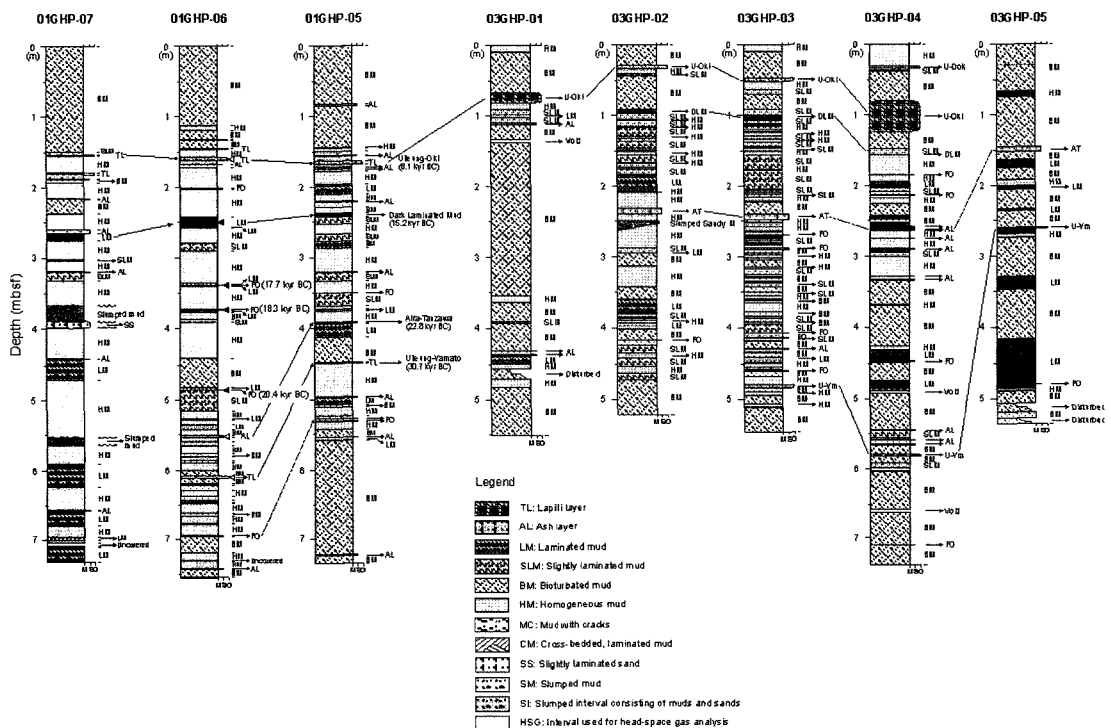


Fig. 2. Description of the cores, and inferred stratigraphy correlation based on tephra and DLM (dark laminated mud) layers and <sup>14</sup>C absolute ages. U-Oki=Ulleung-Oki tephra layer, U-Ym=Ulleung-Yamato tephra layer, AT=Aira-Tanzawa tephra layer, mbsf=meters below seafloor.

물교란 이암이 많이 관찰된다(Fig. 2). 약간의 플랑크톤 유공충들이 엽리 또는 약한 엽리 이암층에 분포하여 있다. 수직적인 퇴적상의 분포는 코어 상부 및 하부에서는 주로 생물 교란 이암이, 코어의 중부에서는 엽리 또는 균질 이암으로 주로 구성되어 있다(Fig. 2).

연구코어에서는 기존의 연구자들에 의해 동해 울릉 분지에서 보고된 세 가지 테프라 층인 울릉-오키(Ulleung-Oki; ca. 9.8 kyr BP), 아이라-탄자와(Aira-Tanzawa; ca. 25.1 kyr BP)와 울릉-야마토(Ulleung-Yamato; ca. 33.0 kyr BP)가 관찰된다(Chun *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2003b, 2005a, 2006)(Fig. 2). 테프라 층이 관찰되는 구간은 01GHP-05 코어에서는 1.62~1.68, 3.92~3.93, 4.46~4.48 mbsf(meters below seafloor), 01GHP-06 코어에서는 1.57~1.60, 5.48~5.49, 6.09~6.11 mbsf, 01GHP-07 코어에서는 1.76~1.79, 4.42~4.43, 6.55~6.56 mbsf, 03GHP-01 코어에서는 0.68~0.81 mbsf, 03GHP-02 코어에서는 0.19~0.33, 2.31~2.40, 03GHP-03 코어에서는 0.47~0.62, 2.40~2.48, 4.80~4.84 mbsf, 03GHP-04 코어에서는 0.81~1.23, 2.74~2.75, 5.79~5.82 mbsf, 03GHP-05 코어에서는 1.45~1.525, 2.59~2.68 mbsf이다(Fig. 2). 테프라 층이 관찰되는 구간에서는 많은 유공충 파편들

도 많이 관찰된다.

울릉-오키 및 아이라-탄자와 분출시기를 해양 동위 원소 시기와 비교하면, 울릉-오키는 대략적으로 간빙기인 MIS I가 시작되는 시기(12,050±3,140 yr)와 일치하며 아이라-탄자와 테프라 층은 빙하기인 MIS II (24,110±4,930 yr)의 시작 시기와 일치한다(Martinson *et al.*, 1987). 따라서 본 연구에서는 대략적인 울릉-오키 테프라 층은 간빙기인 MIS I와 빙하기인 MIS II의 경계시기로, 아이라 탄자와 테프라 층은 빙하기인 MIS II와 간빙기인 MIS III의 대략적인 경계시기로 간주하였다.

**4.2. 원소분석, Rock-Eval 열분석 및 유기물 동위 원소분석**

원소분석, Rock-Eval 열분석 및 유기물 동위원소분석의 결과는 Table 2와 Figs. 3, 4, 5와 같다.

Tissot and Welte(1984)에 의하면 Rock-Eval 열분석에 의해 얻어진 HI 값이 300 mgHC/gTOC 이하일 경우 유기물이 육성 식물 기원(Type III)이 우세한 반면에 HI 값이 600~900 mgHC/gTOC의 범위이면 해상 조류 기원(Type II)이 우세하다고 하였다. 대부분 분석된 HI 값이 300 mgHC/gTOC 이하이기 때문에

**Table 2.** Summarized results of elemental, Rock-Eval pyrolysis,  $\delta^{13}C_{org}$  and  $\delta^{15}N_{org}$  analysis in the piston core sediments from the Ulleung Basin, East Sea.

Core		01GHP-05	01GHP-06	01GHP-07	03GHP-01	03GHP-02	03GHP-03	03GHP-04	03GHP-05
TC (wt%)	Range	0.30~4.97	0.75~4.10	1.88~7.87	1.52~6.92	0.06~7.10	0.07~5.82	0.04~7.50	0.90~6.09
	Mean	1.70	2.19	2.75	2.59	3.02	2.58	2.37	3.65
TOC (wt%)	Range	0.10~4.10	0.40~3.20	0.20~3.30	0.10~4.20	0.03~4.96	0.01~5.09	0.02~3.91	0.56~4.16
	Mean	1.26	1.49	1.56	2.16	1.99	1.80	1.73	2.39
TN (wt%)	Range	0.01~0.40	0.07~0.35	0.02~0.40	0.02~0.45	0.01~0.05	0.00~0.54	0.00~0.40	0.08~0.45
	Mean	0.15	0.18	0.18	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20
TS (wt%)	Range	0.09~2.09	0.15~2.14	0.04~1.89	0.19~3.0	0.22~2.20	0.18~2.35	0.16~2.27	0.07~1.46
	Mean	0.93	1.08	1.16	1.97	1.14	1.10	1.06	0.90
S <sub>2</sub> (mgHC/gRock)	Range	0.05~7.94	0.27~5.69	0.11~6.58	0.87~9.46	0.00~10.01	0.00~9.74	0.03~8.74	0.55~8.35
	Mean	1.57	2.06	2.40	2.97	3.43	2.78	2.70	4.80
HI (mgHC/gTOC)	Range	7~213	80~223	13~223	89~226	79~238	42~459	37~409	98~293
	Mean	112	131	145	149	159	142	140	195
OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)	Range	163~364	161~326	155~283	50~464	104~234	43~387	78~458	102~198
	Mean	209	200	199	174	166	147	151	145
T <sub>max</sub> (°C)	Range	309~423	309~423	311~423	403~418	314~415	314~426	329~419	379~441
	Mean	407	411	419	411	409	399	396	419
$\delta^{13}C_{org}$ (‰)	Range	-23.5~-20.3	-24.6~-20.6	-23.6~-20.6	-	-22.9~-21.5	-22.7~-21.2	-	-22.5~-21.2
	Mean	-22.3	-22.1	-22.4	-	-22.2	-21.8	-	-21.9
$\delta^{15}N_{org}$ (‰)	Range	2.9~5.2	2.8~7.0	3.1~4.7	-	5.8~10.4	5.7~10.4	-	8.4~10.8
	Mean	4.4	4.2	4.1	-	7.1	7.8	-	9.3

\* - : not analyzed.

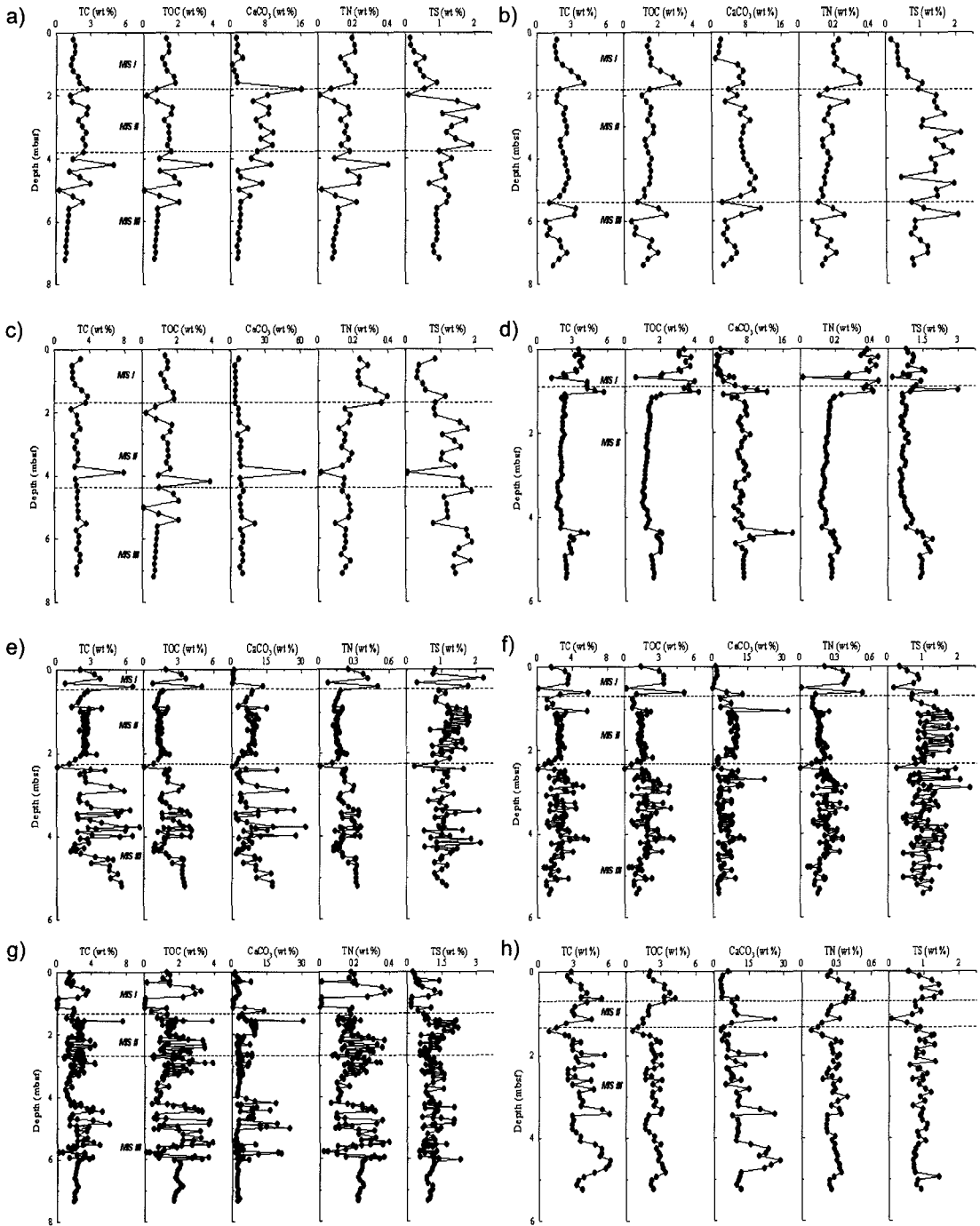


Fig. 3. Profiles of TOC, CaCO<sub>3</sub>, TN, and TS contents for cores a) 01GHP-05, b) 01GHP-06, c) 01GHP-07, d) 03GHP-01, e) 03GHP-02, f) 03GHP-03, g) 03GHP-04, and h) 03GHP-05.

연구 코어 내 유기물들은 해성 조류 기원보다는 육성 식물 기원이 우세하다.

일반적으로 유기물의 열적 성숙단계는 T<sub>max</sub>가 435°C

를 기준으로 하여, 435°C 이하일 경우를 미성숙단계, 435°C 이상일 경우를 성숙단계로 구분한다(Miukhopadhyay

*et al.*, 1995; Hunt, 1996). 연구 코어에서 분석된 대부

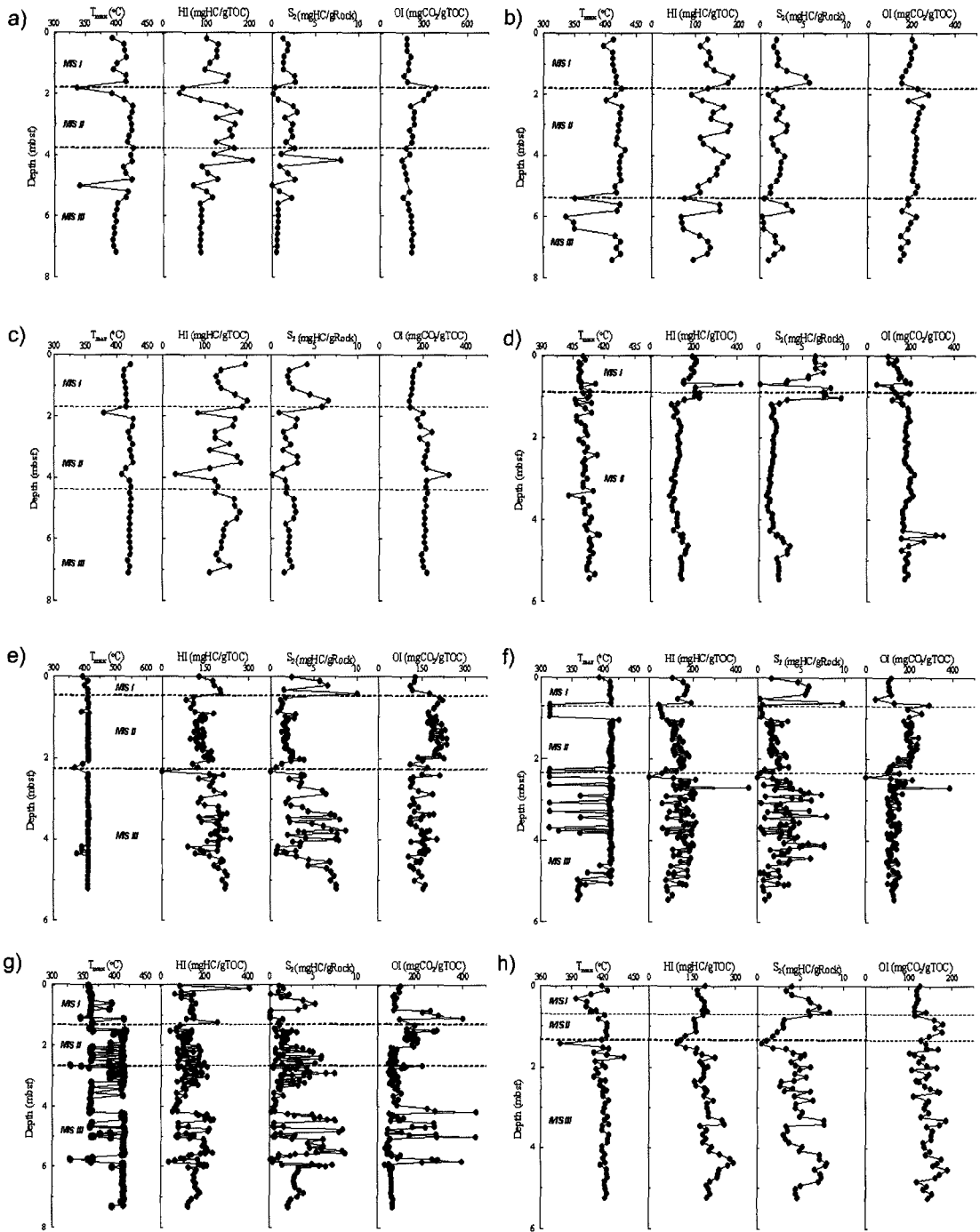


Fig. 4. Profiles of  $T_{max}$ , HI,  $S_2$ , and OI for cores a) 01GHP-05, b) 01GHP-06, c) 01GHP-07, d) 03GHP-01, e) 03GHP-02, f) 03GHP-03, g) 03GHP-04, and h) 03GHP-05.

분의  $T_{max}$ 가 435°C 보다 낮기 때문에, 연구코어의 유기물들은 열적으로 미성숙 단계에 위치한다. 또한 테프라 구간에서  $T_{max}$  값이 다른 구간에 비해 낮은 값을 보

인다(Fig. 4).

## 5. 토 의

### 5.1. 공간적 및 수직적 변화

총유기탄소(TOC) 함량에 대한 공간적인 분포를 살펴보면, 동부 울릉분지에서 시추한 코어인 03GHP 코어가 북서부 울릉분지에 시추한 01GHP보다 약간 높은 값을 가지고 있다. 그러나 TOC 함량의 수직적 분포는 동부 및 북서부 울릉분지 코어에서 하나의 전형적인 특징을 가지고 있다. 전반적으로 TOC 함량은 MIS I/II와 MIS II/III의 경계 구간에서 이상적으로 증가하거나 감소하며 MIS II에서 다른 MIS 구간보다 낮은 값과 값들의 좁은 분포를 보이는 반면에 MIS I에서는 가장 높은 값을 가지며 값들의 분포가 넓다(Fig. 3). 또한 테프라 층 구간에서는 다른 구간에 비해 TOC 함량은 0.5 wt% 이하의 낮은 값을 가진다. 이러한 TOC

함량의 수직적인 변화는 동해에서 MIS 경계 및 테프라 층의 대략적인 위치를 찾을 수 있는 지화학 지시자로 사용할 수 있다. 그러나 테프라 구간에서 총탄소(TC) 함량은 유공층과 같은 생물학적 잔해에 의해 높은 값을 가져서 TOC 함량과 같은 경향을 보여주지 않기 때문에 테프라 층에 대한 지화학적 지시자로 사용할 수 없다(Figs. 2 and 3).

총질소(TN)와 총황(TS) 함량은 코어 위치에 따른 공간적인 분포가 관찰되지 않지만, 퇴적물 심도에 따른 수직적인 분포가 관찰된다. TN 함량은 TOC 함량의 변화처럼 MIS I/II와 MIS II/III의 경계 구간에서 이상적으로 증가하거나 감소하며, MIS II에서 다른 MIS 구간보다 낮고 값들의 분포가 좁은 반면에 MIS I에서는 가장 높고 값들의 분포가 넓다. TN과 TOC 함량은 모든 코어에서  $r^2 > 0.78$ 인 강한 상관관계를 보

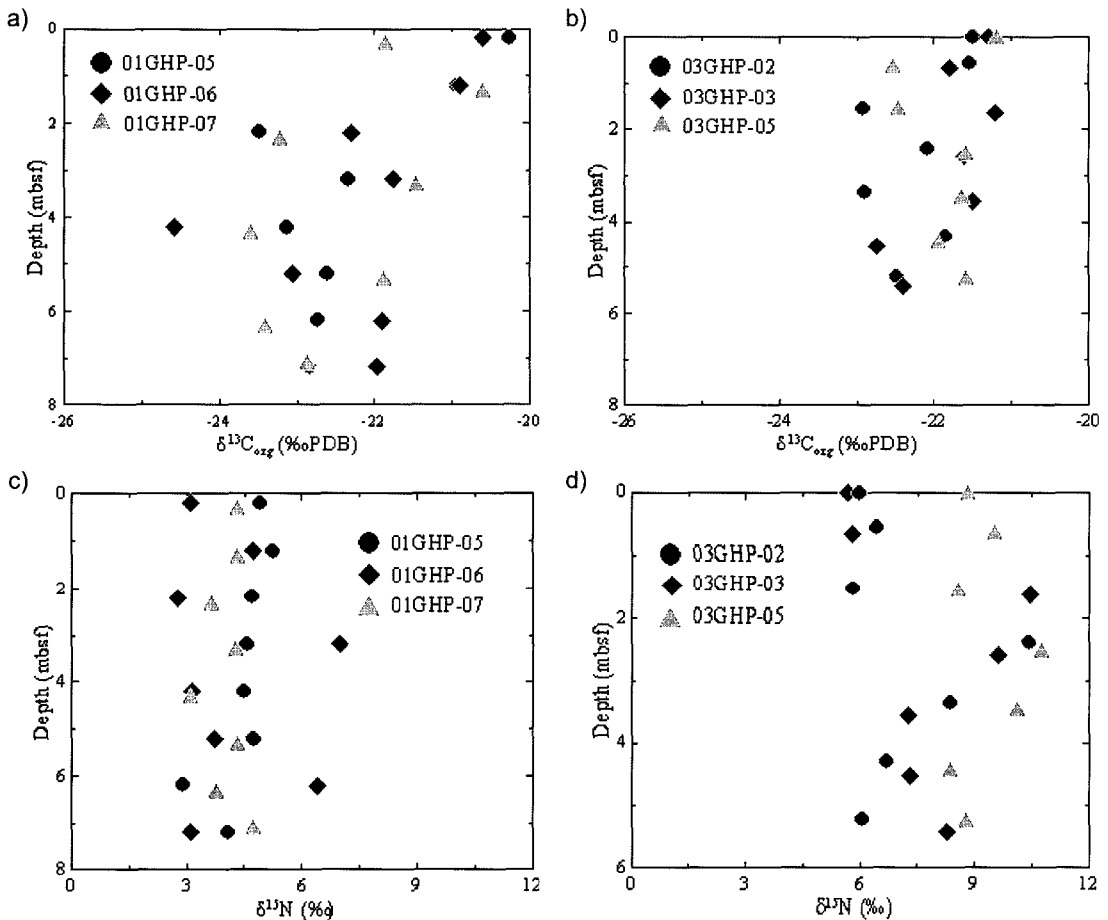


Fig. 5. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  profiles for a) cores 01GHP-05, 01GHP-06, and 01GHP-07, and b) cores 03GHP-02, 03GHP-03, and 03GHP-05. The  $\delta^{15}\text{N}$  profiles for c) cores 01GHP-05, 01GHP-06, and 01GHP-07, and d) cores 03GHP-02, 03GHP-03, and 03GHP-05.



여주고 있어(Fig. 6), 두 원소들이 동일한 기원이거나 퇴적 전후에 한 원소만의 선택적인 분해가 아닌 비슷한 속성작용을 받은 것으로 추정된다. TS 함량은 MIS II 상부에서는 심도 상부에서는 전반적으로 약하게 증가하지만 MIS II 하부에서는 비교적 비슷한 값을 갖는다.

퇴적물 내 원소들의 수직적인 분포 변화는 동해 해수면 변화에 따른 일차 표면 생산력(primary surface productivity)과 관련이 있을 것으로 추정된다. 기존의 연구 결과에 의하면 동해는 MIS II 기간 동안에 해수면이 가장 낮아져서 인근 대양들과 수체 교환이 거의 없었고 저층수에 산소 공급이 잘되지 않은 환경이었다. 또한 이 기간 동안에 많은 강수에 의해 해수면 표면 염도가 낮아져 수층에서는 수직적으로 강한 밀도 층서를 형성하여 저층수의 환경이 무산소 환경으로 발달되었고(Masuzawa and Kitano, 1984; Oba *et al.*, 1991; Tada *et al.*, 1992; Matsuei *et al.*, 1998), 해수면 표면 일차 생산력도 영양분 부족에 의해 감소되었다. 반면에 MIS I/II 기간에는 해수면이 MIS II보다 상승하여 영양분을 많이 함유한 대양들과 해수체 교환이 형성되어, 동해 저층수의 수직적인 원활한 순환과 영양분의 증가에 의해 해수면 일차 표면 생산력이 증가하였다. 따라서 동해에서 총유기탄소함량의 결정인자는 퇴적환경보다는 해수면 변화에 의한 일차 표면 생산력의 변화로 보인다.

### 5.2. 총유기탄소/질소(TOC/N)

총유기탄소/질소비(TOC/N) 값은 유기체의 중요한

구성요소 중 하나인 단백질 함유량에 따라 값이 변화한다. 일반적으로 동물이 식물보다 단백질 함유량이 높기 때문에 TOC/N는 식물보다 동물이 상대적으로 낮은 값을 갖는다(Müller, 1977). 그러므로 TOC/N는 유기물의 기원을 규명하는 지화학적 지시자로 광범위하게 이용된다. 기존의 많은 연구결과에 의하면 해성 조류 기원 유기물의 TOC/N은 4에서 10의 범위를 가지며 육성 식물 기원 유기물은 20보다 높은 TOC/N를 갖는다(Prahl *et al.*, 1980, 1994; Premuzic *et al.*, 1982; Ishiwatari and Uzaki, 1987; Jasper and Gagosian, 1990; Meyers, 1994; Meyers *et al.*, 1996; St-Onge and Hillaire-Marcel, 2001).

분석된 TOC와 TN 함량을 이용하여 연구 코어의 TOC/N의 평균값을 측정하면, 01GHP-05 코어에서는  $8.3 \pm 1.1$ , 01GHP-06 코어에서는  $8.4 \pm 1.3$ , 01GHP-07 코어에서는  $8.8 \pm 1.3$ , 03GHP-01 코어에서는  $8.9 \pm 0.8$ , 03GHP-02 코어에서는  $9.3 \pm 1.3$ , 03GHP-03 코어에서는  $8.3 \pm 1.4$ , 03GHP-04 코어에서는  $8.4 \pm 1.24$ , 03GHP-05 코어에서는  $8.6 \pm 1.1$ 의 값을 각각 갖는다(Fig. 6). 대부분의 분석된 TOC/N 값이 4~10의 범위를 가지고 있기 때문에, 이는 동해 울릉분지 유기물들이 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세함을 지시한다.

TOC/N을 계산할 때 총질소(TN) 함량이 유기질소( $N_{org}$ ) 함량을 대신하기 때문에, 암모니아를 많이 함유한 점토층과 같이 무기질소 함량이 TN 함량에서 높은 비율을 차지할 경우 TOC/N은 상대적으로 많이 변화

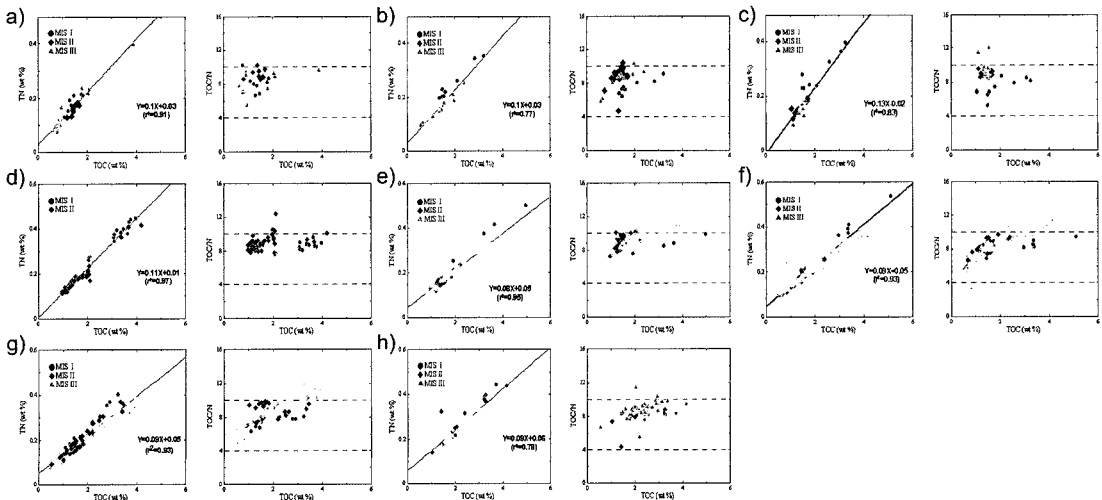


Fig. 6. Cross-plottings of TN and atomic TOC/N vs. TOC for cores a) 01GHP-05, b) 01GHP-06, c) 01GHP-07, d) 03GHP-01, e) 03GHP-02, f) 03GHP-03, g) 03GHP-04, and h) 03GHP-05(Upper line of atomic TOC/N is 4 and lower line is 10).

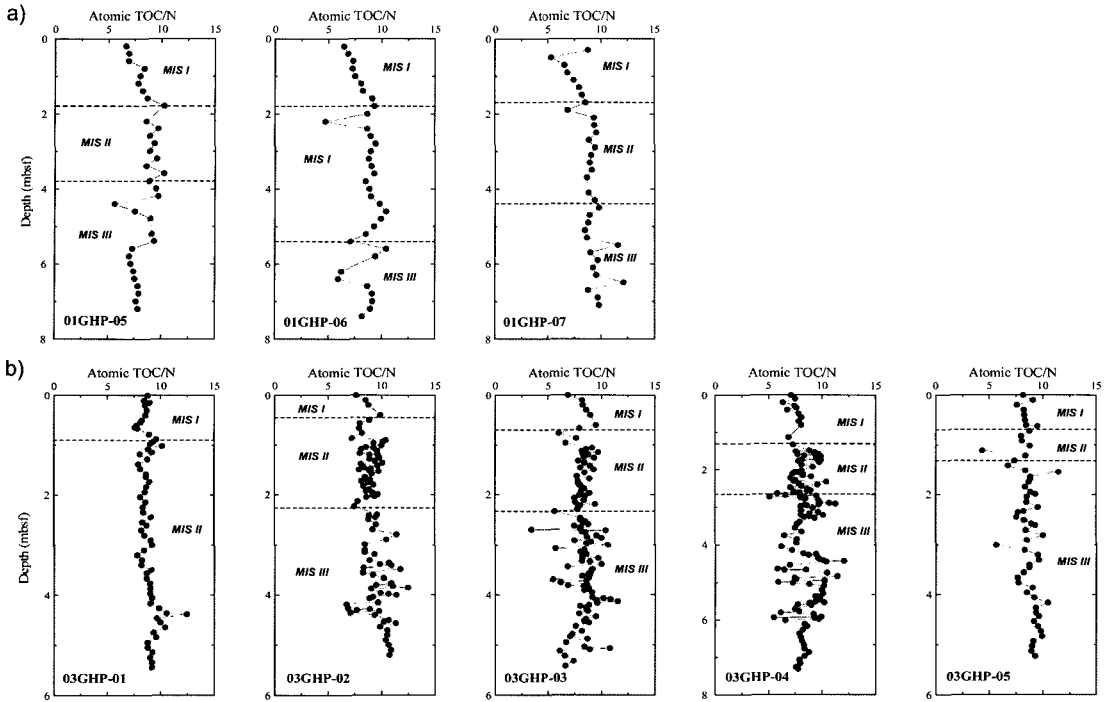


Fig. 7. Profiles of atomic TOC/N for cores a) 01GHP-05, 01GHP-06, and 01GHP-07, and b) 03GHP-01, 03GHP-02, 03GHP-03, 03GHP-04, and 03GHP-05.

하지만 TOC함량이 높은 퇴적물에서 TOC/N은 거의 영향을 받지 않는다(Nijenhuis and de Lange, 2000; Calvert, 2004). 무기함량의 영향을 제거하기 위해, TOC vs. TN의 도표를 작성하여 기울기를 평균 TOC/ $N_{org}$ 로, TN 측과의 절편 값을 무기질소( $N_{inorg}$ ) 함량으로 이용한다. Fig. 6에 의하면 무기질소 함량은 01GHP-05와 01GHP-06 코어에서는 0.03 wt%, 03GHP-01 코어에서는 0.01 wt%, 03GHP-02, 03GHP-03과 03GHP-04 코어에서는 0.05 wt%, 03GHP-05 코어에서는 0.06 wt%이고, 평균 TOC/ $N_{org}$ 은 01GHP-05 코어에서는 10.1, 01GHP-06 코어에서는 9.9, 01GHP-07 코어에서는 7.9, 03GHP-01 코어에서는 9.1, 03GHP-02 코어에서는 12.3, 03GHP-03 코어에서는 11.3, 03GHP-04 코어에서는 11.4, 03GHP-05 코어에서는 10.9이다. 비록 평균 TOC/ $N_{org}$ 이 TOC/N보다 약간 높지만, TN 함량에서  $N_{inorg}$  함량이 작은 부분을 차지하기 때문에 평균 TOC/ $N_{org}$  역시 울릉분지 유기물들이 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세하다는 것을 지시한다. 따라서 연구코어에서는 TOC/N가 충분히 유기물의 기원을 반영한다.

TOC/N의 수직적인 변화는 유기물의 속성작용을 반영한다. 심도가 증가할수록 TOC/N이 증가하는 것은

질소가 해저면에 퇴적한 후에 속성작용이나 미생물이 관련된 반응에 의해 소모되고 있다는 것을 지시하고(Müller, 1977; Patience *et al.*, 1990), TOC/N이 심도에 따라 감소하는 것은 유기물이 분해되면서 박테리아에 의해 입자 질소들이 첨가되었다는 것을 지시한다(Thornton and McManus, 1994). 심도에 따라 TOC/N의 변화 양상을 살펴보면 전반적으로 모든 연구코어에서 비교적 TOC/N이 일정하거나 변화가 거의 없다(Fig. 7). 이러한 결과는 유기탄소와 질소가 해저면에 침강하여 퇴적된 후에 동일한 비율로 속성작용을 받았다는 것을 의미한다(Henrichs and Farrington, 1987). 그러나 심도에 따른 TOC/N을 자세히 살펴보면, 북서부 울릉분지 코어(01GHP-05, 01GHP-06과 01GHP-07 코어)와 동부 울릉분지 코어인 03GHP-02와 03GHP-03에서 MIS I 기간 동안에 심도가 증가하면서 TOC/N 값이 강한 직선상( $r^2 > 0.80$ )을 가지면서 증가하고 MIS I 하부에서는 비교적 일정한 값( $\sim 9$ )을 가지는 양상을 보인다(Fig. 7). 이러한 결과는 코어 상부에서 미생물 활동에 의해 질소가 분해되어 TOC/N 값이 증가한 것으로 사료된다.

### 5.3. 유기물 타입 및 기원

Rock-Eval 열분해 방법은 유기물 기원과 열적성숙

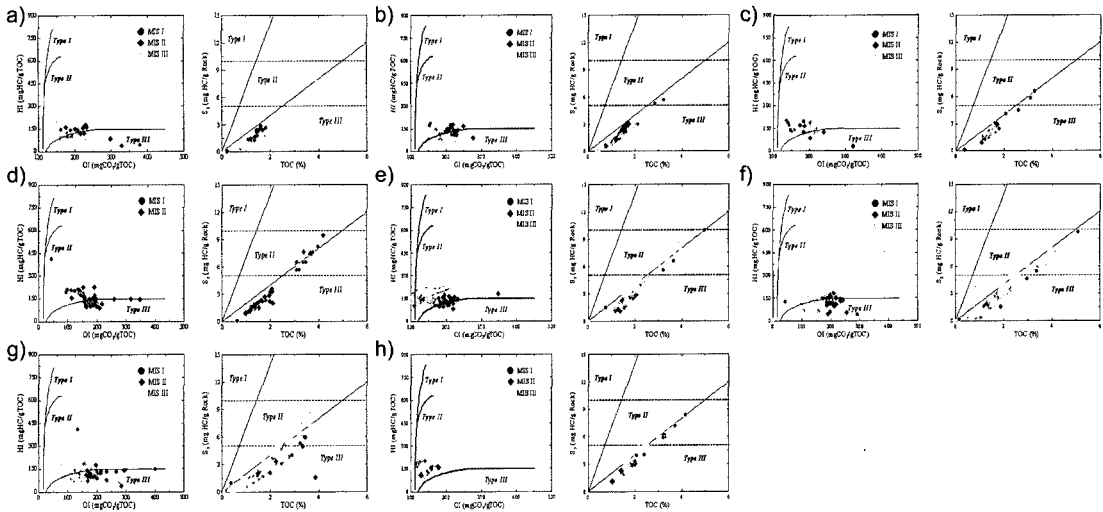


Fig. 8. Modified van Krevelen-type diagrams of HI vs. OI and S<sub>2</sub> vs. TOC in sedimentary organic matters for cores a) 01GHP-05, b) 01GHP-06, c) 01GHP-07, d) 03GHP-01, e) 03GHP-02, f) 03GHP-03, g) 03GHP-04, and h) 03GHP-05.

을 규명하기 위해 고안·발전되었지만 심해 퇴적물 속에 들어 있는 유기물의 기원을 규명하는데 적용할 수 있다(Espitalié *et al.*, 1977; Meyers *et al.*, 1996). 일반적으로 열분해 방법에 의해 분석된 열분석 지수(pyrolysis parameter)인 HI와 OI를 이용한 수정된 van Krevelen 도표와 S<sub>2</sub>와 TOC 도표를 도시하면 유기물을 타입(Type) I, II, III로 나눌 수 있다(Espitalié *et al.*, 1985; Langford and Blanc-Valleron, 1990). 일반적으로 타입 I는 호소기원의 유기물이고, 타입 II와 III는 각각 해성 및 육성 기원의 유기물이다(Espitalié *et al.*, 1985).

열분석을 실시하여 얻은 코어 퇴적물의 HI와 OI를 수정된 van Krevelen 도표에 도시하면, 대부분의 유기물들이 타입 III 진화 경로에 위치한다(Fig. 8). 이러한 결과는 대부분 울릉분지 유기물들이 해성 조류 기원보다는 육성 식물 기원임을 지시하며, 기존의 연구 결과들과 동일한 결과를 보여준다(Park *et al.*, 2005b; Kim *et al.*, 2007). 또한 Rock-Eval에 의해 분석된 결과를 이용하여 S<sub>2</sub> vs. TOC 도표를 도시하면, S<sub>2</sub>와 TOC는 강한 상관관계를 가지며( $r^2 > 0.83$ ), 기울기는 1.98~2.53의 범위를 가진다(Fig. 8). 이러한 결과는 유기물이 약 20~25%의 열분해가 가능한 탄화수소를 함유하고 있으며, 평균 HI 값이 198~253 mgHC/gTOC의 범위를 가지고 있다는 것을 의미한다. Langford and Blanc-Valleron(1990)에 의하면 타입(Type) III 유기물은 대부분 열분해에 의해 15~30 wt%의 탄화수소를 획득하기 때문에, 분석된 결과에 의하며 연구 코어 내 퇴적물의 유기물들이 타입 III에 위치한다. 이와 같은 결

과는 수정된 van Krevelen 도표와 일치한 결과를 보여준다. 따라서 Rock-Eval 열분석 결과에 하면 울릉분지 유기물들은 해성 조류 기원보다는 육성 식물 기원이 우세하다고 할 수 있다.

## 5.4. 유기물 탄소 및 질소 동위원소 분포 및 의미

### 5.4.1 유기물 탄소 동위원소비

Hedges and van Geen(1982)의 연구에 의하면 유기물의 탄소 동위원소비( $\delta^{13}C_{org}$ )가 숙성작용에 의해 변하지만, 변화하는 양이 2%이내이고 질소 동위원소비( $\delta^{15}N_{org}$ )나 TOC/N보다는 상대적으로 안정하기 때문에, 퇴적물 내 유기물의 육성 및 해성 기원을 규명하는 유용한 지화학 지시자이다(Dean *et al.*, 1986; Thornton and McManus, 1994) 유기물의 탄소 동위원소비( $\delta^{13}C_{org}$ )는 유기물 기원과 광합성에 의한 분별작용(fractionation)을 반영하고 있어서, Calvin(C<sub>3</sub>) 광합성 과정을 따르는 대부분의 육성 식물들은 대기 중의 이산화탄소 탄소 동위원소비보다( $\delta^{13}C_{org} = -8\text{‰ PDB}$ ; Keeling *et al.*, 1995)보다  $-20\text{‰ PDB}$  작은 값을 가지며, Hatch-Slack(C<sub>4</sub>) 경로를 따른 아열대 사바나 지역의 일부 식물의 탄소 동위원소비는 대기 중의 이산화탄소 탄소 동위원소비보다( $\delta^{13}C_{org} = -7\text{‰ PDB}$  작은 값을 가진다(Lamb *et al.*, 2006). 따라서 대기 중의 이산화탄소로부터 C<sub>3</sub> 광합성 경로에 의해 생성된 유기물들의 탄소 동위원소비의 대략적인 평균값은  $-27\text{‰ PDB}$  (범위:  $-32 \sim -21\text{‰ PDB}$ ; Deines, 1980)이고 C<sub>4</sub> 광합성 경로에 의해 생성된 유기물들의 탄소 동위원소비

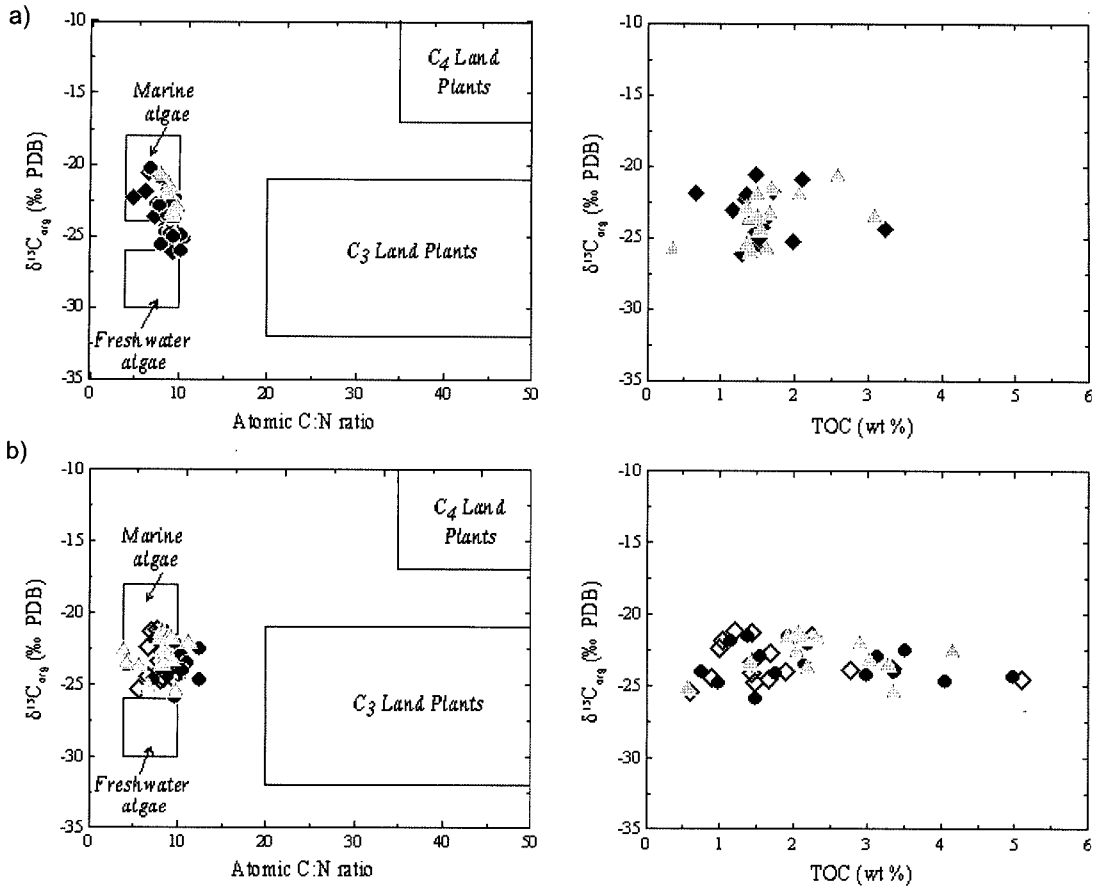


Fig. 9.  $\delta^{13}C_{org}$  vs. atomic TOC/N, and  $\delta^{13}C_{org}$  vs. TOC content for cores a) 01GHP-05, 01GHP-06, and 01GHP-07, and b) 03GHP-02, 03GHP-03, and 03GHP-05.

의 평균값은 대략적으로  $-14\text{‰ PDB}$ (범위:  $-17\sim-9\text{‰ PDB}$ ; Deines, 1980)이다. 반면에  $\delta^{13}C_{org}$  값이  $0\text{‰ PDB}$ 인 해수의 용존된 탄산염을 이용하는 해성 조류들에 의해 생성된 유기물들은  $-22\sim-20\text{‰ PDB}$  (Jasper and Gagosian, 1990; Meyers, 1994)을 가지고 있다. 그러므로 육성 식물들과 해성 조류들과는 서로 다른 탄소 기원에 의해 전형적으로  $7\text{‰ PDB}$ 의  $\delta^{13}C_{org}$  값의 차가 발생하여, 유기물의 기원 및 혼합 비율을 인지할 수 있다(Prahl *et al.*, 1994). 분석된 유기물의 탄소 동위원소비( $\delta^{13}C_{org}$ )는 퇴적물 심도와 유기물 함량에 상관없이 거의 일정한 값을 보여주고 있으며, 유기물 함량과 상관관계가 약하다(Figs. 5 and 9). 이러한 결과는 유기물 탄소 동위원소비가 유기물 함량에 의해 영향을 받지 않았고 해수면 변화에 상관없이 유기물 기원이 일정하다는 것을 의미한다. 분석된 유기물의 탄소 동위원소비와 TOC/N의 도표를 도식하면(Fig. 9), 대부분의 유기물들이 해성 조류 기원

영역에 위치한다. 따라서 동해 울릉분지에서 채취한 연구구어 내 유기물 기원은 유기물 탄소 동위원소비에 의하면 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세하다는 것을 지시한다.

동해 울릉분지에서 분석된 유기물의 탄소 동위원소비는 일본 측 동해에서 분석된 자료와 상반된 결과를 보여준다. Minoura *et al.*(1997)은 유기물의 탄소 동위원소 분석 결과와 TOC/N 비를 이용하여 MIS II 기간 동안 육성 기원 유기물이 전체 유기물의 75%를 차지한다고 하였다. 이러한 한국 측과 일본 측 동해의 동일한 시기에서의 유기물 기원 차에 대한 원인을 규명하기 위한 심층화된 연구가 필요하다.

#### 5.4.2. 유기물 질소 동위원소( $\delta^{15}N_{org}$ )

유기물의 질소 동위원소비도 수층 시스템에서 유기물의 기원 및 숙성작용을 규명하는 지시자로 사용될 수 있다(Peters *et al.*, 1978; Sweeney and Kaplan,

1980). 일반적으로 육성 식물 기원 유기물들의 질소 동위원소비는 -5~18‰의 범위를 가지고 있으면 평균 값은 대략적으로 3‰ 이고 해성 기원 유기물들의 질소 동위원소비의 평균값 범위가 7~10‰의 범위를 가진다(Peters *et al.*, 1978; Schoeninger and DeNiro, 1984). 또한 Nakanishi and Minagawa(2003)는 동해 분지에서의 입자 유기물들(particular organic matter; POC)의 질소 동위원소비가 4.2~5.1‰의 범위를 가지고 있다고 보고하였다. 분석된 연구 코어 내 유기물의 질소 동위원소비는 동해 분지에서 보고된 입자 유기물 보다 약간 높은 값을 보이고 있고(Fig. 5), 현재까지 연구 보고된 침강하는 입자유기물과 퇴적물 내 유기물의 질소 동위원소비에 대한 일반적인 차와 거의 일치한다(Altabet and Francois, 1994; Fischer *et al.*, 1998). 따라서 분석된 유기물 질소 동위원소비도 동해 유기물이 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세하다는 것을 지시한다.

분석된 유기물의 질소 동위원소비는 공간적인 분포 차이를 보여준다. 분석된 질소 동위원소비의 결과에 의하면 동부 울릉분지(03GHP 코어)가 북서부 울릉분지(01GHP 코어)에 비해 높은 값을 보여준다(Fig. 5). 또한 동부울릉분지에서는 해저면 2~3m에서 질소 동위원소비가 최댓값을 가지고 2~3m 하부에서는 점진적으로 감소하는 경향을 갖는 반면에 북서부 울릉분지에서는 심도에 따라 비교적 일정한 값을 갖는다. 이러한 결과는 울릉분지 동부와 북서부에서 고해양 환경이나, 영양분 활용 또는 속성작용 정도에 기인한 질소 동위원소 분배 차에 의한 것으로 추정된다. 추후 이 부분에 대해서도 보다 세밀한 연구가 필요하다.

### 5.5. 유기물 기원: 육성 또는 해성

유기물의 기원을 규명하기 위해 사용한 Rock-Eval 열 분석 결과는 코어 내 유기물이 육성 식물 기원 (Type III)이 우세하다는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 다른 지화학적 지시자인 TOC/N,  $\delta^{13}C_{org}$ 와  $\delta^{15}N_{org}$ 의 결과인 육성 식물 기원보다 해성 조류 기원이 우세하다는 결과와 매우 상반된 결과를 보여준다. 이와 유사한 결과는 이베리아 심해평원(Çağatay *et al.*, 2001), 서부 북대서양(Meyers *et al.*, 1996), 지중해(Böttcher *et al.*, 2003)에서 보고되었으며, 유기물의 기원을 규명하는 데 이용하는 여러 지화학 지시자들 사이의 불일치는 해성 조류들이 해저면으로 침강 시 또는 퇴적 후 강한 산화 작용이나 속성작용에 의해 수소지수(HI)가 감소하고 산소지수(OI)가 증가하여 결과적으로 유기물들이 타입

III의 특징을 갖게 되는데 있다고 보고된바 있다. 본 연구지역에서 유기물 기원에 대한 지화학 지시자들 간의 차에 대한 원인으로서는 기존의 연구자들에 의해 규명된 원인 외에 Rock-Eval 열분석시의 유기물들의 기질 영향(matrix effect)도 고려하여야 한다(Espitalié *et al.*, 1980, 1984; Katz, 1983; Dembicki, 1992). 분석된  $S_2$ 와 TOC를 이용하여 도시한  $S_2$  vs. TOC 도표에서 X축의 절편값(TOC)이 0.45에서 0.63의 범위를 가지고 있다. 이는 열분해 전에 유기물들이 함유하고 있는 TOC 함량으로, 일반적으로 기질영향에 의해  $S_2$  피크에 기여하지 않는 유기물들의 함량이다. 따라서 미성숙 단계에 위치한 유기물들에 대한 Rock-Eval 분석 결과는 여러 가지 요소들에 의해 미성숙 단계 유기물의 특성을 제대로 반영하지 못하는 것으로 추정되기 때문에, Rock-Eval 분석값 해석 시 주의가 필요하고 다른 지화학 지시자들인 TOC/N,  $\delta^{13}C_{org}$ 와  $\delta^{15}N_{org}$ 의 결과를 종합적으로 이용하여 유기물의 특징을 판단하여야 한다. 따라서 동해 울릉분지 퇴적물 내 유기물들도 TOC/N,  $\delta^{13}C_{org}$ 와  $\delta^{15}N_{org}$ 의 결과에 의해 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세하다는 결론에 도달할 수 있다. 추후 코어 퇴적물 내 유기물을 추출하여 현미경으로 관찰하는 연구와 생지표화합물(biomarker) 분석을 실시하여 본 연구에서 얻은 자료들과 종합적으로 해석한다면, 동해 퇴적물 내 유기물 기원이 보다 명확하게 할 수 있을 것으로 사료된다.

### 5.6. 퇴적환경

TS/TOC는 유기물 기원과 퇴적 당시 생성환경의 지시자로 이용할 수 있다(Berner and Raiswell, 1983, 1984). 육성 기원의 유기물은 황산염 이온이 적은 담수에 퇴적되기 때문에(해수에 비해 1/200 이하의 농도) 황산염 환원작용(sulfate reduction)이나 황철석을 생성하기 위한 충분한 황산염 이온을 가지고 있지 않다. 따라서 육성 기원 유기물의 TS/TOC는 일반적인 해양 퇴적물보다 낮은 값을 보이지만, 정체(euxinic) 또는 무산소(anoxic) 환경에서 퇴적된 해양 퇴적물에서는 유기물이 황산염 환원작용에 의해 소모되기 때문에 일반적인 해양 퇴적물보다 높은 TS/TOC를 갖는다(Berner and Raiswell, 1983, 1984; Berner, 1984). 분석된 TS와 TOC 자료를 이용하여 TS vs. TOC 도표에 도시하면, 두 성분들 간의 강한 상관관계가 관찰되지 않는다(Fig. 10). TS/TOC를 MIS 기간에 따라 자세히 살펴보면, 북서부 울릉분지에서는 MIS I에서는 일반적인 해양 환경에서 MISII/III에서는 정체 또는 산

소정체환경의 전이지대에 위치한다(Fig. 10). 반면에 동부 울릉분지에서 채취한 코어에서는 03GHP-05 코

어를 제외하고 MIS I에는 일반적인 해양 산소 환경에 위치하며 MIS II 기간에서는 정체 또는 산소-정체 환

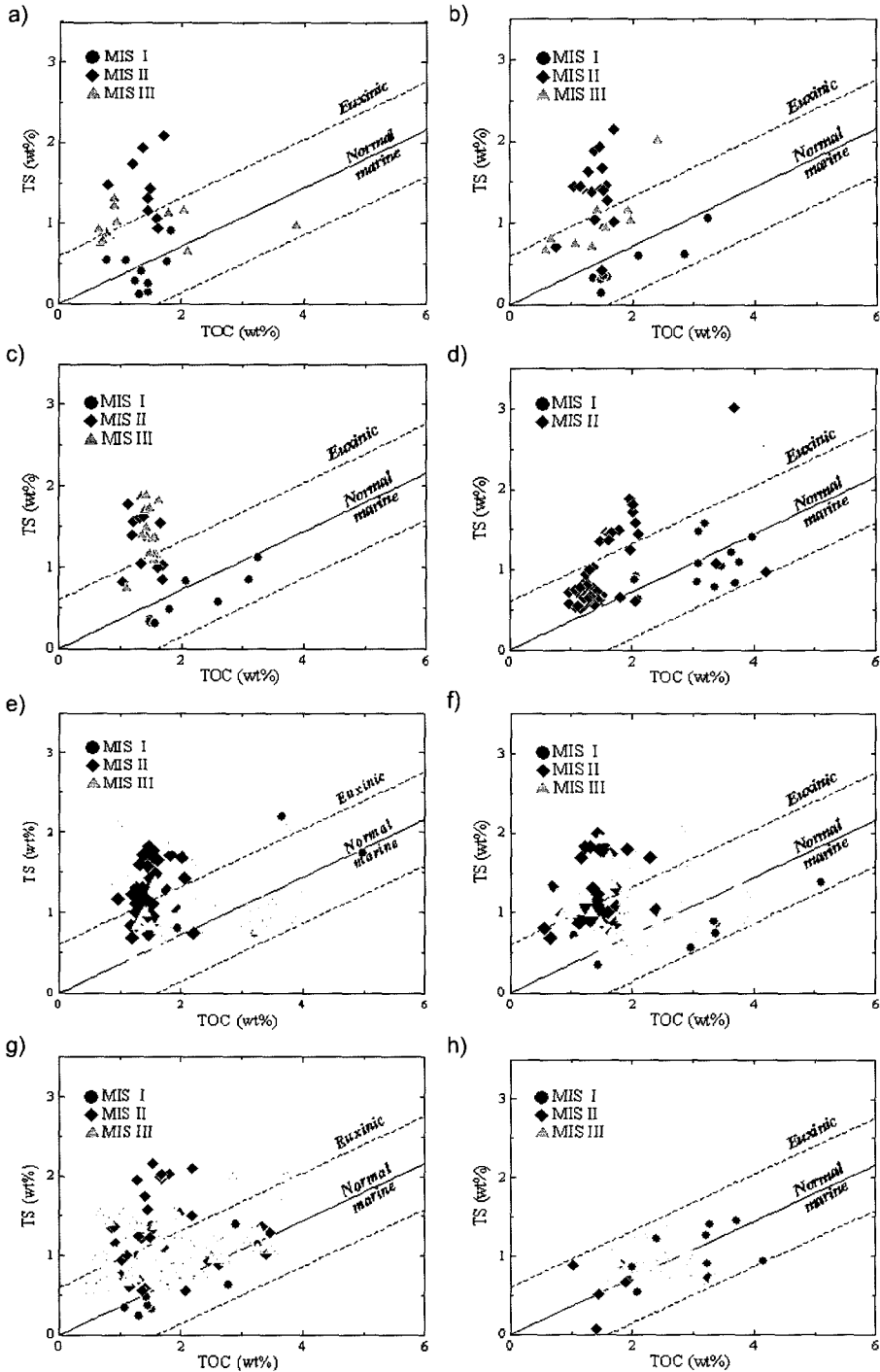


Fig. 10. Cross-plottings of TS vs. TOC for cores a) 01GHP-05, b) 01GHP-06, c) 01GHP-07, d) 03GHP-01, e) 03GHP-02, f) 03GHP-03, g) 03GHP-04, and h) 03GHP-05.

경의 전이지대에 위치하고, MIS III에서는 산소-정체 환경사이에 위치한다(Fig. 10). 이러한 TS/TOC 결과들은 유기물들이 담수보다는 해양 환경에서 퇴적되었으며, 동해 울릉분지에서 MIS II 기간이 가장 무산소 환경이었고 MIS I 기간이 가장 산소가 풍부한 환경이었음을 지시한다. 이러한 결과는 기존의 연구자들에 의해 해수면 변화에 의해 규명된 퇴적환경과 일치한다(Oba *et al.*, 1991, 1995; Tada *et al.*, 1999; Bahk *et al.*, 2000, 2001). 그러나 03GHP-05 코어에서는 MIS I에서 III 기간 동안에 퇴적환경이 개방 해양 산소 환경에 위치하고 있어서 다른 코어와 뚜렷한 차이를 보인다(Fig. 10).

정체 및 무산소 환경에서 해수면 표면에서 침강한 유기물들은 수층 또는 퇴적 후에 미생물에 의한 황산염 환원작용에 사용되어 황화수소(H<sub>2</sub>S)를 생산하여 퇴적 전후에 철-황화염을 함유한 광물을 형성한다. 이러한 이유로 철-황화염 함유 광물 형성의 주요 결정인자인 반응할 수 있는 충분한 철이온의 공급이 존재한다면 철-황화염 함유 광물이 MIS I보다 더 정체 또는 무산소 환경인 MIS II/III에서 더 많이 생성될 가능성이 높다(Werne *et al.*, 2003). 실제로 철-황화염 함유 광물들이 MIS II 기간에 해당되는 01GHP-05 코어의 2.38~2.42 mbsf, 01GHP-06 코어의 1.94~1.98, 2.04~2.07과 2.17~2.20 mbsf, 01GHP-07 코어의 2.65~2.74 mbsf, 03GHP-01 코어의 3.88~3.94 mbsf, 03GHP-04의 2.02~2.05 mbsf 구간에서 발견되었다.

## 6. 결 론

1. 퇴적물 내 TOC와 TN은 동일한 거동을 보이며, 울릉분지의 시추위치에 따른 공간적인 변화는 없으나 퇴적물 심도에 따른 수직적인 변화를 보여준다. 즉 TOC와 TN 함량은 동해 해수면이 가장 낮았던 빙하기인 MIS II에서 가장 낮은 값을 갖고, 해수면이 가장 높았던 간빙기인 MIS I에서 가장 높은 값을 갖는다. 해수면 변화에 의해 대양과 동해 사이의 수체 및 영양분 교환이 변화하여 표면 생산력 또한 변화하였다. 따라서 TOC와 TN의 수직적 변화 양상은 동해 해수면 변화에 따른 표면 생산력 변화에 기인한 것으로 추정된다.

2. 퇴적물 내 TS는 TOC와 TN처럼 울릉분지의 시추위치에 따른 공간적인 변화를 보여 주진 않지만 퇴적물 심도에 따른 수직적인 변화를 보여준다. TS 함량은 해수면이 가장 낮았던 MIS II에서 가장 높은 값

을 보이며, 해수면이 높았던 MIS I에서 낮은 값을 가진다. 이는 MIS II 기간 동안 동해가 가장 무산소 환경에 있었음을 보여준다.

3. 동해 울릉분지에서 TOC와 TN 함량이 MIS 기간에 따라 변화하였지만 유기물기원은 MIS 기간에 상관없이 동일한 기원을 갖는다. 8개의 분석된 코어에서 TOC/N이 4~10의 범위를 가지고 있으며, 유기물 탄소 동위원소비는 -24.6~-20.3‰ PDB의 범위로 가지고 있고 유기물 질소 동위원소비는 2.8~10.8‰의 범위를 가지고 있어서, 동해 울릉분지의 유기물들이 MIS 기간에 관계없이 육성 식물 기원보다는 해성 조류 기원이 우세하다는 것을 보여준다. 그러나 이러한 결과는 Minoura *et al.* (1997)이 일본 측 동해에서 분석한 결과인 MIS II 기간 동안 육성 식물 기원 유기물이 총유기물 함량에 75% 정도 기여했다는 결과와 상반된다. 한국 측과 일본 측 동해에서 시추한 퇴적물 내 유기물들 기원에 대한 상반된 결과의 원인을 규명하기 위해 추후 공동 연구가 필요하다.

4. 유기물 기원을 규명하는 지화학적 지시자 중 하나인 Rock-Eval 열분석 결과에 의하면 동해 울릉분지 유기물들은 열적으로 미성숙 단계에 위치하며, 유기물이 육성 식물 기원인 타입 III로 다른 지화학적 지시자들인 TOC/N와 유기물 탄소 및 질소 동위원소비의 결과와는 상반된 결과를 보여준다. 이러한 지화학 지시자들 사이의 차이는 이베리아반도, 대서양 및 지중해 등에서 실시한 연구에서도 보고하였다. 이와 같은 결과는 미성숙단계 해양 퇴적물 내 유기물에서 Rock-Eval이 유기물의 특징을 제대로 반영하지 못한다는 것을 의미한다. 따라서 해양 퇴적물 내 미성숙 단계의 유기물 특징을 Rock-Eval 열분석을 이용하여 규명할 시에는 주의가 요구하며, 다른 지화학 지시자들과 함께 종합적으로 판단하여야 한다.

## 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원에서 수행하고 있는 해양수산부 사업의 “국제공동해양시추사업 (IODP)”와 산업자원부 사업의 “가스하이드레이트 탐사 및 개발 사업”의 일환으로 수행되었습니다. 시료 채취에 도움을 주신 탐해 II호의 전 승조원에게 감사드립니다. 또한 심사과정에서 유익한 조언과 비평을 해주신 한국지질자원연구원의 길영우 박사님과 익명의 심사자분들께 감사드립니다.

## 참고문헌

- Altabet, M.A. and Francois, R. (1994) Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. *Global Biogeochem. Cy.*, v. 8, p.103-116.
- Arthur, M.A., Dean, W.D. and Laarkamp, K. (1998) Organic carbon accumulation and preservation in surface sediments on the Peru margin. *Chem. Geol.*, v. 152, p. 273-286.
- Bahk, J.J., Chough, S.K. and Han, S.J. (2000) Origins and paleoceanographic significance of laminated muds from the Ulleung Basin, East Sea (Sea of Japan). *Mar. Geol.*, v. 162, p. 459-477.
- Bahk, J.J., Chough, S.K., Jeong, K.S. and Han, S.J. (2001) Sedimentary records of paleoenvironmental changes during the last deglaciation in the Ulleung Interplain Gap, East Sea (Sea of Japan). *Global Planet. Change*, v. 28, p. 241-253.
- 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, 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.
- Böttcher, M.E., Rinna, J., Warning, B., Wehausen, R., Howel, M.W., Schnetger, B., Stein, R., K., Brumsack, H.J. and Rullkötter, J. (2003) Stable sulfur isotopes indicate net sulfate reduction in near-surface sediments of the deep Arabian Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v. 190, p. 165-194.
- Çagatay M.N., Borowski W.S. and Ternois, Y.G., (2001) Factors affecting the diagenesis of Quaternary sediments at ODP Leg 172 sites in western North Atlantic: evidence from pore water and sediment geochemistry. *Chem. Geol.*, v. 175, p. 467-484.
- Calvert, S.E. (2004) Beware intercepts: interpreting compositional ratios in multi-component sediments and sedimentary rocks. *Org. Geochem.*, 35, 981-987
- Chough, S.K., Lee, H.J. and Yoon, S.H. (2000) Marine geology of Korean seas, 2nd (ed), Elsevier, Amsterdam, 313p.
- Chun J. H., Han S. J. and Cheong D. K. (1997) Tephrostratigraphy in the Ulleung Basin, East Sea: Late Pleistocene to Holocene. *Geosci. J.*, v. 1, p. 154-166.
- Dean, W.E., Arthur, M.A. and Claypool, G.E. (1986) Depletion of  $^{13}\text{C}$  in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic or environmental signal? *Mar. Geol.*, v. 70, p. 119-157.
- Deines P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In Fritz P and Fontes, J.C. (Ed.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. The Terrestrial Environment*, vol. 1. A. Elsevier, Amsterdam, p. 329-406.
- Dembicki, H. (1992) The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis. *Org. Geochem.*, v. 18, p. 531-539.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A. (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potential pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Franç. Pétrole.*, v. 32, p. 23-42 (in French).
- Espitalié, J., Madec, M. and Tissot, B. (1980) Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bull.*, v. 64, p. 59-66.
- Espitalié, J., Senga Makadi, K. and Trichet, J. (1984) Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Org. Geochem.*, v. 6, p. 365-382.
- Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Parts 1 and 2. *Rev. Inst. Franç. Pétrole.*, v. 40, p. 563-579/755-784 (in French).
- Fischer, G., Müller, P.J. and Wefer, G. (1998) Latitudinal  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  variations in sinking matter and sediments from the South Atlantic: effects of anthropogenic  $\text{CO}_2$  and implications for paleo- $p\text{CO}_2$  reconstructions. *J. Mar. Syst.*, v. 17, p. 471-495.
- Gorbarenko, S.A. (1983) Paleogeographic conditions in the central part of the Sea of Japan during Holocene and late Pliocene time on the base of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in foraminiferal tests. *Oceanology*, v. 23, p. 224-227.
- Hedges, J.I. and van Geen, A. (1982) A comparison of lignin and stable carbon isotope compositions in Quaternary marine sediments. *Mar. Chem.*, v. 11, p. 43-54.
- Henrichs, S.M. and Farrington, J.W. (1987) Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 1-15.
- Hunt, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, New York, 743 p.
- Ishiwatari, R. and Uzaki, M. (1987) Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year old lathstring sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 321-328.
- Jasper, J.P. and Gagosian, R.B. (1990) The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pygmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 54, p. 117-132.
- Katz, B.J. (1983) Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter. *Org. Geochem.*, v. 4, p. 195-199.
- Keeling, C.D., Whorf, T.P., Wahlen, M. and van der Plicht, J. (1995) Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, v. 375, p. 1021-35.
- Keigwin, L.D. and Gorbarenko, S.A. (1992) Sea level, surface salinity of the Japan Sea, and the Younger Dryas event in the northwestern Pacific Ocean. *Quat. Res.*, v. 37, p. 346-360.
- Kim, I.S., Park, M.H., Lee, Y.J., Ryu, B.J. and Yu, K.M. (2003) Geological and geochemical studies on the late Quaternary sedimentary environment of the southwestern Ulleung Basin, East Sea. *Econ. Environ. Geol.*, v. 36, p. 9-15.
- Kim, J.H., Park, M.H., Tsunogai, U., Cheong, T.J., Ryu, B.J., Lee, Y.J., Han, H.C., Oh, J.H. and Chang, H.W. (2007) Geochemical characterization of the organic matter, pore water constituents and shallow methane



- gas in the eastern part of the Ulleung Basin, East Sea (Japan Sea). *Isl. Arc*, v. 16, p. 93-104.
- Kim, J.M., Kennett, J.P., Park, B.K., Kim, D.C., Kim, G.Y. and Roark, E.B. (2000) Paleooceanographic change during the last deglaciation, East Sea of Korea. *Paleoceanography*, v. 15, p. 254-266.
- Lafargue, E., Espitalié, J., Marquis, F. and Pillot, D. (1998) Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Rev. Inst. Franç. Pétrole.*, v. 53, p. 421-437 (in French).
- Lamb, A.L., Graham, P.W. and Melanie, J.L. (2006) A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth-Sci. Rev.*, v. 75, p. 29-57.
- Langford, F.E. and Blanc-Valleron, M.M. (1990) Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG Bull.*, v. 74, p. 799-804.
- Lee, H.J., Chough, S.K. and Yoon, S.H. (1996) Slope-stability change from late Pleistocene to Holocene in the Ulleung Basin, East Sea (Japan Sea). *Sediment. Geol.*, v. 104, p. 39-51.
- Lee, S.H., Bahk, J.J., Chough, S.K., Back, G.G. and Yoo, H.S. (2004) Late Quaternary sedimentation in the Ulleung Interplain Gap, East Sea (Korea). *Mar. Geol.*, v. 206, p. 225-248.
- Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J., Moore, T.C. Jr. and Shackleton, N.J. (1987) Age dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quat. Res.*, v. 27, p. 1-29.
- Masuzawa, T. and Kitano, Y. (1984) Appearance of  $\text{H}_2\text{S}$ -bearing bottom waters during the last glacial period in the Japan Sea. *Geochem. J.*, v. 18, p. 167-172.
- Matsui, H., Tada, R. and Oba, T. (1998) Low-salinity isolation event of the Japan Sea in response to eustatic sea level drop during the LGM: Reconstruction based on salinity-balance model. *Quat. Res. (Japan)*, v. 37, p. 221-233 (in Japanese with English abstract).
- Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, v. 144, p. 289-302.
- Meyers, P.A., 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.
- Minoura, K., Hoshino, K., Nakamura, T. and Wada, E. (1997) Late Pleistocene-Holocene paleoproductivity circulation in the Japan Sea: Sea-level control on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  records of sediment organic material. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v. 135, p. 41-50.
- 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.
- 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.
- Nakanishi, T. and Minagawa, M. (2003) Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of sinking particles in the northeast Japan Sea. *Geochem. J.*, v. 37, p. 261-275.
- Nijenhuis, I.A. and de Lange, G.J. (2000) Geochemical constraints on Pliocene sapropel formation in the eastern Mediterranean. *Mar. Geol.*, v. 163, p. 41-63.
- Oba, T. and Kitazato, H. (1980) Analysis of paleoenvironment since the last glacial age based on two cores from the Japan Sea. *Archeol. Nat. Sci.*, v. 13, p. 31-49 (in Japanese with English abstract).
- Oba, T., Kato, M., Kitazato, H., Koizumi, I., Omura, A., Sakai, T. and Takayama, T. (1991) Paleoenvironmental changes in the Japan Sea during the last 85,000 years. *Paleoceanography*, v. 6, p. 499-518.
- Oba, T., Murayama, M., Matsumoto, E. and Nakamura, T. (1995) AMS- $^{14}\text{C}$  ages of Japan Sea cores from the Oki Ridge. *Quat. Res. (Japan)*, v. 34, p. 289-296 (in Japanese with English abstract).
- Park, M.H., Ryu, B.J., Kim, I.S., Cheong, T.J., Lee, Y.J. and Yu, K.M. (2002) Stratigraphical and sedimentological studies on core sediments from the southwestern Ulleung Basin, East Sea. *Econ. Environ. Geol.*, v. 35, p. 171-177.
- Park, M.H., Kim, I.S. and Ryu, B.J. (2003a) Framboidal pyrites in late Quaternary core sediments of the East Sea and their paleoenvironmental implications. *Geosci. J.*, v. 7, p. 209-215.
- Park, M.H., Kim, I.S. and Shin, J.B. (2003b) Characteristics of the late Quaternary tephra layers in the East/Japan Sea and their new occurrences in western Ulleung Basin sediments. *Mar. Geol.*, v. 202, p. 135-142.
- Park, M.H., Kim, J.H., Kim, I.S., Ryu, B.J. and Yu, K.M. (2005a) Tephrostratigraphy and paleo-environmental implications of late Quaternary sediment cores and interstitial water from the western Ulleung Basin, East/Japan Sea. *Geo-Mar. Lett.*, v. 25, p. 54-62.
- Park, M.H., Kim, J.H., Ryu, B.J., Kim, I.S., Lee, Y.J. and Chang, H.W. (2005b) Sulfate Reduction and Origin of Organic Matter in the Ulleung Basin, East Sea. *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 335-346.
- Park, M.H., Kim, J.H., Ryu, B.J., Kim, I.S. and Chang, H.W. (2006) AMS radiocarbon dating of the marine late Pleistocene-Holocene sediment cores from the Ulleung Basin, East/Japan Sea. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v. 243, p. 211-215.
- Patience, R.L., Clayton, C.J., Kearsley, A.T., Rowland, S.J., Bishop, A.N., Rees, A.W.G., Bibby, K.G. and Hoppers, A.C. (1990) An integrated biochemical, geochemical and sedimentological study of organic diagenesis in sediments from ODP Leg 112. *Init. Rep. ODP Part B*, v. 112, p. 135-153.
- Peters, K.E. (1986) Guidelines for evaluation petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bull.*, v. 70, p. 318-329.
- Peters, K.E., Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1978) Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, v. 23, p. 598-604.
- Prahl, F.G., Bennett, J.T. and Carpenter, R. (1980) The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic

- matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1967-1976.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A. and Eversmeyer, B. (1994) Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 3035-3048.
- Premuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Graffney, 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. 63-77.
- Schoeninger, M.J. and DeNiro, M.J. (1984) Nitrogen and carbon isotope composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 625-639.
- 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.
- Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1980) Natural abundances of  $^{15}\text{N}$  as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Mar. Chem.*, v. 9, p. 81-94.
- Tada, R., Koizumi, I., Cramp, A. and Rahman, A. (1992) Correlation of dark and light layers, and the origin of their cyclicity in the Quaternary sediments from the Japan Sea. *Proc. ODP. Sci. Results*, v. 127/128, p. 577-601.
- Tada, R., Irino, R. and Koizumi, I. (1999) Land-ocean linkages over orbital and millennial time scales recorded in late Quaternary sediments of the Japan Sea. *Paleocoenography*, v. 14, p. 236-247.
- Thornton, S.F. and McManus, J. (1994) Applications of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, v. 38, p. 219-233.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin-Heidelberg, 538 p.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J. and Damsté, J.S.S. (2003) Reduced sulfur in euxinic sediments of Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chem. Geol.*, v. 193, p. 459-479.

---

2007년 8월 2일 원고접수, 2007년 10월 22일 게재승인.