

해저면하 메탄 하이드레이트의 불안정성과  
간빙기 동안의 지구온난화와의 관계

Methane hydrate instabilities under sea floor  
and its relationship with abrupt global  
warming during the last interglacial

2010. 8

한국연구재단

# 제 출 문

한국연구재단 이사장 귀하

본 보고서를 “해저면하 메탄 하이드레이트의 불안정성과 간빙기 동안의 지구 온난화와의 관계” 연구의 연구결과보고서로 제출합니다.

2010 년 8 월 30 일

연구 책임자 : 소속 한국해양연구원

성명 현 상 민 (인)

연구결과요약문(국문)

분 야	국제협력	성 명	현 상민
과제번호	(과제번호 F01-20008-00010133-0)	소 속	한국해양연구원
중 심 어	메탄 하이드레이트, 간빙기, 지구온난화		
연구과제명	해저면하 메탄 하이드레이트의 불안정성과 간빙기 동안의 지구온난화와의 관계		

지구환경변화의 제 분야, 특히 그 중에서도 지구온난화와 관련된 지구의 기후변화는 가장 중요한 사회적, 과학적 이슈중의 하나이다. 다양한 분야에서 기후변화 특히 지구온난화의 원인에 대해 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 최근의 연구결과에 의하면 다양한 원인 중에서 과거의 기후변화를 야기시키는 요인중의 하나로 주목되고 있는 해저면으로부터의 메탄가스의 방출(seeping)에 관한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다(Kennet, and Stott 1991; Kennett et al., 2000). 메탄 하이드레이트의 대기중 거동은 이산화탄소와 밀접하게 관계되고 있으며 온난화에 큰 영향을 미치는 온실가스로 여겨지기 때문이다. 지금까지의 연구결과 세계의 많은 곳에서 해저면에 메탄 하이드레이트가 매장되어있는 것으로 보고되고 있다. 또한 이렇게 매장된 메탄 하이드레이트는 지구역사상 빈번하게 외적인 요인에 의해 매장에 필요한 안정영역(온도, 압력 조건)이 붕괴되면서 해리되어 메탄가스가 되고 결국 해수중으로 방출되었다고 보고되고 있다. 이 연구는 해저면에 매장되었던 메탄 하이드레이트가 해리하면서 메탄가스가 해수중으로 방출되었고 결국 대기중으로 방출되어 온난화에 영향을 미쳤을 것이라는 기존 연구결과를 가정하고 동해에서 얻어진 퇴적물중의 유기화합물을 추출하여 과거의 기록을 살펴보게 되는 것이다.

이 연구를 통해 동해 퇴적물에 대한 다양한 분석이 수행되었다. 시료는 기존의 시료를 이용하였지만, 새롭게 퇴적물에 대한 연대측정, 유기물 함량 변화 조사, 그리고 이 연구의 중요한 부분이 되는 유기화합물(diploptene)분석과 이 유기화합물에 대한 탄소동위원소 분석이 일본 측에서 수행되었다. 동해에서 얻어진 주상시료에 대한 각종의 연구결과 메탄 하이드레이트의 방출을 지시하는 유기화합물의 양은 현재보다 빙기에 대량으로 나타나고 있음이 나타났다. 또한 이렇게 증가한 메탄가스의 기원을 알아보기 위해 이 메탄가스에 대한 탄소동위원소를 분석한 결과 메탄가스의 양이 증가한 시기와 증가하지 않은 시기간에는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 메탄가스의 탄소 동위원소값은 그 기원에 따라 다양한 값을 보이기 때문에 이번 연구에서 나타난 빙기동안의 가벼워진 탄소동위원소 값은 메탄 하이드레이트에서 직접적으로 해리되어 방출되었음을 지시하는 것이라 할 수 있다. 즉, 동해 해저퇴적물에 대한 지화학적 연구결과 동해에서도 최종빙기 (약 1만 8천년전)에는 해저에 매장되었던 메탄 하이드레이트가 안정영역이 불안정화 되면서 해수중으로 대량의 메탄가스를 방출한 것으로 나타났다.

이와 같이 본 연구의 연구결과는 동해퇴적물에서 메탄하이드레이트의 해리가 일어났고, 이 결과로 인해 메탄 가스가 지층으로 방출되었으며 다시 대기중으로 방출된 것으로 유추할 수 있었다. 그러나 정량적으로 얼마나 지구온난화에 영향을 미쳤는지에 대한 연구는 추가로 수행되어야 할 것으로 생각된다.

**연구결과요약문(영문)**

Field		Author	Sangmin Hyun
Project No.	F01-20008-00010133-0)	Organization	KORDI
Keywords	Methane hydrate, interglacial, global warming		
Title	Methane hydrate instabilities under sea floor and its relationship with abrupt global warming during the last interglacial		

Recently, methane hydrates have been known to be preserved in marine sediments, are of interest both as a potential resource for future energy and as a controlling factor for past climate changes (Max et al., 1997; 2003; Kennett et al., 2000; 2003). The concentration of methane trapped in polar ice cores is a function of its atmospheric concentration, and varies through glacial and interglacial intervals (Brook et al., 1996). For this reason, the sources of atmospheric methane in the past are of great concern. Previous studies have shown that methane hydrate instability and episodic methane gas emission to the water column and atmosphere are clearly related to environmental changes over geological time scales (Kennett et al., 1999; Dickens et al., 1995; Padden et al., 2001; Archer, 2007). Focused studies on methane hydrate dissociation and seepage into the water column, and its effects on global climate, have been conducted in various regions (Hinrichs et al., 2003; Kennett et al., 2003; Uchida et al., 2004).

In this research, the presence of diploptene was identified and its concentrations in the two cores exhibited temporal variations, and ranged from 1.7 to 632.1 ng/g (average, 87 ng/g) in the core 06GHSA P6 and from 1.4 to 42.2 ng/g in the core 06GHSA P1 (average, 20.1 ng/g). Elevated diploptene concentrations in the core 06GHSA P6 were associated with the sediments of glacial intervals. In both cores,  $\delta^{13}C_{dip}$  exhibited significant variations, ranging from 22.3 to 61.3‰. In the core 06GHSA P6, extreme  $\delta^{13}C_{dip}$  depletion was evident in the sediments deposited under glacial conditions, whereas Holocene sediments were relatively enriched. High diploptene concentrations correspond to depleted  $\delta^{13}C_{dip}$ , indicating that carbon was, in part, derived from methanotrophic bacterial activities. Low diploptene concentrations may reflect a cyanobacterial origin, whereas high concentrations may reflect methanotrophic bacteria. The presence of depleted  $\delta^{13}C_{dip}$  may, therefore, record the dissociation of gas hydrates and methane seepage during glacial intervals for the core 06GHSA P6.

Methane hydrate release may have been triggered by paleoceanographic changes such as sea level fluctuations. Unlike the Santa Barbara Basin and North Pacific Ocean, in which episodically light carbon isotopic signals have been attributed to warm intermediate water influx (Kennett et al., 2000; Uchida et al., 2004), lowered sea levels during glacial periods may have reduced the stability of methane hydrate in East Sea sediment. Dissociation of the hydrate could have resulted in methane seepage. This is the first evidence of methane hydrate instability, inferred from compound-specific analysis of the East Sea sediments.

# 목 차

1. 서 론 .....	4
2. 연구방법 및 이론 .....	5
3. 결 과 .....	9
4. 고 찰.....	10
5. 결 론.....	11
6. 인용문헌 .....	11

## 해저면하 메탄 하이드레이트의 불안정성과 간빙기 동안의 지구온난화와와의 관계

### 1) 서론

최근 지구온난화와 관련된 지구의 기후변화는 가장 중요한 과학적 이슈중의 하나이다. 다양한 분야에서 기후변화 특히 지구온난화와 관련된 연구가 진행중에 있으며 기후변화를 일으키는 다양한 메커니즘, 원인 및 그 경향과 미래예측에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 그 중 과거의 기후변화를 야기시키는 요인중의 하나로 주목되고 있는 해저면으로부터의 메탄가스의 방출(seeping)에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔다(Kennet, and Stott 1991; Kennett et al., 2000). 이 연구는 메탄 하이드레이트의 방출과 관련하여 방출을 지시하는 유기화합물에 대한 연구결과를 국제 공동학회에서 토의하던 중 동해퇴적물에 대한 기 발표된 연구가 부재하다는 관점에서 일본측 연구자의 관심표명으로 인해 연구제안서를 제출하게 되었다.

해저퇴적물은 지구환경변화에 대한 다양한 정보를 제공한다. 동해는 기 알려진 바와 같이 한국 지질자원연구원과 한국해양연구원에서 해저면에서 메탄 하이드레이트 결정을 발견한 바 있다. 현재까지는 자원적인 측면에서 메탄 하이드레이트를 발견하고 상용화를 위한 기반연구 등에 초점이 맞추어져 연구가 진행되었다고 할 수 있다. 그러나 기술한 바와 같이 메탄 하이드레이트는 자원으로로서의 중요성과 함께 지구의 기후변화를 조절하는 중요한 온실가스로서 주목받고 있기 때문에 이에 대한 연구가 절실한 형편이다. 특히 비교적 긴 time scale인 지질학적 연대에 해당하는 빙기 및 간빙기에 있어서 해저면으로부터의 메탄 방출을 지구온난화 및 그 외 다른 환경변화에 어떻게 영향을 미쳤는지 잘 알려져 있지 않다.

해저면 메탄 하이드레이트는 과거에 형성된 잠재자원으로 평가받는 동시에 지구환경에 큰 영향을 미칠수 있는 것으로 평가받고 있다. 따라서 에너지원으로 활용하려는 연구가 세계 각지에서 진행됨과 동시에 에너지원으로 활용하는데 필연적으로 수반되는 환경문제에 관한 연구도 중요한 연구과제중의 하나로 인식되고 있다. 이러한 관점에서 이미 선진 외국에서는 환경과 관련해서 해저에 매장된 메탄 하이드레이트의 해리에 따른 제 환경변화, 특히 대기 중 메탄농도의 변화가 지구 기후변화에 크게 영향을 미치고 있음을 지적하고 있다(Archer, 2007; Brook et al., 1999; Cannariato and Stott, 2004; Garidel-Thoron et al., 2004 ).

특히 해저면에 매장된 메탄 하이드레이트의 불안정성과 지구온난화와와의 관계(Raynaud et al., 1998; Hill et al., 2006)에 대해서는 해저면에 서식하는 저서생물의 생태계문제 (Hesselboet al., 2000)등을 포함하여 많은 연구사례가 있다. 또한 세계적으로도 여러 지역에서 해저의 메탄 하이드레이트 분출과 해양환경, 기후변화에 관한 연구가 많으며 이러한 해저의 메탄 하이드레이트는 특히 기후변화와 밀접히 관계되는 것으로 보고되고 있다(Kennet et al., 1990; Kennet and Stott, 1991; Koch et al., 1992; Garidel-Thoron et al., 2004).

이와 같은 중요성으로 인해 과거의 메탄 방출기록을 유기화합물과 같은 추적자를 이용해서 복원하고 그 환경에의 영향을 연구한 예도 많으며 이러한 분야는 새로운 분야로 인식되고 있다 (Hinrichs, et al., 1999; Zengler et al., 1999; Hinrichs et al., 2003; Inagaki et al., 2003; Uchida et al., 2004; Ohkushi et al., 2005). 이와 같이 현재 세계적으로 지구의 기후변화나 온실가스의 증가에 대한 관심이 증폭되고 있는바 메탄 하이드이트의 개발과 관련되어 지구의 기후변화에 대한 연구가 시급한 실정이다.

이 연구는 지구온난화와 관련된 해저면의 불안정성을 빙기-간빙기의 시간스케일로 복원하고 분

석기술을 습득하며 국제적 공동연구를 통하여 연구결과를 도출하고자 하는 목적으로 수행되었다.

## 2) 연구방법 및 이론

이 연구는 해저퇴적물을 이용하여 퇴적물중에 존재하는 유기화합물을 추출하고 이 유기화합물에 대한 동위원소분석을 주된 내용으로 한다. 그러나 이 유기화합물의 농도 및 탄소동위원소는 퇴적물이 언제 퇴적되었는지를 알아야 시간변화에 따른 유기물 동위원소의 변화를 알수 있으며 시기별로 그 의미를 부여할 수 있다. 따라서 가장 기본이 되는 퇴적물은 타 연구과제에서 얻어진 퇴적물을 이용했음을 밝혀둔다. 또한 타 연구과제와 연계되기 때문에 일부 자료는 기존에 알려진 자료를 이용했으며 이 연구를 통해서 추가로 시도된 분석은 다음과 같다.

1. GC(Gas Chromatography)를 통한 diploptene의 검출 및 정량적 분석은 다음 순서와 같다.

### : 1-1. 초자기구

분석 전 초자기구는 자동세척장치 혹은 초음파세척기를 이용하여 세척하였다. 세척된 초자는 1차 증류수를 이용하여 헹군 후, 알루미늄 호일로 밀봉하였다. 밀봉된 초자는 450 °C에서 8시간 태워서 유기물을 제거한 후 사용 전까지 밀봉상태로 보관하였다. 모든 초자기구는 사용직전에 디클로로메탄으로 다시 세척하여 유기물에 의한 오염을 제거하였다.

### 1-2. 유기용매

유기용매는 초고순도인 B&J사(미국)의 GC<sup>2</sup> 등급을 사용하였으며, 사용전 같은 재고에 대해서 순도확인을 하였다. 소요되는 용매의 양을 계산한 후 그 양에 해당하는 용매를 농축하여 GC/MS로 오염을 확인하였다.

### 1-3. 표준물질

디플롭텐(diploptene, hop-22(29)-ene, Fig. 1.) 표준물질은 Chiron(노르웨이)사에서 구입하였다. 내부표준물질은 추출 전에 첨가하는 o-terphenyl(Supelco, 미국)과 deuterated PAHs(Ultra Scientific, 미국), 그리고 기기분석 전에 첨가하는 GC 표준물질인 p-terphenyl-d14(Supelco, 미국)을 사용하였다.

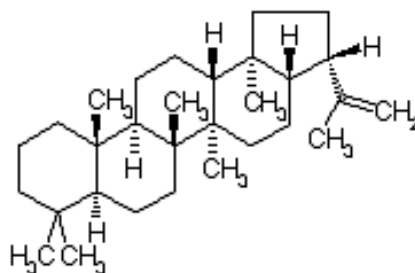


Fig 1. Molecular structure of diploptene.

#### 1-4. 기타시약

무수황산나트륨(Fisher, 미국)과 실리카겔(100~200 mesh, Davisil, 미국)은 사용전 450℃에서 태운 후 180℃에서 보관하였다.

#### 1-5. 추출 및 정제

일련의 분석과정은 Yamamoto et al.(2000)와 Uchida et al(2004)에서 제시된 분석방법을 일부 수정하였으며 추출, 정제, 그리고 기기분석과정으로 구성된다(Fig. 2). 추출은 적은 양의 시료에 많이 사용되는 가속용매추출장치를 사용하였다. 정제 및 분취는 마이크로 컬럼을 이용하였으며 4 가지 분액으로 분취하였다. 기기분석은 gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)를 이용하여 정량 및 정성분석을 동시에 진행하였다.

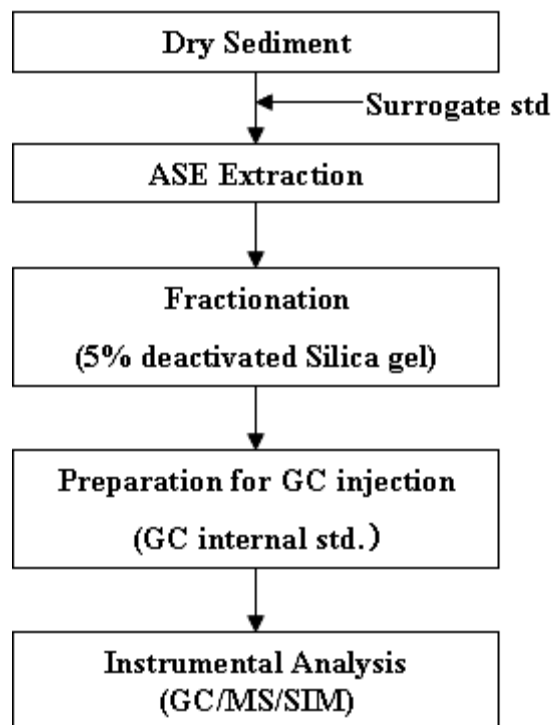


Fig. 2. Analytical processes of diploptene

#### 1-6. 추출(Extraction)

건조된 시료 1 g을 가속용매추출장치(Accelerated Solvent Extractor, Dionex사, 미국)를 사용하여 추출하였다. 추출 전 내부표준물질(o-terphenyl, deuterated PAHs)을 첨가하였다. 추출액을 플라스크에 옮겨 담은 후 회전증발농축기 및 질소농축기를 이용하여 1 ml까지 농축하였다. 농축액에 남아있는 잔류수분 제거를 위해 파스퇴르 피펫에 무수황산나트륨을 채운 후 통과시켰다. 용출액을 4 ml 바이알에 담은 후 질소가스를 이용하여 완전히 농축하였다. 용매치환을 위해 바이알에 헥산 0.5 ml을 추가하였다.



### 1-7. 분취(Fractionation)

5인치 파스퇴르 피펫에 유리솜(glass wool)을 채운 후 헥산으로 세척하였다. 실리카겔을 디클로로메탄으로 세척한 후 증류수 5%로 비활성화(deactivation)시켰다. 비활성화 처리된 실리카겔에 헥산을 채워 보관했다. 실리카겔을 파스퇴르 피펫에 슬러리(slurry) 상태로 주입하여 4.5 cm 높이로 채웠다. 이후 2 ml(1 ml + 1 ml)의 헥산으로 칼럼을 세척했다. 용매치환된 시료를 피펫을 이용하여 칼럼에 주입하였다. 용출액은 4 ml 바이알에 받았다. 첫 번째 분취액(F1, aliphatic fraction)은 헥산을 3 ml(0.5 ml + 0.5 ml + 1 ml + 1 ml)을 흘려서 받았다. 두 번째 분취액(F2, polycyclic aromatic hydrocarbons fraction)은 헥산:톨루엔(3:1) 혼합용매를 3 ml(0.5 ml + 0.5 ml + 1 ml + 1 ml) 흘려서 받았다. 세 번째 분취액(F3, ketons, aldehydes)은 톨루엔을 4 ml(0.5 ml + 0.5 ml + 1 ml + 1 ml + 1 ml) 이용해서 받았다. 그리고 마지막 분취액(F4, alcohol, sterol)은 톨루엔:메탄올(3:1)을 4 ml(0.5 ml + 0.5 ml + 1 ml + 1 ml) 흘려서 받았다. 각각의 분취액은 질소가스에 완전히 농축시켰다. 농축이 끝난 바이알에는 GC 내부표준물질(terphenyl-d14)를 첨가한 후 헥산 200 ul를 넣었다. 이후 GC용 바이알에 옮겨 담은 후 기기분석을 진행하였다.

### 1-8. 기기분석

가스크로마토그래프(GC)는 Agilent 5890(미국)모델을 그리고 질량분석기(MS)는 Agilent 5972 모델을 사용하였다. GC분석조건은 주입구 온도는 300°C로 맞추었으며, 오븐온도 프로그램은 초기 온도 50°C에서 2분, 6°C/분으로 300°C까지 승온한 후 16.33분 대기시간을 가졌다. 컬럼은 J&W사의 DB-5MS(30 m x 0.25 mm, 0.25 um 필름두께)를 사용하였다. 시료는 자동주입기를 이용하여 2 ul를 주입하였다. GC와 MS의 연결부(transfer line) 온도는 280°C로 고정했다. 질량분석기는 시료분석 전 튜닝과정을 거쳐 이상유무를 확인하였으며 EM voltage 값이 1700 수준이었다. 정성분석을 위해서 MS의 스캔(scan)모드로 분자량 50 ~ 550까지를 스캔하였으며, 분석대상물질인 디플롭텐의 경우 분자량이 410으로 범위 내에서 정성이 가능하였다. 정량분석을 위해서 선택적 이온(selected ion monitoring) 방식을 사용하였으며, 정량 이온으로 191, 그리고 확인이온으로 240을 이용하였다. 선택적 이온 방식일 때 스캔 속도는 1.02 사이클/분이었다.

### 1-9. 정성 및 정량

GC/MS에서 분석대상물질의 정성은 크게 두 가지 방법을 사용해서 이뤄진다. 먼저 크로마토그램상에서 분석물질의 머무름 시간을 이용하는 방법이다. 이 방법은 일반적인 GC에서 주로 사용되는 방식이다. GC의 경우 이동상으로 기체를 사용하며 기체의 유량 및 압력이 기기적으로 정밀하게 제어가능하기 때문에 동일한 조건일 경우 머무름 시간의 변화가 거의 발생하지 않는다. 다만 동일한 시간대에 겹쳐서 나타날 수 있는 피크가 있을 수 있으므로 질량분석기에서의 정성이 필수적이다. 본 분석에서는 표준물질과 시료에서 나타난 디플롭텐의 머무름 시간이 45.968분으로 완벽히 일치하였다(Fig. 3). 그리고 두 번째 방식은 주로 검출기로 질량분석기를 사용할 때 가능한 것으로 피크의 스펙트럼을 확인하는 것이다. 각각의 물질은 고유한 질량 스펙트럼을 가지며 이러한 스펙트럼은 미국 NIST(National Institute of Standards & Technology) 등에서 라이브러리를 구축해 놓고 있어서 쉽게 확인이 가능하다. 본 연구에서 분석된 디플롭텐의 경우 아직 라이브러리에 등재가 되지 않아서 확인을 위해서는 표준물질이 필수적이다. 표준물질과 시료에서 나온 스펙트럼이 95%이상 일치되는 것을 확인하였다(Fig. 3).

분석물질의 정량을 위해서 세 가지 농도 수준 범위에서 검량선을 작성하였다(Fig. 4). 저농도 (0.11 ng/ml), 중간농도(0.44 ng/ml), 고농도(1.1 ng/ml)의 표준물질을 사용하였으며 내부표준물질과의 상대적인 반응도(relative response)를 이용하였다. 내부표준물질 방법은 외부 표준물질 검량방법에 비해 분석과정 중의 오차 및 기기상태에 따른 편차를 줄일 수 있는 이점이 있어서 미량물질 분석에 널리 사용되는 방식이다.

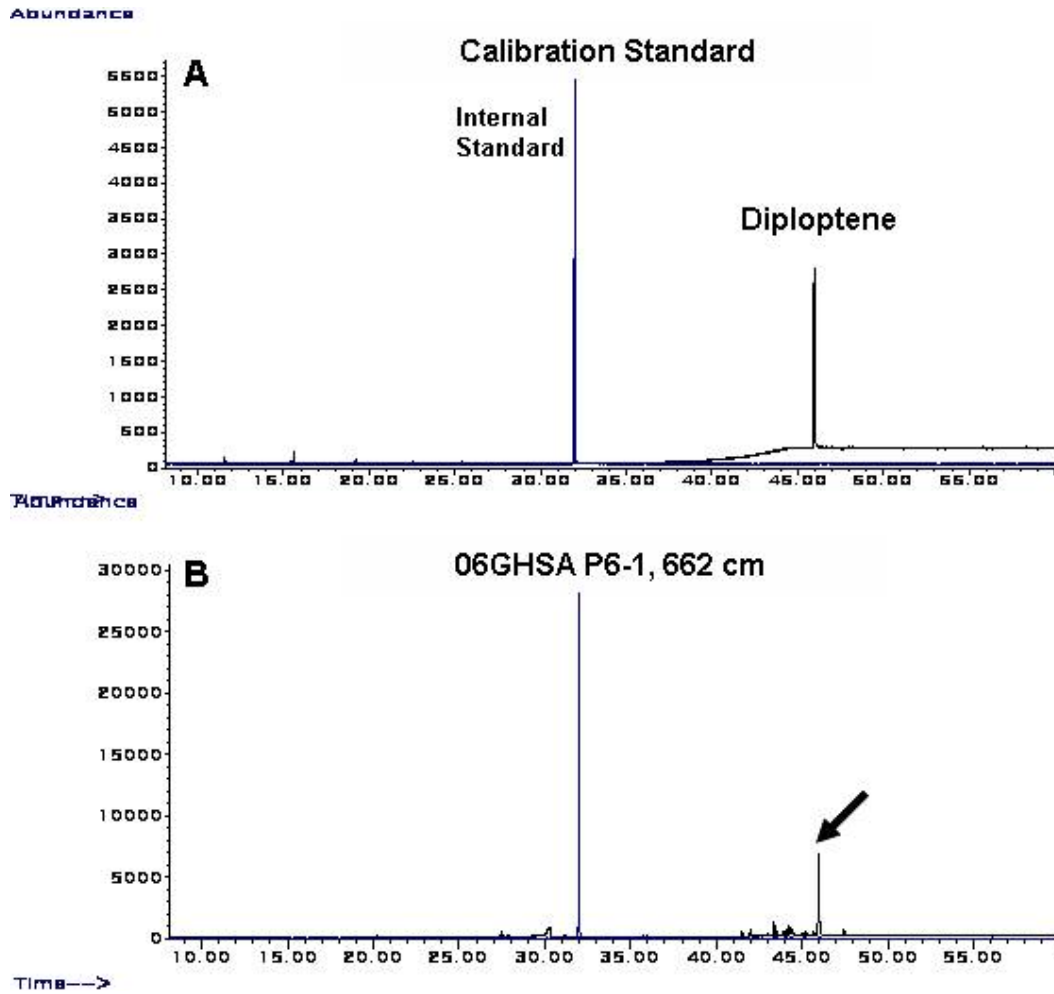


Fig 3. Qualitative analysis using retention time, internal standard of GC-chromatogram

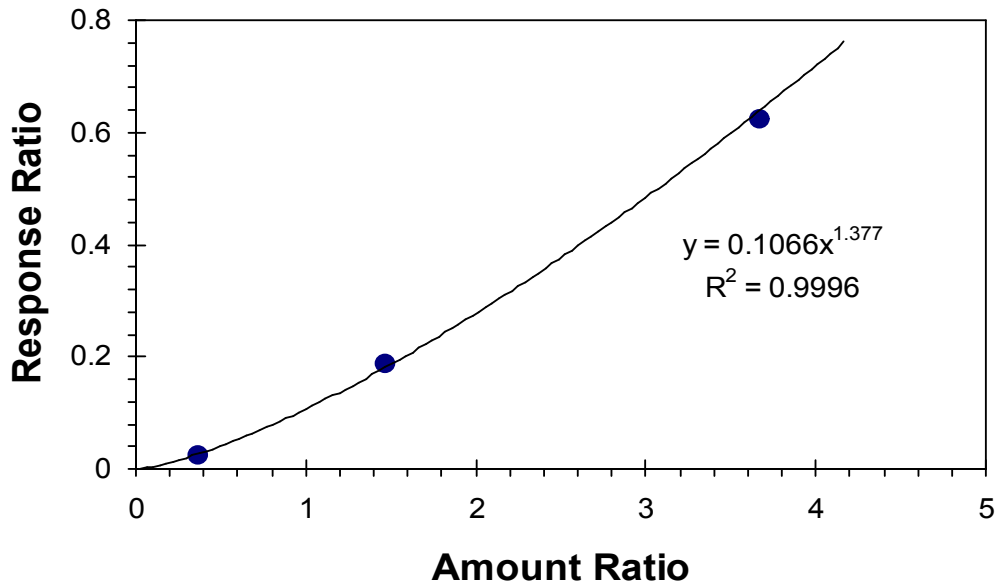


Fig 4. Calibration curve for qualitative analysis

## 2. IRMS를 통한 유기화합물에 대한 탄소 동위원소 분석

유기화합물 diploptene( $\delta^{13}\text{C}_{\text{dip}}$ )에 대한 동위원소 분석은 일본 환경연구소(NIES)의 gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (GC/C/IRMS)를 이용하여 분석되었다. GC와 질량분석기는 HP6890 GC Finnigan MAT252를 사용했으며 탄소동위원소의 조성변화는 Pee Dee Belemnite Standard (PDB)에 대해  $\delta$  notation으로 표기하였다.

## 3. 기타 분석결과 해석을 위해 타 연구결과 인용항목들

- 3-1. 퇴적물 시료에 대한 기본 정보(입도정보, 유기물 함량정보)
- 3-2. 유기물에 대한 동위원소 기록
- 3-4. 연대측정 자료

## 3) 결과

유기화합물(organic compound: diploptene) 측정은 두개의 주상시료 (06GHS A P1-1, 06GHS A P6-1)에서 선택된 시료 중에서 각각 24시료로 총 48시료를 분석하였다. 분석된 값은, 06GHS A P6-1에서 최소 1.7 ng/g, 최고 632.1 ng/g (평균 87 ng/g) 이며, 06GHS A P1-1에서는 최소값 1.4 ng/g, 최고값 42.2 ng/g (평균 20.1 ng/g)으로 나타났다. P1-1주상시료에서는 개략적으로 100 ng/g이하의 값을 보이고 있으나 P6-1주상시료에서는 약 1만년까지는 P1-1주상시료와 비슷한 값을 보이다가 15~22 ka사이에는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다 (Fig. 5).

분석된 유기화합물 (diploptene)에 대한 탄소 동위원소를 분석한 결과 P1-1 주상시료에서는 -25% 정도의 값을 일관하게 보여주고 있다. 그러나 P6-1주상시료에서는 diploptene농도가 증가하는 시기인 15~23 ka에는 -56.33~ -60.23%로 나타나고 있어 최소한 일정 부분은 메탄해리에 의해 형성된 유기화합물임을 지시하는 것으로 생각된다. 현재까지 박테리아가 만드는 diploptene은 시아노 박테리아의 광합성 작용이나 혐기성 환경에서 methanotrophic 과정을 거쳐 만들어 지는 것으로 알려졌다. 따라서 퇴적물중 diploptene이 나타난다고 해서 직접적으로 메탄 방출을 지시하는 것은 아니다 분석된 유기화합물 (diploptene)에 대한 탄소 동위원소를 분석한 결과 -56.33~

-60.23‰로 나타나고 있어 최소한 일정 부분은 메탄해리에 의해 형성된 유기화합물임을 지시하는 것으로 생각된다.

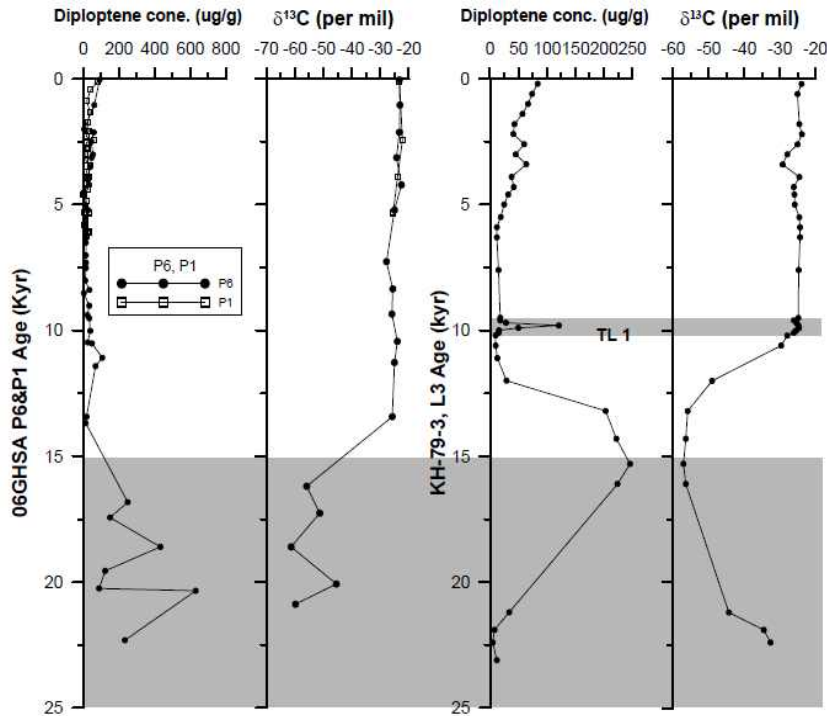


Fig. 5. Vertical variation of diploptene and its carbon isotope variation. Compared with Yamada et al. (1997).(unpublished)

#### 4) 고찰

두 개의 주상시료에 대한 유기화합물(diploptene)과 유기화합물의 탄소동위원소를 측정하였다. 타 자료와의 비교검토를 통한 결과, 빙하기에 퇴적된 퇴적물 층에서는 다량의 유기화합물(diploptene)이 검출될 뿐만 아니라 탄소 동위원소값이 극이 가벼워지는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 결론은 동해퇴적물에서 기존에 연구된 Yamada et al.(1997)의 결과와 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다 (그림 5). 또한 동해는 아니지만 북서태평양의 해양조사에서 메탄 하이드레이트가 발견된 지역에 대한 유사한 연구결과인 Uchida et al.(2004)와도 잘 일치하는 것으로 나타났다. 더구나 동위원소 값이 급격히 낮아지는 시기에는 저서퇴적물에 보존된 유공충(foraminifera)이 착색되어 일반적으로 나타나는 유공충과는 다르게 나타나고 있음을 보이고 있다 (Okushi et al., 2005). 그러나 동해와는 달리 북서태평양에서의 메탄 방출은 주상시료가 채취된 지점의 plate-boundary 지진과 관계되는 것으로 해석하고 있다 (Okushi et al., 2005).

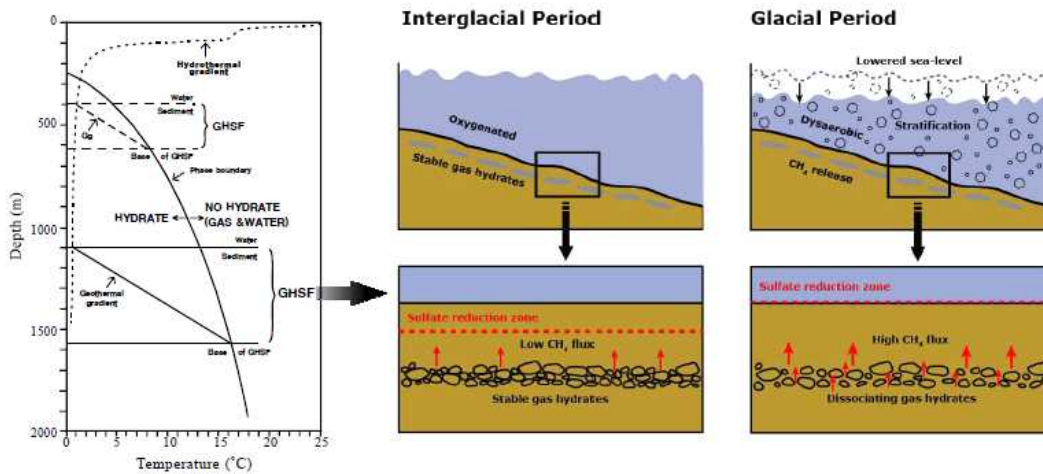


Fig. 6. Schematic model for the methane gas emission. Left figure are from Ryu et al. (1999) and present the stability zone in methane hydrate in East Sea. Larger emission during glacial period was suggested (unpublished).

## 5) 결론

두 개의 주상시료에 대한 유기화학 분석 결과 다음과 같은 결론에 달했다. 이 연구에서 다루어진 유기화합물 (diploptene)의 정량분석 및 동위원소 분석결과를 고찰한다면 빙기(약 1만 8천년 전)에는 동해퇴적물에 해저 지층에 매장되었던 메탄 하이드레이트가 대량으로 방출된 것으로 결론 지을 수 있다. 하이드레이트가 수온, 압력에 따라 그 안정영역이 변화하기 때문에 이렇게 하이드레이트의 해리를 가져온 원인으로 빙기동안에 낮아진 해수면 변화를 생각 할 수 있겠다. 메탄 하이드레이트의 해리, 방출, 그리고 유기물 동위원소의 기록 등 이와 관련된 연구가 축적되고 이런 결과를 바탕으로 어느 정도의 지구온난화에 영향을 미치는지는 추후의 연구과제로 남겨둔다.

## 6) 참고문헌

1. Archer, D., 2007. Methane hydrate stability and anthropogenic climatic change. *Biogeoscience*, 4, 521-544.
2. Brook, E.J., Harder, S., Severinghaus, J and Bender, M., 1999. Atmospheric Methane and Millennial-Scale climate Change. *Mechanism of Global Climate Change at Millennial Time Scales*. AGU, 165-175.
3. Cannariato, K.G., Stott, L.D., 2004. Evidence against clathrate-derived methane release to Santa Barbara Basin surface water? *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5. doi:10.1029/2003GC000600
4. Garidel-Thoron, T. D., Beaufort, L., Bassinot, F., Henry, P., 2004. Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas-hydrate dissociation during the last glacial episode. *PNAS*, 101, 9187-9192.

5. Haq, B.U., Natural gas hydrates: searching for the long-term climatic and slope-stability records. *Gas Hydrate*, Geol. Soc. London, 303-318.
6. Hesselbo, S.P., Grocke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans Bell, H.S., Green, O.R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, 406, 392-395.
7. Hill, T.M., Kennett, J.P., Valentine, D.L., Yang, Z., Reddy, C.M., Nelson, R.K., Behl, R.J., Robert, C., Beaufort, L., 2006. Climatically driven emissions of hydrocarbons from marine sediments during deglaciation. *PNAS*, 103, 13570-13574.
8. Hinrichs K. U, Hayes JM, Sylva SP, Brewer PG, DeLong EF. 1999. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398, 802-805.
9. Hinrichs, K-U, Hmelo, L, R and Sylva, S.P., 2003. Molecular fossil record of elevated methane levels in late pleistocene coastal water. *Science* 299, 1214~1217.
10. Hyun, S., Bahk, J.J., Yim, U-H., Nam, S.I., Shim, W-J., 2007. Occurrence of diploptene from the East Sea core sediment: implication for methane release. *Proc. ICP IX*, 58 pp. China.
11. Inagaki, F., Nunoura, T., Nakagawa, S., Teske, A., Lever, M., Lauer, A., Suzuki, M., Takai, K., Delwiche, M., Colwell, F. S., Nealson, K. H., Horikoshi, K. & D'Hondt, S. 2006. Biogeographical distribution and diversity of microbes in methane hydrate-bearing deep marine sediments on the Pacific ocean margin. *PNAS* 103, 2815-2820.
12. Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L., and Behl, R.J., 2000. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science* 288, 128~132.
13. Kennet, J.P., Stott, L.D., 1991. Abrupt deep-sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, 353, 225-229.
14. Koch, P.K., Zachos, J.C., Gingerich, P.D., 1992. Correlation between isotope records in marine and continental carbon reservoirs near the Paleocene/Eocene boundary. *Nature*, 358, 319-322.
15. Ohkushi, K., Ahagon, N., Uchida, M., Shibata, Y., 2005. Foraminiferal isotope anomalies from northwestern Pacific marginal sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(8), doi:10.1029/2004GC000787
16. Raynaud, D., Chappellaz, J., and Blunier, T., 1998. Ice-core record of atmospheric methane changes: relevance to climatic changes and possible gas hydrate sources. *Gas Hydrate*, Geol. Soc. London, 327-331.
17. Uchida, M., Shibata, Y, Ahagon, N., Hoshiba, M., 2004. Episodic methane release events from last glacial marginal sediments in the western North Pacific. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(8), doi:10.1029/2004GC00069
18. Zengler K, Richnow HH, Rosselló-Mora R, Michaelis W, Widdel F. 1999. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. *Nature*, 401, 266-269.
19. Ahagon, N., Ohkushi, K., Uchida, M., Mishima, T., 2003. Mid-depth circulation in the

- northwest Pacific during the last deglaciation: Evidence from foraminiferal radiocarbon ages. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 2097, doi:10.1029/2003GL018287.
20. Archer, D., 2007. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change. *Biogeoscience*, **4**, 521-544.
  21. Bahk, J.J., Chough, S.K., Han, S.J., 2000. Origins and paleoceanographic significance of laminated muds from the Ulleung Basin, East Sea (Sea of Japan). *Mar. Geol.* **162**, 459-477.
  22. Bahk, J.J., Kim, J.H., Kong, G-S., Lee, H., Park, Y., Park, K.P., 2009. Occurrence of near-seafloor gas hydrates and associated cold vents in the Ulleung Basin, East Sea. *Geoscience Journal*, **13**, 371-385.
  23. Brook, E.J., Sowers, T., Orchard, J., 1996. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110,000 years. *Science*, **273**, 1087-1091.
  24. Cannariato, K. G., Stott, L. D., 2004. Evidence against clathrate-derived methane release to Santa Barbara Basin surface waters? *GeochemistryGeophysicsGeosystems*, doi:10.1029/2003GC000600.
  25. Chen, Y., Matsumoto, R., Paull, C.K., Ussler III, W., Lorenson, T., Hart, P., Wintners, W., 2007. Methane-derived authigenic carbonates from the northern Gulf of Mexico-MD02 cruise. *Jour. Geochem. Expl.* **95**, 1-15.
  26. Clennell, M.B., Judd, A., Hovland, M., 2003. Movement and accumulation of methane in marine sediments: Relation to Gas Hydrate Systems, in: Max, M.D. (Eds.), *Natural Gas Hydrate*, Dordrecht. pp.105-122.
  27. Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.K., Owen, R.M., 1995. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography*, **10**, 965-971.
  28. Elvert, M., Whiticar, M.J., Suess, E., 2001. Diploptene in varved sediments of Saanich Inlet: indicator of increasing bacterial activity under anaerobic conditions during the Holocene. *Mar. Geol.* **174**, 371-383.
  29. Fairbanks, R. G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea-level record: influences of glacial melting rates on the Younger Dryas events and deep-ocean circulation. *Nature*, **342**, 637-642.
  30. Gardner, J.M., Shor, A.N., Jung, W.Y., 1998. Acoustic imagery evidence for methane hydrates in the Ulleung Basin. *Mar. Geophys. Res.* **20**, 495-503.
  31. Garidel-Thoron, T., Beaufort, L., Bassisot, F., Henry, P., 2004. Evidence for large methane releases to the atmosphere from deep-sea gas-hydrate dissociation during the last glacial episode. *PNAS*, **101**, 9187-9192.
  32. Hinrichs, K-U, Hmelo, L-R and Sylva, S.P., 2003. Molecular fossil record of elevated methane levels in late Pleistocene coastal water. *Science*, **299**, 1214-1217.
  33. Hiruta, A., Snyder, G.T., Tomaru, H., Matsumoto, R., 2009. Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern

- margin of the Japan Sea. *Earth Planet Sci. Lett.* 279, 326-339.
34. Ishiwatari, R., Hirakawa, Y., Uzaki, M., Yamada, K., Yada, T., 1994. Organic geochemistry of the Japan Sea sediments-1: Bulk organic matter and hydrocarbon analyses of core KH-79-3, C-3 from the Oki Ridge for paleoenvironment assessments. *J. Oceanogr.* 50, 179-195.
  35. Kennett, J. P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L., and Behl, R.J., 2000. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science*, 288, 128-133.
  36. Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L., Behl, R.J (Eds.), 2003. *Methane Hydrates in Quaternary Climate Changes: The Clathrate Gun Hypothesis*, 216 pp., AGU, Washington, D.C.
  37. Kennett, J.K., and Stott, L.D (1991). Abrupt deep-sea warming, paleoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, 353, 225-229.
  38. KIGAM (Korea Institute of Georesources and Marine Mineralogy), 2007. *Analysis of Gas Hydrate Deep-drill Cores and Studies on Gas Hydrate Stability and Geohazards*. Technical Rep.on Hydrate Project, 429 pp.
  39. Khim, B-K., Tada, R., Park, Y-H., Bahk, J-J., Kido, Y., Itaki, T., Ikehara K., 2009. Correlation of TL layers for the synchronous paleoceanographic events in the East Sea (Sea of Japan) during the late Quaternary. *Geosciences Journal*, 13, 113-120.
  40. Lee, S.H., Chough, S.K., Back, G.G., Kim, Y.B., Sung, B.S., 1999. Gradual downslope change in high-resolution acoustic characters and geometry of large-scale submarine debris lobes in Ulleung Basin, East Sea (Sea of Japan), Korea. *Geo-Mar. Lett.* 19, 254-261.
  41. Lee, G.H., Kim, H, J., Han, S.J., Kim, D.C., 2001. Seismic stratigraphy of the deep Ulleung Basin in East Sea (Japan Sea) back-arc basin. *Mar. Petrol. Geol.* 18, 615-634.
  42. Lee, J.H., Baek, Y.S., Ryu, B.J., Riedel, M., Hyndman, R.D., 2005. A seismic survey to detect natural gas hydrate in the East Sea of Korea. *Mar. Geophys. Res.* 26, 51-59.
  43. Lehmann, M.F., Bernasconi, S. M., Barbieri, A., Mckenzin, J.A., 2002. Preservation of organic matter and alternation of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66, 3573-3584.
  44. Max, M.D., Pellanbarg, R.E., Hurdle, B.G., 1997. *Methane Hydrate, a special clathrate: its attributes and potential*. U.S. NRL Rept. NRL/MR/6101-97-7926, NRL, Washington, 74pp.
  45. Max, M.D., 2003. *Natural Gas Hydrate, in oceanic and permafrost environments*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 414pp.
  46. Nam, S-I, Lee, H-K., 2009. Planktonic foraminiferal oxygen and carbon isotope anomaly and its evidence for methane hydrate dissociation from Ulleung Basin of the East Sea. *J. Geol. Soci. Korea.* 45, 379-390 (in Korean with English abstract).



47. Ohkushi, K., Ahagon, N., Uchida, M and Shibata, Y., 2005. Foraminiferal isotope anomalies from northwestern Pacific marginal sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi:10.1029/2004GC000787.
48. Padden, M., Weissert, H., de Rafelis, M., 2001. Evidence for late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology*, 29, 223-226.
49. Pape, T., Blumenberg, M., Seifert, R., Egorov, V. N., Gulin, S.B., Michaelis, W., 2005. Lipid geochemistry of methane-seep-related Black Sea carbonate. *Paleo. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 227, 31-47.
50. Paull, C.K., Brewer, P.G., Ussler, W., Peltzer, E.T., Rehder, G., Clague, D., 2003. An experiment demonstrating that marine slumping is a mechanism to transfer methane from seafloor gas-hydrate deposits into the upper ocean and atmosphere. *Geo-Mar. Lett.* 22, 198-203.
51. Prahl, F.G., Hayes, J.M and Xie, T.-M., 1992. Diploptene: An indicator of terrigenous organic carbon in Washington coastal sediments. *Limnol., Oceanogr.* 37, 1290-1300.
52. Ryu, B-J., Riedel, M., Kim, J-H., Hyndman, R.D., Lee, Y-J., Chung, B-H., Kim, I-S., 2009. Gas hydrates in the western deep-water Ulleung Basin, East Sea of Korea. *Mar. & Petro. Geol.* 26, 1483-1498.
53. Ryu, B-J., Sunwoo, D., Chang, S. H., Oh, Jinyong, 1999. Gas hydrate stability field in the southwestern Ulleung Basin, East Sea. *Kor. Jour. Petrol. Geol.* 7, 1-6 (in Korean with English abstract).
54. Stein, R., 1990. Organic carbon/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Mar Lett.* 10, 37-44.
55. Takei, T., Minoura, K., Tsukawaki, S., Nakamura, T., 2002. Intrusion of a branch of the Oyashio Current in the Japan Sea during the Holocene. *Paleoceanography* 17, doi:10.1029/2001PA00066.
56. Uchida, M., Shibata, Y., Ohkushi, K., Ahagon, N., Hoshiba, M., 2004. Episodic methane release events from Last Glacial marginal sediments in the western North Pacific. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, doi:10.1029/2004GC000699.
57. Ujiie, H., Ichikura, M., 1973. Holocene to uppermost Pleistocene planktonic foraminiferas in a piston core from off San'in district, Sea of Japan. *Trans. Proc. Paleontol. Soci. Jpn.* 91, 137-150.
58. Yamada, K., Ishiwatari R., Matsumoto, K and Naraoka, H., 1997.  $\delta^{13}\text{C}$  records of diploptene in the Japan Sea sediments over the past 25kyr. *Geochemical Journal*, 31, 315-321.