

ODP Leg 204 Site 1249C와 Site 1251B 퇴적물의 유기물 기원 및 지화학적 특성

심은형¹ · 윤혜수¹ · 이영주² · 한상영^{1*}

¹충남대학교 지질환경과학과, ²한국지질자원연구원

The Characteristic and Origin of Organic Matter in the ODP Leg 204 Site 1249C and Site 1251B

Eun-Hyoung Shim¹, Hye-su Yun¹, Young-Joo Lee² and Sang-young Han^{1*}

¹Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Petroelum and Marine Resources Research Division, KIGAM, Daejeon 305-350, Korea

To study biogeochemical characteristics and origin organic matter, sediment samples were taken from Site of 1249C and Site 1251B of ODP Leg 204. Data of Rock-Eval, isotope, and element analysis generally indicate dominance of marine organic matter in sediments deposited under marine sedimentary environment. Only Rock-Eval data are somewhat different from those of others owing to under-maturation of organic matter. Samples of Site 1249C show high content of gas hydrate, whereas Site 1251B low content of gas hydrate in some intervals of the core. This result may be accounted to different location of two cores and presence of transportation passage (Horizon A, BSR 2) of thermogenic gas in the core, 1249 C. However, Site 1251B Located in the basin of low accumulation of gas hydrate is presumed to be limited in the gas hydrate production. Because not only transportation passage is limited to move thermogenic gas from the core, but also gas supply was not enough. Therefore, the biogenic gas that resulted from diagenesis of there sediment is superior.

Key words : gashydrate, ODP Leg 204, Site 1249C, Site 1251B, organic geochemistry

오래곤 대륙 주변부 남부 하이드레이트 락지에서 실시한 ODP Leg 204에서 회수한 코어 Site 1249C와 Site 1251B의 유기물 기원 및 유기지화학적 특성을 규명하기 위하여 원소분석과 Rock-Eval 열분석 및 동위원소 비 분석을 실시하였다. 분석결과 Site 1249C와 Site 1251B의 유기물은 해양기원 유기물이 우세하며 이러한 결과는 퇴적물의 퇴적당시 환경이 일반적인 해양 환경이었음을 시사한다. 그러나 Rock-Eval 열분석 결과는 다른 분석결과와 반대의 결과를 나타내는데 이러한 결과는 열적으로 미성숙한 유기물이 열분석 과정에서 유기물의 특성이 제대로 반영되지 못하기 때문이다. 따라서 열분석 결과 해석은 다양한 지화학적 결과를 종합하여 해석할 필요가 있다. 코어의 유기물 기원이 동일함에도 불구하고 Site 1249C는 전 구간에서 가스 하이드레이트의 집적이 높은 반면, Site 1251B는 가스 하이드레이트가 일부 구간에서만 소량 발견되었다. 이러한 결과는 하이드레이트 정상부에 위치한 Site 1249C는 가스 하이드레이트 생성에 필요한 심부 열기원 가스가 천부 퇴적물로 이동할 수 있는 이동 통로(Horizon A, BSR2)가 존재하는 것을 시사한다. 그러나 가스 하이드레이트 집적이 미비한 분지 지역의 Site 1251B는 열기원 가스가 심부로부터 이동할 수 있는 가스 이동 통로가 제한적이고 그에 따른 가스 공급이 원활하게 이루어지지 않기 때문에 현장 퇴적물의 축적작용에 의한 생물기원 가스가 우세하여 가스 하이드레이트 생성이 제한적인 것으로 추정된다.

주요어 : 가스 하이드레이트, ODP Leg 204, Site 1249C, Site 1251B, 유기지화학

*Corresponding author: syhan@cnu.ac.kr

1. 서 론

가스 하이드레이트(natural gas hydrate)는 저온, 고압 조건 하에서 천연가스가 수소결합을 하는 물분자의 격자 안에서 포획되어 형성된 얼음과 비슷한 형태를 보이는 고체상 화합물(solid compound)이다(Paull *et al.*, 1996). 가스 하이드레이트는 심해저와 영구동토(Permafrost) 지역에 광범위하게 분포하고 있으며 가스 하이드레이트가 해리되면서 전 지구적인 기후 변화 및 해저면 불안정 요인으로 작용하는 것으로 알려지면서 관련 연구가 다양하게 진행되고 있다(Shipley and Didyk, 1982; Paull *et al.*, 1996; Katz *et al.*, 1999; Dickens, 2001; Kvenvolden and Lorenson, 2001; Shipboard Scientific Party, 2002; Kennett *et al.*, 2003). 또한 전지구적 기후변화와 해저면 안정성과 관련하여 후기 팔레오세(LPTM: Late Paleocene Thermal Maximum)에 해저면의 온도 증가로 인하여 가스 하이드레이트가 대량 방출되어 급격한 지구 기후변화를 야기했다는 이론이 제기되어 현재까지 활발하게 토의되고 있다 (Katz *et al.*, 1999; Dickens, 2001; Kennett *et al.*, 2003).

북태평양 오리건주 앞바다의 하이드레이트 릿지에서 실시한 ODP Leg 204의 목적은 가스 하이드레이트의 분포와 집적을 파악하고 가스 하이드레이트가 존재할 수 있는 조건 및 지질학적, 지화학적 특성 규명 등이며, 국내에서는 한국지질자원연구원의 K-IODP (Korea-Integrated Ocean Drilling Program) 사업단과 석유해저연구부를 중심으로 관련 연구가 이루어지고 있다 (Shipboard Scientific Party, 2002; Milkov *et al.*, 2003; Tréhu *et al.*, 2003; Milkov *et al.*, 2004). 본 탐사는 생층서, 퇴적학, 무기지화학, 유기화학, 미생물, 물성측정, 물리검층, 특수장비 운용 등 8개 팀으로 구성되어 수행되었으며 ODP Leg 204의 본격적인 시추를 실시하기 이전 2000년 6월부터 약 2개월에 걸쳐 유체 및 가스의 이동 경로를 파악하기 위하여 3D 탄성파 탐사가 수행되었다. 탐사결과 뚜렷한 해저 모방 반사면(Bottom Simulating Reflector, BSR)을 확인하였고 남부 하이드레이트릿지에서 총 9개 지점, 45개 시추공을 시추하였다(Torres *et al.*, 1999; Tréhu *et al.*, 1999; Shipboard Scientific Party, 2002; Suess *et al.*, 2002; Lee, 2005). 남부 하이드레이트 릿지의 가스 이동 및 분포 특성과 관련하여 세가지 양상으로 구분할 수 있는데 가스 이동이 심부로부터 천부 퇴적물까지 활발히 일어나고 있는 정상부와 Horizon A를

통해 이동하는 릿지 측면부, 가스 이동이 미약한 분지 지역이다(Lee *et al.*, 2003). 본 연구에서는 ODP Leg 204 시추 프로그램에서 두개의 코어 Site 1249C와 Site 1251B를 대상으로 퇴적물의 유기지화학적인 분석을 통하여 유기물의 기원과 특성을 규명하고 가스 하이드레이트의 분포와 가스기원에 대하여 규명하고자 한다.

2. 기존의 연구

가스 하이드레이트 연구는 27년 전 하이드레이트 릿지 주변부의 해저면에서 차가운 유체(cold seep)가 새는 것이 처음으로 발견되면서 지질학적, 지구물리학적 탐사가 수행 되었다(Kulm *et al.*, 1986). 1993년 북부 하이드레이트 릿지에서 실시한 ODP Leg 164는 가스 하이드레이트의 분포를 밝히려 했으며, 남부 하이드레이트 릿지는 최근까지 탄산염암의 분포에 대한 증거를 찾지 못하다가 1999년 Alvin의 잠수함에 의해서 남부 하이드레이트 릿지 정상에서 250 m 남서부 지역에 50 m 높이의 자생 탄산염암이 'prinncle'을 이루고 있다는 것이 밝혀졌다(Hovland *et al.*, 1995). 남부 하이드레이트 릿지의 특징 중 하나는 해저면 아래에 가스 하이드레이트가 매우 넓게 분포 하는 것이다. 이는 1996년 television guided grab sample을 통해서 50 kg 이 넘는 가스 하이드레이트가 최초로 발견되었다. 물리탐사 결과 하이드레이트 릿지에는 매우 강한 BSR이 발견되었고 이것은 가스 하이드레이트가 광범위하게 분포한다는 것을 지시한다(Tréhu *et al.*, 1999). 2002년에 실시한 ODP Leg 204는 가스 하이드레이트의 집적과 분포를 파악하는 탐사 기술의 일환으로 퇴적물과 가스 하이드레이트 사이의 온도 차이를 이용하여 가지적으로 확인 할 수 있는 적외선 카메라 촬영을 매우 성공적으로 운용하였다. 또한 간극수 분석, 공기층 가스 분석, 코어 간극 가스 분석, 압력코어 분석 등의 지화학 분석을 통하여 가스 하이드레이트 생성에 필요한 메탄가스의 농도를 측정할 수 있었는데 특히, 압력 코어는 1979년 Hunt에 의해 제안되어 Site 533에서 최초로 사용 되었으며 Leg 204에서 더욱 개선되어 메탄 측정기를 장착하여 코어 회수 이후 배출되는 가스의 압력을 매 5초간 자동으로 측정할 수 있게 되었다. 이러한 지화학 분석 방법을 통하여 Leg 204 정상 부근과 측면 부근에서는 가스 하이드레이트 생성에 필요한 가스의 이동이 활발하고 분지 지역은 가스의 이동이 매우 미약한 것을 확인 할 수 있었으며 가스 하이

Table 1. Leg 204 Site data(from Claypool *et al.*, 2006)

Site	Latitude	Longitude	Water depth (mbsl)	BSR depth (mbsf)	Sediment accumulation rate (m/m.y.)	Depth interval (mbsf)
1244	44°35.17'N	125°7.19'W	895	128	270	0-80
1245	44°35.17'N	125°8.95'W	871	134	230	0-60
1246	44°35.16'N	125°9.13'W	850	121	310	0-85
1247	44°34.66'N	125°9.05'W	834	128	140	0-37
1248	44°34.45'N	125°9.15'W	830	115	210	2-50
1249	44°35.17'N	125°8.84'W	777	115	90	0-25
1250	44°35.17'N	125°9.01'W	796	114	90	0-25
1251	44°34.21'N	125°4.44'W	1210	193	630	0-170
1252	44°35.167'N	125°5.569'W	1040	170	280	0-90

드레이트 안정영역으로 가스 및 유체가 이동하는 기작을 파악할 수 있었다. 또한 코어 퇴적물의 생층서 연구, 퇴적학적 기재, 퇴적물의 물성 측정, 압력 코어 시추 등을 통하여 퇴적물의 물리적, 퇴적학적인 특성을 시험하는데 성공적으로 활용하였다 (Tréhu *et al.*, 2003). 탐사기간 동안 9개의 지점에서(Site 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252) 총 45개의 코어를 시추 하였으며 생층서 분석과 암상의 변화를 기준으로 각 사이트를 나누어 보면 Site 1245, 1247, 1248, 1249, 1250은 남북 방향으로 위치하고 있으며 Site 1244, 1246, 1251, 1252는 동서 방향으로 위치하고 있다(Table 1). Site 1249C는 0~30 mbsf까지 가스 하이드레이트의 집적이 매우 높고 에탄 가스의 함량이 높은 것을 확인할 수 있었으며 하이드레이트 릿지 정상부근에서 동쪽 분지지역에 위치한 Site 1251B는 가스 하이드레이트의 집적이 매우 미비한 것을 확인하였다(Tréhu *et al.*, 2003; Claypool *et al.*, 2006).

3. 연구지역

3.1. 연구지역

북태평양 오리건주 앞바다의 하이드레이트 릿지는 해양지각인 Juan de Fuca 판이 ~4.5 cm/yr의 속도로 북미 대륙으로 섭입하면서 형성된 카스카디아 복합체(Cascadia accretionary complex)에 위치하며 동서로 25 km 폭과 남북으로 15 km 연장되는 지역에 위치한다(Fig. 1). 섭입판의 퇴적물은 사질, 실트질, 저탁류로 이루어져 있으며 대부분의 퇴적물은 변형대 전면에서 첨가(accreted) 되거나 변형대 전면의 동쪽 10 km에 위치한 복합체 밑으로 섭입하면서 대륙주변부

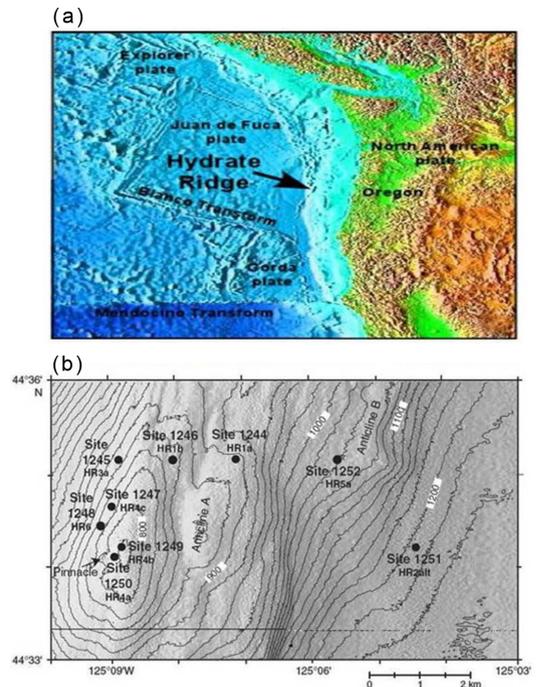


Fig. 1. Location map of the study area. A. Site location on the Oregon continental margin, NE Pacific B. Sampling Location of the Leg 204 Sites (from Clague *et al.*, 2001).

에 첨가되어 퇴적층의 두께는 매우 두꺼워져서 최대 3.5 km에 이른다(MacKay *et al.*, 1992; Westbrook *et al.*, 1994; Mackay, 1995; Shipboard Scientific Party, 2002). ODP Leg 204는 2002년 7월부터 9월까지 약 2개월간 미국 오레곤 주변 뉴포트(Newport)의 서쪽해역 ~80 km에 위치한 카스카디아 대륙 주변의 남부 하이드레이트 릿지에서 가스 하이드레이트를 대상으로 시추하였다(Claypool *et al.*, 2006).

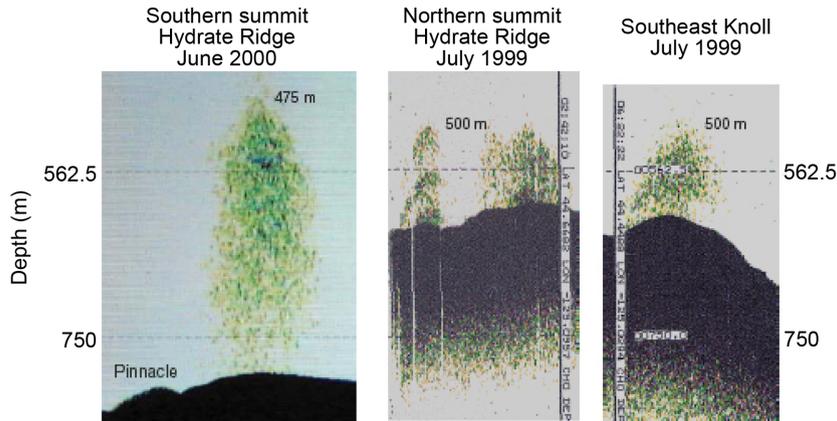


Fig. 2. Echo sounder records from the Hydrate Ridge region (from Tréhu and Bangs, 2001).

3.2. 퇴적물의 특성

본 연구에서는 Site 1249C와 Site 1251B 지점에서 시추된 코어를 이용하였다. Site 1249C는 남부 가스 하이드레이트 릿지 정상부근에 위치하며 시추된 코어의 총 길이는 89.5 mbsf이며 전 구간이 가스 하이드레이트 안정구역 내에 포함되어 있다. Site 1249C는 해저면 내에서 상당량의 가스 하이드레이트의 집적이 관찰되었고 해저면에서 메탄가스가 격렬하게 뿜어져 나오는 것이 발견되었다(Fig. 2). Site 1249C의 코어 퇴적물은 점토(Clay)나 실트질 점토(Silty clay)로 구성되어 있고 dark greenish gray(5GY 4/1)를 나타내며 부분적으로 very dark gray(N3) 부분이 협재되어 있다. 가스 하이드레이트의 해리로 인하여 퇴적물의 보존이 어려웠기 때문에 0~59.3 mbsf 까지 실트질 퇴적물이 우세한 유닛I와 저탁암이 우세한 유닛II를 함께 묶어 구분하였으며 58.3~89.5 mbsf를 유닛III로 구분하였다. 유닛I-II에 해당하는 0~59.3 mbsf 구간은 플라이스토세 초기에서 홀로세에 퇴적된 퇴적물로 미화석과 규조류를 포함한 점토나 실트질 점토로 구성되어 있고 유닛III에 해당하는 59.3~89.5 mbsf 구간은 플라이스토세 초기에 퇴적된 점토와 실트질 점토로 구성된 전형적인 심해 세립질 퇴적물로 유닛I-II의 암상과 유사하게 나타난다. Site 1251B는 남부 하이드레이트 릿지 정상부에서 동쪽으로 약 5.5 km 떨어진 분지사면 지역에 위치하며 전체 시추된 코어의 길이가 442.62 m이다. 적외선 카메라 촬영결과와 40~200 mbsf 구간에서 가스 하이드레이트의 분포를 관찰할 수 있었지만 그 양이 매우 제한적이었고 가스 하이드레이트 해리에 의한 무스(Mousseliike)나 수피(soupy) 형태의 퇴적상은

85.1~94.6 mbsf 구간에서만 관찰이 가능하였다(Tréhu *et al.*, 2003). 코어 퇴적물은 점토나 실트질 점토로 구성된 전형적인 심해 세립질 입자(deep-sea fine grain)로 이루어져 있으며 dark~light greenish gray(5GY 4/1) 또는 olive-olive gray(5Y 5/3 to 5Y 5/2)을 나타낸다. 유닛 I에 해당하는 0~130 mbsf 구간은 실트와 실트질 점토로 구성되어 있으며 부분적으로 규조류와 저탁암이 교호한다. 유닛II에 해당하는 130~300 mbsf 구간은 플라이스토세 중기에 퇴적된 퇴적물로 반원양성 퇴적물이 우세하며 부분적으로 규질과 탄산염질 미생물이 포함되어 있다(Fig. 3).

4. 연구방법

본 연구에서는 Leg 204 Site 1249C와 Site 1251B에서 채취한 코어 퇴적물을 이용하였다. Site 1249C의 코어는 총 89.5 mbsf 중 상부 89.26 mbsf를 이용하였으며 Site 1251B의 코어는 총 442.62 mbsf 중 상부 205.83 mbsf를 이용하였다(Table 2). 선정된 퇴적물 시료는 동결건조기(Freeze Dryer)를 이용하여 24시간 이상 건조시킨 후, 아게이트-몰타르(agate-mortar)를 이용하여 200 mesh 이상으로 분말화하였다. 총 황(TS: Total Sulfer)함량 분석과 총 질소(TN: Total Nitrogen)함량 분석을 위하여 한국지질자원연구원이 보유하고 있는 Leco사의 CHN-900, SC-132를 이용하였으며, 총 유기탄소(TOC: Total Organic Carbon)분석 및 열분석을 수행하기 위하여 한국지질자원연구원이 보유하고 있는 프랑스 Vinci 사의 Rock-Eval 6를 이용하였다. 퇴적물 시료에 포함된 탄소 안정동위원소($\delta^{13}C$)

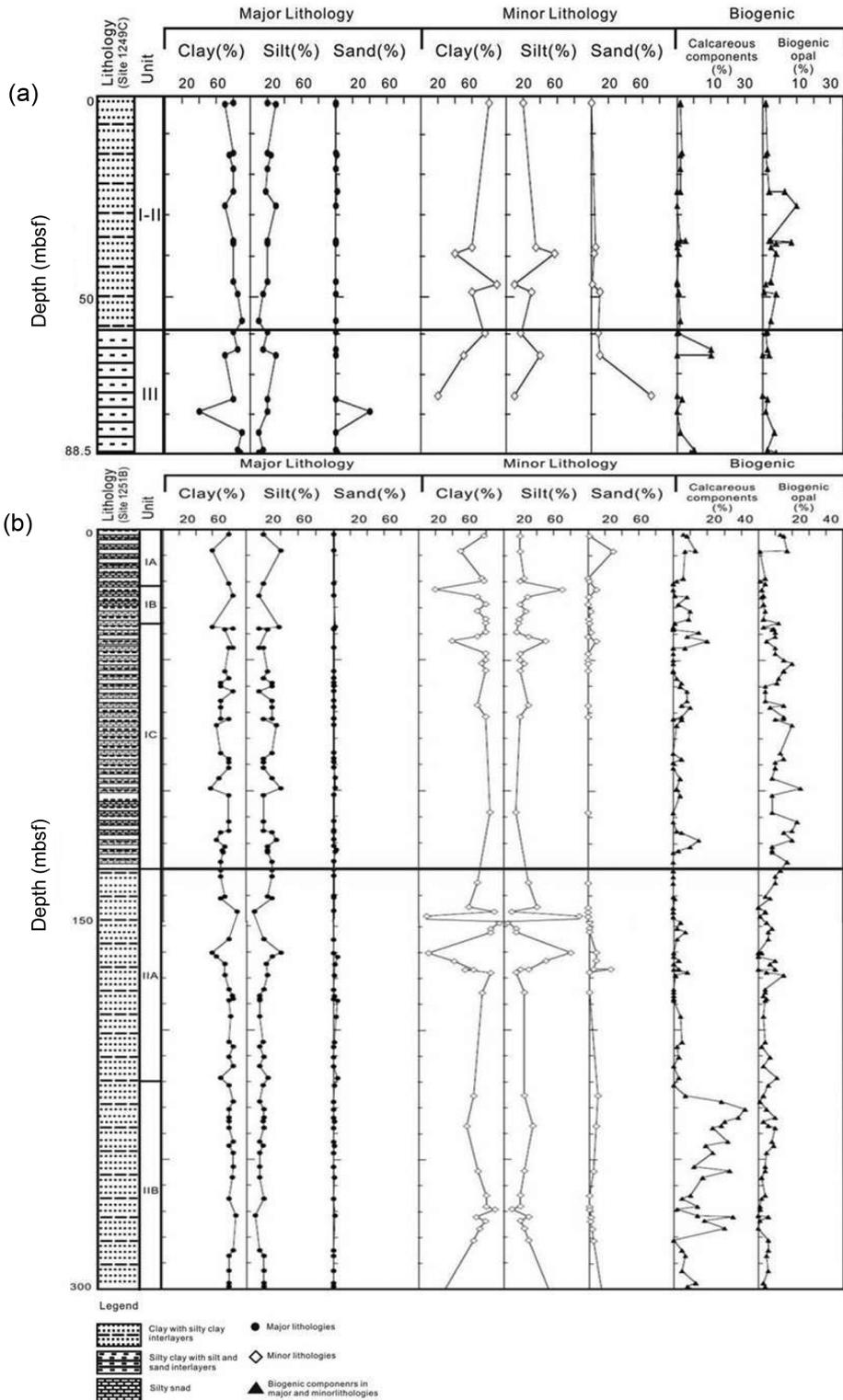


Fig. 3. Lithostratigraphic summary for Site 1249C and Site 1251B (Modified from Tréhu *et al.*, 2003).

Table 2. Coring summary of Site 1249C and Site 1251B (from Shipboard Scientific Party, 2003)

Site	Hole	Latitude	Longitude	SeaFloor (mbsf)	Number of Core	Cored (m)
1249	1249C	44°34.2368'N	125°8.8410'W	778.5	14	89.50
1251	1251B	44°34.2191'N	125°4.4375'W	1224.4	53	442.62

와 질소 안정동위원소($\delta^{15}\text{N}$) 분석을 위하여 분석 시무기 탄산염 및 무기 질소를 제거하기 위하여 퇴적물 시료를 비이커에 담고 10% 염산(HCl)을 이용하여 무기 탄산염 및 무기 질소를 24시간 동안 용해 및 제거시킨 후 pH 6~7이 될 때까지 4~5회 정도 3차 증류수를 이용하여 시료를 세척하였다. 그 후 60°C로 건조기(oven)에 건조시킨 후 아케이트-몰타르를 이용하여 시료를 분쇄하였다. 전처리가 완료된 시료는 한양대학교 산학협력단의 탄소 및 질소 원소 분석기인 CHN-Analyzer (Euro EA 3000-D, Italy)에 연결된 안정동위원소 질량분석기(Isoprime; GV Instrument, U.K)를 이용하여 분석 하였다. 탄소 ($\delta^{13}\text{C}$) 및 질소 ($\delta^{15}\text{N}$)의 동위원소 비는 아래와 같은 식에 의해 계산하였다.

$$\delta(\%) = (R_{\text{Sample}}/R_{\text{Standard}} - 1) \times 1000$$

R_{Sample} 과 R_{Standard} 은 각각 시료와 표준시료의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 과 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 비이다. 표준물질 (standard)로서는 탄소의 경우 PDB (Pee Dee Belemnite)를, 질소의 경우는 공기의 질소 (Atmospheric N_2)를 이용하였다. 탄소 및 질소의 재현성 (reproductivity)은 각각 0.1%와 0.2% 이하이다.

5. 결 과

5.1. 총 유기탄소와 수소지수 및 산소지수

분석결과 남부 하이드레이트 릿지 정상부에서 시추한 Site 1249C의 퇴적물에 포함된 총 유기탄소의 함량은 0.95%~1.73%(평균 1.28%)로 측정되었고, 심도에 따른 총 유기탄소의 변화량은 Unit I-II 구간에 해당하는 59.30 mbsf는 하부 Unit III보다 총 유기탄소의 양이 높은 것으로 확인되었다. 분지 지역에 가까운 Site 1251B에 포함된 총 유기탄소의 함량은 0.94~1.80%(평균 1.35%)로 측정되고, 심도에 따른 총 유기탄소의 변화량은 Unit I과 Unit II 구간에서 확인되지 않았다. Rock-Eval 열분석 결과 Site 1249C와 Site 1251B의 심도에 따른 수소지수와 산소지수의 의미있

는 변화량은 확인되지 않았다. Site 1249C의 수소지수는 58.00~110.00 mgHC/gTOC(평균 75.75 mgHC/gTOC)이고 Site 1251B의 수소지수는 48.00~144.00 mgHC/gTOC (평균 90.46 mgHC/gTOC)로 측정되었다. 산소지수는 Site 1249C에서 92.00~179.00 mgCO₂/gTOC(평균 138.85 mgCO₂/gTOC)이고 Site 1251B의 산소지수는 87.00~154.00 mgCO₂/gTOC(평균 123.60 mgCO₂/gTOC)로 측정되었다(Fig. 4).

5.2. T_{max}

T_{max} 는 퇴적물이 열분해 하는 동안 나타나는 S₂ 피크가 가장 최대에 이르는 온도로 유기물의 열적 성숙도를 지시한다. 일반적으로 유기물의 열적 성숙단계는 T_{max} 가 435°C를 기준으로 하여, 435°C 이하일 경우에는 열적으로 미성숙단계로 구분하며, 435°C 이상일 경우에는 열적으로 과성숙단계로 구분한다(Miukhopadhyay et al., 1995; Hunt, 1996). 분석 시료의 T_{max} 는 Site 1249C에서 415~420°C(평균 417°C)이고 Site 1251B의 퇴적물 시료에서는 310~427°C(평균 420°C)로 측정되었다. Site 1249C와 Site 1251B의 심도에 따른 T_{max} 의 뚜렷한 변화 양상은 관찰할 수 없었으며 Site 1251B가 Site 1249C와 비교하여 평균 3°C 높게 측정되었으나 Site 1249C와 Site 1251B 퇴적물 모두 열적으로 미성숙한 것으로 나타났다(Fig. 4).

5.3. 총 황 함량 및 총 질소 함량

분석결과 퇴적물 시료에 포함된 총 황 함량은 Site 1249C의 경우 0.16~0.63%(평균 0.37%)이고, Site 1251B는 0.16~0.94%(평균 0.48%)로 측정되었다. 퇴적물의 총 황 함량에 대한 수직적인 변화 양상은 퇴적물 내에 총 유기탄소 함량의 변화 양상과 유사한 것을 확인 할 수 있었다. 총 질소 함량 분석결과 Site 1249C는 0.13~0.63%(평균 0.17%)이고 Site 1251B는 0.14~0.21%(평균 0.17%)로 측정되었다. Site 1249C와 Site 1251B의 심도에 따른 총 질소 함량의 변화 양상은 관찰할 수 없었으며, 두 Site의 총 질소 함량은 유사하게 나타났다(Fig. 4).

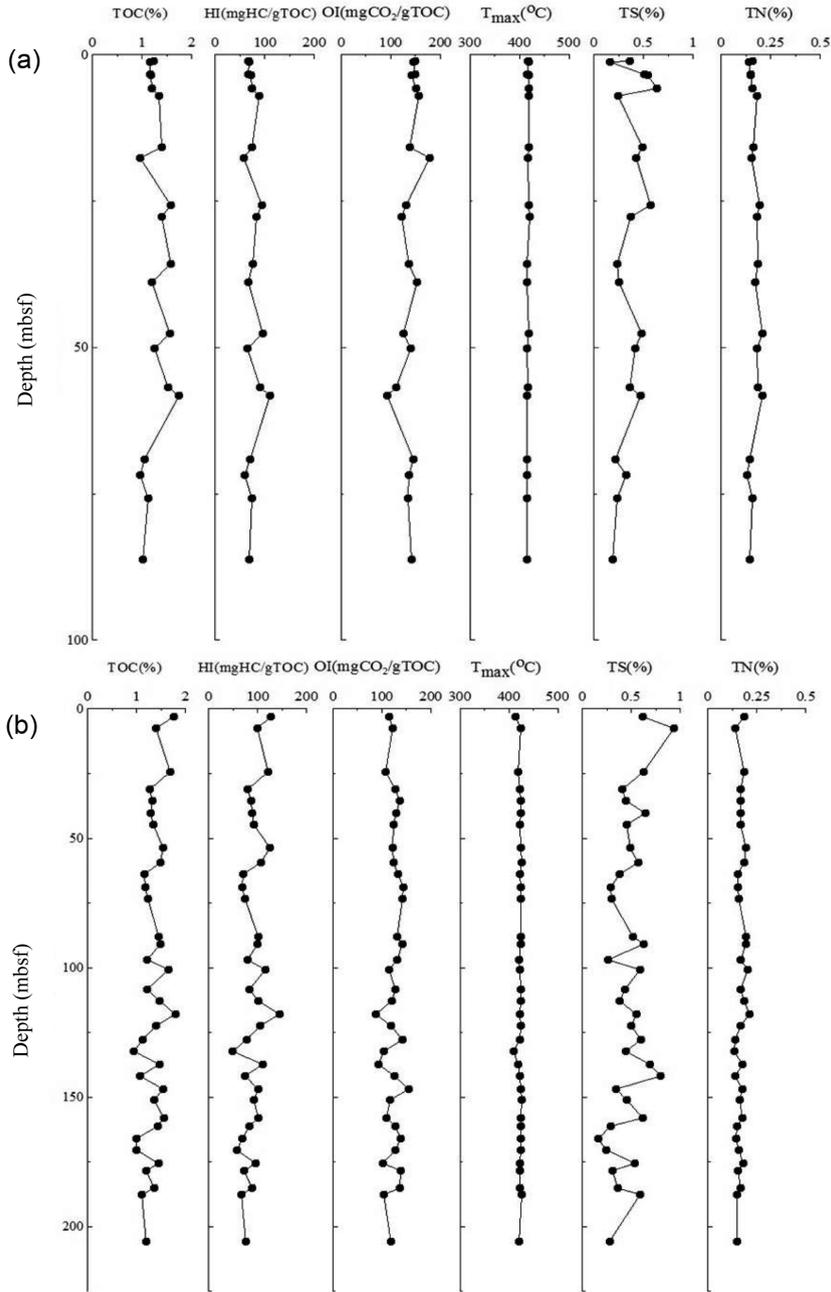


Fig. 4. Results of Rock-Eval pyrolysis and Elemental analysis of Leg 204 Site 1249C(a) and Site 1251B(b).

5.4. 탄소 및 질소 안정동위원소 함량

분석결과 Site 1249C의 퇴적물 시료의 탄소 안정동위원소($\delta^{13}C_{org}$) 비와 질소 안정동위원소($\delta^{15}N_{org}$) 비는 각각 -22.46~-21.41‰(평균 -21.86‰)과 1.84~4.45‰

(평균 3.32‰)로 측정되었으며 Site 1251B의 퇴적물 시료의 탄소 안정동위원소 비와 질소 안정동위원소 비는 각각 -21.83~-20.70‰(평균 -21.32‰)과 3.35~7.38‰(평균 4.80‰)로 측정되었다(Fig. 5).

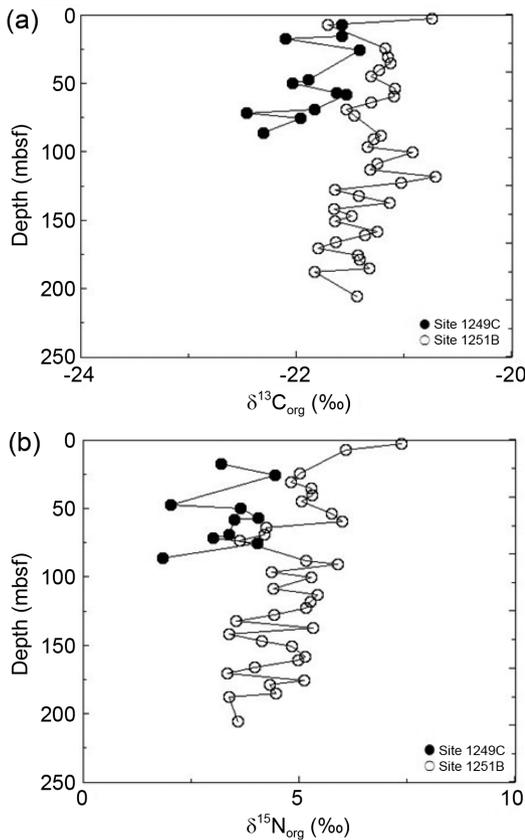


Fig. 5. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (a) and $\delta^{15}\text{N}_{\text{org}}$ (b) profiles from Leg 204 Site 1249C and Site 1251B.

6. 토 의

6.1. 총 유기탄소와 황 함량

C/S 비는 유기물의 기원과 퇴적 당시 생성환경을 유추하는 지시자로 이용된다(Berner and Raiswell, 1983; 1984). 육성 기원 유기물은 황산염이 적은 담수에서 퇴적되기 때문에 황산염 환원작용(sulfate reduction)이나 황철석을 생성하는데 필요한 SO_4^{2-} 의 양이 적기 때문에 일반적으로 육성 기원 유기물의 C/S비는 해양퇴적물보다 낮은 반면, 정제 환경이나 무산소 환경에서는 유기물이 황산염 환원작용에 의해 소모되기 때문에 C/S비가 해양퇴적물에 비해 높은 값을 나타낸다(Berner and Raiswell, 1983, 1984; Berner, 1984). 일반적으로 해양 세립질 퇴적물(normal marine, fine-grained sediment)의 경우 평균 C/S비는 약 2.8이고, 이를 기

준으로 산소가 풍부한 환경(oxic condition)과 산소가 결핍된 환경(anoxic condition)으로 구분한다(Goldhaber and Kaplan, 1974; Leventhal, 1983; Berner, 1984). 분석결과 Site 1249C와 Site 1251B의 C/S비는 일반적인 해양환경에서 퇴적된 해양퇴적물임을 확인할 수 있었다. 이것은 유기물 퇴적당시 환경이 일반적인 해양환경이었음을 시사하며 이러한 결과는 연구지역의 퇴적물이 해성 조류 기원이 우세하다는 TOC/N비의 결과와 일치한다(Fig. 6a).

6.2. 유기물의 기원

유기물의 기원을 규명하기 위한 연구로서 총 유기탄소에 대한 총 질소의 함량비(TOC/N ratio), 수소지수와 산소지수의 관계, 탄소 동위원소비 및 질소 동위원소비를 이용한다. 그러나 한 가지 방법만으로 유기물의 기원을 결정할 경우 해석의 오류를 범할 수 있기 때문에 본 연구에서는 다양한 분석 방법을 통하여 유기물의 기원을 추정 하였다(Stein, 1990).

6.2.1. 총 유기탄소에 대한 총 질소의 함량비

C/N비는 퇴적물 내에 보존되어 있는 유기물의 특성과 기원을 규명하는 지시자로 사용되어왔다(Müller and Suess, 1979; Stein, 1990). 기존의 연구결과에 의하면 C/N비는 유기물의 특성이나 기원에 따라 그 값이 다르지만 일반적으로 해성 조류 기원 유기물인 경우 그 값이 4~10이며, 육성 식물 기원 유기물은 20~100이다(Premuzic *et al.*, 1982; Jasper and Gagosian, 1990; Meyers, 1994; Meyers *et al.*, 1996). 그러나 C/N비는 유기체의 구성요소인 단백질 함량에 따라 그 값이 변하는데 일반적으로 동물이 식물보다 단백질 함량이 높기 때문에 총 유기탄소에 대한 총 질소의 함량비는 식물보다 동물이 상대적으로 낮은 값을 갖는다(Müller, 1977). 또한 C/N비를 이용할 때 이들의 값이 유기탄소와 유기 질소인 것을 고려해야 하는데 보통의 경우 무기질소는 유기질소와 비교하여 퇴적물 내에 그 양이 소량 포함되어 있기 때문에 C/N 비를 적용하기에 큰 문제가 없지만 총 유기탄소의 함량이 0.5%미만일 경우에는 총 질소 중의 무기질소의 비율이 높아질 수 있고, 무기질소가 일라이트와 같은 점토광물이나 암모니아를 많이 함유한 점토층일 경우에는 C/N비에 영향을 주어 잘못된 해석을 초래 할 수 있다. 그러므로 C/N비를 이용하여 유기물의 기원을 밝히고자 할 때에는 이러한 여러 가지 요인을 고려하여야 한다(Stevenson

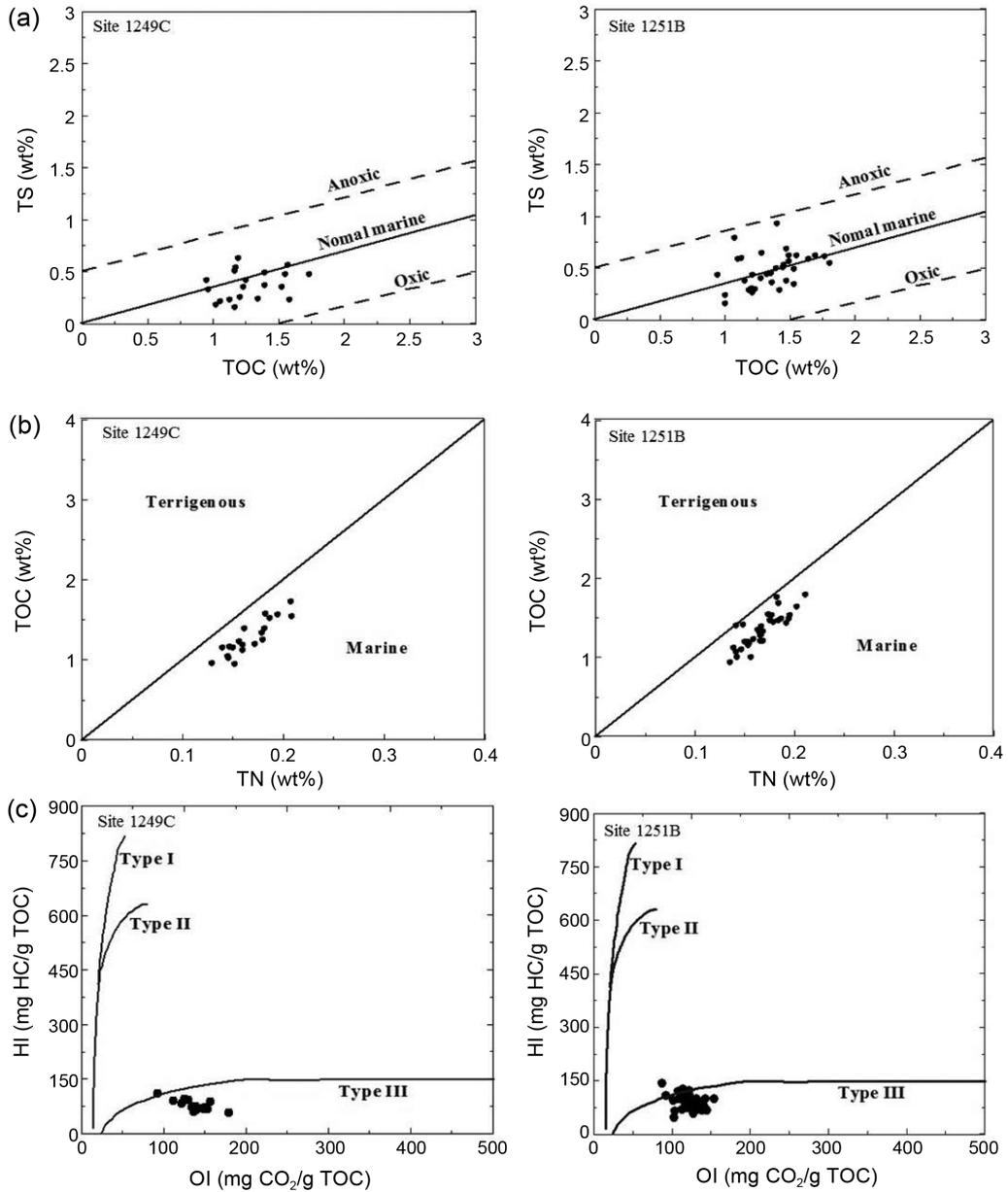


Fig. 6. The cross-plot of C/S ratio(a), C/N ratio(b) and HI vs. OI(c) from Leg 204 Site 1249C and Site 1251B.

and Cheng, 1972; Stein and Macdonald, 2003; Calvert, 2004). 분석된 퇴적물의 경우 무기질소는 유기질소에 비해 그 함량이 소량이므로 C/N비 적용에 큰 문제가 없다. 분석된 퇴적물 시료의 C/N비를 도시하면, Site 1249C와 Site 1251B에서 채취한 시료는 C/N비가 10이하로 퇴적물 내에 유기물이 해성 조류 기원이 우세함을 지시한다(Fig. 6b).

6.2.2. 수소지수와 산소지수

Rock-Eval 열분석은 유기물의 기원 및 열적 성숙도를 규명할 수 있는 지표로 심해 퇴적물 내에 포함된 유기물의 기원을 규명하는데 사용한다(Espitalié *et al.*, 1980; Meyers *et al.*, 1996). 수소지수는 단위 유기탄소가 생성할 수 있는 탄화수소 함량을 지시하며, 산소지수는 열분해 동안 생성된 이산화탄소의 양을 지시한다(Waples,

1985). 일반적으로 수소지수와 산소지수의 관계에 따라 유기물의 타입을 세가지(Type I, II, III)로 구분하는데, 수소지수가 300~800 mgHC/gTOC일 경우에는 Type I과 Type II인 해성 조류 기원 유기물로 간주하고 열적으로 미성숙한 퇴적물의 경우 수소지수가 100 mgHC/gTOC 이하로 Type III에 해당하는 육성 식물기원 유기물로 간주한다(Tissot and Welte, 1984). 그러나 수소지수는 스멕타이트(smectite), 일라이트(illite)와 같은 점토광물 및 석고(gypsum), 방해석 등의 함량이 증가하면 그 값이 매우 낮게 나타날 수 있고 유기물의 생물고란작용으로 인한 수소지수 값이 감소 한다는 연구 결과가 보고된 적이 있기 때문에 해석시 주의가 필요하다(Espitalié *et al.*, 1980; Orr, 1983; Hunt, 1996; Vetö *et al.*, 1994). Rock-Eval 열분해 방법에 의해 분석된 수소지수와 산소지수를 이용하여 van Krevelen-type diagram에 도시하면 Site 1249C와 Site 1251B에서 채취한 시료의 대부분은 Type III에 해당하는 육성 식물기원 진화 경로에 위치한다(Fig. 6c). 따라서 Rock-Eval 열분해 결과 카스카디아 대륙 주변부 하이드레이트릿지 지역에 퇴적된 두 코어 퇴적물은 육성 식물기원 유기물이 우세하며 이러한 결과는 앞서 분석한 C/N비, 탄소동위원소 비, 질소동위원소 비의 결과와 반대의 결과를 나타낸다. 이러한 상반된 결과는 동해 울릉분지와 이베리아 심해평원 및 대서양, 지중해 등에서 실시한 연구에서도 보고된 바 있는데, 해성 조류들이 퇴적 당시 해저면으로 침강하여 속성작용이나 산화작용을 받으면서 상대적으로 수소지수는 감소하고 산소지수는 증가하여 결과적으로 Type III의 특징을 갖는 것으로 사료된다(Meyers *et al.*, 1996; Çağatay *et al.*, 2001; Böttcher *et al.*, 2003; Kim, *et al.*, 2007). 또한, 분석된 퇴적물의 유기물 기원에 대한 상반된 지화학적 결과의 원인으로는 기존의 연구결과에 의해 확인된 원인 뿐만 아니라 Rock-Eval 열분해 시 유기물들의 기질 영향(matrix effect)도 고려하여야 한다(Katz, 1983; Dembicki, 1992). 열적으로 미성숙 단계에 해당하는 유기물의 열분해 과정에서 속성작용이나 산화작용과 같은 여러 가지 요인에 의하여 유기물의 특성을 제대로 반영하지 못하기 때문에 주의가 필요하다. 그러므로 Rock-Eval 열분해 결과 해석 시에는 원소분석, 동위원소 비 분석 등의 다양한 지화학적 지시자들의 결과를 종합하여 유기물의 기원 및 특징을 해석할 필요가 있다.

6.2.3. 유기물의 탄소동위원소 비

탄소동위원소 비는 질소동위원소 비와 총 유기탄소

에 대한 총 질소의 함량비 보다 외부 속성작용에 대하여 상대적으로 안정하기 때문에 퇴적물 내에 포함되어 있는 해성 조류 및 육성 식물 기원 유기물을 구분하는데 이용한다(Sackett and Thompson, 1963; Hedges and Mann, 1979; Dean *et al.*, 1986; Jasper and Gagosian, 1990; Thornton and McManus, 1994). 유기물의 탄소동위원소 비는 유기물의 기원과 광합성에 의한 분별작용을 반영한다. 일반적으로 육성기원 식물은 광합성의 경로에 따라 Calvin(C₃)과 Hatch-Slack(C₄)로 구분되며 대기 중의 이산화탄소로부터 C₃ 광합성 경로를 따르는 식물은 전체 식물의 90%를 차지하고 나무(Trees)나 관목식물(Shrubs)을 포함한다. C₃ 광합성 경로를 따르는 식물들의 탄소 동위원소비는 -32~-21‰(평균 -27‰)이며 C₄ 광합성 경로를 따르는 아열대 사바나 지역의 목초와 사초 등과 같은 식물은 대부분 사막기후 지역에 분포하며 탄소 동위원소비는 -17~ 9‰(평균 -14‰)이다. 유기물의 탄소 동위

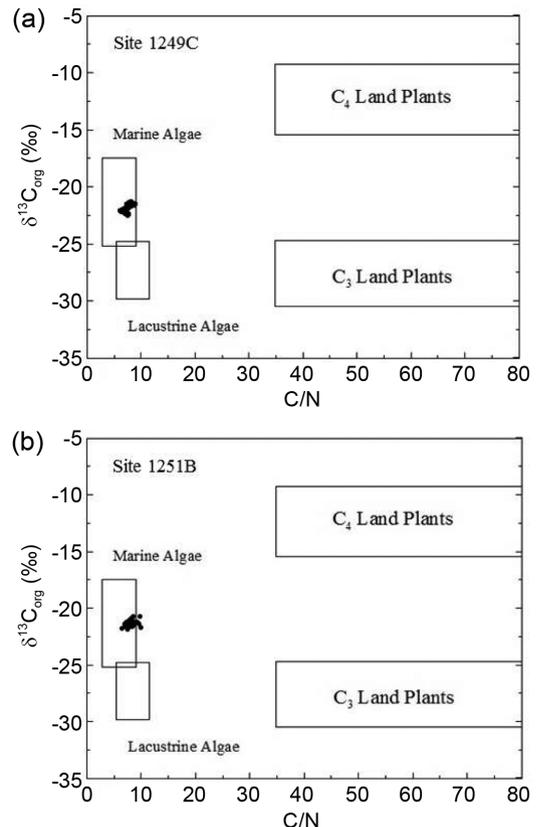


Fig. 7. The cross-plot of C/N ratio and $\delta^{13}C_{org}$ values from Leg 204 Site 1249C(a) and Site 1251B(b).

원소비가 0%인 해수에서 용존된 중탄산염으로부터 기인한 해양성 조류에 의해 생성되는 해성기원 유기물의 탄소 안정 동위원소비는 -23~-16‰(평균 -19‰)이다(Deines, 1980; Jasper and Gagosian 1989; Meyers, 1994). 분석된 퇴적물 시료의 총 유기탄소에 대한 질소의 함량비와 탄소동위원소 비를 도시하면 Site 1249C와 Site 1251B의 퇴적물 시료 내에 유기물들은 해성 조류 기원이 우세하다는 것을 지시한다(Fig. 7).

6.2.4. 유기물의 질소동위원소 비

퇴적물 내에 포함되어 있는 유기물의 질소동위원소 비는 수증시스템에서 유기물의 기원 및 숙성작용을 규명하는 지시자이다(Peters *et al.*, 1978; Sweeney and Kaplan, 1980). 일반적으로 육성 기원 유기물의 질소동위원소 비는 -5~18‰(평균값 3‰)이고 해성 기원 유기물의 질소 동위원소비는 7~10‰의 값을 가진다(Peters *et al.*, 1978; Schoeninger and DeNiro, 1984). 특히, 해성기원 유기물 중 식물성플랑크톤 기원 유기물의 질소동위원소 비의 평균값 범위는 4~6‰이며 가스 하이드레이트 집적 지역에서는 가스 하이드레이트와 관련하여 박테리아와 고세균의 질소 고착에 의하여 질소 동위원소 값이 낮게 나타난다(Xiaoguo *et al.*, 2006). 분석된 퇴적물 시료의 질소동위원소 비는 Site 1249C는 평균 3.32‰이고 Site 1251B는 평균 4.80‰로 두 사이트 모두 해성 조류기원이 우세하다. Site 1249C는 Site 1251B와 비교하여 평균 1.48‰ 낮은 값을 보이는데 이러한 결과는 가스 하이드레이트가 전 구간에서 나타나는 Site 1249C는 가스 하이드레이트 생성에 관여하는 박테리아 및 고세균의 질소 고착에 의하여 상대적으로 질소 동위원소 비가 낮게 나타나는 것으로 판단된다(Fig. 5).

6.3. 과거의 연구

6.3.1. 가스 하이드레이트 분포

가스 하이드레이트가 해저에 안정적으로 분포하기 위해서는 저온, 고압 조건이 충족되어야 한다(Sloan, 1998). 기존의 가스 하이드레이트 탐사시에 가스의 기원 및 열기원 가스의 공급여부를 밝히고 가스성분을 반정량화 하기 위한 목적으로 공기층 가스, 코어 간극 가스 및 압력코어 가스를 퇴적물내에서 채취하여 기체 크로마토그램을 이용한 가스 지화학적인 분석 방법이 이용되었다(Paull *et al.*, 1996, Lee *et al.*, 2003). Leg 204 시추 탐사에서는 가스 지화학적 분석 방법을 통하여 가스 기원을 크게 세가지로 구분하였는데 복합

체 주변지역의 퇴적물 내에 유기물로부터 생성된 생물 기원 가스와 동위원소적으로 무거운 심부에서 생성된 열기원 가스 및 생물기원 가스와 열기원 가스가 혼합되어 나타나는 양상이다(Tréhu *et al.*, 2003). Leg 204 탐사 지역의 가스기원은 지역적으로 차이가 있지만 공통적으로 하이드레이트 릿지 정상부에 위치한 코어 퇴적물에서는 분지지역보다 가스 하이드레이트 양이 3~4배 높게 산출되었다. 특히 하이드레이트 릿지 정상부에 위치한 Site 1249C는 해저면으로부터 40 mbsf까지 가스 하이드레이트가 넓게 분포하고 압력 코어 분석 결과 심부에서 천부심도로 갈수록 메탄가스의 농도가 높아지고 13.5 mbsf와 33.5 mbsf 및 71.4 mbsf에서 메탄가스의 농도가 현장의 용해도보다 높은 것을 확인할 수 있었다(Lee, 2005). Site 1251B는 탄화수소 가스의 이동이 매우 미약하고 현장 메탄가스의 농도가 시추 심도에 따라서 비교할 만한 뚜렷한 차이가 없었으며 압력 코어 분석 결과 총 8개의 분석 구간 중 104.1 mbsf에서만 메탄가스의 농도가 용해도보다 높고 20.0 mbsf와 227.5 mbsf 구간에서는 현장의 용해도와 비슷한 양의 메탄가스 농도를 나타내어 가스 하이드레이트가 일부 구간에서만 소량으로 분포하는 것을 확인할 수 있었다(Lee *et al.*, 2003; Milkove *et al.*, 2004; Lee, 2005).

6.3.2. 가스기원

Leg 204의 주요 탐사 목적 중 하나는 남부 하이드레이트 릿지와 분지지역의 가스 기원 및 가스 하이드레이트 분포 특성을 파악하는 것이다. 일반적으로 심부 열기원 가스에 의한 가스 이동으로 생성된 가스 하이드레이트는 동위원소적으로 무거운 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄(C₂-C₅)이 우세하고 퇴적물의 숙성작용에 의한 생물기원 가스는 동위원소적으로 가벼운 메탄(-65~-62‰)의 양이 우세하다(Tréhu *et al.*, 2003). Leg 204의 코어 간극가스에서 측정된 탄화수소 중 프로판, 부탄, 펜탄(C₃-C₅)의 탄소동위원소 비는 메탄(C₁)의 탄소동위원소 비보다 상대적으로 무겁다(-27~-23‰). 그러나 에탄(C₂)의 탄소동위원소 비는 상반된 양상을 보이는데 간극가스 샘플의 메탄/에탄 비와 에탄가스의 탄소동위원소 비를 도시화하면 Horizon A 또는 BSR2와 같은 가스이동 통로가 존재하는 위치에서 시추한 코어에서는 메탄/에탄 비가 낮고 에탄가스의 동위원소 비가 무거우며(-32~-28‰) 가스이동 통로가 제한적인 분지 지역에서 시추한 코어에서는 상대적으로 메탄/에탄 비가 높고 에탄가스의 동위원소 비가 가볍다(-54~

-44%) (Claypool *et al.*, 2006). Site 1249 퇴적물 시료의 간극가스 성분은 전 구간에서 메탄이 90% 이상으로 우세한 가운데 기타 탄화수소(에탄, 프로판, 이소부탄 등)가 0.5% 미만으로 이루어져 있으며(Lee *et al.*, 2003) 사이트 내 메탄/에탄 비와 에탄가스의 탄소 동위원소 비를 도시화 해 본 결과 천부 퇴적물에서 열기원 gas와 생물기원 gas가 혼합되어 나타나는 것을 확인할 수 있었고 압력코어를 이용하여 분석한 메탄의 탄소 동위원소 비는 열기원 gas가 우세한 것을 확인할 수 있었다. 남부 하이드레이트 릿지 정상부에서 동쪽 분지 지역에 위치하고 있는 Site 1251는 다른 지점에 비하여 심도에 따른 가스 함량의 변화가 비교적 적고 회수된 가스 성분을 살펴보면 메탄이 80% 이상으로 우세한 가운데 에탄은 0.1% 미만으로 매우 소량 나타났으며 메탄/에탄 비와 에탄가스의 탄소 동위원소 비를 도시화 해 본 결과 초기 숙성작용에 의한 생물기원 gas가 우세한 것을 확인할 수 있었으며 압력코어를 이용하여 분석한 메탄의 탄소동위원소 비 역시 생물기원 gas가 우세한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 8; Lee *et al.*, 2003; Tréhu *et al.*, 2003; Milkove *et al.*, 2004; Claypool *et al.*, 2006). Site 1249C와 Site 1251B내에 퇴적된 유기물의 특성과 기원을 밝히기 위하여 실시한 원소분석, 열분석, 탄소 및 질소 동

위원소 분석 등 지화학 분석결과는 두 사이트의 유기물이 해성 조류(algae) 기원으로 동일한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 유기물의 기원이 동일함에도 불구하고 하이드레이트 릿지 정상부에 위치한 Site 1249C에서는 전 구간에서 가스 하이드레이트의 집적이 높고 분지 지역에 가까운 Site 1251B는 가스 하이드레이트가 일부 구간에서만 소량 발견되었다. 이러한 차이는 Site 1249C 하부에 가스 하이드레이트 생성에 필요한 습성 가스를 함유한 열기원 gas가 천부 퇴적물로 이동할 수 있는 Horizon A 또는 BSR2와 같은 이동 통로가 있음을 시사한다. 또한 프로판이나 이소부탄과 같은 무거운 습성gas가 해저면 가까운 곳에 분포하는 것은 해저면 근처까지 심부에서 생성된 열기원 gas가 공급된다는 것을 의미한다, 반면, Site 1251B 지점에서는 Site 1249C에 존재하는 Horizon A 또는 BSR2와 같은 이동 통로가 제한적이므로 심부의 열기원 gas가 해저면까지 이동할 수 없고, 그에 따라 천부 퇴적물까지 가스의 공급이 이루어지지 않아 열기원 gas보다는 현장에서 퇴적된 퇴적물의 숙성작용에 의한 생물기원 gas가 우세하여 가스 하이드레이트 생성에 필요한 gas가 제한적이었다.

7. 결 론

카스카디아 대륙 주변부 남부 하이드레이트 릿지에서 실시한 Leg 204 Site 1249C와 1251B퇴적물의 유기화학 분석을 통하여 유기물의 기원 및 지화학적 특성을 규명하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. ODP Leg 204 Site 1249C와 Site 1251B의 유기화학적 연구결과, C/S 비를 근거로 하여 해성조류 기원의 유기물이 우세한 것을 확인할 수 있었으며 C/N 비, 탄소 및 질소 안정동위원소 비를 근거로 판단하여 볼 때 해양기원 유기물이 우세한 동일한 결과를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 사이트 내 퇴적물의 퇴적당시 환경이 일반적인 해양 환경이었음을 시사한다. 그러나 Rock-Eval 열분석 결과는 다른 지화학적 결과와 반대의 결과를 나타낸다. 이러한 결과는 열적으로 미성숙한 유기물의 열분석 과정에서 숙성작용이나 산화작용 등에 의하여 유기물의 특성이 제대로 반영되지 못한 것으로 생각된다. 따라서 열분석 결과 해석 시에는 여러 가지 지화학적 지시자들의 결과를 종합하여 유기물의 기원 및 특징을 해석할 필요가 있다.

2. 과거의 Leg 204 연구 결과는 두 사이트 간 유기물의 기원이 동일함에도 불구하고 하이드레이트 릿지

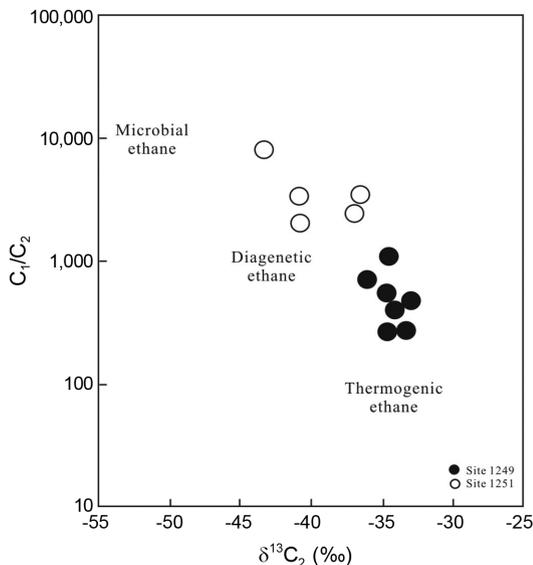


Fig. 8. Carbon Isotope Composition of Ethane Component of Gas Samples Plotted against C_1/C_2 Ratio of Gas at Site 1249 and 1251 (Modified from Claypool *et al.*, 2006).

정상부에 위치한 Site 1249C에서는 전 구간에서 가스 하이드레이트의 집적이 높은 반면, 분지 쪽에 가까운 Site 1251B는 가스 하이드레이트가 일부 구간에서만 소량 발견되는 차이가 있었다. 이러한 결과는 Site 1249C는 심부에 존재하는 가스 하이드레이트 생성에 필요한 습성 가스를 함유한 열기원 가스가 천부 퇴적물로 이동할 수 있는 이동 통로(Horizon A 또는 BSR2)가 있음을 시사한다. 이를 뒷받침 하는 근거로 프로판이나 이소부탄과 같은 무거운 습성가스가 해저면 가까운 곳에 분포하는 것과 메탄/에탄 비 및 에탄 가스의 탄소동위원소 비를 도시화 해 본 결과를 통하여 해저면 근처까지 열기원 가스가 공급된다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 가스 하이드레이트 집적이 미비한 동쪽 분지 지역인 Site 1251B는 심부의 열기원 가스가 이동할 수 있는 이동통로가 제한적이므로 가스 공급이 원활하게 이루어지지 않는다. 따라서 가스 하이드레이트 생성에 필요한 가스가 현장에서 퇴적된 퇴적물의 숙성작용에 의한 생물기원 가스로 한정되어 있기 때문에 가스 하이드레이트가 제한적으로 생성되는 것으로 본다.

사 사

이 논문은 2013년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 국제해저지각시추 사업 및 가스 하이드레이트 탐사 개발 사업이다. 시료 채취에 도움을 준 JOIDES Resolution의 연구자 및 승조원들께 감사를 드리며, 본 논문의 오류를 지적해 주고 세밀히 검토하여준 익명의 심사위원에게도 심심한 감사를 표한다.

참고문헌

- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica 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.
- Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.48, p.605-615.
- Bttcher, M.E., Rinna, J., Warning, B., Wehausen, R., Howel, M.W., Schnetger, B., Stein, R., K., Brumsack, H.J. and Rullkter, 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.
- Cađatay, 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. *Chemical Geology*, v.175, p.467-484.
- Calvert, S.E. (2004) Beware intercepts: interpreting compositional ratios in multi-component sediments and sedimentary rocks. *Organic Geochemistry*, v.35, p.981-987.
- Clague, D., Maher, N. and Paull, C.K., (2001) High-resolution multibeam survey of Hydrate Ridge, offshore Oregon. in Paull, C.K., and Dillon, W.P. (eds.), *Natural Gas Hydrate: Occurrence, Distribution, and Detection*. American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series, v.124, p.297-306.
- Claypool, G.E., Milkov, A.V., Lee, Y.J., Torres, M.E., Borowski, W.S. and Tomaru, H. (2006) Microbial methanogenesis and gas transport in shallow sediments of an accretionary complex, southern Hydrate Ridge (ODP Leg 204), offshore Oregon, USA. In Tréhu, A.M., Bohrmann, G., Torres, M.E., and Colwell, F.S. (eds.) *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v.204, p.1-52.
- Dean, W.E., Arthur, M.A. and Claypool, G.E. (1986) Depletion of $\delta^{13}\text{C}$ in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic or environmental signal?. *Marine Geology*, 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*, Elsevier, Amsterdam, 1A, p.329-406.
- Dembicki, H. (1992) The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, v.18, p.531-539.
- Dickens, G.R. (2001) Modelling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: Significance for the Latest Paleocene Thermal maximum. In: Paull C.K., and Dillon, W.P. (eds.) *Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. American Geophysical Union, Washington D.C., p.19-38.
- Espitalié J., Madec, M. and Tissot, B. (1980) Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.64, p.59-66.
- Goldharber, M.B. and Kaplan, I.R. (1974) The sulfur cycle. *The Sea Wiley & Sons*, New York, v.5, p.569-655.
- Hedges, J.I. and Mann, D.C. (1979) The Lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, p.1809-1818.
- Hovland, M., Lysne, D. and Whiticar, M. (1995) Gas hydrate and sediment gas composition, Hole 892A. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v.146 (Pt1).
- Hunt, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, New York, 743p.

- Jasper, J.P. and Gagosian, R. (1989) Glacial-interglacial climatically forced $\delta^{13}\text{C}$ variations in sedimentary organic matter. *Nature*, v.342, p.60-62.
- Jasper, J.P. and Gagosian, R.B. (1990) The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pygmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.54, p.117-132.
- Katz, B.J. (1983) Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry*, v.4, p.195-199.
- Katz, M.E., Pak, D.K., Dickens, G.R. and Miller, K.G. (1999) The source and fate of massive carbon input during the Latest Paleocene Thermal Maximum. *Science*, v.286, p.1531-1533.
- Kennett, J., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., and Behl, R.J. (2003) Methane hydrate in Quaternary climate change: The Clathrate Gun Hypothesis. AGU special publication, v.54, p.216.
- Kim, J.H., Park, M.H., Ryu, B.J., Lee, Y.J., Oh, J.H., Cheong, T.J. and Chang, H.W. (2007) Origin of Organic Matter and Geochemical Variation of Upper Quaternary Sediments from the Ulleung Basin. *The Korea Society of Economic and Environmental Geology*, v.40, p.605-622.
- Kulm, L.D., Suess, E., Moore, J.C., Carson, B., Lewis, B.T., Ritger, S.D., Kadko, D.C., Thornburg, T.M., Embley, R.W., Rugh, W.D., Massoth, G.J., Langseth, M.G., Cochrane, G.R. and Scamman, R.L. (1986) Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. *Science*, v.231, p.561-566.
- Kvenvolden, K.A. and Lorenson, T.D. (2001) The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate. In: Paull C.K., and Dillon, W.P., (eds.) *Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*. American Geophysical Union, Washington D.C., v.124, p.3-18.
- Lee, Y.J. (2005) Gas Hydrate Exploration by using PCS(Pressure Core Sampler): ODP Leg 204. *The Korea Society of Economic and Environmental Geology*, v.38, p.165-176.
- Lee Y.J., Han, H.C., Rye, B.J. and Leg 204 shipboard scientific party. (2003) New gas geochemical proxies to detect gas hydrate: Preliminary results of ODP Leg 204. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.39, p.287-300.
- Leventhal, J.S. (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.47, p.133-137.
- MacKay, M.E. (1995) Structural variation and landward vergence at the toe of the Oregon accretionary prism. *Tectonics*, v.14, p.1309-1320.
- MacKay, M.E., Moore, G.F., Cochrane, G.R., Moore, J.C. and Kulm, L.D. (1992) Landward vergence and oblique structural trends in the Oregon margin accretionary prism: implications and effect on fluid flow. *Earth Planet, Science Letters*, v.109, p.477-491.
- Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v.114, 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. *Organic Geochemistry*, v.25, p.69-78.
- Milkov, A.V., Claypool, G.E., Lee, Y.J., Xu, W., Dickens, G.R., Borowski, W.S. and the ODP Leg 204 Scientific Party, (2003) In situ methane concentrations at Hydrate Ridge, offshore Oregon: New constraints on the global gas hydrate inventory from an active margin. *Geology*, v.31, p.833-836.
- Milkov A.V., Dickens, G.R., Claypool, G.E., Lee, Y.J., Borowski, W.S., Torres M.E., Xu W., Tomaru H., Tréhu, A.M. and Schultheiss, P. (2004) Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core. *Earth and Planetary Science Letters*, v.222, p.829-843.
- Miukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. and Kruger, M.A. (1995) Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltene, Scotian Basin. *Organic Geochemistry*, 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.41, p.765-776.
- Müller, P.J. and Suess, E. (1979) Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic carbon in the ocean 1. *Organic carbon preservation*. *Deep-Sea Research Part A*, v.26, p.1347-1362.
- Orr, W.L. (1983) Comments on pyrolytic hydrocarbon yields in source-rock evaluation. In: Bjoroy et al. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley & Sons, p.775-787.
- Paull, C.K., Matsumoto, R. and Wallace P.J. (1996) Proc. ODP Initial Report, 164: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 623p.
- Peters, K.E., Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1978) Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography*, v.23, p.598-604.
- 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. *Organic Geochemistry*, v.4, p.63-77.
- Sackett, W.M. and Thompson, R.R. (1963) Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.47, p.525-528.
- Schoeninger, M.J. and DeNiro, M.J. (1984) Nitrogen and carbon isotope composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.48, p.625-639.
- Shipboard Scientific Party (2002) Leg 204 Preliminary Report, Ocean Drilling Program, TX, 81p.
- Shiple, T.H. and Didyk, B.M. (1982) Initial Reports, Deep Sea Drilling Projects. 66, US Govt Printing Office, 547p.
- Sloan, E.D. (1998) *Clathrate Hydrates of Natural Gas*. 2nd (ed.), Marcel Dekker, New York, 641p.
- Stein, R. and Macdonald, R.W. (2003) Geochemical proxies used for organic carbon source identification in

- Arctic Ocean sediments. In: Stein, R., Macdonald, R.W. (eds.) *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Springer, New York, p.24-32.
- Stein, R. (1990) Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Marine Letters*, v.10, p.37-44.
- Stevenson, F.J. and Cheng, C.N. (1972) Organic geochemistry of the Argentine Basin sediments: carbon-nitrogen relationship and Quaternary correlation. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v.36, p.653-671.
- Suess, E., Bohrmann, G., Rickert, D., Kuhs, W.F., Torres, M. E., Trhu, A. and Linke, P. (2002) Properties and fabric of near-surface methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia margin: Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, p.740-744.
- Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. (1980) Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Marine Chemistry*, v.9, p.81-94.
- 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. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.38, p.219-233.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin-Heidelberg, 538 p.
- Torres, M.E., Bohrmann, G., McManus, J., deAngelis, M.A., Hammond, D., Klinkhammer, G., Suess, E. and Tréhu A.M. (1999) Geochemical observations on Hydrate Ridge, Cascadia margin, July 1999. OSU Data Report 174, 87p.
- Trhu, A.M. and Bangs, N., (2001) 3-D seismic imaging of an active margin hydrate system, Oregon continental margin, report of cruise TTN112. OSU Data Report, 182p.
- Trhu, A.M., Bohrmann, G., Rack, F.R. and Leg 204 Shipboard Scientific Party, (2003) ODP, Initial reports, 204 [CD-ROM]. Available from: Ocean Drilling Program, Texas A&M University, College Station TX USA, p.77845-9547.
- Trhu, A.M., Torres, M.E., Moore, G.F., Suess, E. and Bohrmann, G. (1999) Temporal and spatial evolution of a gas-hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon Continental margin. *Geology*, v.27, p.939-942.
- Vet, I., Hetenyi, M., Demeny, A. and Hertelendi, E. (1994) Hydrogen index as reflecting intensity of sulphide diagenesis in non-bioturbated, shaly sediments. *Organic Geochemistry*, v.22, p.299-310.
- Waples, D.W. (1985) *Geochemistry in Petroleum Exploration* International Human Resources Development Corporation, Boston, 32-33p.
- Westbrook, G.K., Carson, B. and Musgrave, R.J. (1994) ODP Initial Reports, 146 (Pt 1): College Station, TX, Ocean Drilling Program.
- Xiaoguo, Y.U., Jiabiao, L.I., Gong, J., Chen, J., Xiaobing, J., Lee, Y.J., Hongliang, L.I. and Jie, X.U. (2006) Stable carbon and nitrogen isotopic composition of gas hydrate-bearing sediment from Hydrate Ridge, Cascadia Margin. *Science in China, Series D Earth Sciences*, v.49, p.872-880.

2013년 11월 14일 원고접수, 2013년 12월 28일 1차수정, 2014년 1월 9일 게재승인