

울릉분지 심해저 퇴적층에 분포하는 탄화수소가스의 특성 - 가스 하이드레이트의 생성 조건과 관련하여 -

이 영주 · 유 동근 · 류 병재 · 정 태진
한국자원연구소 석유 · 해저자원연구부

서 론

천연가스는 재래가스 (conventional gas)와 非재래가스 (nonconventional gas)로 구분되는데 재래가스는 기존의 가스 저류층에서 발견되는 가스를 칭하고, 非재래가스는 이와 생성 및 집적 메카니즘이 다른 수용성 가스, 석탄층 가스 (coalbed methane), 치밀 저류층 가스 (tight reservoir gas), 가스 하이드레이트 (gas hydrate), 천부가스 (shallow gas) 등을 일컫는다. 기존의 가스전 탐사 및 개발은 주로 재래 가스에 집중되어 있었던 것에 반해서 최근에는 非재래 가스에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다 (Kvenvolden, 1996; Marsden and Kawai, 1965; Rice, 1992; 이영주 외, 1998).

非재래가스 중 심해저에 분포하는 탄화수소 가스는 1980년대 후반부터 지구 물리학적 및 지화학적 특성에 대한 연구가 활발히 수행되고 있고 특히 차세대 에너지로 주목을 받는 하이드레이트의 생성과 관련된 연구는 매우 활발히 수행되고 있다 (Snowdon, 1998).

국내에서 심해저 천부 퇴적층에 존재하는 가스에 대한 연구로는 지구물리학적 탐사를 통해서 탄화수소 가스의 부존 가능성이 밝혀진바 있고 (류병재 외, 1998) 피스톤 시추 코아에서 천부가스를 직접 채취하여 분석한 자료로는 울릉 분지 남동부 피스톤 코아 시료로부터 탄화수소 가스의 특성에 대한 연구가 (이영주 외, 1999) 이루어진 바 있다. 본 연구에서는 울릉 분지 남서부 심해저 천부 퇴적층에서 회수된 16개의 피스톤 시추 코아 시료에서 가스를 포집하여 탄화수소 가스의 특성을 밝히고 가스 하이드레이트의 생성 조건과 연관된 분석 및 해석을 시도하였다.

시료 채취 및 분석

동해 울릉분지 남서부 심해저 천부 퇴적층에 분포하는 탄화수소 가스의 특성을 파악하기 위해서 한국자원연구소의 탐해 2호에 장착되어 있는 길이 8 m 의 피스톤 코어러를 사용하여 수심 846 m ~ 1,970 m 지점에서 16개의 시추 코어를 획득하였다 (Fig. 1), 채취한 코아에서 가스 시료를 포집하기 위해서 선상에서 회수된 퇴적물과 해수를 공기층 가스 분석 법에 의거하여 지화학 켄 시료에 정량적으로 계량하여 담았다. 회수된 켄 시료는 실험실로 운반한 후 셉텀과 진공 포집기 (vacutainer)를 이용하여 총 32개 지점에서 가스를 포집하였다. 포집된 가스 시료는 실린지를 사용하여 휴렛팩커드사 (Hewlet

Packerd)의 HP 5890 II 기체 크로마토그래프에 주입하여 탄화수소 가스의 함량 및 성분을 분석하였다.

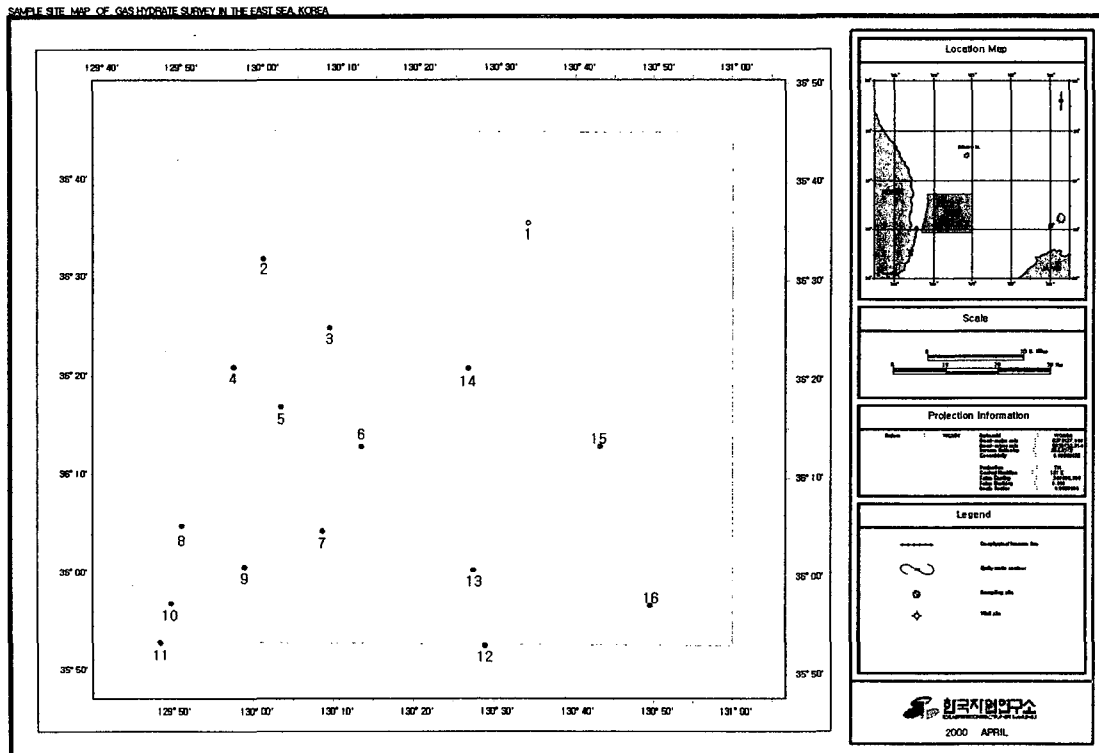


Fig. 1. Sample site map.

가스와 가스 함유 퇴적물과의 상관 관계를 알아보기 위해서 가스를 포집한 후에 캔시료에서 퇴적물을 채취하였다. 채취한 퇴적물은 냉동 건조기에서 수분을 제거한 뒤 미세 분말로 만들어서 총 유기탄소 및 유기물의 열분석 (pyrolysis)을 실시하였고, WR-112 탄소 분석기, CHN-900 분석기 (미국 Leco사)를 사용하여 총 탄소, 황 및 질소 함량을 분석하였고 유기 탄소의 성분은 유징분석기 (Oil show analyzer:OSA, 프랑스 Vinci 사)를 사용하여 분석하였다.

분석 결과

탄화수소 가스의 성분 및 기원

탄화수소 가스는 분석된 구간에서 0.01%에서 11.25%까지 함유되어 있다. (Table 1). 탄화수소 가스 분포의 특징은 비 탄화수소 가스와는 달리 지역에 따라서 함량이 매우 커다란 차이를 나타낸다. 이는 지역에 따라서 탄화수소 가스의 생성 조건이 다르거나, 집적 능력이 다르거나 혹은 이동 경로가 다르기 때문에 집적되는 양상이 다르다고 생각할 수 있다. 분석된 탄화수소 가스의 성분은 주로 메탄으로 분석 시료에서 2개 시료를 제외하고는 메탄의 함유비가 98% 이상을 나타냈으며 32개 분석 시료 중에서 15개 구간에서는 메탄만이 검출되었다. 즉, 분석된 탄화수소 가스는 건성가스임을 나타낸다. 건성가

스는 저온에서 메탄생성 박테리아가 유기물을 분해하면서 부산물로 만드는 생물기원 가스이거나 혹은 석유 생성 단계 중 열적인 진화 단계의 마지막 단계인 메타제네시스 단계에서 생성되는 열기원 건성 가스가 있다. 채취된 시료의 메탄 가스의 탄소 동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)는 -94.31% 에서 -55.50% 까지의 범위를 나타내서 분석된 시료는 메탄 생성 박테리아의 작용에 의한 생물 기우너 가스임을 나타낸다 (Table 1).

가스 하이드레이트 형성과 관련해서 생물기원 가스와 열기원 가스의 경우 각각의 특징이 있는데 생물기원 가스에 의해서 형성된 가스 하이드레이트의 경우에는 분포가 비교적 넓은 데 비해서 열기원 가스 하이드레이트는 지하 심부로부터 상당한 거리를 이동해야 하기 때문에 지역적으로 분포하는 특징을 나타낸다 (Sloan, 1998). 그러나 생물기원 가스와 열기원 가스가 혼합되어 가스 하이드레이트를 형성하는 경우도 흔히 발견된다 (예, Middle America Trench, Alaska, Russia, Gulf of Mexico 등).

탄화수소 가스의 정량 분석

가스 하이드레이트는 물과 가스분자가 결합하여 고체상으로 얼어서 형성되어 있는 미래형 에너지 자원이다. 메탄 하이드레이트는 95%이상이 메탄으로 구성되어 있고 메탄이 포획된 하이드레이트가 지하에 부존되기 위해서 저온 고압 환경이 필요하다. 그러나 가스 하이드레이트가스의 형성 조건 중 다른 무엇보다도 중요한 것은 주변에 혹은 어느 특정한 이동 경로를 통해서 가스의 공급이 이루어져야 한다. 즉, 가스가 없이는 어떠한 온도 압력 조건하에서도 가스 하이드레이트가 절대로 부존되지 못한다. 기존의 연구에 의하면 가스 하이드레이트 형성을 위해서는 퇴적물 내에 천연 가스의 함량이 최소한 1L의 젖은 퇴적물 (wet sediment)에 10ml 이상의 탄화수소 가스가 있어야 한다는 것이 밝혀졌다 (Sloan, 1998).

공기층 가스 분석이 실시된 32개 시료에 대해서 가스 하이드레이트 형성 조건을 가늠하기 위해서 탄화수소 가스의 함량을 정량적으로 계산하였다 (Table 2). 정량 계산 시 퇴적물의 밀도는 2.65로 계산하였고 함수율은 30%로 가정하였다. 계산 결과 총 32개의 시료 중에서 20 개의 시료는 가스 하이드레이트 형성 최소 가스 함량 조건인 10 ml HC gas/1 L wet sediment를 만족하는 것으로 나타났다.

퇴적물 특성

천부가스가 함유된 퇴적물의 특성을 파악하기 위해서 32개의 캔시료에 있는 퇴적물을 채취하여 입도 분석 및 유기 지화학 분석을 실시하였다.

분석 결과 입도는 $4.419\sim 11.648\ \mu\text{m}$ 까지의 범위를 나타내 분석한 시료는 조립 실트 내지는 극세립 샌드로 분류되었다 (Boggs, 1992). 지화학적 성분의 변화 중 총 탄소는 분석 시료에서 1.14%에서 6.27%까지의 분포를 나타내었고 유기탄소의 함량은 0.53~3.74%의 범위를 나타냈다. 또한 무기 탄소의 함량은 시료에 따라서 차이를 보여 0~6.26% 까지의 함유량을 나타내었다 (Table 3). 총 유기탄소와 총 질소의 비율은 0.26에서 9.81 까지의 범위를 나타내서 대부분 10 이하로 퇴적 당시에 일차 생산물 (Primary

Table 1. Hydrocarbon and non-hydrocarbon gases detected from the head space gas analysis.

Sample Number	Hydrocarbon Gases (volume %)					Non HC Gases (v.%)	$\delta^{13}\text{C}$
	C ₁	C ₂	C ₃	C _i /C _n	HC total		
1-518	11.23	0.03	0.00	99.8	11.25	88.75	-78.04
1-118	10.14	0.02	0.00	99.8	10.16	89.84	-
2-186	0.01	0.00	0.00	100.0	0.01	99.99	-
2-586	0.01	0.00	0.00	100.0	0.01	99.99	-
3-400	0.13	0.00	0.00	100.0	0.13	99.87	-
3-575	0.11	0.00	0.00	100.0	0.11	99.89	-
4-400	0.20	0.01	0.00	97.4	0.21	99.79	-
4-800	0.73	0.01	0.00	98.5	0.74	99.26	-
5-400	0.95	0.00	0.00	99.7	0.95	99.05	-
5-800	1.59	0.00	0.00	99.6	1.59	98.41	-94.31
6-400	3.09	0.00	0.00	99.9	3.10	96.90	-87.49
6-800	5.64	0.00	0.00	99.8	5.65	94.35	-
7-400	8.64	0.01	0.00	99.9	8.65	91.35	-
7-800	9.58	0.01	0.00	99.9	9.59	90.41	-75.33
8-400	0.17	0.00	0.00	97.9	0.17	99.83	-55.50
8-800	7.24	0.01	0.00	99.8	7.25	92.75	-87.02
9-400	10.11	0.00	0.00	100.0	10.11	89.89	-
9-800	9.43	0.00	0.00	100.0	9.43	90.57	-74.64
10-400	7.76	0.01	0.00	99.9	7.77	92.23	-
10-800	8.77	0.00	0.00	99.9	8.77	91.23	-
11-400	8.13	0.00	0.00	100.0	8.13	91.87	-
11-800	10.36	0.00	0.00	100.0	10.36	89.64	-
12-400	7.09	0.00	0.00	100.0	7.09	92.91	-
12-800	9.34	0.00	0.00	100.0	9.34	90.66	-
13-400	1.83	0.00	0.00	99.9	1.83	98.17	-
13-800	0.61	0.00	0.00	99.8	0.62	99.38	-
14-400	0.01	0.00	0.00	100.0	0.01	99.99	-
14-800	0.10	0.00	0.00	98.8	0.10	99.90	-
15-400	8.64	0.00	0.00	100.0	8.64	91.36	-
15-800	8.96	0.00	0.00	100.0	8.96	91.04	-
16-400	6.33	0.00	0.00	100.0	6.33	93.67	-
16-800	7.16	0.00	0.00	100.0	7.16	92.84	-

Table 2. Quantitative calculation of the hydrocarbon volume in the wet sediment, Southwestern Ulleung Basin.

Sample No.	Total Wt. (g)	Sample Wt. (g)	Sample Volume (ml)	Space Volume (ml)	Pore-water Volume (ml)	Sedi-ment Volume (ml)	Sediment & Pore-water Volume (ml)	HC Gas (v%)	Total HC Gas (ml)	HC Gas in Sediment (ml/l)
1-118	1091.59	631.59	776.16	282.24	189.48	166.84	356.31	10.16	28.68	80.48
1-518	1100	640.00	749.70	308.7	192.00	169.06	361.06	11.25	34.73	96.19
2-186	1102.27	642.27	784.98	273.42	192.68	169.66	362.34	0.01	0.03	0.08
2-586	935.2	475.2	679.14	379.26	142.56	125.52	268.08	0.01	0.04	0.14
3-400	1027.08	567.08	732.06	326.34	170.12	149.79	319.92	0.13	0.42	1.33
3-575	947.28	487.28	661.50	396.9	146.18	128.72	274.90	0.11	0.44	1.59
4-400	1053.53	593.53	758.52	299.88	178.06	156.78	334.84	0.21	0.63	1.88
4-800	1082.38	622.38	776.16	282.24	186.71	164.40	351.12	0.74	2.09	5.95
5-400	1038.22	578.22	749.70	308.7	173.47	152.74	326.20	0.95	2.93	8.99
5-800	1131.67	671.67	793.80	264.6	201.50	177.42	378.92	1.59	4.21	11.10
6-400	1085.71	625.71	784.98	273.42	187.71	165.28	352.99	3.10	8.48	24.01
6-800	1140.83	680.83	837.90	220.5	204.25	179.84	384.09	5.65	12.46	32.44
7-400	1117.64	657.64	829.08	229.32	197.29	173.72	371.01	8.65	19.84	53.47
7-800	989.43	529.43	696.78	361.62	158.83	139.85	298.68	9.59	34.68	116.11
8-400	927.36	467.36	679.14	379.26	140.21	123.45	263.66	0.17	0.64	2.45
8-800	1203.15	743.15	882.00	176.4	222.95	196.30	419.25	7.25	12.79	30.50
9-400	1049.12	589.12	837.90	220.5	176.74	155.62	332.35	10.11	22.29	67.07
9-800	980.52	520.52	705.60	352.8	156.16	137.50	293.65	9.43	33.27	113.29
10-400	1151.97	691.97	864.36	194.04	207.59	182.78	390.38	7.77	15.08	38.62
10-800	919.02	459.02	696.78	361.62	137.71	121.25	258.96	8.77	31.71	122.47
11-400	1097.26	637.26	811.44	246.96	191.18	168.33	359.51	8.13	20.08	55.85
11-800	1053.57	593.57	793.80	264.6	178.07	156.79	334.86	10.36	27.41	81.86
12-400	1109.31	649.31	811.44	246.96	194.79	171.52	366.31	7.09	17.51	47.80
12-800	1042.56	582.56	749.70	308.7	174.77	153.88	328.65	9.34	28.83	87.73
13-400	1220.71	760.71	882.00	176.4	228.21	200.94	429.16	1.83	3.23	7.52
13-800	937.02	477.02	661.50	396.9	143.11	126.01	269.11	0.62	2.46	9.14
14-400	948.25	488.25	635.04	423.36	146.48	128.97	275.45	0.01	0.04	0.15
14-800	1125.01	665.01	837.90	220.5	199.50	175.66	375.17	0.10	0.22	0.59
15-400	1043.74	583.74	749.70	308.7	175.12	154.20	329.32	8.64	26.67	80.99
15-800	1101.34	641.34	811.44	246.96	192.40	169.41	361.81	8.96	22.13	61.16
16-400	1058.54	598.54	749.70	308.7	179.56	158.10	337.67	6.33	19.54	57.87
16-800	919.95	459.95	679.14	379.26	137.99	121.50	259.48	7.16	27.16	104.65

Table 3. Geochemical analyses of the sediments from the Southwestern Ulleung Basin.

Sample No.	Grain size (Mic.)	Total Carbon (%)	Total Organic Carbon (%)	Mineral Carbon (%)	C/N
1-118	4.971	3.94	1.91	2.03	7.10
1-518	4.419	1.65	1.64	0.01	7.70
2-186	6.442	2.24	1.23	1.01	6.41
2-586	6.846	2.28	1.57	0.71	7.58
3-400	6.661	2.35	0.93	1.42	5.05
3-575	6.538	2.14	1.19	0.95	5.02
4-400	8.311	4.30	2.32	1.98	7.76
4-800	7.6	3.63	2.26	1.37	7.87
5-400	9.125	5.13	2.26	2.87	6.89
5-800	6.605	1.46	1.20	0.26	6.98
6-400	5.917	2.87	1.45	1.42	5.87
6-800	8.339	2.65	2.36	0.29	7.89
7-400	7.231	4.02	3.62	0.40	9.16
7-800	5.365	2.52	0.90	1.62	4.62
8-400	6.012	2.54	1.91	0.63	6.22
8-800	6.899	3.35	3.74	0.00	8.90
9-400	5.385	2.63	2.08	0.55	6.17
9-800	7.608	1.66	0.53	1.13	2.88
10-400	4.799	2.60	1.80	0.80	5.66
10-800	4.723	2.76	1.65	1.11	5.06
11-400	4.584	2.54	1.30	1.24	4.33
11-800	5.838	2.60	1.53	1.07	5.19
12-400	7.672	2.43	0.58	1.85	2.97
12-800	6.439	1.14	0.89	0.25	5.14
13-400	7.524	2.39	1.40	0.99	5.00
13-800	9.542	2.31	1.63	0.68	7.55
14-400	0	6.27	0.01	6.26	0.26
14-800	6.846	3.20	3.62	0.00	9.81
15-400	9.972	3.06	1.27	1.79	5.10
15-800	10.138	2.99	1.21	1.78	4.82
16-400	11.908	2.83	0.61	2.22	3.33
16-800	11.648	3.11	2.32	0.79	7.61

Production)에 의한 현지성 유기물의 퇴적이 우세했음을 나타냈다 (Table 2; Stein, 1991).

14-400 시료에서 입도 분석 결과가 0을 나타낸 것은 이 구간의 시료가 전부 패각편으로 이루어졌기 때문에 나타난 현상으로 탄소가 모두 무기 탄소로 이루어졌다는 자료가 이를 뒷받침한다. 분석 시료 중에서 유기 탄소의 함량이 높은 구간은 C/N 비율이 비교적 높게 나타났는데 이런 현상은 퇴적 환경의 변화 혹은 기후의 변화에 따라서 육상기원

유기물의 유입이 지역에 따라서 혹은 심도에 따라서 변화하는 양상을 반영하는 것으로 해석된다.

결론 및 토의

동해 울릉분지에 남서부 심해저 퇴적층에 분포하는 천부 가스의 특성을 파악하기 위해서 피스톤 코어를 시추하여 퇴적물내에 함유된 가스를 포집하여 탄화수소 가스의 함량, 성분 및 탄소 동위원소 분석을 실시하였다. 또한 가스의 함량과 시추 코어 퇴적물의 연관성 및 특성을 파악하기 위해서 가스를 함유하는 퇴적물에 대해서 유기 지화학 분석을 실시하였다.

탄화수소 가스는 분석된 구간에서 0.01%에서 11.25%까지 함유되어 있고 지역에 따라서 함량이 매우 커다란 차이를 나타낸다. 이는 지역에 따라서 탄화수소 가스의 생성 조건이 다르거나, 집적 능력이 다르거나 혹은 이동 경로가 다르기 때문에 집적되는 양상이 다르기 때문에 나타난 현상이다. 분석된 탄화수소 가스의 성분은 주로 메탄으로 분석 시료에서 2개 시료를 제외하고는 메탄의 함유비가 98% 이상을 나타냈으며 32개 분석 시료 중에서 15개 구간에서는 메탄만이 검출되었다. 채취된 시료의 메탄 가스의 탄소 동위원소 비 ($\delta^{13}\text{C}$)는 -94.31% 에서 -55.50% 까지의 범위를 나타내서 분석된 시료는 메탄 생성 박테리아의 작용에 의한 생물 기원 가스임을 나타낸다.

퇴적물 분석 결과 퇴적물의 입도는 조립 실트 내지는 극세립 샌드로 분류되었다. 총 유기탄소와 총 질소의 비율에 의하면 유기물은 퇴적 당시에 현지에서 퇴적된 것이 우세했음을 나타냈다 (Table 2; Stein, 1991). 분석 시료 중에서 유기 탄소의 함량이 높은 구간은 C/N 비율이 비교적 높게 나타났는데 이런 현상은 퇴적 환경의 변화 혹은 기후의 변화에 따라서 육상기원 유기물의 유입이 지역에 따라서 혹은 심도에 따라서 변화하는 양상을 반영하는 것으로 해석된다.

참고문헌

- 류병재, 정태진, 허대기, 선우돈, 김현대, 김세준, 1998, 메탄 하이드레이트의 부존 가능성과 평형 조건. 한국석유지질학회지 제5차 학술 발표회 논문집, 56-65
- 이영주, 윤혜수, 광영훈, 정태진, 오재호, 김학주, 강무희, 1998, 포항 지역 지하수에 분포하는 탄화수소 가스의 지화학. 한국석유지질학회지. 6, 25-36.
- 이영주, 정태진, 광영훈, 김학주, 윤혜수, 1999, 국내 대륙붕 및 육상에 분포하는 탄화수소 가스의 지화학. 한국석유지질학회지 제6차 학술 발표회 논문집, 40-49.
- Boggs, S., Jr., 1992, Petrology of sedimentary rocks, Macmillan Publishing Company, 707 p.
- Hunt, J.M., 1996, Petroleum geochemistry and geology, W.H. Freeman and Company, 743p.
- Kvenvolden, K. A., 1996, A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, Organic Geochemistry, 23, 997-1008.

- Marsden, S.S., and Kawai, K., 1965, "SUIYOSEI-TENNENGASU," A special type of Japanese natural gas deposit, The American Association of the Petroleum Geologists Bulletin, 49, 3, 286-295.
- Rice, D.D., 1992, Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas, in Bacterial gas edited by Roland Vially, Editions Technip, 91-118.
- Stein, R., 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Springer-Verlag. 217p.
- Snowdon, E.D., Jr., 1999, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, 705p.