Research Paper

Ammonium Behavior and Nitrogen Isotope Characteristics of 2:1 Clay Minerals from Submarine Hydrothermal System in the Wakamiko Crater of Kagoshima Bay, Southwestern Japan

Jaeguk Jo^{1,3}, Toshiro Yamanaka^{2,3}, Dongbok Shin^{1,*}

¹Department of Geoenvironmental Sciences, Kongju National University, Gongju 32588, Korea.

²Department of Ocean and Environmental Sciences, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 108-8477, Japan

³Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

*Corresponding author : shin@kongju.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 01 December 2020

Received in revised form 03 February 2021

Manuscript accepted 06 February 2021

Available online 26 February 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.1.151>

Research Highlights

- Ammonium distribution and its $\delta^{15}\text{N}$ characteristics of 2:1 clay minerals on the seafloor of the Wakamiko Crater
- Exchangeable ammonium transformed to non-exchangeable ammonium and coexisting in the interlayers of 2:1 clay minerals
- The $\delta^{15}\text{N}$ ratios of ammonium in 2:1 clay minerals controlled by heat source generated from deep magma

ABSTRACT

2:1 clay minerals such as smectite incorporating ammonium were extracted to investigate the ammonium behavior and nitrogen isotope characteristics for two different sediment cores which were collected from shimmering sites on seafloor of the Wakamiko crater, southwestern Japan. Inorganic nitrogen contents in clay fraction were estimated by calibration curve based on consistently decreasing carbon and nitrogen ratio during the treatment to decompose organic materials, after removing inorganic carbon. The results show that the proportions of inorganic nitrogen for total nitrogen in clay fraction of SWS site(Core#1094MR: av. 18.2%) are higher than those in SES site(Core#1093MG: av. 11.5%). Relatively good crystallinity of the former suggests that exchangeable ammonium was transformed to non-exchangeable ammonium during more evolving diagenetic process. Nitrogen isotope variance of clay fraction(SES site: Core#1093MG: $-4.4 \sim +0.2$ ‰, av. -2.4 ‰; SWS site: Core#1094MR: $-0.7 \sim +3.0$ ‰, av. $+1.5$ ‰) during sequential decomposition of exchangeable ammonium suggests that heat flow derived from deep magma led to nitrogen isotope fractionation between dissolved ammonium and ammonia in the fluids involved in the formation of 2:1 clay mineral incorporating ammonium with local temperature variation.

Keywords : southwestern Japan, Wakamiko seafloor Crater, 2:1 clay mineral, ammonium behavior, nitrogen isotope

Citation: Jo, J., Yamanaka, T., Shin, D. (2021) Ammonium Behavior and Nitrogen Isotope Characteristics of 2:1 Clay Minerals from Submarine Hydrothermal System in the Wakamiko Crater of Kagoshima Bay, Southwestern Japan, v.54, p.151-160, doi:10.9719/EEG2021.54.1.151.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2021 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

일본 서남부 가고시마 와카미코 해저 열수환경에서 형성된 2:1 점토 광물 내 암모늄 거동 및 질소동위원소 특성

조재국^{1,3} · 토시로 야마나카^{2,3} · 신동복^{1,*}

1공주대학교 지질환경과학과

2동경해양대학 해양환경과학부

3오카야마대학 자연과학기술대학원

*책임저자 : shin@kongju.ac.kr

요 약

함암모늄 2:1 점토광물 내 암모늄 거동과 질소동위원소 특성을 살펴보기 위해 일본 남서부 해저 와카미코 화구(Wakamiko crater) 내 열수가 분출하는 두 지점에서 퇴적물 코어를 채취하여 스멕타이트로 대표되는 점토입자를 추출하였다. 점토입자 내 무기탄소 제거 후 순차적인 유기물 분해과정에서 감소하는 탄소-질소 비에 근거하여 무기질소 함량을 추정하고, 전질소에 대한 무기질소 비율은 SES 지점(Core#1093MG: av. 11.5%)에 비해 SWS 지점 (Core#1094MR: av. 18.2%)에서 높은 경향을 보였다. 후자에서 높은 광물 결정도를 보인 점은 상대적으로 진전된 광물화와 함께 교환성 암모늄이 비교환성 암모늄으로 전환된 결과로 해석된다. 단계적인 점토입자 내 교환성 암모늄의 제거과정에서 나타난 질소동위원소 조성 변화(SES 지점: Core#1093MG: $-4.4 \sim +0.2$ ‰, av. -2.4 ‰; SWS 지점: Core#1094MR: $-0.7 \sim +3.0$ ‰, av. $+1.5$ ‰)로부터 심부 마그마에서 비롯된 열류 및 열수에 의한 국부적인 온도변화는 함암모늄 2:1 점토광물의 형성에 관여한 유체 내 용존 암모늄과 암모니아 사이에서 질소동위원소 분별을 야기했을 것이다.

주요어 : 일본 서남부, 와카미코 해저화구, 2:1 점토광물, 암모늄 거동, 질소동위원소

1. 서 론

일본 남서부 가고시마현에 위치한 와카미코 해저화구는 유기물이 풍부한 퇴적물로 덮여 있고 간헐적으로 분출하는 열수와 퇴적물 내 간극수에는 고농도의 용존 암모늄($\text{NH}_4^+(\text{aq})$)이 존재한다(Ishibashi *et al.*, 2008; Nakasema *et al.*, 2008; Yamanaka *et al.*, 2013). 그리고 이곳에서 형성된 함암모늄 2:1 점토광물은 심부 마그마에서 비롯된 열수와 유기물의 분해로부터 파생된 퇴적물 내 간극수의 질소동위원소 특성을 반영하는 것으로 알려져있다(Jo *et al.*, 2018). 이처럼 해저 열수환경에서 형성된 함암모늄 2:1 점토광물과 유체 사이에서 일어나는 질소거동 및 질소동위원소 특성에 대한 연구는 심부 지구에서 표층으로 이어지는 일련의 질소순환 이해에 의미 있는 정보를 제공할 것으로 기대되며 체계적인 연구를 위해서는 2:1 점토광물 내 잔류하는 질소의 형태(교환성 암모늄, 비교환성 암모늄)에 따른 고찰이 필요하다. 하지만 해저 열수환경에서 형성된 함암모늄 2:1 점토광물 내 존재하는 난분해성 조류(algae) 기원의 유기물은 화학적 전처리를 통해 쉽게 제거되지 않기 때문에 무기질소인 비교환성 암모늄

을 온전히 추출하기 어려운 문제가 있다(Freudenthal *et al.*, 2001; Jo *et al.*, 2018).

이러한 배경아래 본 연구에서는 일본 서남부 가고시마 와카미코 해저 화구 내 서로 다른 두 지점에서 형성된 함암모늄 2:1 점토광물을 대상으로 순차적인 유기물 분리 과정에서 일정하게 감소하는 질소와 탄소 함량에 근거하여 무기질소 함량을 추정하였다. 또한, 상기 과정에서 일어나는 질소동위원소 조성 변화에 근거하여 와카미코 해저 열수환경에서 일어나는 유체와 함암모늄 2:1 점토광물 사이의 질소순환에 대해 고찰하였다.

2. 지질배경

일본의 규슈 남서부 가고시마현에 있는 가고시마만(Kagoshima bay)은 과거 수몰된 칼데라이며 대체로 좁고 깊은 지형적 특성은 가고시마 지구(Kagoshima graben)의 발달과 관련하는 것으로 알려져 있다(Aramaki, 1984; Hayasaka, 1987). 이 지역 주요 기반암은 중생대 ~ 신생대에 이르는 퇴적암(e.g., 셰일, 사암, 역암)이며 복수의 크고 작은 화산활동에서 비롯된 제 4기 화산암과 화쇄류

Fig. 1. Geology of the Kagoshima district, south Kyushu, Japan (left box), Dotted line in the map of western Japan (upper left small box) indicates the volcanic front. Bathymetric maps of the Wakamiko Crater (right box). Two different shimmering sites (SES and SWS) with sampling sites (Core#1093MG: rhombus, Core#1094MR: triangle) are located on crater.

는 칼데라 형성에 기여하며 현재의 해저층을 이루었다 (Oki and Hayasaka, 1978; Aramaki, 1984; Hayasaka, 1987). 주요 활화산인 사쿠라지마 화산은 아이라(Aira) 칼데라 남쪽 가장자리에 위치하며 화산을 기준으로 남쪽에는 또 하나의 아타(Ata) 칼데라가 존재한다(Fig. 1).

아이라 칼데라 내에 위치하는 와카미코 화구(Wakamiko crater)는 홍적세(ca. 29 ka) 후기에 발생한 거대 화산활동(Ito eruption)에 의해 형성되었다(Aramaki, 1984). 화구의 규모는 지름 5 km, 깊이 200 m에 달하며 약 80 m 두께의 미고결 퇴적층으로 덮여 있고(Hayasaka, 1987; Ishibashi *et al.*, 2008), 현재까지 복수의 지점에서 분출하는 열수(e.g., WHV, SES, SWS, NES)가 발견되었으며 이들의 온도는 최대 200°C에 달한다(Ishibashi *et al.*, 2008; Yamanaka *et al.*, 2013). 화구 표층에 쌓여 있는 미고결 퇴적물은 석영, 크리스토파라이트, 암염, 장석, 운모, 활석, 스펙타이트 등으로 구성된다(Miyoshi *et al.*, 2013).

3. 시료채취 및 연구방법

분석에 사용된 40 cmbsf(centimeters below seafloor) 퇴적물 코어(push core) 시료는 과학잠수조사(NT10-5 cruise, R/V Natsushima) 수행과정에서 무인잠수정(manipulator

ROV-hyperDolphin)을 이용하여 와카미코 화구의 중앙부 위치한 SES 지점과 이곳에서 남서방향으로 약 1 km 떨어진 SWS 지점에서 각각 획득하였다(Fig. 1). 코어시료 획득 및 회수과정에서 발생하는 퇴적물간 혼염 가능성을 고려하여 코어 하부 10 ~ 15 cm와 코어 외경에서 내측으로 약 2 cm 영역을 잘라낸 뒤 약 2 ~ 3 cm 간격으로 시료를 채취하였고, 이후 중력침강 및 원심분리 과정을 거쳐 점토입자(< 2 μ m)를 추출하였다.

점토광물 동정을 위한 정방향 시료 제작을 위해 아게이트에서 2 ~ 3 ml의 증류수와 점토분말 50 mg을 균질하게 혼합하였고, 피펫을 사용하여 슬라이드 글라스에 얇게 도포 후 상온에서 건조하였다. XRD(X-ray diffraction) 분석은 오카야마대학 지구생명물질과학부에서 보유한 Rigaku D/Max-B 기기를 사용하여 Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), 30 kV, 20 mA, 2 θ , 2–32°, 0.02 step, 1s 조건에서 분석하였다.

점토입자에 대한 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopes) 이미지 관찰 및 EDX(Energy dispersive x-ray) 반정량 분석은 오카야마대학 물리학부에서 보유하고 있는 EDAX, VE 9800 기기를 사용하여 10 kV 가속전압 조건에서 실시하였다. 분석에 앞서 점토입자는 3차례에 걸쳐 아세톤과 함께 원심분리하여 세척한 뒤 90°C 오븐

에서 건조하였고, 이후 탄소 재질의 전도성 테이프 위에 도포하였다.

점토입자의 유기탄소와 유기질소 및 무기질소 함량 측정을 위해 우선적으로 1M의 염산(HCl)처리와 함께 무기탄소를 제거하였고, 이후 60°C 오븐에서 30%의 과산화수소(H₂O₂) 처리와 함께 1시간 동안 반응시키며 유기물을 분해한 뒤 원심분리를 통해 부유물을 분리하였다. 같은 시료에 대해서 상기 과정을 3차례 반복하였고, 각 과정에서 회수한 점토입자의 탄소 및 질소 함량에 근거하여 작성된 검량선의 기울기 값에서 X축의 탄소가 0이 되었을 때 남아있는 Y절편 값을 무기질소로 추정하였다. 또한, 순차적인 유기물 분해과정에서 나타나는 점토입자의 질소동위원소 조성 변화를 고찰하였다. 질소함량 및 질소동위원소 분석을 위해 오카야마대학 지구생명물질과학부에서 보유하고 있는 EA-IRMS(Elemental analyzer-Isotope ratio mass spectrometer; IsoPrime EA, GV Instruments) 기기를 사용하였고, 오차범위는 각각 $\pm 0.5\%$ 와 $\pm 0.3 \%$ 로 나타났다.

4. 분석결과

4.1. XRD 분석결과

퇴적물 코어에서 추출한 점토입자의 정방형 시료에 대한 XRD 분석결과, 주로 (001) 격자에서 14.2Å ~ 14.6Å 과 (02-11) 격자에서 4.42Å 반사를 보이는 �멕타이트에 가까운 것으로 보인다(Fig. 2a, b). 그리고 2θ, 25-30° 구간에서 나타나는 약한 피크반사는 화산성 유리질 혹은 장석류의 분해 산물이 완전히 분리되지 않았음을 암시한다(Fig. 2). 선행연구에서는 이 지역 점토입자에 대한 전압 분말의 (060) 격자에서 1.49Å ~ 1.51Å 반사와 정방형 시료에 대한 Mg²⁺ 중간 양이온 치환(~15.3Å) 및 에틸렌 글리콜(~17.4Å) 처리 후 층간 구조의 팽창 특성에 근거

Fig. 2. XRD analysis for mineral identification of clay fraction. a) Core#1093MG samples in SES site, b) Core#1094MR samples in SWS site. Two major reflections in all sample indicate smectite.

하여 주요 점토광물이 �멕타이트 그룹에 속하는 몬모릴로나이트인 것으로 추정하였다(Jo *et al.*, 2018). 또한, 층간 양이온 중에는 Mg²⁺가 높은 비율을 차지하고 그 외에도 Ca²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 등이 존재하는 것으로 알려져 있다(Miyoshi *et al.*, 2013; Jo *et al.*, 2018).

4.2. FESEM-EDX 분석결과

퇴적물 코어에서 회수한 점토입자에 대한 SEM 이미지 관찰 결과 얇게 벗겨진 껍질들이 겹겹이 군집을 이루거나(Fig. 3a), 얇은 판들이 쌓여 있는 형태를 보인다(Fig. 3b). 점토입자의 주요 구성성분은 SiO₂, Al₂O₃, MgO이며, K₂O의 출현은 알칼리 장석류의 분해 산물 혹은 �멕타이트

Fig. 3. SEM images for morphology of clay fraction. a) clays shown as thin flaky layer aggregates, or b) stacked thin layers.

Table 1. EDX analysis for chemical compositions of clay fraction

Oxide (%)	#1094MR					#1093MG					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
MgO	6.51	4.75	3.30	4.72	4.81	N.D.	3.90	7.26	4.24	5.49	1.90
Al ₂ O ₃	31.62	32.22	26.25	25.49	26.26	30.58	26.28	28.55	27.15	28.62	28.32
SiO ₂	61.86	63.03	68.49	67.50	67.39	63.16	63.56	58.47	66.15	63.34	67.43
K ₂ O	N.D.	N.D.	0.40	0.53	0.18	6.26	6.26	5.72	2.46	2.55	2.35
FeO	N.D.	N.D.	1.56	1.76	1.36	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

N.D.= not detected

가 부분적으로 일라이트화 되었기 때문인 것으로 추정된다. 또한, Core#1094MR 시료에서는 일부 FeO가 나타난다(Table 1).

4.3. EA/IRMS 분석결과

점토입자 내 탄소와 질소함량은 유기물 분리과정에서 일정한 비율로 감소하며 높은 선형배열 상관율을 보인다(Fig. 4). 그리고 탄소가 0이 되었을 때 남아있는 무기질소(비교환성 암모늄) 함량은 SES 지점의 Core#1093MG 시료(0.04 ~ 0.10 mg N/g (av. 0.08 mg N/g, n=4))와 SWS 지점의 Core#1094MR 시료(0.09 ~ 0.14 mg N/g (av. 0.11 mg N/g, n=5))에서 큰 차이를 보이지 않지만(Fig. 4), 점토입자 내 전체질소 중 무기질소가 차지하는 비율은 SES 지점의 Core#1093MG 시료(5.9 ~ 17.5% (av. 11.5%, n=4))보다 SWS 지점의 Core#1094MR 시료(11.3 ~ 26.8% (av. 18.2%, n=5))에서 높은 경향을 나타낸다(Fig. 5).

점토입자의 전질소 함량(Total N)은 SES 지점의 Core#1093MG 시료(0.4 ~ 1.1 mg N/g (av. 0.7 mg N/g, n=4))와 SWS 지점의 Core#1094MR 시료(0.3 ~ 0.7 mg N/g (av. 0.5 mg N/g, n=5)) 사이에서 큰 차이를 보이지 않지만, 질소동위원소 조성은 전자(-3.3 ~ +0.2 ‰ (av. -1.2 ‰, n=4))에 비해 후자(-0.7 ~ +2.4 ‰ (av. +1.1 ‰, n=5))에서 무거운 경향을 나타낸다(Table 2). 또한, 점토입자 내 유기물(교환성 암모늄)을 단계적으로 제거하는 과정에서 측정된 질소동위원소 조성(SES 지점: Core#1093MG: -4.4 ~ +0.2 ‰, av. -2.4 ‰; SWS 지점: Core#1094MR: -0.7 ~ +3.0 ‰, av. +1.5 ‰)은 심도에 관계없이 일정하게 증가 또는 감소하거나 불규칙한 경향을 보인다(Fig. 6).

5. 토 의

5.1. 가고시마 해저 열수환경 내 함암모늄 2:1 점토광물의 특성

상대적으로 산소가 결핍된 열수환경에서 암모늄은 유

기물의 광물화작용에 의한 분해로 파생되어 간극수 내 용존 암모늄 형태로 잔류한다(Rosenfeld, 1979). 수몰된 칼데라 내에 위치하는 와카미코 해저화구는 유기물이 풍부한 퇴적물로 덮여 있고 표면에서 간헐적으로 분출하는 열수와 퇴적물 내 간극수 중에는 ~17.5 mM에 달하는 고농도 용존 암모늄이 존재한다(Ishibashi *et al.*, 2008; Yamanaka *et al.*, 2013; Jo *et al.*, 2018). 이러한 환경에서는 심부 마그마에서 파생된 화산성 유리질 혹은 알칼리 장석류의 열수교대 및 속성작용을 통해 2차적으로 2:1 점토광물인 스멕타이트가 형성되며(Yoshimura, 2003; Miyoshi *et al.*, 2013), 이들은 다양한 수준의 암모늄을 포함하는 것으로 알려져 있다(Jo *et al.*, 2018). 예를 들어, 함암모늄 2:1 점토광물에 잔류할 수 있는 질소에는 유기질소와 무기질소가 있으며 결합강도에 따라 교환성 암모늄(NH₄⁺_{exch.})과 비교환성 암모늄(NH₄⁺_{fix.})으로 구별된다(Williams *et al.*, 1989; Freudenthal *et al.*, 2001). 주로 교환성 암모늄은 층간 모서리 또는 광물표면에 위치하기 때문에 반응성이 크고 유체 내 용존 암모늄에 의해 쉽게 규제받으며(Williams *et al.*, 1989), 열수환경 내 유체와 광물 사이에서 유동적 관계를 취한다(Krohn *et al.*, 1993; Li *et al.*, 2012). 와카미코 해저 화구와 같이 유기물이 풍부한 퇴적물로 덮여 있고 심부로부터 지속적인 열류(heat flow)가 공급되는 환경에서는 유기물의 분해가 활발하여(Yamanaka *et al.*, 2000; Fujino *et al.*, 2015), 점토광물이 형성된 이후에도 열수 또는 퇴적물 내 간극수에 잔류하는 고농도의 용존 암모늄이 점토광물에 공급될 수 있다(Jo *et al.*, 2018). 아울러, Jo (2018)은 가고시마 해저 열수환경을 모사한 점토광물의 수열합성실험을 통하여 유체 내 존재하는 고농도의 용존암모늄이 2:1 점토광물의 형성과정 중 층간에 치환될 수 있음을 확인하였고, 이온교환 전후 XRD 분석을 통한 (001) 반사 위치 변화(e.g., 14.6Å→11.9Å)와 FT-IR 구조분석을 통한 1440 cm⁻¹ 부근에서의 NH₄-bend 흡수에 근거하여 점토광물에 층간에는 교환성 암모늄과 비교환성 암모늄이 공존할 수 있음을

Fig. 4. Content of carbon and nitrogen in clay fraction after treatment with 30% H_2O_2 . Calibration curve was drawn by remaining carbon and nitrogen contents after sequential treatment. The y-intercept indicates inorganic nitrogen content when all of the organic carbon contents were removed on calibration curve. Core#1093MG: a) ~ d), Core#1094MR: e) ~ i).

규명하였다.

본 연구에서는 점토입자 내 유기물을 단계적으로 분리하는 과정에서 탄소와 질소는 일정하게 감소하였고 탄소가 0이 되었을 때 여전히 모든 시료에서 비교환성 암모늄으로 추정되는 무기질소가 확인되었다(Fig. 4). 이러한 결과는 주변 유체로부터 교환성 암모늄이 지속적으로 점토광물에 공급되었고 일부는 비교환성 암모늄으로 전환되었음을 시사한다. 예를 들어, 교환성 양이온이 2:1 광

물의 층간에 고정되기 위해서는 양이온과 층간 표면 사이의 정전인력이 수화에너지를 초과해야 한다(Hurst and Jordine, 1964; Kittrick, 1966). 다시 말해, 음전하를 띠는 팽창성 2:1 점토광물의 층간 영역과 교환 가능한 양이온 사이의 정전인력이 양이온과 수화된 물 분자 사이의 것보다 강해지면 운모와 같은 비팽창성 층으로 전환된다(Perry and Hower, 1970). 이러한 결과는 교환성 암모늄이 2:1 점토광물 층간에서 이온반경이 유사한 양이온과

Fig. 5. Proportion of nitrogen contents in each sample. Nitrogen species are divided into two groups such as organic nitrogen (black) and inorganic nitrogen (gray). a) Core#1093MG. b) Core#1094MR.

Table 2. Carbon and nitrogen contents and nitrogen isotope ratios of clay fraction

Sample	Depth (cmbsf)	Pretreatment	OC (mg C/g)	N _{CF} (mg N/g)	δ ¹⁵ N (‰)	IN _{CF} (mg N/g)	References
#1093MG	6-8	Non-treat.	7.70	0.44	+0.2	0.08	This study
		1st. 30% H ₂ O ₂	1.49	0.14	-3.0		
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.61	0.11	-3.4		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.30	0.09	-3.9		
	14-16	Non-treat.	6.67	0.47	-1.8	0.10	This study
		1st. 30% H ₂ O ₂	3.16	0.31	-1.3		
		2nd. 30% H ₂ O ₂	1.36	0.19	-1.6		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	1.00	0.14	-1.2		
	16-18	Non-treat.	3.38	0.64	-3.3	0.04	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	2.59	0.48	-2.2		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	1.32	0.31	-2.2		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	1.14	0.21	-3.2		
	18-20	Non-treat.	13.68	1.06	+0.1	0.08	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	4.01	0.42	-3.3		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	2.47	0.29	-3.6		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	2.23	0.17	-4.4		
#1094MR	0-3	Non-treat.	11.30	0.71	-0.7	0.09	Jo <i>et al.</i> , 2018
		1st. 30% H ₂ O ₂	1.93	0.21	+2.5		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.87	0.14	+1.9		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.45	0.11	+0.6		
	5-7	Non-treat.	5.11	0.30	+0.9	0.11	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	1.39	0.19	+1.8		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.98	0.15	+2.8		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.67	0.12	+1.6		
	7-11	Non-treat.	3.68	0.48	+2.4	0.09	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	0.87	0.17	+0.5		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.27	0.12	+3.0		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.23	0.10	+2.0		
	13-15	Non-treat.	7.50	0.54	+1.5	0.14	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	2.40	0.28	+2.3		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.92	0.20	+2.8		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.64	0.16	+2.1		
	17-19	Non-treat.	8.90	0.61	+1.6	0.12	Jo <i>et al.</i> (2018)
		1st. 30% H ₂ O ₂	2.78	0.32	-0.1		This study
		2nd. 30% H ₂ O ₂	0.90	0.18	+0.6		
		3rd. 30% H ₂ O ₂	0.76	0.13	+0.7		

Abbreviations: OC= organic nitrogen, N_{CF}= nitrogen in clay fraction, IN_{CF}= inorganic nitrogen in clay fraction

Fig. 6. Nitrogen isotope variance in clay fraction during sequential treatment to remove organic materials. Core#1093MG: rhombus, Core#1094MR: triangle. The y-axis indicates sample depth (centimeters below seafloor).

의 치환을 통해 잔류하였고, 이후 심부 마그마에서 야기된 열류에 의해 온도변화를 수반하는 일련의 광물 진화 과정을 거치며 일부분은 비교환성 암모늄으로 전환되었음을 시사한다. 비록 XRD 분석결과에서 일라이트를 지시하는 뚜렷한 반사가 확인되지 않았지만, 연구지역 퇴적물 중에는 스�멕타이트, 스�멕타이트-일라이트 혼합층 및 일라이트가 형성되는 것으로 알려져 있다(Miyoshi *et al.*, 2013).

또한, SWS 지점의 Core#1094MR 시료는 SES지점의 Core#1093MG에 비해 점토입자 내 전질소에 대한 높은 무기질소 비율을 나타냈다(Fig. 5). 예를 들어, 스�멕타이트-일라이트 혼합층 광물에서 스�멕타이트 비율이 높은 경우 얇은 겹질을 벗겨놓은 형태(flaky-shape)를 보이는 반면, 점차적으로 일라이트 비율이 높아짐에 따라 얇은 판

들이 쌓여 있는 모습(plate-shape)으로 나타난다(Velde and Vasseur, 1992; Christidis, 1995; Inoue *et al.*, 2005; Fesharaki *et al.*, 2007). 따라서, SWS 지점의 점토입자에서 나타난 겹겹이 쌓여있는 판상의 점토광물과 높은 무기질소 비율은 상대적으로 진전된 광물화의 결과로 여겨진다(Figs. 3, 5).

5.2. 함암모늄 2:1 점토광물 내 질소동위원소 특성

연구지역과 같이 유기물이 풍부한 퇴적물로 덮여 있는 해저 열수환경에서 열수 및 속성작용 통해 형성된 함암모늄 2:1 점토광물의 질소동위원소 구성에 영향을 미치는 요인에는 심부 마그마 기원의 열수 내 용존 암모늄 (av. -0.2 ‰)과 퇴적물의 유기물 분해에서 파생된 간극수 내 용존 암모늄(av. +2.7 ‰), 그리고 온도와 pH 변화에 따른 질소동위원소의 분별작용 가능성이 있다(Olofsson, 1975; Li *et al.*, 2012; Jo *et al.*, 2018).

일반적으로 유체 내 용존 암모늄은 pH와 온도변화에 따라 용존 암모니아와 암모니아 가스 형태로 질소의 분별이 일어난다(Li *et al.*, 2012). 예를 들어, 25°C 조건에서 pH 6 ~ 12 범위를 갖는 유체에는 암모늄과 암모니아가 공존하며, pH 수치와 온도가 증가함에 따라 암모니아 비율도 증가한다(Li *et al.*, 2012). 그 결과, 알칼리 해저 열수환경으로 대표되는 로스트 시티(Lost City; ≤ 90°C, pH 9 ~ 11)와 오만 오피올라이트(≤ 50°C, pH 11 ~ 12)에서 유체 내 용존 질소는 암모니아인 반면(Klein *et al.*, 2015; Lang *et al.*, 2013; Neal and Stanger, 1983), 산성의 열수환경인 피시아렐리(Pisciarelli; ≤ 40°C, pH 1 ~ 3)에서는 유체 내 질소가 대부분 암모늄 형태로 존재한다(Ciniglia *et al.*, 2005).

시료를 채취한 두 지점의 퇴적물 코어에서 추출한 간극수의 pH 범위는 각각 6.4 ~ 6.8(Core#1093MG)과 6.6 ~ 7.0(Core#1094MR)으로서 큰 차이를 보이지 않았지만(Jo *et al.*, 2018), 화구 내 간헐적으로 분출하는 열수의 온도는 최대 200°C에 달했고(Ishibashi *et al.*, 2008; Yamanaka *et al.*, 2013; Jo *et al.*, 2018), 화구 표층(미고결퇴적물)에서는 심부 마그마에서 비롯된 국부적 열류의 흐름이 관측되었다(Fujino *et al.*, 2015). 예를 들어, SWS 지점에서는 상향류(up flow)와 함께 국부적으로 40°C에 이르는 높은 표층 수온이 확인되었으며(Fujino *et al.*, 2015), 해당 온도가 주변 해수(-16°C; Ishibashi *et al.*, 2008)와 혼합된 온도임을 고려하면 화구 표층을 덮고 있는 미고결퇴적물은 보다 고온이었을 것으로 추정된다. 뿐만 아니라, Ishibashi *et al.* (2008)은 SES 지점의 소규모 언덕 지형(small mound)을 이루는 미고결퇴적물에서 137°C에 달하는 높은 온도를 확인하였고, 이는 인근에서 분기하는 열수(175 ~ 200°C)의 영향 때문인 것으로 해석하였다

(Ishibashi *et al.*, 2008).

상기 보고된 환경적 특성을 근거로 연구지역 함암모늄 2:1 점토광물의 형성에 관여한 주변 유체 내 잔존하는 용존암모늄의 일부는 암모니아로 분별하였으며 이 과정에서 질소동위원소 조성 차이를 야기한 것으로 추정된다(Fig. 6). 예를 들어, 암모늄과 암모니아가 공존하는 유체에서는 가벼운 ^{14}N 을 갖는 암모니아 가스가 우선적으로 방출됨에 따라 잔여 유체에는 점차적으로 무거운 ^{15}N 이 부화된 암모늄이 잔류한다(Li *et al.*, 2012; Deng and Li, 2018). 가령, SES 지점에서 점토입자의 전질소에 대한 평균 질소동위원소 조성은 -1.2‰ 로써 SWS 지점의 $+1.1\text{‰}$ 에 비해 -2‰ 정도 가벼운 경향을 보였다(Table 2). 퇴적물 코어에서 추출한 간극수의 pH(6.4 ~ 7.0)가 비교적 좁은 범위를 보였던 점을 근거로 질소동위원소 조성의 차이를 야기하는 주요 인자는 온도인 것으로 추정된다. 교환성 암모늄을 분리하는 단계적인 전처리과정에서 나타나는 질소동위원소 조성(SES: Core#1093MG: $-4.4 \sim +0.2\text{‰}$, av. -2.4‰ ; SWS: Core#1094MR: $-0.7 \sim +3.0\text{‰}$, av. $+1.5\text{‰}$)은 두 지점에서 공통적으로 심도와 관계없이 일정하게 감소 또는 증가하거나 불규칙한 경향을 보였는데, 이는 심부 마그마에서 비롯된 국부적 온도변화를 반영한 것으로 여겨진다(Fig. 6).

6. 결 론

본 연구에서는 유기물이 풍부한 퇴적물로 덮여 있는 일본 남서부 와카미코 해저 화구에서 얻은 퇴적물 코어를 대상으로 함암모늄 2:1 점토광물을 추출하였고, 순차적인 유기물 분해과정에서 일정하게 감소하는 탄소와 질소함량에 근거하여 작성된 검량선 계산식으로부터 점토광물 내 비교환성 암모늄인 무기질소 함량을 도출하였다. 그 결과, SES 지점에 비해 SWS 지점에서 다소 높은 전질소 대비 무기질소 함량을 나타냈고, 이는 해당지역 점토입자의 높은 결정도를 갖는 얇은 판상의 층적구조와 심부 마그마에서 비롯된 열류 영향에 근거해 볼 때 상대적으로 진전된 광물화 결과로 여겨졌다. 또한, 간극수의 pH가 비교적 좁은 범위를 보인 점으로부터 질소동위원소 조성 차이를 야기하는 주요 인자는 온도인 것으로 추정되었다. 특히, 단계적인 교환성암모늄 분리과정에서 나타난 점토광물 내 질소동위원소 조성변화는 심부 마그마에서 비롯된 국부적 온도변화를 반영한 것으로 보인다.

사 사

이 연구는 일본 문부과학성(MEXT) 주관 과학연구

(19612001, 24340135) 및 “TAIGA” 프로젝트(20109005) 연구지원과 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1I1A1A01058214).

References

- Aramaki, S. (1984) Formation of the Aira Caldera, southern Kyushu, ~22,000 years ago. *J. Geophys. Res.*, v.89, p.8485-8501.
- Ciniglia, C., Valentino, G.M., Cennamo, P., De Stefano, M., Stanzione, D., Pinto, G. and Pollio, A. (2005) Influences of geochemical and mineralogical constraints on algal distribution in acidic hydrothermal environments: Pisciarelli (Naples, Italy) as a model site. *Arch. Hydrobiol.*, v.162, p.121-142.
- Christidis, G.E. (1995) Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island Greece: Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology. *Clays Clay Miner.*, v.43, p.569-585.
- Deng, Y., Li, Y., and Li, L. (2018) Experimental investigation of nitrogen isotopic effects associated with ammonia degassing at $0\sim70^\circ\text{C}$: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.226, p.182-191.
- Fesharaki, O., García-Romero, E., Cuevas-González, J., and López-Martínez, N. (2007) Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain. *Clay Miner.*, v.42, p.187-201.
- Freudenthal, T., Wagner, T., Wenzhöfer, F., Zabel, M. and Wefer, G. (2001) Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.65, p.1795-1808.
- Fujino, K., Yamanaka, T., Ehara, S. and Fujimitsu, Y. (2015) Heat flow observations in and around Wakamiko Crater in Kagoshima Bay, Kyushu, Japan. *J. Geotherm. Res. Soc. Japan*, v.37, p.13-26 (in Japanese with English abstract).
- Hayasaka, S. (1987) Geologic structure of Kagoshima Bay, south Kyushu, Japan. *Mono. Assoc. Geol. Collab.*, v.33, p.225-233 (in Japanese with English abstract).
- Hurst, C.A. and Jordine, E.S.A. (1964) Role of electrostatic energy barriers in expansion of lamellar crystals. *J. Chem. Phys.*, v.41, p.2735-2745.
- Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, B.A., Murakami, T., Meunier, A. and Beaufort, D. (2005) Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. one-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. *Clay Miner.*, v.53, p.423-439.
- Ishibashi, J., Nakaseama, M., Seguchi, M., Yamashita, T., Doi, S., Sakamoto, T. and Yamanaka, T. (2008) Marine shallow-water hydrothermal activity and mineralization at the Wakamiko crater in Kagoshima bay, south Kyushu, Japan. *J. Volcanol. Geotherm.*, v.173, p.84-98.
- Jo, J.G. (2018) Study of ammonium fixation by clay minerals associated with sediment-hosted seafloor hydrothermal environment. Ph.D. Thesis, Okayama university, Okayama. 97p.
- Jo, J.G., Yamanaka, T., Kashimura, T., Okunishi, Y., Kuwahara, Y.,

- Miyoshi, Y., Ishibashi, J.-I. and Chiba, H. (2018) Mineral nitrogen isotope signature in clay minerals formed under high ammonium environment conditions in sediment associated with ammonium-rich sediment-hosted hydrothermal system. *Geochem. J.*, v.52, p.1-16.
- Kittrick, J.A. (1966) Forces involved in ion fixation by vermiculite 1. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, v.30, p.801-803.
- Klein, F., Humphris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M. and Orsi, W.D. (2015) Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia Margin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v.112, p.12036-12041.
- Krohn, M.D., Kendall, C., Evans, J.R. and Fries, T.L. (1993) Relations of ammonium minerals at several hydrothermal systems in the western U.S. *J. Volcanol. Geotherm.*, v.56, p.401-413.
- Lang, S.Q., Fruh-Green, G.L., Bernasconi, S.M. and Butterfield, D.A. (2013) Sources of organic nitrogen at the serpentinite-hosted Lost City hydrothermal field. *Geobiology*, v.11, p.154-169.
- Li, L., Lollar, B.S., Li, H., Wortmann, U.G. and Lacrampe-Couloume, G. (2012) Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for $\text{-NH}_{3(\text{aq})}\text{-NH}_{3(\text{gas})}$ systems at 20–70°C and pH of 2–13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.84, p.280-296.
- Miyoshi, Y., Ishibashi, J., Faure, K., Maeto, K., Matsukura, S., Omura, A. and Yamanaka, T. (2013) Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an arc volcanic caldera setting. *Chem. Geol.*, v.355, p.28-44.
- Nakaseama, M., Ishibashi, J.-I., Ogawa, K., Hamasaki, H., Fujino, K., and Yamanaka, T. (2008) Fluid-sediment interaction in a marine shallow-water hydrothermal system in the Wakamiko submarine crater, south Kyushu, Japan. *Resour. Geol.*, v.58, p.289-300.
- Neal, C. and Stanger, G. (1983) Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.66, p.315-320.
- Oki, K. and Hayasaka, S. (1978) Geological study on Kagoshima bay, south Kyushu, Japan. Part Iv-A note on the peculiar mode of occurrence of foraminifers in the bottom sediments of the bay-head area. *Sci. Rep. Kagoshima Univ.* v.11, p.1-11.
- Olofsson, G. (1975) Thermodynamic quantities for the dissociation of the ammonium ion and for the ionization of aqueous ammonia over a wide temperature range. *J. Chem. Thermodyn.*, v.7, p.507-514.
- Perry, E. and Hower, J. (1970) Burial diagenesis in Gulf coast pelitic sediments. *Clays Clay Miner.*, v.18, p.165-177.
- Rosenfeld, J.K. (1979) Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, v.24, p.356-364.
- Velde, B. and Vasseur, G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *Am. Mineral.*, v.77, p.967-976.
- Williams, L.B., Ferrell Jr., R.E., Chinn, E.W. and Sassen, R. (1989) Fixed-ammonium in clays associated with crude oils. *J. Appl. Geochem.*, v.4, p.605-616.
- Yamanaka, T., Ishibashi, J. and Hashimoto, J. (2000) Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan. *Org. Geochem.*, v.31, p.1117-1132.
- Yamanaka, T., Maeto, K., Akashi, H., Ishibashi, J.-I., Miyoshi, Y., Okamura, K., Noguchi, T., Kuwahara, Y., Toki, T., Tsunogai, U., Ura, T., Nakatani, T., Maki, T., Kubokawa, K. and Chiba, H. (2013) Shallow submarine hydrothermal activity with significant contribution of magmatic water producing talc chimneys in the Wakamiko Crater of Kagoshima Bay, southern Kyushu, Japan. *J. Volcanol. Geotherm.*, v.258, p.74-84.
- Yoshimura, T. (2003) Diagenesis and clay minerals. *J. Clay Sci. Soc. Jpn.*, v.42, p.167-173 (In Japanese).