

# 서부 울릉분지 천부 퇴적층에서의 탄화수소 가스의 생성과 부존

류병재<sup>1)\*</sup> · 김지훈<sup>1)</sup> · 이영주<sup>1)</sup> · 김일수<sup>2)</sup>

## 1. 서 론

탄화수소(hydrocarbon)는 탄소와 수소로 이루어진 화합물로 석유와 천연가스의 주성분이다. 천연가스는 지표조건에서 기체상(gas phase)을 이루는 가연성 가스를 총칭하는 것으로, 지질학적인 산상에 따라 유전에서 석유와 함께 부존되어 있는 유전가스, 석유를 수반하지 않고 가스만 부존되어 있는 자유가스(free gas), 지층수 중에 용해되어 존재하는 용해가스 및 탄전지대에서 탄층 또는 탄층 부근의 지층에서 산출하는 탄전가스로 구분된다. 자유가스의 경우 지하에서는 가스상으로 존재하나 지표의 물리적 조건하에서 액상(liquid phase)의 컨덴세이트(condensate)로 변하여 산출되기도 한다. 또한 고압·저온의 특수한 조건 하에서 자유가스는 물분자와 결합하여 고체상의 천연가스 하이드레이트(natural gas hydrate: NGH)로 상변화(phase change)하여 존재하기도 한다.

통상 메탄(methane)을 주성분으로 하는 저급의 파라핀계 탄화수소로 구성되어 있는 천연가스는 해저의 천부 퇴적층에서의 경우 박테리아의 작용에 의하여 생성된다. 반면 일반적으로 심도 1000 m 보다 깊은 곳에서는 오랜 기간 높은 압력과 열의 작용을 받으며 유기물로부터 진화된 열기원(thermogenic)의 탄화수소 가스가 생성된다.

탄화수소 가스가 생성되고 상변화하여 NGH가 형성되는 조건과 과정은 다음과 같다. 즉, 탄화수소 가스가 생성되기 위해서는 첫째 유기물을 많이 포함하는 퇴적물(>0.5% TOC: total organic carbon)이 쌓여야 하며, 퇴적물에 포함된 유기물이 산화작용으로부터 보존될 수 있는 환경이 요구된다. 둘째, 유기숙성작용이 일어나기 위해서는 높은 퇴적률(30 ~ 300 m/10<sup>6</sup>yr)이 요구된다(Sloan, 1998). 또한 탄화수소 가스가 생성되기 위해서는 천부 퇴적층에서는 박테리아의, 심부 퇴적층에서는 상당한 기간 동안 열의 작용을 받아야 한다. 셋째 생성된 탄화수소 가스는 우선 공극수에 용해되며, 과포화가 될 경우 자유가스 상태로 존재하게 된다. 넷째 공극 내의 자유가스와 물분자가 결합하여 고체상의 NGH로 상변화하기 위해서는 우선 고압·저온(>26 bar at 0°C or >76 bar at 10°C)의 조건이 충족되어야 한다(류병재 외, 1999, 2000; Makogon, 1997; Sloan, 1998). 또한 충분한 양(>10 ml/l of wet sediment)의 잔류 탄화수소 가스(residual hydrocarbon gas: RHCG)와 물이 존재해야 하며, 생성된 자유가스가 삼투(percolation)될 수 있는 투수성과 NGH가 성장할 수 있는 공간(=공극: pore)이 요구된다(Max et al., 1997).

시추를 통해 탄화수소 가스를 직접 확인하는 방법 이외에, 탄화수소의 부존 여부를 가늠케 하는 지시자(hydrocarbon indicator)는 자질·지화학적, 지구물리학적 지시자로 구분된다. 이들 지시자들은 퇴적물과 간극수(interstitial water)의 분석, 물리검층 자료와 탄성과 탐사자료 등의 분석을 통하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 서부 울릉분지(Fig. 1)에서 채취·취득한 피스톤 코어(piston core) 퇴적물 시료와 지구물리 탐사자료를 이용하여 천부 퇴적층에서의 탄화수소 가스의 생성 잠재력을 규명하고 부존 양상과 탄화수소 지시자를 확인하였다.

---

주요어: 탄화수소, 자유가스, 천연가스 하이드레이트

<sup>1)</sup> 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부(bjryu@kigam.re.kr)

<sup>2)</sup> 한국석유공사 국내탐사팀(ilsookim@knoc.co.kr)

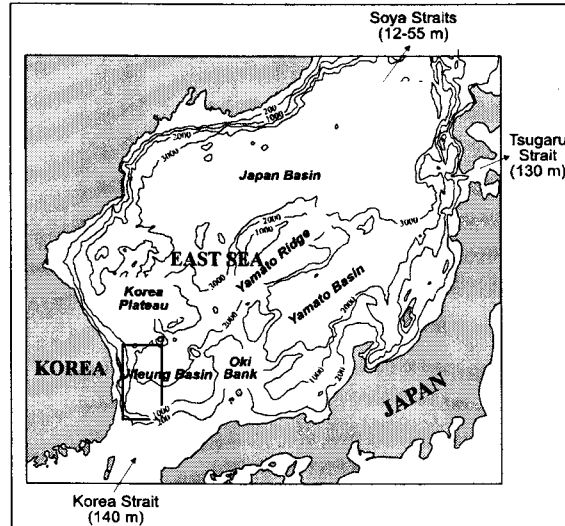


Fig. 1. Location map of the study area(box). Contour line: bathymetry in meter.

## 2. 연구 자료와 방법

연구해역 해저면 부근 천부 퇴적층에서의 탄화수소 가스(= 메탄)의 생성과 NGH 형성 잠재력을 규명하고, 가스 또는 NGH의 부존 여부를 가늠케 하는 탄화수소 지시자를 확인하기 위하여 한국지질자원연구원의 탐해-2호를 이용 수심: 790~2174 m의 23개 지점에서 획득한 5~8 m 길이의 피스톤 코어(16 OOGHP cores from southern study area and 7 O1GHP cores from northern study area), 4946 L-km의 MCRS 탐사자료 및 약 2200 L-km의 고해상 Chirp 자료를 분석하였다.

채취한 코어를 탐해-2호 선상에서 1.2~1.6 m 간격으로 절단하였으며, 퇴적물에 포함된 RHCG 및 간극수 분석을 위하여 시료를 sampling하고 용기(samples from O1GHP-05~O1GHP-07 cores in vial, and samples from other cores in geochemical can)에 넣었다. Sampling한 시료와 절단된 코어를 실험실에서 추가 분석을 위하여 저온(4°C) 상태로 보관·운반하였다. 실험실에서 코어를 2등분 하였으며, 절단된 코어 중 하나는 보관용 코어로 다른 하나는 퇴적학 및 지화학 분석을 위한 연구용 코어로 사용하였다.

탄화수소 가스의 생성과 NGH의 형성 잠재력을 파악하기 위하여 퇴적물에 포함되어 있는 TOC 함량과 RHCG의 농도를 Rock Eval-6와 GC를 이용 분석하였으며, 연구해역 퇴적층에서의 NGH 안정영역(NGH stability zone)을 분석하였다. 퇴적층이 비교적 교란을 받지 않은 잘 발달된 지역에서 채취한 2개 코어부터 선별·채집한 부유성 유공층에 대한 탄소( $^{14}\text{C}$ ) 연대 측정결과를 이용하여 퇴적률을 계산하였으며, 이를 위해 AMS를 이용하였다. 퇴적물에 포함된 유기물과 RHCG의 기원을 밝히기 위하여 Rock Eval-6와 CHN-600을 이용 TOC/N ratio를 측정하고 IRMS를 이용 탄소 동위원소( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ) 분석을 수행하였다. 이밖에 코어 내에서의 NGH 부존 여부, 코어가 채취된 지역에서의 SMI(sulfate-methane interface) 심도 및 메탄의 유동(flux) 정도를 알아보기 위하여 간극수에 포함된 염소 이온( $\text{Cl}^-$ )과 황산염 이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )의 농도를 IC를 이용하여 분석하였다.

탄화수소 가스 또는 NGH와 관련된 퇴적구조를 확인하기 위하여 코어 관찰과 함께 기본적인 퇴적학적 분석을 수행하였다. 또한 대표적인 탄화수소 지시자인 BSR(bottom simulating reflector)과 탄성과 공백대(seismic blank zone)를 확인하기 위하여 Promax 2D를 이용하여 처리한 MCRS 탐사자료를 분석하였다. 이밖에 해저면과 수층에 나타나는 탄화수소 지시자인 pockmark와 seepage를 확인하기 위하여 Chirp 자료를 분석하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 탄화수소 가스 생성과 NGH 형성

11개 코어에서 sampling한 893개 시료(422 samples from 4 00GHP cores; 471 samples from 7 01GHP cores)에 대해 TOC 함량을 분석하였다. 코어 퇴적물에 포함된 총유기탄소 함량은 00GHP 코어에서 0.02~4.50%(평균 1.69%), 01GHP 코어에서 0.10~4.72%(평균 1.76%)로 측정되었다. 조립질 입자와 패각으로 구성된 구간을 제외한 대부분의 시료(약 93.4%)는 0.5% 이상의 TOC 함량을 보였다. 코어 퇴적물의 TOC 함량을 기준으로 할 때, 연구해역에 분포된 천부 퇴적층은 탄화수소 가스(= 메탄)의 생성에 필요한 기본적인 조건(>0.5% TOC)을 만족하는 것으로 분석되었다.

퇴적층이 교란을 받지 않은 분지평원(basin floor)의 2개 지점에서 채취한 01GHP-04 및 01GHP-06 코어의 각 4개 구간으로부터 선별·채집한 부유성 유공충(각 시료 당 800~1500 개체)을 이용하여 AMS  $^{14}\text{C}$ -연대를 측정하였다. 본 연구에 의하여 측정된 결과와 기존에 발표된 테프라층(tephra layer)에 대한  $^{14}\text{C}$ -연대 측정 결과(Machida and Arai, 1992)를 이용하여 계산한 코어구간의 평균 퇴적률은 01GHP-04 코어의 경우  $168 \text{ m}/10^6\text{yr}$ , 01GHP-06 코어의 경우  $190 \text{ m}/10^6\text{yr}$ 이다. 측정된 퇴적률을 기준으로 할 때, 2개 코어가 채취된 지점의 천부 퇴적층은 Sloan(1988)이 제시한 유기 속성작용이 일어나기 위한 퇴적률(>30~300  $\text{m}/10^6\text{yr}$ )을 충족하는 것으로 분석되었다.

23개 코어(16 00GHP cores and 7 01GHP cores)의 중간과 최하부 구간에서 sampling한 시료에 포함된 RHCG의 농도와 성분을 분석하였다. 코어 퇴적물에 포함된 RHCG의 농도는 00GHP 코어에서 0.06~87.40 ml/l of wet sediment, 01GHP 코어에서 0.04~35.44ml/l of wet sediment로 측정되었으며, 심도가 깊어짐에 따라 증가하는 양상을 보였다. 코어의 최하부 구간 퇴적물에 포함된 RHCG 농도 분석결과 00GHP 코어의 경우 16 코어 중 10 코어, 01GHP 코어의 경우 7 코어 중 2 코어에서 NGH 형성에 필요한 RHCG 농도를 보였다. RHCG 농도의 정도와 차이는 지역에 따른 SMI 심도와 탄화수소 가스의 유동 정도에 기인한 것으로 판단된다.

대부분의 코어 퇴적물 시료가 4~12의 TOC/N 비를 보인다. 이 분석결과는 연구해역 천부 퇴적층에 포함된 유기물이 해양 조류기원임을 지시하는 것으로(e.g., Stein, 1991), 열분석 결과(Type II)와도 일치한다. 또한 TOC/S 비는 대부분의 시료에서 해양퇴적물의 일반적인 값 또는 낮은 값을 보이는데, 이는 유기물들이 무산소 내지 euxinic한 해성환경에서 퇴적되었다는 것을 의미한다. 코어 퇴적물에 포함된 탄화수소 가스는 거의 대부분(>97.4%) 메탄으로 구성되어 있으며,  $-94.31 \sim -55.50\%$ 의 가벼운  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 를 가지는 점으로 미루어 생물기원으로 해석된다(e.g., Sloan, 1988).

#### 3.2. 탄화수소 지시자

코어 관찰을 수행한 11개 코어 중 연구해역 남부에서 채취한 3개 코어(00GHP-01, 00GHP-07 및 00GHP-11)에서 층리면과 수평하게 발달된 수평 균열(crack)을 확인하였다. 이들 균열은 코어가 회수되는 과정에서 자유가스 또는 NGH로부터 해리된 가스의 팽창에 의하여 형성된 것으로 판단된다. 또한 00GHP-07 코어의 심도 581~568 cmbsf(cm below seafloor) 구간에서 수프형태(soupy)의 퇴적층이 관찰되었다. 그러나 soupy layer의 간극수 분석결과 NGH 해리에 의한  $\text{Cl}^-$  농도의 감소 현상은 확인하지 못했다. 따라서 soupy layer와 NGH와의 관계를 명확히 규명하기 위해서는 향후 동일한 지점에서의 추가 채취한 코어의 정밀 분석이 요구된다.

자유가스와 NGH 부존을 확인하는데 이용되는 대표적 탄화수소 지시자인 BSR은 NGH로 포화된 퇴적층과 하위에 자유가스로 포화된 퇴적층과의 경계면에서 탄성과 속도와 밀도 차이에 기인한 극성역전(polarity reversal)을 동반한 큰 진폭의 반사면이다(Shipley et al., 1979). BSR은 연구해역의 남부에 광범위하게 분포되어 나타나나, 이들의 연장성은 좋지 않으며 반사진폭 또한 일반적으로 낮다. 연구해역 북부의 경우 제한된 일부지역에서 BSR이 확인되었다.

탄성과 공백대는 가스 또는 유체의 상향 이동에 의하여 수직의 기동 형태로 나타나는 탄화수소 지시자로 연구해역 남부의 북동부와 북부의 남동부에서 주로 확인되었다. 공백대에 나타나는 velocity pull-up structure는 이들 공백대가 높은 탄성과 속도를 가지는 NGH로 포화되었다는 것을 지시하는 증거로 분석된다.

심부로부터 이동된 가스의 분출에 의하여 해저면 부근의 연약한 퇴적층이 함몰되면서 나타나는 pock-mark는 대부분 연구해역 남부에 산발적으로 나타난다. Vogt et al.(1994)는 해저면 정부에 발달된 pock-mark는 NGH층 하위에 자유가스가 부존되어 있다는 증거라 보고하였다. 이밖에 가스가 seeping되는 현상이 연구해역 남부에서 취득된 Chirp와 MCRS 자료에서 관찰되었다.

#### 사사

이 초록은 산업자원부 “국가지질조사 및 자원탐사사업”의 일환으로 한국지질자원연구원에서 수행한 연구(가스 하이드레이트 탐사 및 개발 기술) 결과의 일부이다. 이 연구는 산업자원부와 한국가스공사의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드린다.

#### 참고문헌

- 류병재, 선우돈, 장성형, 오진용, 1999, 동해 울릉분지 남서부 해역에서의 가스 하이드레이트 안정 영역. 한국석유지질학회지, 7; 1-6.
- 류병재, 서유탉, 강성필, 이훈, 2000, 전해질이 메탄 하이드레이트 평형조건과 안정 영역에 미치는 영향. 화학공학, 38 (3); 380-386.
- Machida, H. and Arai, F., 1992, Atlas of tephra in and around Japan. Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 276 p. (in Japanese).
- Makogon, Y.F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons. Penn Well Publishing Co., Tulsa, 482..
- Max, M.D., Pellanbarg, R.E. and Hurdle, B.G., 1997, Methane hydrate, A special clathrate: Its attributes and potential. Naval Research Laboratory Report, NRL/MR/6101-97-7926, Washington, DC, 74 p.
- Shipley, T.H., Houston, M.H., Buffler, R.T., 1979, Seismic reflection evidence for widespread occurrence of possible gas hydrate horizons on continental slopes and rises. AAPG Bull., 63, 2204-2213.
- Sloan, E.D., 1998, Clathrate hydrates of natural gas(2nd edition). Marcel Dekker, New York/Basel/Hong Kong, 705 p.
- Stein, R., 1991, Accumulation of organic carbon in marine sediments. Springer, Berlin, 217 p.
- Vogt, P.R., Crane, K., Sundvor, E., Max, M.D. and Pfirman, S.L., 1994, Methane-generated(?) pockmarks on young, thickly sedimented oceanic crust in the Arctic: Vestnesa ridge, Fram strait. Geology, 22, 255-258.