

한반도 동해안과 제주도 연안에서 발견되는 아라고나이트질 연체동물 각질의 미량원소 및 탄소와 산소 동위원소 함량의 변화

지옥미 · 우경식
강원대학교 지질학과

Trace (Minor) Elemental and Isotopic Compositions of Aragonitic Mollusk Shells in the Eastern Coast and Cheju Island, Korea

OK MI JI AND KYUNG SIK WOO

Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

이 연구는 동해안과 제주도에서 발견되는 아라고나이트질 이매패 민들조개(*Gomphina veneriformis melanaegis*), 홍합(*Mytilidae*)과 복족류 비단고둥(*Umbonium coastatum*) 각질 내의 미량원소와 안정동위원소 함량의 위도에 따른(즉, 수온에 따른) 변화를 알아보기 위하여 수행되었다. 민들조개 각질 내의 Mg 함량은 해수의 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이지만 홍합과 비단고둥의 Mg 함량은 온도변화에 따른 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 홍합의 경우 Sr 함량은 해수의 온도가 증가함에 따라 증가하나 민들조개는 감소하는 경향을 보인다. 비단고둥의 Fe 함량은 해수온도의 증가에 따라 감소하나 민들조개에서는 증가하며, 홍합의 경우에는 수온변화에 따른 뚜렷한 경향이 없다. 조사한 모든 생물의 각질 내 Ba 함량은 해수온도 변화에 따른 뚜렷한 차이가 없다. Cd 함량은 홍합과 비단고둥은 해수의 온도변화에 따른 함량변화는 없으나 민들조개는 수온이 증가함에 따라 증가한다. Cu 함량의 경우, 민들조개에서는 수온이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이나 홍합과 비단고둥에서는 수온변화에 따른 뚜렷한 변화가 없다. Pb 함량의 경우, 비단고둥에서만 수온변화에 따른 뚜렷한 변화가 없으며 나머지 생물들의 각질에서는 해수의 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 홍합의 Zn 함량은 수온이 증가할수록 감소하는 경향을 보이지만, 민들조개의 Zn 함량은 증가하는 경향을 보인다. 그러나 비단고둥은 수온변화에 따른 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 각 생물의 각질 내 산소동위원소 값으로부터 추정된 해수온도는 실제의 동해안과 제주도의 해수온도보다 높게 나타났다. 조사한 모든 생물의 각질에서 측정된 산소동위원소 값은 밀집되어 나타나며 수온변화에 따른 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 이는 각 생물들이 해수와 산소동위원소적으로 비평형상태에서 각질을 생성하기 때문으로 생각된다. 따라서 이 연구에서 조사된 생물들은 고환경의 해수온도를 추정하는데 적합하지 않을 것으로 사료된다.

The objectives of this study are to investigate the trace elemental and stable isotopic compositions of aragonitic mollusk shells, such as *Gomphina veneriformis melanaegis*, *Mytilidae* and *Umbonium coastatum*, from the eastern coast of Korean peninsula and Cheju Island, and to compare their variations with latitude, that is, the temperature of the ambient seawater at which the skeletons grew. The Mg compositions of *Gomphina veneriformis melanaegis* tend to decrease with increasing water temperature, whereas those of *Mytilidae* and *Umbonium coastatum* do not show any trend. Sr compositions of *Mytilidae* tend to increase with increasing water temperature, whereas those of *Gomphina veneriformis melanaegis* decrease. Fe compositions of *Umbonium coastatum* tend to decrease with increasing water temperature, whereas those of *Gomphina veneriformis melanaegis* increase. Fe compositions of *Mytilidae* do not show any trend with water-temperature variations. Ba compositions of all the skeletons do not show any trend with water-temperature variations. Cd compositions of *Mytilidae* and *Umbonium coastatum* do not show any trend with increasing water temperature, whereas those of *Gomphina veneriformis melanaegis* increase. Cu compositions of *Gomphina veneriformis melanaegis* increase with increasing water temperature, whereas *Mytilidae* and *Umbonium coastatum* do not show any trend. Pb compositions of *Umbonium coastatum* do not show any trend with increasing water temperature, but

those of other skeletons increase. Zn compositions of Mytilidae tend to decrease with increasing water temperature, whereas those of *Gomphina veneriformis melanaegis* increase. Zn compositions of *Umbonium coastatum* do not show any trend with increasing water temperature. Estimated water temperatures from oxygen isotopic data of all the skeletons are higher than the range of water temperature of the shallow seawater of the East Sea and around Cheju Island. The oxygen isotopic compositions of all the skeletons are well clustered, but they do not show any trend with latitude. Therefore, this could reflect that the organisms may not have secreted their shells in oxygen isotopic equilibrium with ambient seawater due to vital effect. Thus, isotopic compositions of all the organisms in this study may not be suitable for paleotemperature estimate.

서론

해수온도를 포함한 염도, 해양의 생산력 등과 같은 환경적인 요인들은 화석과 현생의 탄산염 각질의 미량원소와 안정동위원소 성분에 영향을 준다. 따라서 탄산염 각질 내의 안정동위원소 성분을 이용하여 지질시대 동안의 해양환경 변화를 복원하기 위한 여러 연구들이 이루어져 왔다. Woo(1989)는 양식진주의 안정동위원소 성분을 분석하여 진주층의 산소동위원소 성분이 여름 동안의 성장온도를 반영하고 있음을 보고하였다. 또한 Woo et al.(1994, 1995a)은 포항분지 천북역암층에서 산출되는 개형층과 연체동물 화석을 이용하여 포항분지 내 천해 해수의 고온도가 현재 포항부근 천해의 평균 여름온도와 비슷하거나 약간 높았을 것으로 보고하였다. Woo et al.(1995b)은 제주도 서귀포층에서 산출되는 석회질 화석을 이용하여 서귀포층 퇴적 당시 한반도가 빙하기에 속하였을 것이라 추정하였다. 이와같이 우리나라의 경우에는 화석을 이용한 고해양학적인 연구가 주로 이루어졌을 뿐, 현생환경의 탄산염 각질에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다. 한반도는 지리학적으로 좁은 지역이며 온대기후대에 속하는데, 동해안에서 제주도까지의 해수 온도차가 약 33~34% 정도로 크지 않지만(FRDA, 1986), 해수온도는 계절의 변화와 해류이동 등에 의해 위도에 따른 상당한 차이를 보여준다.

이 논문은 우리나라 동해안 화진포에서 제주도에 이르는 비교적 수온변화가 큰 지역에서 아라고나이트로 이루어진 연체동물 각질 내의 미량원소 및 산소와 탄소 동위원소의 성분변화를 알아보고, 이러한 화학적 성분변화와 탄산염 각질을 생성된 해수의 온도와의 관계를 알아보는 데 그 목적이 있다.

연구방법

우리나라 동해안 화진포에서부터 광진, 강릉, 삼척, 평해, 마산까지, 그리고 제주도의 애월, 화순의 해안에서 아라고나이트로 각질을 생성하는 여러 생물 중 이때때 민들조개, 홍합 그리고 복족류 비단고둥을 채집하였다(Fig. 1). 강릉지역에서 채취된 홍합류를 제외하고는 대부분의 표본들은 해변퇴적물 내에서 각질 부분만이 남아있는 것들이 채집되었다.

채집한 생물은 대부분 수심 10 m 이내의 환경에서 서식했던 것들이며, 국립수산진흥원 자료(FRDA, 1986)를 이용하여 표층의 수온과 수심 10 m에서의 온도를 추정하였다(Fig. 2). 각 생물

의 각질이 갖고 있는 광물성분과 미세구조를 관찰하기 위하여 채집한 생물들을 에폭시(epoxy)에 경화시켜 박편으로 제작하여 관찰하였다. 또한 각질의 지화학분석을 하기 전에 각질 내의 유기물을 제거하기 위하여 채집한 생물을 상용 표백제인 유한락스에 24 시간 정도 반응시킨 후에 분말로 만들었다. 미세한 결정내에 존재하는 유기물질을 제거하기 위하여 분말로 된 시료를 30% H₂O₂에 넣어 2 시간 정도 80°C에서 반응시켰다.

아라고나이트와 방해석이 함께 섞여 나타나는 민들조개, 홍합류와 비단고둥은 아라고나이트로 이루어진 부분만을 얻기 위하여 민들조개와 홍합류는 패각의 가장자리만을 취하고 비단고둥은 내층부분만을 취해서 10% HCl에 10~20 초 동안 반응시킨 후, XRD를 이용하여 아라고나이트의 광물성분을 확인하였다. 또한 아라고나이트와 방해석의 함량비를 추정하여(Carver,

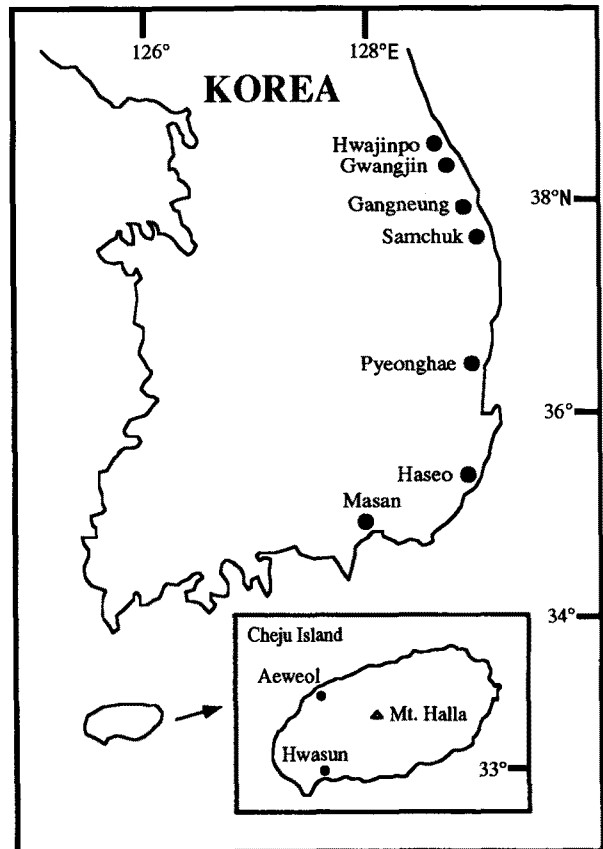


Fig. 1. Geographic localities of the sampling sites.

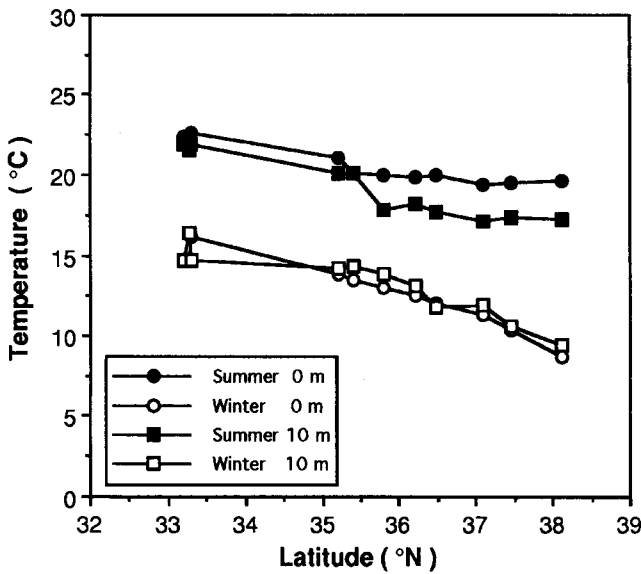


Fig. 2. Mean temperature variations of shallow seawater of the study areas at the depths of 0 m and 10 m (after FRDA, 1986).

1971), 아라고나이트가 90% 이상되는 시료만을 분석하였다.

각질 내의 미량원소 함량을 알기 위하여 시료 50 mg을 0.2% HNO₃에 반응시킨 후, ICP(inductively coupled plasma spectrometer; Leeman PS900)를 이용하여 분석하였다. 각 원소에 대한 ICP 분석결과의 오차는 95% 신뢰도를 사용하여 계산하였다 (Mg: 2.75±0.56 ppm, Sr: 0.99±0.35 ppm, Fe: 0.84±0.17 ppm, Mn: 0.57±0.13 ppm, Ba: 0.0003±0.0002 ppm, Cd: 0.02±0.002 ppm, Cu: 0.05±0.005 ppm, Pb: 0.26±0.003 ppm, Zn: 0.02±0.01 ppm). 산소 및 탄소 동위원소 값을 측정하기 위하여, 시료 약 10 mg을 50°C의 항온조에서 8 시간동안 100% 인산에 반응시킨 후 CO₂ 기체를 포집하여 안정동위원소 질량분석기(stable isotope mass spectrometer; VG Prism II)를 이용하여 기초과학연구원센터에서 분석하였다. 탄소와 산소 동위원소의 분석오차는 NBS-19가 δ¹³C=1.09±0.83‰(PDB), δ¹⁸O=-3.78±1.38‰(PDB)이며 NBS-20은 δ¹³C=-1.23±0.02‰(PDB), δ¹⁸O=-4.63±0.22‰(PDB)이다. 이 논문의 자료는 모두 PDB standard에 따른 값이다.

연구결과

각질의 조직

민들조개(*Gomphinia veneriformis melanaegis*)는 이치목(Heterodonta) 백합과(Veneridae)에 속하며, 벽돌상(nacreous) 미세구조와 각주(prism) 내에 여러 아라고나이트의 아결정들이 구과상구조를 이룬 주상(prismatic) 미세구조로 이루어져 있다. 홍합은 익형목(Pteriomorpha) 홍합과(Mytilidae)에 속하며 민들조개와 마찬가지로 아라고나이트로 이루어진 벽돌상 미세구조와 방해석으로 이루어진 주상 미세구조를 보여준다. 특히 주상 미세구조는 각주들이 각질표면에 직각방향으로 존재하며, 단결정으로 이루어진 방해석으로 이루어져 있다. 비단고둥(*Umbonium costatum*)은 원시복족목(Archaeogastropoda) 밤고둥과(Trochidae)에 속하며, 아라고나이트로 이루어진 벽돌상 미세구조와 사막층(crossed-lamellar)

미세구조, 그리고 방해석으로 이루어진 주상 미세구조로 이루어져 있다(지와 우, 1995).

부원소 및 미량원소 성분

각 생물의 지화학 분석결과는 Table 1에 있다. 각 그림에서 보여주는 원소의 분석결과는 대부분의 경우 한 점은 각 지역당 3 개 시료 분석결과의 평균값이 표시된 것이다.

민들조개는 화진포, 삼척, 평해, 마산 그리고 제주도의 애월과 화순지역에서 채집하여 분석하였다. 아라고나이트로 이루어진 민들조개 각질의 Mg 함량은 화진포에서 마산지역까지는 369~491 ppm, 제주도지역의 애월과 화순지역에서는 322~430 ppm 이고, 화진포지역에서 제주도지역으로 갈수록 감소하는 경향을 보인다(Fig. 3). 민들조개 각질의 Sr 함량은 화진포지역이 835~894 ppm, 삼척, 평해지역은 908~1069 ppm의 농도를 보이며, 마산지역은 821~988 ppm, 제주도지역은 753~889 ppm의 농도를 나타낸다. 고위도지역에서 저위도인 제주도지역으로 갈수록 Sr 함량은 다소 감소한다(Fig. 3). Fe 함량은 마산지역을 제외한 나머지 지역에서 100 ppm 이하의 농도를 보이며, 저위도지역으로 갈수록 증가하는 경향을 보인다(Fig. 3). Ba 함량은 화진포지역이 3~4 ppm, 삼척과 평해지역은 5~10 ppm, 마산지역은 10~13 ppm으로 마산지역 쪽으로 갈수록 증가하는 경향을 보이나, 제주도의 애월지역은 2~11 ppm, 화순지역은 2~26 ppm으로 다시 작아지는 경향을 보인다. 따라서 조사한 지역에서 Ba 함량은 위도에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다(Fig. 3). Cd 함량은 9~14 ppm의 작은 농도차이를 보이나 저위도인 제주도지역으로 갈수록 점차 증가하는 경향을 보인다(Fig. 4). Cu 함량은 29~33 ppm의 농도범위를 보이며 마산지역(36~41 ppm)이 제주도지역(33~38 ppm)보다 다소 농도가 높게 나타나는 하나, 대체로 저위도지역으로 갈수록 증가한다(Fig. 4). Pb 함량도 역시 제주도지역으로 갈수록 농도가 증가하는데, 화진포지역은 85~92 ppm으로 나머지 지역(123~175 ppm)에 비해 낮은 농도값을 나타낸다(Fig. 4). Zn 함량은 전체적으로 5~31 ppm의 농도를 보이며, 마산지역이 제주도지역보다 5~7 ppm 정도 높기는 하나, 전반적으로 저위도로 갈수록 증가하는 경향을 보인다(Fig. 4).

홍합은 화진포, 평해, 하서 그리고 제주도의 애월과 화순지역에서 채집하여 분석하였다(Table 1). Mg 함량은 화진포지역이 392~667 ppm으로 나머지지역(340~415 ppm)에 비해 높은 값을 나타내지만, 전체적으로 위도에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다(Fig. 5). 애월지역을 제외한 지역에서의 Sr 함량은 한 지역에서조차 함량변화 폭이 크지만, 대체적으로 고위도에서 저위도지역으로 갈수록 658~1315 ppm으로 증가하는 경향을 보인다(Fig. 5). Fe 함량은 화진포의 1 개 시료와 하서의 시료가 106 ppm과 105 ppm의 농도를 보이지만(Table 1), 대부분의 지역이 17~61 ppm의 농도를 나타내며 위도에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다(Fig. 5). Ba 함량은 모든 지역이 10 ppm 이하의 농도범위를 나타내며 위도에 따른 변화를 보이지 않는다(Fig. 5). Cd 함량은 화진포지역에서 2 개 시료가 10 ppm을 보이지만 나머지 1 개 시료는 20 ppm의 높은 농도를 나타낸다(Table 1). 화진포지역을 제외한 나머지 지역은 제주도지역에서

Table 1. Stable isotopic and elemental compositions of aragonitic skeletons in this study ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values are in per mil (‰) relative to PDB standard; elemental compositions are in ppm)

Locality	Sr	Fe	Mg	Ba	Cu	Cd	Pb	Zn	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
<i>Gomphina</i>										
Hwajinpo-1	892	24	391	4	33	10	87	7	-0.1	-1.83
Hwajinpo-2	835	25	379	3	29	10	92	5	0.4	-1.44
Hwajinpo-3	894	17	416	3	29	9	85	5		
Samchuk-1	908	37	417	6	35	11	127	5		
Samchuk-2	924	41	393	10	35	12	133	295		
Samchuk-2	1069	26	481	7	34	12	123	14		
Punghae-1	1064	55	420	9	32	13	139	16	-1.8	-1.44
Punghae-2	915	26	369	5	31	12	127	12	-0.5	-0.25
Punghae-3	987	63	465	6	31	12	133	13	-3.5	-2.92
Masan-1	988	102	489	10	41	13	143	31		
Masan-2	927	48	491	13	36	14	143	15		
Masan-3	821	162	385	12	36	13	147	29		
Aeweol-1	753	63	349	2	37	13	164	12		
Aeweol-2	862	34	333	5	33	12	134	10		
Aeweol-3	821	43	322	11	36	13	145	24		
Hwasun-1	889	35	372	3	38	13	146	10		-1.14
Hwasun-2	835	80	369	2	38	14	158	16	-0.7	-1.54
Hwasun-3	857	103	430	26	36	14	175	20	-0.9	-2.03
<i>Mytilidae</i>										
Hwajinpo-1	937	40	395	2	30	10	101	12	0.9	-1.14
Hwajinpo-2	1093	106	667	8	59	20	188	36	0.7	-1.79
Hwajinpo-3	674	34	392	1	30	10	93	9	0.1	-1.63
Punghae-1	658	17	385	2	32	11	111	8	-0.1	-1.44
Punghae-2	1315	52	340	2	32	12	132	19	0.6	-0.84
Punghae-3	815	52	364	1	36	12	108	16	0.2	-1.34
Haseo-1	868	105	378	9	33	13	143	25		
Aeweol-1	940	51	415	2	37	13	151	11		
Aeweol-2	1029	45	353	5	37	13	155	12		
Aeweol-3	833	47	395	2	38	13	152	11		
Hwasun-1	1121	56	342	2	37	13	161	11	0.1	-1.44
Hwasun-2	1293	49	363	2	37	13	150	12	0.4	-1.63
Hwasun-3	887	61	343	1	36	14	151	14	-0.6	-1.04
<i>Umbonium</i>										
Gwangjin-1	1181	136	640	10	62	21	204	10		
Gwangjin-2	947	410	1368	1	138	58	567	43	1.3	-0.45
Gwangjin-3	1080	110	332	2	31	11	110	8	1.3	-0.25
Gangneung-1	1367	87	330	3	34	11	131	10		
Gangneung-2	1181	288	330	2	33	12	133	9		
Gangneung-3	1199	75	296	2	31	11	100	9	2.0	-0.15
Punghae-1	929	100	329	2	33	12	147	29	1.2	-0.54
Punghae-2	946	36	313	2	32	12	124	16	0.7	-0.74
Punghae-3	1024	94	619	2	62	23	258	26	0.1	-0.74
Aeweol-1	1256	27	320	10	36	13	146	12		
Aeweol-2	1069	36	306	2	41	13	148	13		
Aeweol-3	1126	4	318	2	36	12	147	21		
Hwasun-1	982	87	378	1	37	14	171	22	1.0	-0.64
Hwasun-2	1108	95	320	1	36	14	134	13	1.1	-0.84
Hwasun-3	1020	101	330	1	38	14	171	19	1.3	-0.05

13~14 ppm, 하서에서 13 ppm, 평해에서 11~12 ppm이다(Fig. 6). Cu 함량도 화진포지역에서 2 개 시료가 30 ppm의 농도를 보이고, 1 개 시료는 59 ppm으로 거의 두 배에 해당하는 높은 값을 나타낸다(Table 1). 제주도지역에서는 36~38 ppm, 하서에서는 33 ppm, 평해에서는 32~36 ppm의 농도값을 나타낸다. 따라서 Cd과 Cu 함량은 위도에 따른 뚜렷한 농도의 차이를 보이지 않는다(Fig. 6). Pb 함량은 화진포지역에서 제주도지역으로 갈수록

농도가 증가하는 경향을 보인다(Fig. 6). Zn 함량은 조사한 모든 지역에서 9~36 ppm의 농도값을 나타내는데 화진포지역에서 제주도지역으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보인다(Fig. 6).

비단고둥의 경우 광진, 강릉, 평해지역에서 Mg 함량은 296~640 ppm의 농도범위를 보이며 제주도지역에서는 306~378 ppm의 농도를 나타낸다(Fig. 7). Sr 함량은 강릉지역에서 1181~1367 ppm으로 다른 지역보다 높게 나타나며 나머지 지

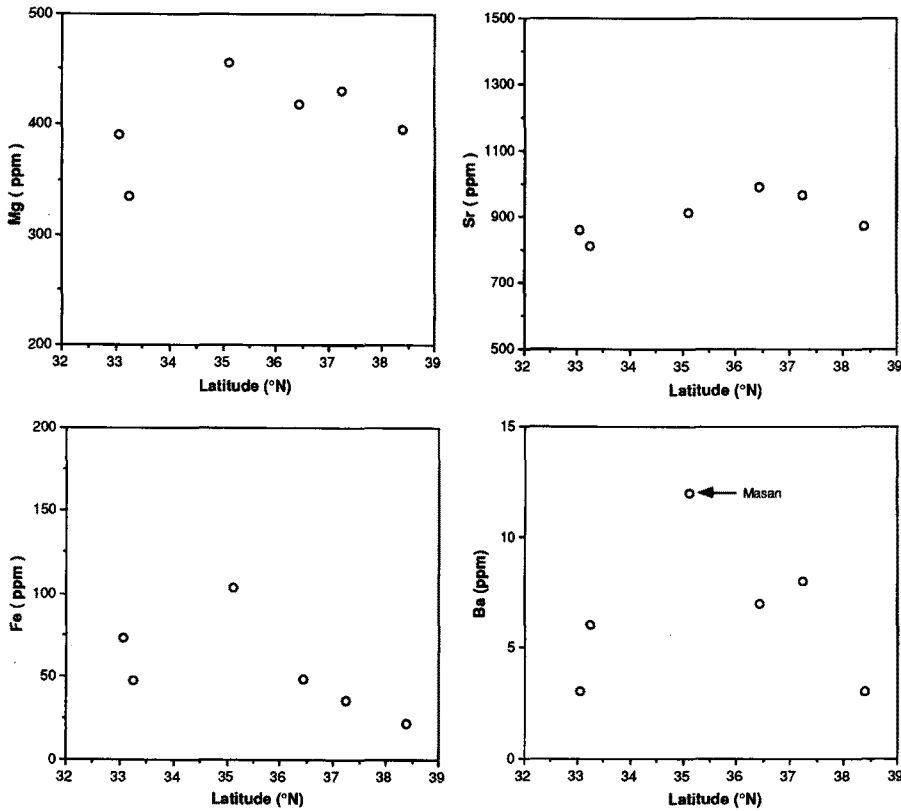


Fig. 3. Scatter diagram of Mg, Sr, Fe and Ba compositions vs. latitude for *Gomphina veneriformis melanaegis*. Each point represents the averaged value of three data.

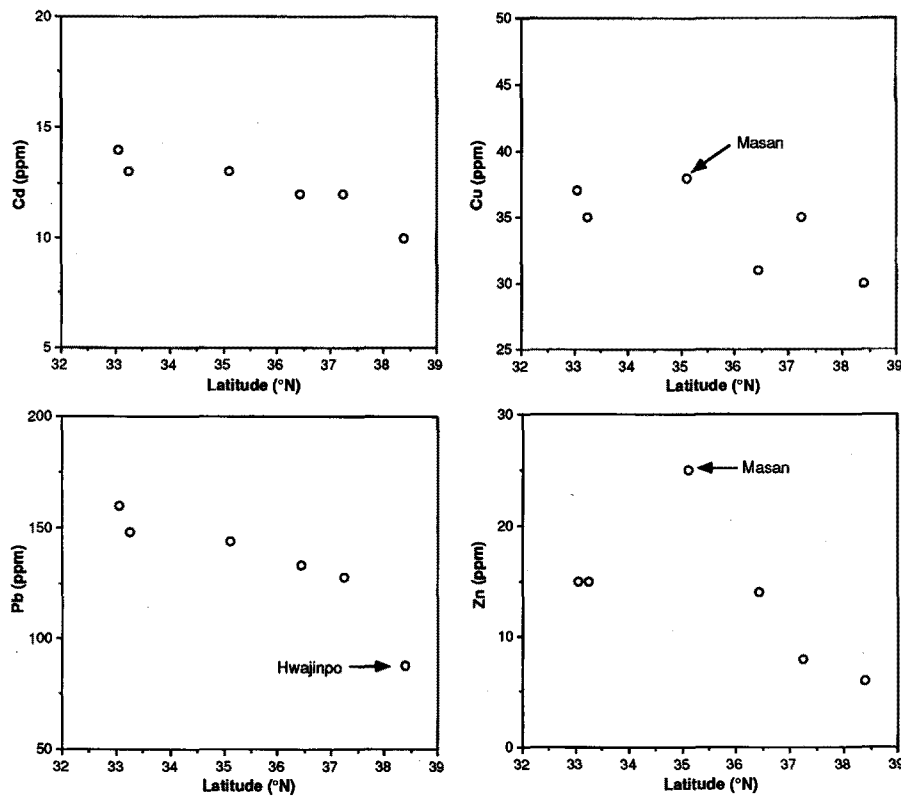


Fig. 4. Scatter diagram of Cd, Cu, Pb and Zn compositions vs. latitude for *Gomphina veneriformis melanaegis*.

역은 대체적으로 929~1256 ppm 정도의 농도를 보인다(Fig. 7). 륙지역의 한 시료가 288 ppm의 높은 값을 나타낸다(Table 1). Fe 함량은 대부분 지역에서 140 ppm 이하의 농도를 보이나 강 그러나 저위도인 제주도에서 고위도지역으로 갈수록 증가하는

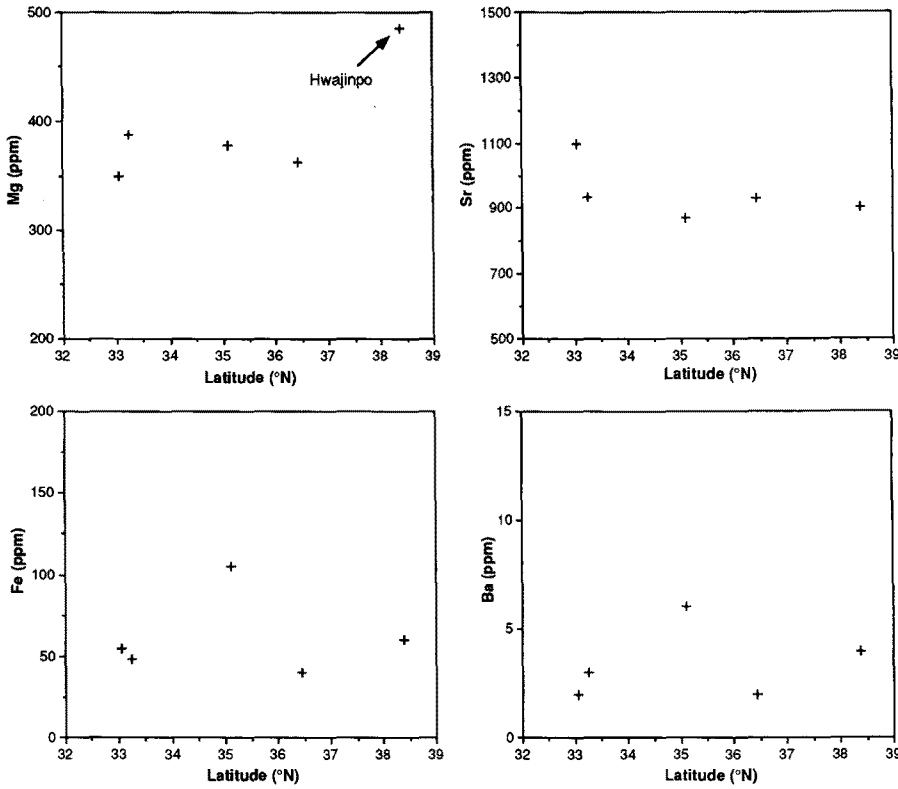


Fig. 5. Scatter diagram of Mg, Sr, Fe and Ba compositions vs. latitude for Mytilidae.

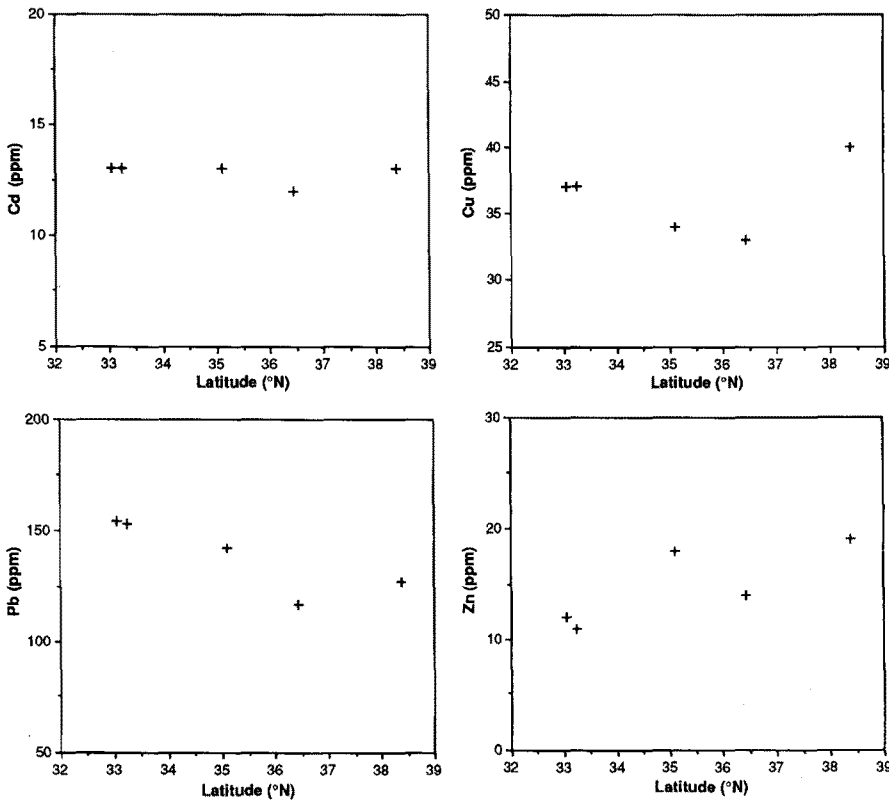


Fig. 6. Scatter diagram of Cd, Cu, Pb and Zn compositions vs. latitude for Mytilidae.

경향을 보인다(Fig. 7). Ba 함량은 전체지역이 10 ppm 이하의 농도를 나타내며, 고위도지역이나 저위도지역이나 농도의 차이를 보이지 않는다(Fig. 7). Cd 함량은 광진, 강릉, 평해지역의 시료

들이 11~23 ppm, 제주도지역의 시료들이 12~14 ppm의 값을 나타내지만 위도에 따른 농도차이는 보이지 않는다(Fig. 8). Cu 함량은 제주도지역이 36~41 ppm의 농도를 보이며 광진, 강릉,

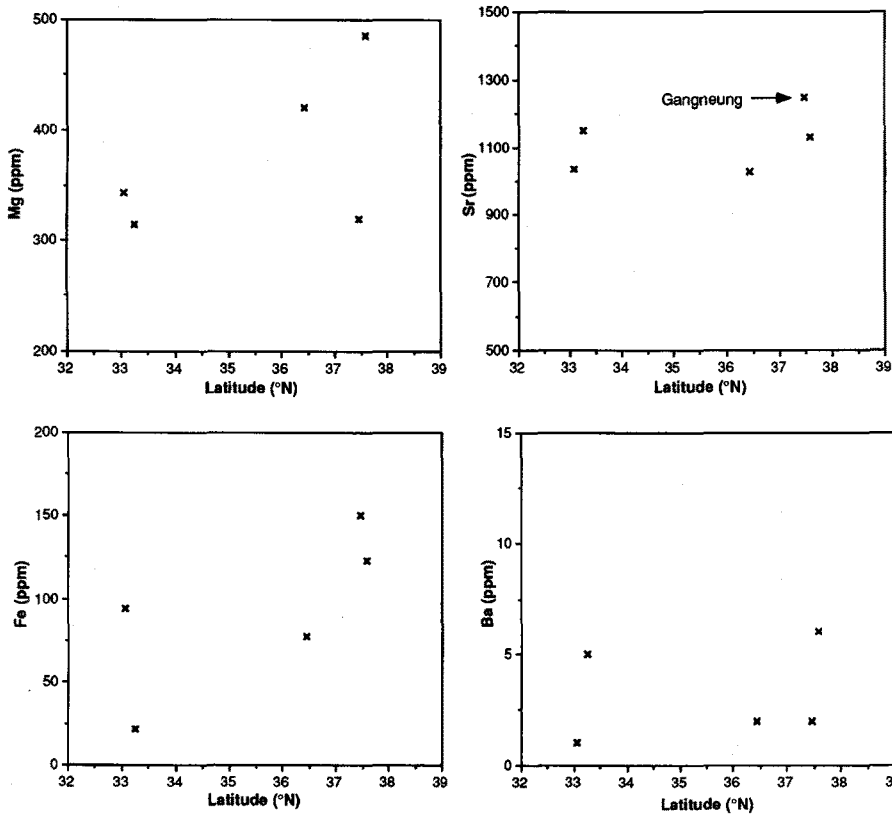


Fig. 7. Scatter diagram of Mg, Sr, Fe and Ba compositions vs. latitude for *Umbonium costatum*.

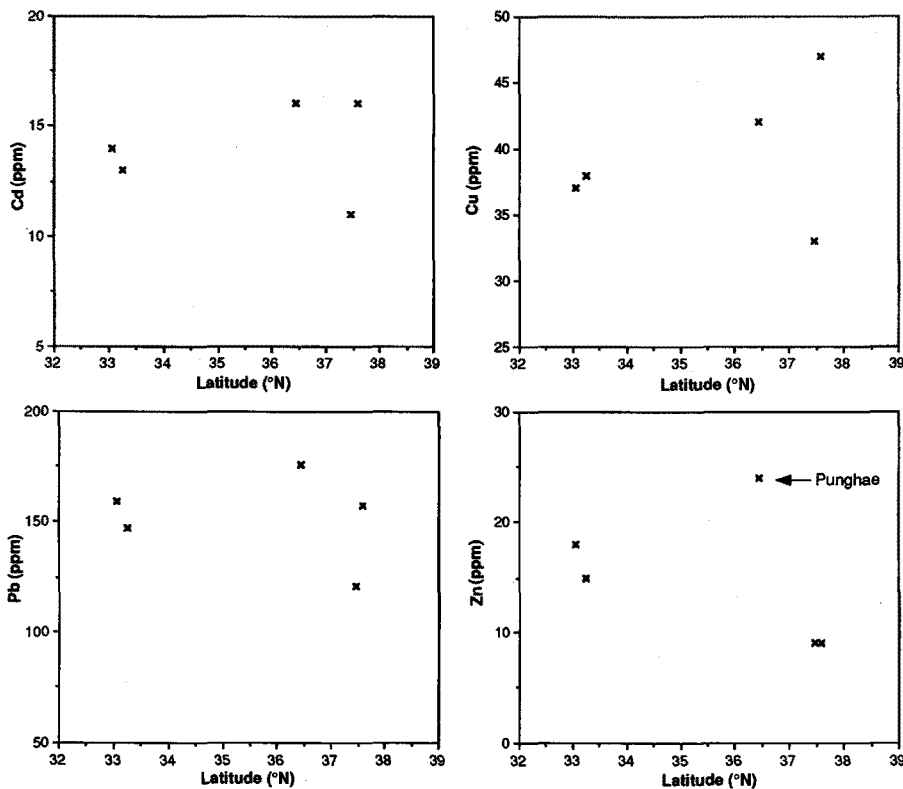


Fig. 8. Scatter diagram of Cd, Cu, Pb and Zn compositions vs. latitude for *Umbonium costatum*.

평해지역은 31~62 ppm의 농도를 나타낸다. Cu 함량도 Cd 함량과 마찬가지로 위도에 따른 뚜렷한 경향을 나타내지 않는다

(Fig. 8). Pb 함량은 광진, 강릉, 평해지역이 100~258 ppm의 농도범위를 나타내고 제주도지역은 134~171 ppm의 농도값을 보

인다(Fig. 8). Zn 함량은 평해지역이 16~29 ppm으로 다른 지역에 비해 높은 농도를 보이며 제주도지역이 12~22 ppm, 광진, 강릉지역이 8~10 ppm으로, Pb 함량과 마찬가지로 위도에 따른 함량의 변화가 없다(Fig. 8).

안정동위원소

민들조개는 화진포지역에서 $\delta^{18}\text{O} = -1.44 \sim -1.83\%$, $\delta^{13}\text{C} = -0.10 \sim 0.40\%$, 평해지역에서는 $\delta^{18}\text{O} = -2.92 \sim -0.25\%$, $\delta^{13}\text{C} = -3.50 \sim -0.50\%$ 의 범위를 보여준다. 그리고 제주 화순지역의 시료는 $\delta^{18}\text{O} = -2.03 \sim -1.14\%$, $\delta^{13}\text{C} = -1.10 \sim -0.70\%$ 의 값을 보여준다(Table 1).

홍합의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 민들조개와 비슷한 범위($\delta^{18}\text{O} = -1.79 \sim -0.84\%$)를 보여주지만 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 약 1% 정도 높게 나타나며($\delta^{13}\text{C} = -0.60 \sim 0.90\%$, Fig. 9), 수온변화에 따른 뚜렷한 차이가 없다.

비단고둥은 $\delta^{18}\text{O}$ 과 $\delta^{13}\text{C}$ 이 모두 이때때 민들조개나 홍합보다 높은 값을 보여준다(Fig. 9). 화진포지역에서는 $\delta^{18}\text{O} = -0.45 \sim -0.15\%$, $\delta^{13}\text{C} = 1.30 \sim 2.00\%$, 평해지역에서는 $\delta^{18}\text{O} = -0.74 \sim -0.54\%$, $\delta^{13}\text{C} = 0.10 \sim 1.20\%$, 제주도 지역에서는 $\delta^{18}\text{O} = -0.84 \sim -0.05\%$, $\delta^{13}\text{C} = 1.00 \sim 1.30\%$ 의 값을 나타내며(Table 1), 위도에 따른 동위원소성분의 변화가 뚜렷하지 않다.

토 의

동해안 화진포에서 제주도에 이르는 지역에서 아라고나이트질 연체동물 각질을 분석한 결과, Mg 함량은 민들조개에서는 위도가 낮을수록, 즉 수온이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이나 홍합과 비단고둥의 경우 서식수온과 Mg 함량변화는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않는다(Fig. 10). Chave(1954)는 유공충, 해면동물, 육사산호, 팔사산호, 극피류, 완족류, 녹조류, 홍조류, 따개비와 연체동물문 등의 탄산염 각질 내 Mg 함량은 각질이 생성된 해수온도가 증가할수록 증가함을 보여주었으며, Dodd

(1965)도 역시 아라고나이트로 이루어진 *Mytilus* 내부층의 Mg 함량이 수온이 증가함에 따라 증가한다고 보고하였다. 그러나 Pilkey and Goodell(1963)이 조사한 7 종의 연체동물 중에서 2 종의 연체동물은 온도가 증가함에 따라 Mg 함량이 다소 감소하며, 나머지 종들은 뚜렷한 상관관계가 없다고 보고하였다. 이 연구에서 조사한 민들조개 각질의 Mg 함량이 온도의 증가에 따라 감소하는 것은 민들조개의 Mg 함량만이 성장온도에 따라 영향을 받으며, 나머지 홍합과 비단고둥의 경우에는 성장온도가 Mg 함량에 직접적인 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

연체동물 각질의 Sr 함량은 성장속도와 관계가 있는 것으로 알려져 있으나, 아직도 논란의 여지가 많이 남아 있다. Pilkey and Goodell(1963), Dodd(1965)는 각질이 빠르게 성장할수록 더 높은 Sr 함량을 보여 준다고 제안하였으나, Swan(1956)은 성장속도가 빠를수록 Sr 함량이 광물의 격자 내에 적게 포함되기 때문에 더 낮은 Sr 함량을 보여준다고 제안하였다. 하지만 Hallam and Price(1968)는 연체동물 각질 내 Sr 함량의 차이가 생물의 성장속도보다는 생물자체의 생리적인 요인에 의해 조절된다고 제안하였다. 일반적으로 연체동물을 포함한 다른 생물 각질 내의 Sr 함량과 온도와의 관계를 살펴보면 일반적으로 온도가 증가할수록 Sr 함량이 감소하기도 하지만(Pilkey and Hower, 1960; Dodd, 1965; Hallam and Price, 1968), 수온증가에 따라 Sr 함량도 증가하는 경향을 보이기도 한다(Dodd, 1965; Dodd, 1967; Schifano and Censi, 1986). 특히 Dodd(1965)는 방해석으로 이루어진 *Mytilus* 바깥층의 Sr 함량은 온도가 증가함에 따라 증가하지만 아라고나이트 성분으로 이루어진 내부층은 Sr 함량이 감소한다고 보고하였다. 이 연구의 결과는 아라고나이트로 이루어진 민들조개 각질의 Sr 함량이 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다(Fig. 10). 그러나 아라고나이트로 이루어진 홍합 내부층의 경우는 Dodd(1965)의 결과와는 반대로 온도가 증가함에 따라 Sr 함량도 증가하는 경향을 보여준다. 따라서 아라고나이트 각질 내의 Sr 함량은 주위 해수의 온도변화에 따라 일정한 경향을 보여주지 않는다고 생각되며, 이는 생물체가 주위의 성장조건과는 관계없이 생리적인 작용을 통하여 Sr 이온을 해수로부터 선택적으로 취하기 때문이라 생각된다. Milliman(1974)은 연체동물 중 복족류가 이때때보다 Sr 함량은 다소 낮지만 Mg 함량은 더 높다고 하였다. 하지만 이 연구에서 조사한 결과는 Mg 함량의 경우 비단고둥, 민들조개와 홍합이 모두 비슷한 값을 나타내고, Sr 함량은 Milliman(1974)의 결과와는 반대로 복족류 비단고둥의 값이 이때때의 값보다 높게 나타난다.

비단고둥의 Fe 함량은 저위도지역으로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 보이지만, 민들조개의 경우 이와는 반대로 비록 변화 폭은 작지만 온도가 증가할수록 Fe 함량도 증가하는 경향을 보여준다. 그러나 홍합은 수온의 변화에 따른 함량변화를 보여주지 않는다(Fig. 10). Pilkey and Goodell(1963)은 연체동물 각질 내의 Mg과 Mn 함량은 염도가 감소함에 따라 증가한다고 보고하였다. 한반도 주위의 해수는 동해안에서 제주도까지 염도의 차이가 거의 없으므로 각질 내의 원소변화가 염도에 의한 것이라 보기 어렵다. Pilkey and Hower(1960), Harris and Pilkey(1966), Raup(1966)은 성게인 *Dendraster*의 Mn 함량이 온도가

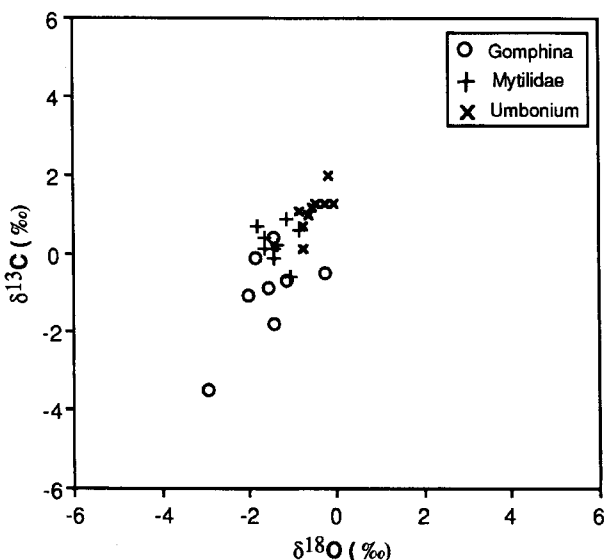


Fig. 9. Scatter diagram of carbon vs. oxygen isotopic compositions for aragonitic mollusks.

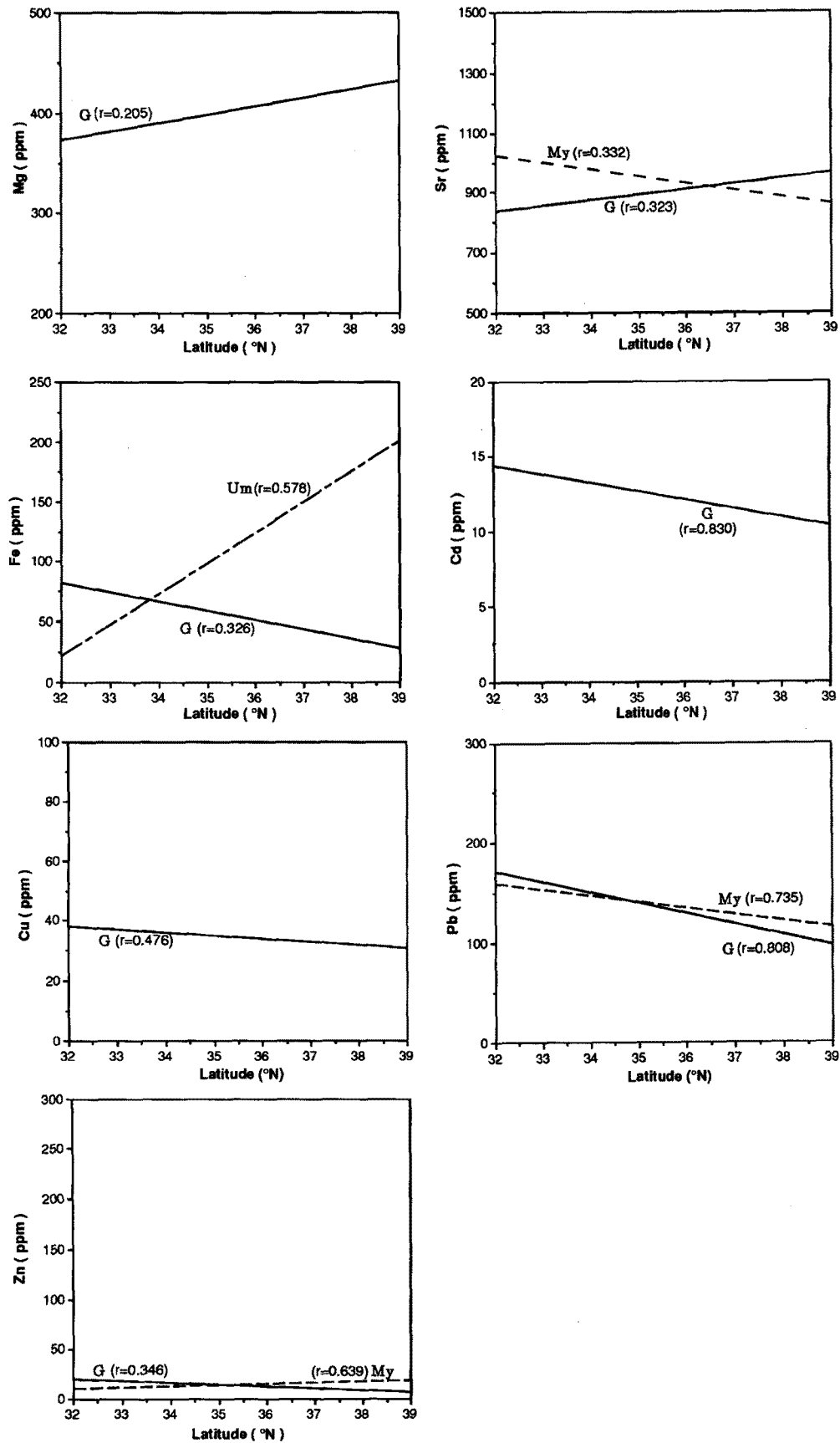


Fig. 10. Compositional variations of Mg, Sr, Fe, Cd, Cu, Pb and Zn compositions with latitude: G=*Gomphina veneriformis melanaegis*, My=Mytilidac, Um=*Umboonium costatum*.

증가함에 따라 감소한다고 하였는데, 구성성분이 다른 아라고나이트질의 민들조개, 홍합류 및 비단고둥의 Mn 함량은 모두 1 ppm 이하의 아주 낮은 농도를 나타내므로 온도변화에 따른 농도의 변화를 추정하기는 어렵다. 민들조개, 홍합 및 비단고둥의 Ba 함량의 경우도 온도변화에 따른 함량변화를 보여주지 않는다. Turekian and Armstrong(1961)은 현생 연체동물 각질 내의 Mg, Sr, Ba 함량을 조절하는 가장 중요한 요인은 수온이나 각질 내의 광물성분인 방해석과 아라고나이트의 비보다는 유전적인 요인(taxon)이라고 제시한 바 있다. 따라서 이 연구에서 조사된 Ba 함량의 수온에 따른 변화가 생물마다 일정한 경향을 보이지 않는 것은, 서로 다른 유전적인 영향에 따른 각 생물의 신진대사 활동 차이 때문으로 생각된다. 홍합과 비단고둥의 경우 Cu와 Cd 함량은 온도변화에 따른 함량변화가 없으나, 민들조개에서는 온도가 증가할수록 Cu, Cd 함량이 모두 증가한다(Fig. 10). 또한 Pb 함량은 비단고둥을 제외한 나머지 생물들 모두 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다(Fig. 10). Zn 함량의 경우 민들조개는 수온의 증가에 따라 그 함량도 증가하지만 홍합은 반대로 감소한다. 비단고둥은 온도변화에 따른 Zn 함량의 변화가 거의 없다(Fig. 10). 따라서 이 연구에서 조사된 생물들의 경우, 주위 해수의 온도변화에 따라 각질 내의 원소함량이 서로 다른 경향을 보여주는 것은 각 생물마다 수온의 차이에 따른 서로 다른 신진대사의 반응이 각질 내의 미량원소의 함량을 조절하기 때문인 것으로 생각된다.

현재의 해수는 강의 유입이 있거나 오염원이 있는 지역을 제외하고는 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 등의 원소가 일정한 양으로 존재한다(Milliman, 1974). 생물 각질 내의 미량원소 함량은 생물이 성장한 해수의 온도뿐만 아니라 염도에 따라 변화한다고 제안된 바 있다(Harriss and Pilkey, 1966; Pilkey and Hower, 1960; Dodd, 1965). 조사지역인 동해안에서 제주도까지 해수의 염도변화는 수심 10 m 이내에서 약 33.6~33.7‰ 정도로 그 변화폭이 매우 작기 때문에(FRDA, 1986), 염도의 변화가 각질 내의 미량원소 함량에 영향을 미쳤다고 보기는 어렵다. 따라서 이러한 생물 각질 내의 미량원소의 변화는 대체로 온도변화에 따른 생물의 생리현상(metabolism)의 차이에 기인한다고 간주할 수 있다.

연체동물의 산소 및 탄소 동위원소 성분은 고해양환경 지시자로서 사용되어 왔다. 대부분의 현생종들은 주위의 해수와 산소동위원소적으로 평형상태에서 각질을 형성하므로 산소동위원소를 분석하여 추정된 온도는 그 생물의 성장온도를 잘 반영한다(Dodd, 1964; Keith et al., 1964; Jones et al., 1983). 그러나 연체동물을 제외한 몇몇 해양 생물들은 주위의 해수와 산소동위원소적으로 비평형적으로 각질을 생성한다고 알려져 있는데, 그 대표적인 예로는 성게, 산호, 유공충, 홍조류와 녹조류 등이 있다. Morrison and Brand(1986)는 이와같은 성게, 홍조류와 육사산호가 주위의 해수와 산소동위원소적으로 비평형상태에서 각질을 생성하는 것은 무거운 동위원소에 비해 가벼운 동위원소를 선호하는 생물체의 생리작용 때문이라고 제안하였다.

이 연구에서 조사한 각질의 산소 및 탄소 동위원소 값은 민들조개가 $\delta^{18}O = -3.00 \sim -0.00\%$, $\delta^{13}C = -3.50 \sim -0.40\%$, 홍합은 약

$\delta^{18}O = -1.80 \sim -0.80\%$, $\delta^{13}C = -0.60 \sim 0.90\%$ 의 값을 보이고, 비단고둥은 $\delta^{18}O = -0.80 \sim -0.10\%$, $\delta^{13}C = 0.10 \sim 2.00\%$ 정도의 값을 나타낸다(Fig. 9). 이러한 산소동위원소 값으로 생물체가 성장한 해수의 온도를 추정하면 민들조개의 경우 대부분 23~31°C를 나타내고 홍합은 26~30°C, 비단고둥은 22~26°C 정도를 나타낸다(Fig. 11). 이 연구에서 조사된 각질들의 산소동위원소값은 위도에 관계없이 각 생물마다 밀집되어 나타나며(Fig. 9), 이러한 값은 조사지역의 실제 여름철 해수온도보다 높게 나타난다(Fig. 11). 산소동위원소 값의 범위는 이매패와 복족류가 성장하였던 기간이 수 년 정도임을 고려할 때, 여름과 겨울의 수온의 차이를 모두 반영하고 있을 것이다. 이매패의 경우 대부분 따뜻한 시기에 주로 각질을 생성하지만 복족류는 일년내내 각질을 주로 생성하기 때문이다. 하지만 본 연구에서 산소동위원소 결과로서 추정된 생물들의 성장온도가 실제의 여름철 해수 온도보다 높게 나타나는 것은 아라고나이트를 침전시킨 연체동물들이 주위의 해수온도를 잘 반영하고 있지 않기 때문으로 생각된다.

해수로부터 침전된 탄산염 각질의 성장온도를 좀 더 정확히 추정하기 위해서는 각질이 생성된 해수의 산소동위원소 성분을 알아야만 가능하다. 하지만 현재 한반도 주위 해역에 대한 해수의 산소동위원소 성분의 분석은 거의 이루어지지 않은 실정이다. 일반적으로 해수는 증발이 심하거나 주위의 육지로부터 민물의 유입이 없는 한, 어느 정도 0‰(SMOW)에 가까운 값을 보여준다. 따라서 본 연구에서는 해수의 산소동위원소 값을 0‰이라 가정하였다. 그러나 만약 생물이 성장한 해수의 산소동위원소 값이 0‰보다 부화되었다면, 계산된 온도는 이 논문에서 제시하는 생물의 성장온도 범위보다 더 높은 온도를 나타낸다. 일반적으로 해수의 산소동위원소 값이 0‰보다 부화된 값을 갖는 경우는 증발이 많이 일어나는 지역의 해수인데 우리나라의 경우 한반도 주변 해역의 염도는 위도에 따른 큰 차이가 없으므로 해수의 동위원소 값이 0‰보다 부화된 값이라 가정하는 것은

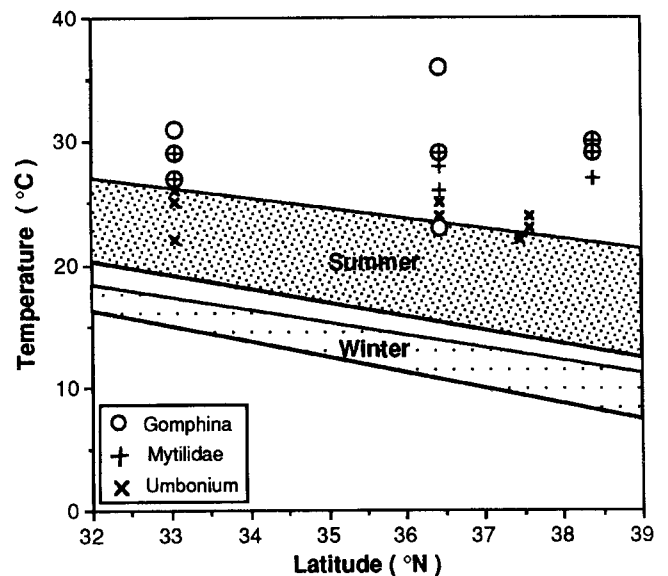


Fig. 11. Scatter diagram of calculated temperatures from oxygen isotopic data vs. latitude for all the skeletons examined. Temperatures were calculated using the equation of Grossman and Ku (1986).

적합하지 않다. 또한 해수의 동위원소 값이 0‰보다 고갈된 값을 갖는다면 추정되는 생물의 성장온도는 현재 이 논문에서 제시되고 있는 생물의 성장온도보다 더 낮은 값을 가지게 된다. 이러한 경우는 생물이 서식하고 있던 지역이 연안해역이기 때문에, 주위의 육지로부터 민물의 유입이 있는 경우에만 설명이 가능하다. 현재 한반도 주변해역에서 분석보고된 해수의 산소동위원소 성분은 대한 자료는 절대적으로 부족한 실정이다. 다만 1993년 한국해양연구소의 자료에 의하면 우리나라 남동해역의 연안에서 해수의 동위원소 값은 지역마다 차이가 있으나 약 $-0.5 \sim 0\%$ (SMOW) 정도라고 보고된 바 있다. 만약 연구지역 해수의 산소동위원소 값이 -0.5% 이라면, 성장온도 추정치는 약 $2 \sim 3^\circ\text{C}$ 정도 낮아지게 된다. 이러한 경우에도 추정된 성장온도의 범위는 저위도지역의 경우 실제의 해수온도 범위 내에 속하게 되나, 고위도지역에서는 실제 해수온도보다 높게 된다. 아울러 계산된 해수온도는 위도에 따른 뚜렷한 변화를 보여주지 않는다. 만약 각질 내의 산소동위원소 값이 온도와 같은 환경적인 요인에 의해 결정된다면 동위원소 값이 위도에 따라 일정한 변화를 보여야 하는데, 실제로 측정된 각 생물들의 산소동위원소 분석결과는 위도에 따른 뚜렷한 변화없이 생물마다 서로 밀집되어 나타난다(Fig. 9). 따라서 각질 내의 산소동위원소 성분은 생물이 성장하였던 해수의 온도를 반영하지 않으며, 생리작용에 의해 각질 내의 산소동위원소 성분이 결정된 것이라 생각된다. 이들에 대한 좀 더 정확한 해석을 위해서는 동해안 해수의 산소동위원소 값이 각 지역별로 측정되어야 하고, 각 개체 내의 동위원소 성분의 계절별 변화를 측정해야 한다.

따라서 현재의 연구결과로는 민들조개, 홍합 그리고 비단고둥과 같은 생물들이 산소동위원소적으로 주위의 해수와 비평형상태에서 각질을 생성하는 것으로 판단되며, 이러한 생물들을 이용하여 고환경을 해석하는 데는 많은 주의가 필요하다.

결 론

1. 연구지역의 이때패 민들조개는 위도가 감소할수록, 즉 수온이 증가할수록 Fe, Cd, Cu, Pb와 Zn 함량은 증가하나 Mg과 Sr 함량은 감소한다. 그리고 Ba 함량은 해수의 온도차이에 따른 농도변화가 없다.

2. 이때패 홍합류는 저위도지역으로 갈수록 Sr과 Pb 함량은 증가하나 Zn 함량은 감소한다. Mg, Fe, Ba, Cd와 Cu 함량은 해수의 온도변화에 따른 농도변화가 없다.

3. 복족류 비단고둥은 저위도지역으로 갈수록 Fe 함량만이 감소하는 경향을 보이며, Fe를 제외한 나머지 원소들은 해수의 온도변화에 따른 농도변화가 없다.

4. 조사한 생물들의 Mn 함량은 1 ppm 이하의 낮은 농도를 보인다.

5. 본 연구에서 조사한 생물체의 동위원소 값은 각 생물마다 밀집되어 나타나며, 생물체가 자란 해수의 온도보다 높게 나타난다. 따라서 본 연구에서 조사한 민들조개, 홍합류 그리고 비단고둥을 고환경의 해수온도 추정에 이용하기 위해서는 더 많은 자료가 확보되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 지옥미의 석사논문의 일부분으로 구성되었다. 표품채집에 도움을 준 강원대학교 지질학과 신영욱과 그 외의 여러 학부생들에게 감사한다. 이 연구는 교육부 특성화과제 기초과학연구소 학술연구조성비(과제번호: BSRI-96-2424)에 의해 일부 지원되었다.

참고문헌

- 지옥미, 우경식, 1995. 제주도 해빈퇴적물의 구성성분. 한국해양학회지, **30**: 480—492.
- Carver, R.E., 1971. *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 653 pp.
- Chave, K.E., 1954. Aspects of the biogeochemistry of magnesium, 1. Calcareous marine organisms. *J. Geol.*, **62**: 266—283.
- Dodd, J.R., 1964. Environmentally controlled variation in the shell structure of a pelecypod species. *J. Paleontol.*, **38**: 1065—1071.
- Dodd, J.R., 1965. Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**: 385—398.
- Dodd, J.R., 1967. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: A review. *J. Paleontol.*, **41**: 1313—1329.
- FRDA (Fisheries Research and Development Agency), 1986. Mean Oceanographic Chart of the Adjacent Seas of Korea. Pusan, 179 pp.
- Grossman, E.L. and T.L. Ku, 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chem. Geol.*, **59**: 59—74.
- Hallam, A. and N.B. Price, 1968. Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**: 319—328.
- Harriss, R.C. and Pilkey, O.H., 1966. Temperature and salinity control of the concentration of skeletal Na, Mn, and Fe in *Dendraster excentricus*. *Pacific Sci.*, **20**: 235—238.
- Jones, D.S., D.F. Williams and M.A. Arthur, 1983. Growth history and ecology of the Atlantic surf clam, *Spisula solidissima* (Dillwyn), as revealed by stable isotopes and annual shell increments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **73**: 225—242.
- Keith, M.L., G.M. Anderson and R. Eichler, 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1757—1786.
- Milliman, J.D., 1974. *Marine Carbonates*. Springer-Verlag, Berlin, 375 pp.
- Morrison, J.O. and U. Brand, 1986. Geochemistry of Recent marine invertebrates. *Geosc. Can.* **13**: 237—254.
- Pilkey, O.H. and H.G. Goodell, 1963. Trace elements in recent mollusk shells. *Limnol. Oceanogr.*, **8**: 137—148.
- Pilkey, O. H. and J. Hower, 1960. The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in *Dendraster*. *J. Geol.*, **68**: 203—216.

- Raup, D.M., 1966. The endoskeleton. In: *The Physiology of Echinodermata*, edited by Boolootian, R.A., John Wiley & Sons, New York, pp. 379—395.
- Schifano, G. and P. Censi, 1986. Oxygen and carbon isotope composition, magnesium and strontium contents of calcite from a subtidal *Patella coerulea shell*. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, **58**: 325—331.
- Swan, E.F., 1956. The meaning of strontium-calcium ratios. *Deep-Sea Res.*, **4**: 71.
- Turekian, K.K. and R.L. Armstrong, 1961. Magnesium, strontium and barium concentrations and calcite/aragonite ratios of some recent molluscan shells. *J. Mar. Res.*, **18**: 133—151.
- Woo, K.S., 1989. Textural, isotopic, and chemical investigation of cultured pearls. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **24**: 69—78.
- Woo, K.S., M. Huh and S.M. Park, 1994. Paleooceanographic investigation from the ostracodes of the middle Miocene Chunbuk formation in Pohang basin. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **29**: 164—170.
- Woo, K.S., M. Huh, S.M. Park, E. Keppens, K.H. Park and K.S. Lee, 1995a. Paleooceanographic investigation from the well preserved mollusks of the Chunbuk conglomerate in Pohang basin. *J. Geol. Soc. Korea*, **31**: 188—199.
- Woo, K.S., D.K. Chung and B.K. Park, 1995b. Paleooceanographic investigation from the calcareous skeletons of the Pleistocene Seoguipo formation, Cheju Island, Korea. *J. Korean Soc. Oceanogr.*, **30**: 216—226.

1997년 7월 3일 원고 접수

1997년 11월 4일 수정본 채택