

IODP Expedition 311 퇴적물내 유기물의 기원에 대한 예비 결과

김 지훈¹⁾, 이 영주²⁾, 류 병재³⁾, Expedition 311 Scientists

Preliminary results of organic matter origin in the sediments of IODP Expedition 311

Key words : IODP Expedition 311, Gas Hydrate (가스수화물), TOC/TN (총탄소/총질소비), ¹³C_{org} (유기탄소 동위원소비)

Abstract : IODP Expedition 311에서 채취한 퇴적물 시료들의 TOC 함량은 대부분 1 %미만이고 육지에서 해안으로 갈수록 높은 함량을 보여준다. TOC/TN비는 4에서 10의 범위를 가지고 있으며, 이 값은 대부분의 유기물들이 육성식물 보다는 조류기원임을 보여준다. 반면에 Rock-Eval 분석 열분석결과는 유기물들이 Type III의 육성식물 기원임을 지시하고, 대부분의 유기물들이 미성숙단계 (immature stage)에 있음을 보여준다. 유기물 기원에 대한 지화학적 지시자들 사이의 불일치를 해결하기위해 유기물의 탄소동위원소 (¹³C_{org}) 분석을 실시하였다. 분석된 유기물 탄소동위원소 값은 -28.4 ‰에서 -23.0 ‰의 범위를 가지고 있으며, 이는 유기물들이 식물성 기원보다는 해수 및 담수의 조류가 혼합된 기원이 우세하다는 것을 지시해준다.

1. 서론

IODP Expedition 311은 2005년 8월부터 10월 까지 캐나다 밴쿠버 앞의 카스카디아 마진 Cascadia Margin(Cascadia Margin)에 선정된 5개 지점 (U1325, U1326, U1327, U1238, U1329)에 대한 시추를 하였다. IODP Expedition 311은 Cascadia Margin에서 실시한 ODP Leg 164와 Leg 204의 가스 하이드레이트 (gas hydrate) 연구를 심화 및 증진시키고, 섭입대 accretionary prism에서의 가스 하이드레이트 형성에 대한 지질학적 모델을 규명하는데 목적이 있었다 (Reiedel *et al.*, 2006).

본 연구는 IODP Expedition 311에서 획득한 퇴적물의 스퀴즈 케익 (Squeeze Cake) 시료들에 대한 원소분석 및 유기물 동위원소 분석을 실시하여, 원소 함량의 공간적인 변화와 유기물 기원을 규명하는데 있다.

2. 시료처리 및 분석 방법

스퀴즈 케익은 실험실에서 원소분석, 열분석 및 동위원소 분석을 위해 적당한 양 (약 10 - 15 g)으로 채취하여, 냉동건조기 (freeze dryer)로 온도 -50 °C, 압력 200 μHg의 조건 하에서 24시

간 이상 건조하였다. 건조한 시료는 모타르 아게이트 (mortar agator)를 이용하여 분말로 분쇄하여 골고루 혼합하였으며, Rock-Eval 열분석, 원소 분석 (CN) 및 동위원소 분석을 실시하였다.

Rock-Eval 열분석 및 TOC 함량은 프랑스 Vinci사의 Rock-Eval 6를 이용하였으며, CN은 미국 Leco사의 CHN-900을 이용하였다. 유기물 탄소 동위원소 ($\delta^{13}C_{org}$)는 위해 3N 염산 (HCl)을 이용하여 무기 탄산염 (CaCO₃)를 제거한 후, 서울대학교 농업과학 공동기기센터 (NICHEM)의 탄소 및 질소 원소 분석기 (NA Series 2, CE Instruments)에 연결된 연속 흐름 안정동위원소 질량분석기 (IsoPrime-EA, Micromass, UK)를 이용하여 분석하였다. 표준물질 (Standard)로서는 PDB (Pee Dee Belemnite)를 이용하였다.

- 1) 한국지질자원연구원 석유해저부
E-mail : save@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3155 Fax : (042)868-3417
- 2) 한국지질자원연구원 석유해저부
E-mail : yjl@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3209 Fax : (042)868-3417
- 3) 한국지질자원연구원 석유해저부
E-mail : bjryu@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3211 Fax : (042)868-3417

3. 분석 결과 및 토론

3.1. TOC 및 TN

퇴적물에 포함된 총유기탄소 함량 (Total Organic Carbon; TOC)은 Site U1325의 경우 0.04 - 1.73% (평균: 0.55%), Site U1326 코어의 경우 0.08 - 0.97% (평균: 0.41%), Site U1327 코어의 경우 0.2 - 1.61% (평균: 0.59%), Site U1328 코어의 경우 0.17 - 1.31% (평균: 0.49%), Site U1329 코어의 경우 0.34 - 1.64% (평균: 0.76%)의 범위를 가진다. TOC 함량은 Site U1329, U1327과 U1328의 경우 퇴적물의 심도가 증가할수록 전체적으로 증가하는 경향을 보인다. 또한 Box-Whisker 그림에서 TOC 함량은 육상 쪽으로 갈수록 증가한다. 이는 해수의 심도가 낮은 육지 쪽으로 갈수록 유기물들이 유입할 수 있는 가능성이 많기 때문으로 사료된다.

측정된 총질소의 함량은 Site U1325에서 0.01 - 0.22% (평균: 0.07%), Site U1326에서 0.07 - 0.10% (평균: 0.057%), Site U1327에서 0.03 - 0.31% (평균: 0.069%), Site U1328에서 0.02 - 0.15% (평균: 0.067%), Site U1329에서 0.04 - 0.18% (평균: 0.094%)의 범위를 갖는다. TN 함량은 TOC 함량과 비슷하게 Site U1329, U1327, U1326, U1325 순으로 감소였다.

TOC와 TN의 상관관계를 도시하면, 전체적으로 두 원소들 간에 강한 상관관계를 보여준다 ($R^2 > 0.7$). 이는 퇴적물 내 TOC와 TN이 퇴적 후에 동일한 속성작용 (diagenesis)이나 재광물화 작용 (reminealization)을 받았다는 것을 지시해준다. 일반적으로 총유기탄소/총질소 비 (TOC/TN)는 퇴적물에 포함된 유기물 기원을 규명하는데 많이 사용되는 지화학적 지시자이다. 즉, 조류의 TOC/TN 비는 전형적으로 4에서 10의 값을 가지며, 육상식물 기원은 20 이상의 TOC/TN를 가진다 (Premuzic *et al.*, 1982; Jasper and Gagosian, 1990; Meyers, 1994; Prahl *et al.*, 1994). 측정된 퇴적물의 TOC/TN는 Site U1325에서 0.9 - 10.8 (평균: 7.1), Site U1326에서 2.9 - 12.3 (평균: 7.2), Site U1327에서 1.8 - 13.4 (평균: 8.3), Site U1328에서 5.4 - 11.9 (평균: 7.4), Site U1329에서 5.3 - 14.1 (평균: 8.4)이다. 대부분의 시료들이 4에서 10의 TOC/TN를 가지며, 심도에 따른 TOC/TN의 변화는 거의 없다. 이와 같은 결과는 유기물들이 육상식물 기원보다는 해수 및 담수 조류들이 혼합된 기원이 우세하다는 것과 심도에 따른 유기물의 기원 변화 및 속성작용에 의한 변화가 비교적 적었다는 것을 지시한다.

3.2. Rock-Eval

Site U1325에서의 T_{max} 는 344 - 454 °C (평균: 418 °C), Site U1326의 T_{max} 는 305 - 548 °C (평균: 405 °C), Site U1327의 T_{max} 는 326 - 433 °C (평균: 411 °C), Site U1328의 T_{max} 는 310 - 435 °C (평균: 394 °C), Site U1329의 T_{max} 는 335 - 430 °C (평균: 408 °C)로 측정되었다. 또한 심도에 관계없이 Site U1326을 제외하고 T_{max} 값이 비교적 일정하다. 퇴적물에 포함된 유기물의 성숙단계 (maturity)를 판단하기 위하여 일반적으로 T_{max} (S_2

peak가 최대가 되는 온도)를 이용한다. T_{max} 가 435 °C 이하일 때를 열적으로 미성숙단계로, 435 °C 이상일 때를 열적 성숙단계로 구분한다. 분석된 시료들은 몇 개의 시료를 제외한 대부분이 435 °C 보다 낮은 T_{max} 값을 가지는데, 이는 퇴적물에 포함된 유기물들이 대부분 열적 미성숙단계 (immature stage)에 위치하고 있다는 것을 지시하는 것이다.

분석된 퇴적물 시료에 포함된 유기물의 수소 지수 (Hydrogen Index; HI = $S_2/TOC \times 100$)는 Site U1325에서 39 - 51 mgHC/gTOC (평균: 67 mgHC/gTOC), Site U1326에서 27 - 100 mgHC/gTOC (평균: 57 mgHC/gTOC), Site U1327에서 33 - 121 mgHC/gTOC (평균: 67 mgHC/gTOC), Site U1328에서 28 - 84 mgHC/gTOC (평균: 52 mgHC/gTOC), Site U1329에서 35 - 116 mgHC/gTOC (평균: 69 mgHC/gTOC)의 범위를 갖는다. 또한 퇴적물 내 유기물의 산소지수 (Oxygen Index; OI = $S_3/TOC \times 100$)는 Site U1325의 경우 102 - 295 mgCO₂/gTOC (평균: 191 mgCO₂/gTOC), Site U1326의 경우 56 - 314 mgCO₂/gTOC (평균: 180 mgCO₂/gTOC), Site U1327의 경우 81 - 390 mgCO₂/gTOC (평균: 179 mgCO₂/gTOC), Site U1328의 경우 111 - 300 mgCO₂/gTOC (평균: 192 mgCO₂/gTOC), Site U1329의 경우 77 - 266 mgCO₂/gTOC (평균: 154 mgCO₂/gTOC)의 범위를 갖는다. Tissot와 Welte (1984)에 의하면 퇴적물내 유기물의 HI 값이 300 mgHC/gTOC 이하이면 육성 식물기원 (land vascular plants; Type III)이고, HI 값이 600 - 900 mgHC/gTOC이면 해성 조류기원 (marine algae; Type II)이 우세하다고 하였다. 분석된 퇴적물에 포함된 유기물들의 HI 값이 대부분 300 mgHC/gTOC 이하인 점을 고려할 때, 육성기원의 유기물이 우세한 것으로 해석할 수 있다. 또한 분석된 HI와 OI 값을 이용한 van Krevelen-type diagram 역시 퇴적물 내 유기물들이 육성기원이 우세하다는 것을 지시한다.

3.3. 유기물 탄소 동위 원소비

유기물의 탄소동위 원소비 ($\delta^{13}C_{org}$)는 퇴적 후에 질소동위 원소비 ($\delta^{15}N$)나 총유기탄소/질소 질량비보다 비교적 안정적인 것으로 간주되어 유기물의 육성 및 해성 기원 규명에 많이 적용된다. 일반적으로 육상식물은 광합성의 경로에 따라 Calvin (C_3)과 Hatch-Slack (C_4)로 구분되며, 이러한 광합성 경로는 탄소 동위 원소비 값에 영향을 준다. 전자인 C_3 식물들은 전체 식물의 90%를 차지하며 -32 ‰에서 -21 ‰의 탄소동위 원소비 범위 (평균값: -27 ‰)를 가지고 있으며, C_4 식물은 사막기후에서 자라는 식물들이 대부분이며 -17 ‰에서 -9 ‰의 탄소동위 원소비 범위 (평균: -14 ‰)를 가지고 있다. 담수 조류는 -30 ‰에서 -26 ‰의 탄소동위 원소비 범위를 가지며 해양 조류는 -26 ‰에서 -16 ‰의 탄소동위 원소비를 갖는다 (Lamb *et al.*, 2006). 분석된 탄소동위 원소 분석 값은 Site U1325에서 -27.3 ‰에서 -23.2 ‰ (평균: -25.2 ‰), Site U1326에서 -26.5 ‰에서 -24.0 ‰ (평균: -26.0 ‰), Site U1327에서 -27.0 ‰에서 -23.8 ‰ (평균: -25.2 ‰), Site U1328에서 -28.4 ‰에서 -24.0 ‰ (평균: -26.2

%), Site U1329에서 -27.2 ‰에서 -23.0 ‰ (평균: -24.9 ‰)의 범위를 갖는다. 유기물질의 탄소 동위 원소비와 총유기탄소/총질소 질량비 (TOC/TN)를 도시하며 대부분의 값들이 해수와 담수 조류의 혼합영역에 위치한다. 이것은 유기물이 육성 식물기원보다는 해수와 담수 조류의 혼합기원이 우세하다는 것을 지시한다.

4. 결론

IODP Expedition 311에서 채취한 퇴적물 내 유기물의 기원은 TOC/TN와 탄소 동위 원소값에 의하면 식물성 기원보다는 해수 및 담수의 조류가 혼합된 기원이 우세하다는 것을 지시해준다. 그러나 Rock-Eval 열분석 결과는 육성식물 기원임을 지시하고 있다. 이와 같은 지화학 지시자들 사이의 불일치는 유기물이 퇴적전후 받는 숙성작용 또는 강한 산화작용의해 유기물의 HI 값이 감소하고 OI 값이 증가하여 Rock-Eval 분석 시 유기물이 Type III로 나타나기 때문으로 추정된다. 따라서 연구 지역의 유기물 기원은 육성식물보다는 해수 및 담수의 조류의 혼합 기원이 우세하다. 그러나 유기물 기원 규명을 위해서는 샘플표기물과 같은 또 다른 지화학지시자를 이용한 세밀한 연구가 더욱 필요하다.

References

- [1] Riedel, M., Collett, T.S., Malone, M.J., Expedition 311 Scientists, 2006. Proc. IODP 311 Exp. Repts.
- [2] Premuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Graffney, J.S., Walsh, J.J., 1982. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Org. Geochem.* 4, 63-77.
- [3] Jasper, J.P., Gagosian, R.B., 1990. The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pygmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 117-1132.
- [4] Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 144, 289-302.
- [5] Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A., Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3035-3048.
- [6] Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin-Heidelberg, 538 pp.
- [7] Lamb, A.L., Graham, P.W., 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.* 75, 29-57.