

## 포항 지역 지하수에 분포하는 탄화수소 가스의 지화학

### Geochemistry of the hydrocarbon gases in the Pohang Area

이영주 (Youngjoo Lee)\* · 정태진 (Taejin Cheong)\* · 김진석 (Jinseok Kim)\*\*  
김학주 (Hagju Kim)\* · 윤혜수 (Hyesu Yun)\*\*\* · 광영훈 (Younghoon Kwak)\*

#### 요 약

포항 지역의 지하수에 녹아있는 수용성 탄화수소 가스의 지화학적 특성을 파악하기 위해서 지하수를 채취하여 지하수의 성분, 추출된 가스의 함량, 탄화수소 가스의 성분 및 탄소 동위원소 분석을 실시하였다. 지하수들로부터 추출된 총 가스의 함량은 최소 27.0 mll, 최대 50.1 mll이다. 추출된 가스 중 탄화수소 성분은 메탄 (CH<sub>4</sub>)이 27 ppm에서 376,420 ppm까지 나타났고 에탄 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 성분도 일부 시료에서 19 ppm에서 127 ppm까지 검출되었다. 지하수로부터 추출된 총 가스의 함량은 대수층 및 주변 지질에 따른 변화는 없었던 반면, 총 탄화수소의 함량은 대수층 및 주변 지질과 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉, 대수층이 제3기층이거나 제3기 퇴적층의 두께가 두꺼운 곳에서 시추된 공의 지하수에서 탄화수소 가스의 함량이 높은 경향을 보인다. 지하수에 녹아있는 탄화수소의 함량과 지하수의 총 고형물 (T-solids) 성분이 비례하는 것으로 보아 탄화수소 성분은 제3기층의 지층수에 녹아있었던 것으로 생각한다. 지하수에서 추출된 총 탄화수소 가스 중 메탄 성분은 99.9% 이상을 차지하고, 메탄 가스의 탄소 동위원소 비 ( $\delta C^{13}$ )는 -73.1‰에서 -43.22‰까지의 범위를 나타내는 것으로 보아 포항 지역 수용성 가스는 저온, 무산소 환경에서 메탄 생성 박테리아의 작용에 의해서 생성된 생물기원 가스로 해석된다.

**주요어:** 수용성 탄화수소가스, 생물기원 메탄가스, 포항

**Abstract:** Chemical components of water, chemical and isotopic compositions of extractable gases were analyzed to characterize the properties of the natural gases which are dissolved in ground water in the Pohang area. Amount of total extracted gases ranges from 27 mll to 50.1 mll. Hydrocarbon gases are composed of methane (27~376,420 ppm) and ethane (19~127 ppm). Amount of total hydrocarbon gases is related to the lithology and geological factors around the reservoir. Quantity of hydrocarbon gases tends to increase in the Tertiary reservoirs and in the reservoirs where the Tertiary formations are thick enough. According to the relationship between hydrocarbon gases and total solids in the ground water, it is believed that the hydrocarbon gases were dissolved in the Tertiary formation water. Based on the methane content (>99.9%) and isotopic composition ( $\delta C^{13}$ ; -73.1‰~-43.22‰), we interpret the gases to be of predominantly biogenic origin which were generated by the methanogenic bacterial processes under the low temperature and anoxic conditions.

**Key words:** water dissolved hydrocarbon gas, biogenic methane gas, Pohang

#### 서 론

20년 전만 하더라도 석유 탐사의 부산물 정도로 인식되어 왔던 천연 탄화수소 가스가 현재는 청정한 에너지원으로 탐사 관계자 및 일반인의 관심을 끌고 있다. 특히 메탄 가스는 지구상에서 일어나는 여러 가지 지화학적 순환 및 지구 온난화의 주역으로 에너지와 환경 보호 측면에서 중요성을 더하고 있다 (Schoell, 1988).

천연 탄화수소 가스는 저류층의 형태에 따라서 재래 가스 (conventional gas)와 비재래가스 (unconventional gas)로 구분이 되는데 재래 가스는 기존의 가스 저류층에서 발견되는 가스를 일컫고 비재래 가스는 석탄층 가스, 타이트 저류층 (tight reservoir)

가스, 가스 하이드레이트 (gas hydrate), 천부층 가스 (shallow gas; Premchitt *et al*, 1992), 수용성 가스 (water dissolved gas) 등으로 기존의 가스 저류층과는 다른 유형의 저류층 및 산출 형태를 보이는 탄화수소 가스를 지칭한다.

국내에서는 대륙붕 6-1 광구 및 포항 일대에서 천연 탄화수소 가스가 발견된 바 있다. 국내 대륙붕의 가스는 석유 공사가 추진하고 있는 대륙붕 석유 탐사 시 발견되었고 재래 가스 저류층의 특징을 갖는 것으로 보고되었다 (한국석유개발공사, 1998). 반면 포항 일대에는 탄화수소 가스가 지하수에 녹아있는 형태로 존재한다 (광영훈 외, 1996). 포항 지역에 분포하는 수용성 가스의 탐사 및 개발은 일본에서 상당히 활발히 진행된 바 있는데 일본의 경우에는 니이카타 (Niigata), 간토 (Kanto) 지역에서 각각 10.5

\*한국자원연구소 석유해저연구부 (Petroleum and Marine Research Division, KIGAM)

\*\*한국표준과학연구원 물질량표준부 (Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, KRISST)

\*\*\*충남대학교 지질학과 (Dept. of Geology, Chungnam National University)

$\times 10^9 \text{ m}^3$ ,  $85.7 \times 10^9 \text{ m}^3$ 로 계산되는 수용성 가스 매장량을 확인한 바 있고 1960년대부터 개발을 하고 있다 (Marsden and Kawai, 1965). 국내에서 수용성 가스에 대한 연구는 한국자원연구소의 연구진에 최초로 수행되어 포항 일대의 수용성 가스의 성분, 함량 및 분포를 밝힌 바 있다 (광영훈 외, 1996). 본 연구에서는 한국자원연구소의 연구 결과 요구되었던 지화학적 분석을 첨가하여 포항 일대에 분포하는 탄화수소 가스의 특성을 밝히고자 하였다. 즉, 포항 지역 지하수에 녹아 있는 탄화수소의 성분 및 함량을 추가로 분석하였고 메탄 가스의 동위원소 분석을 통해서 가스의 기원 및 특성을 밝히고 수용성 탄화수소 가스의 함량과 지하수 성분 및 주변 지질과의 연관성을 고찰하였다.

**지질 개요**

포항 지역 일대의 지질은 백악기 경상층군의 퇴적암류와 불국사 화성암 및 화산암류 그리고 이들을 부정합으로 덮고 있는 제3기 포항 분지로 이루어져 있다. 증력탐사자료와 시추자료에 의하면 포항분지의 기반암은 서쪽에서 동쪽으로 갈수록 깊은 곳에 분포하며, 포항시 지역에서 가장 깊고 포항시에서 남쪽 및 북쪽으로 갈수록 제3기층의 두께는 점차 감소한다. 한편, 흥해 및 청하 인근지역에서는 분지 동쪽으로 갈수록 기반암의 깊이가 감소하는 경향을 보인다 (광영훈 외, 1996). Yun (1986)에 의하면 포항 분지의 제3기 지층은 크게 천북 역암층, 학전층 및 두호층으로 구분된다. 천북 역암층은 백악기 지층위에 부정합으로 놓이며 주로 해성 역암이나 사암 그리고 실트암의 호층으로 구성되어 있는데 주로 분지 서쪽 노두와 시추공에서만 분포한다. 천북 역암층위에 정합적으로 놓여 있는 학전층은 주로 이암과 사암의 교호층이며 화석을 많이 함유하고 있다. 포항 분지의 동부에 잘 노출되어 있는 최상부층인 두호층은 주로 이암으로 구성되어 있으며 간혹 재동된 사암 및 실트암이 협재한다 (그림 1).

**시료 및 분석 방법**

지하수 중의 탄화수소 가스의 함량 및 성분, 동위원소 특성을 파악하기 위해서 포항 일대 10 곳의 시추공에서 약 600 m의 지하수를 채취하였다 (그림 1). 시료는 지하수가 직접 양수되는 곳에서 갈색 유리병에 채취하였고 공기에 의한 오염을 피하기 위해서 시료병에 공간을 남기지 않은 상태에서 뚜껑을 덮고 공기와 접촉하지 않도록 봉하였다. 시료를 채취한 시추공의 굴착 심도는 확인된 것이 170 m에서 730 m까지 다양하였다. 총 심도 지층의 암상 및 지질 시대는 해성, 비해성 제3기층 및 경상계 퇴적암, 화산암 등으로 시추 시 기재한 개략적인 주상도를 참고하였다 (임정웅 외, 1988a, 1988b).

지하수 시료 채취 후 탄화수소의 추출은 한국자원연구소가 러시아 과학 아카데미 가스 지화학팀과 공동으로 개발한 가스 추출 장치를 이용하였다 (광영훈 외, 1995). 지하수에서 가스를 추출하는 과정은 그림 2에 나타나 있다. 우선 지하수 시료를 용기 ①에 넣고 용기 ③을 진공을 시킨 후 밸브를 열어 지하수 시료를 용기 ③에 이동시킨다 (그림 2; A, B). 용기 ③과 용기 ⑤ 사이의 밸브를 열어 놓은 상태에서 용기 ②를 진공시켜 지하수

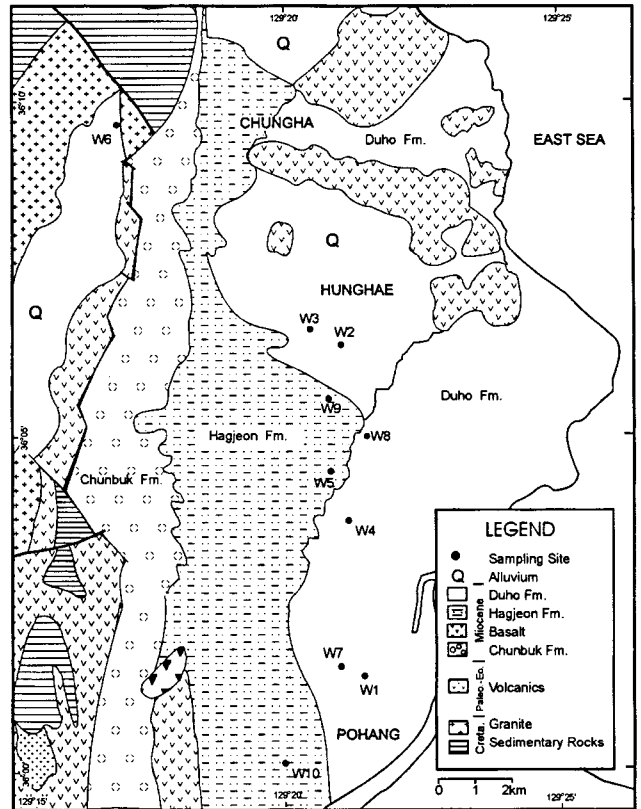


Fig. 1. Geologic map and sampling sites of the study area (after Yun, 1986).

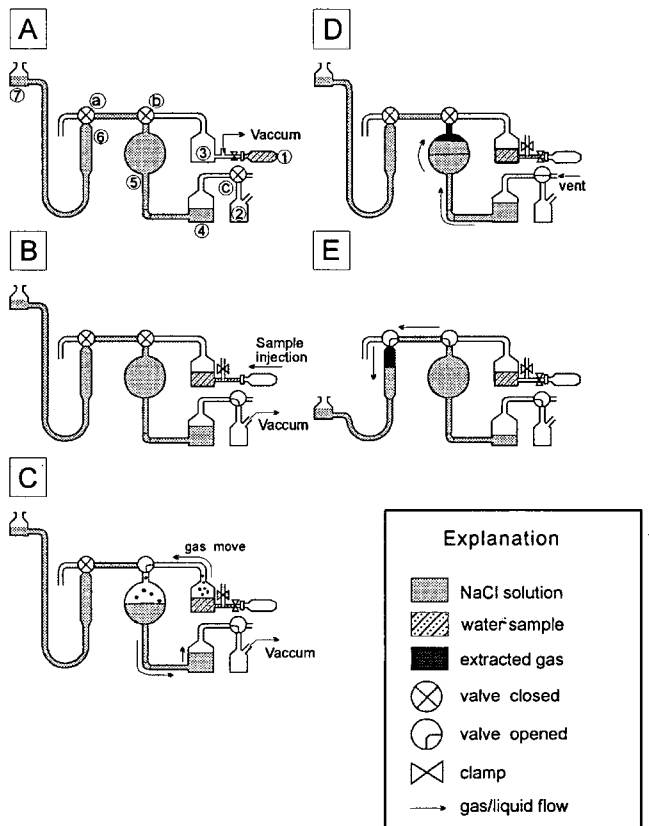


Fig. 2. Schematic diagram of the gas extraction device (modified after 광영훈 외, 1995).

**Table 1.** Chemical analysis of water dissolved natural gases in the Pohang area

Sample No.	Depth (m)	Geologic age	Total extracted gas (ml/l water)	Chemical composition				Remarks
				CH <sub>4</sub> (ppm)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	C <sub>1</sub> /∑C <sub>n</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (‰)	
W1	600	Cretaceous(?)	40.0	35,173	19	99.95	n.a.	시그너스 호텔
W2	420	Miocene(?)	34.0	34,800	0	100	-66.73	홍해 프라자
W3	280	Miocene	33.0	5400	0	100	-65.61	온천 댄션
W4	200>	Miocene	35.4	328,175	54	99.98	-	중앙고 입구
W5	700	Cretaceous(?)	27.0	8600	n.a.	-	-59.73	삼익건설
W6	120	Eocene(?)	29.4	27	n.a.	-	-	신광 온천
W7	660	Cretaceous(?)	33.0	79,583	20	99.97	-43.22	온천프라자
W8	170	Miocene	50.1	376,420	127	99.97	-60.36	애도원
W9	200	Miocene	39.0	114,767	19	99.98	-73.10	영일만 주유소
W10	260	Miocene(?)	30.0	330,800	n.a.	-	-52.32	효자프라자

n.a. : not analysed

에 녹아 있던 가스를 용기 ⑤에 포집하였다 (그림 2; C). 포집된 가스는 용기 ②의 밸브를 열어줌으로써 용기 ⑥으로 이동시켰고 가스 타이트 주사기를 이용해서 가스 시료를 채취해서 분석하였다.

가스의 함량 및 성분을 분석하기 위해서는 휴렛팩커드사 (Hewlett Packard)의 HP 5890 II 기체 크로마토그래프를 사용하였다. 탄화수소 가스의 성분을 분리하기 위해서 모세관 칼럼 (Plot fused silica column)을 사용했다 (길이: 50 m, 내경: 0.32 mm, 필름 두께: 0.5 μm). 탄화수소 가스의 분석 시 기체 크로마토그래프의 주입구 온도는 120°C, 검출기 온도는 200°C로 고정시켰고 오븐의 온도 조건은 100°C에서 5분 머무르고 150°C 까지 5°C/분으로 승온시키고 150°C에서 등온 조건을 5분간 유지시켰다. 탄화수소 가스의 정량 분석을 위해서 표준 가스는 스카티 (Scotty)사의 표준 가스 시료를 이용하였고 분석 시 운반 가스는 고순도 헬륨 (99.9995%)을 이용하였다.

메탄 가스의 탄소 동위원소 측정을 위해서는 휴렛팩커드사의 6890 기체 크로마토그래프, 휘니간 매트 (Finnigan Mat) 사의 산화 및 주입장치 (GC Combustion III), Delta plus가 연결된 동위원소 질량분석기 (IRMS)를 이용하였다. 가스의 분리를 위해서는 분자체 (Molecular sieve 5Å) 칼럼을 (PLOT Fused Silica type, 길이; 25 m, 내경; 0.53 mm, 필름두께; 50 μm) 이용하였다. 메탄과 질소는 분자량의 차이가 적기 때문에 높은 온도에서는 두 피크가 겹쳐서 분리하기가 어렵다. 메탄이 질소와 희석되어 질량분석기로 주입될 경우 45/44 비율 측정시에 간섭이 너무 크기 때문에 탄소 동위원소 비율의 측정이 불가능하다. 따라서 질소와 메탄은 반드시 낮은 온도에서 분리하여야 한다. 즉 메탄의 온도 프로그램은 50°C부터 시작해서 초기 시간 10분, 300°C 까지 분당 50°C로 승온시킨 후 마지막 머무름 시간을 10분 주었다. 가스 크로마토그래피에 의해서 분리된 후 산화 조건은 산화 오븐 (combustion oven)의 온도를 940°C, 환원 오븐을 (reduction oven) 600°C로 조작하였다.

각각의 장비를 위의 조건으로 맞추어 놓은 상태에서 가스 크로마토그래피에 시료를 주입하면 칼럼을 통과하면서 탄화수소가 분리되고, 분리된 각각의 탄화수소는 산화 오븐에서 산화되며, 환원

장치에서 불완전 연소된 일산화탄소 등은 환원되어 모두 이산화탄소로 바뀐 후에 일정 유속으로 동위원소 질량분석기 (IRMS)로 주입되어 탄소 동위원소 비율을 측정하였다. 기준물질은 NBS19로 비교 측정된 KRISS-100C RM 이산화탄소를 사용하였다. 측정값의 불확도는 ISO 지침대로 합성하였으며, 95% 신뢰구간에서 약 0.4% 정도 된다.

탄화수소 가스와 지하수 성분과의 관계를 파악하고자 일부 지하수의 성분 분석을 실시하였다. 지하수의 성분 분석은 원자흡광 분석기 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)를 이용하여 실시하였다.

## 결과 및 토의

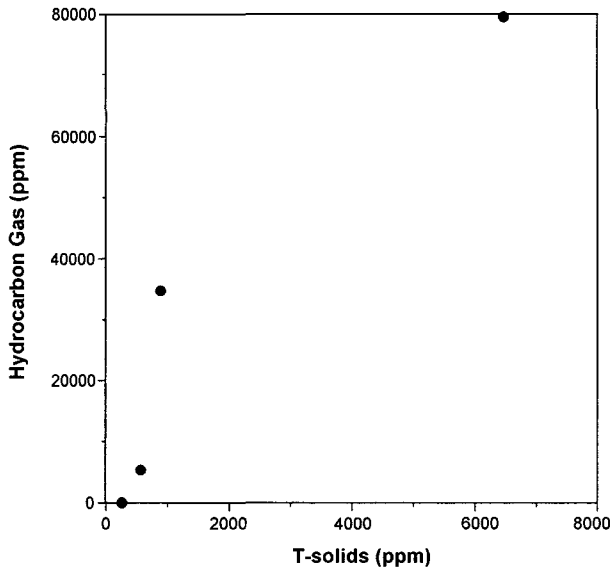
### 가스의 함량

포항 지역에서 채취한 지하수들로부터 추출된 총 가스의 함량은 27.0 ml/l에서 50.1 ml/l까지의 범위를 보인다. 추출된 가스 중 탄화수소 가스로는 메탄과 에탄이 검출되었다. 추출된 가스 중 총 탄화수소 가스의 함량은 27 ppm에서 376,547 ppm까지 검출되었으며 메탄이 주 구성 성분이다 (표 1).

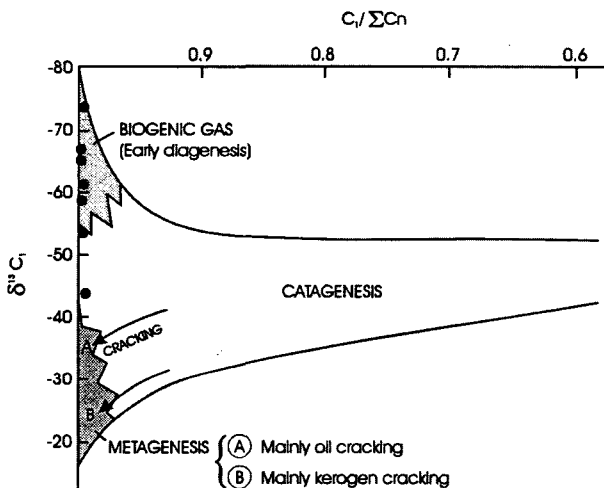
추출된 총 가스의 함량이 가장 적은 곳은 삼익건설 현장이고 가장 많은 지역은 애도원 주변으로 나타났으며 탄화수소 가스의 농도는 애도원에서 가장 높았고 신광 온천의 지하수에서 가장 낮게 나타났다. 추출된 가스의 총 함량은 대수층 및 시추공 주변의 지질과 관련이 없는 것으로 나타났다. 하지만, 탄화수소 가스의 농도는 대수층 및 주변의 암상과 상관이 있는 것으로 보인다. 즉 에오세 유문암 및 중생대 경상계 대수층에서 채취된 지하수에서의 총 탄화수소 농도는 27 ppm에서 79,603 ppm까지의 범위를 나타내는 반면 대수층이 제3기층인 시추공에서 채취된 지하수의 탄화수소 가스 함량은 114,789 ppm에서 376,420 ppm를 나타내어 제3기 대수층의 지하수에서 추출된 탄화수소 가스의 함량은 다른 암상에서 보다 상대적으로 많은 것으로 나타났다 (표 1). 총 탄화수소 가스의 함량은 대수층의 암상 외에도 시추공 주변의 지질과 관련이 있어서 제3기 퇴적층의 두께가 두껍고, 해성 이암층이 잘 발달한 지역 시추공에서 탄화수소 가스의 함량이 높은 경

**Table 2.** Chemical analysis of formation water from the Pohang area (ppm)

Sample	Depth	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	T-solids
W2	420	3.46	314	4.82	0.79	0.02	206	23	516	884
W3	280	1.68	215	3.04	0.57	0	176	5.87	264	564
W6	120	1.03	79	2.96	0.05	0.04	23.2	26.7	7.15	258
W7	660	17.6	2430	59.2	27.3	0.1	3464	253	488.3	6464



**Fig. 3.** Variation of hydrocarbon gases according to content of total-solids.



**Fig. 4.** Relative abundance and isotopic composition of the hydrocarbon gases in the Pohang area (after Tissot and Welte, 1984).

향을 보인다 (표 1, 그림 1).

시추공에서 채취한 지하수의 총고형물 (T-solids) 함량은 시추 지역에 따라서 차이가 있어서 온천 프라자에서 6,464 ppm으로 가장 많고 신평 온천 지역에서는 258 ppm으로 최소치를 나타냈다 (표 2). 지하수 분석 결과와 탄화수소 가스의 성분을 비교 할 때 지하수에 녹아있는 탄화수소의 함량과 지하수의 총 고형물 (T-solids) 성분은 서로 비례하는 것으로 보인다 (그림 3). 즉 분석된

시료중에서 총 고형물의 함량이 높은 온천 프라자 지하수에서 용존 탄화수소 가스의 함량이 가장 높았다. 이런 관계는 탄화수소 가스가 해성 제3기층의 지층수에 녹아있었던 것을 예측케 한다. 그리고 지표수의 침입 등에 의해 지층수가 희석된 지역의 지하수에는 탄화수소 가스의 함량도 줄어든 것으로 보인다. 탄화수소 가스와 대수층 및 주변 지질과의 관계를 고려 할 때 포항 지역의 수용성 탄화수소는 제3기 이암층에서 생성되어 이암층내에 혹은 저류층인 사암층으로 이동되어 지층수에 녹아 있었던 것으로 판단된다.

**가스의 성분**

포항 지역 지하수에 녹아있는 탄화수소 가스 성분은 메탄이 대부분을 차지하고 농도는 27 ppm에서 376,420 ppm까지이며 에탄 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 성분은 일부 시료에서만 검출되었고 농도는 19 ppm에서 127 ppm 까지 나타난다 (표 1). 총 탄화수소 중 메탄의 함유비는 분석된 시료에서 모두 99% 이상으로 전형적인 건성 가스로 밝혀졌다 (그림 4). 건성가스는 천연 가스 100 m<sup>3</sup>내에 액체로 응축될 수 있는 성분 (gas liquid vapor)이 1.3 l 이하 포함되어 있는 탄화수소 가스로 (Hunt, 1996) 97% 이상이 메탄 가스로 이루어진 가스로 정의된다 (Tissot and Welte, 1984). 또한 건성 가스는 생물 기원 가스이거나 혹은 탄화수소 생성 단계 중 메타제네시스 (metagenesis) 과정에서 주로 생성되는 탄화수소 가스이다 (Rice and Claypool, 1981). 포항 지역의 제3기 쇠설성 퇴적층의 열적 진화 단계를 고려 할 때 (이영주 외 1997; Kim, 1990) 제3기층에 주로 분포하는 수용성 가스는 열 기원 가스보다는 생물 기원 가스로 해석하는 것이 타당하다.

메탄 생성 박테리아는 유기물을 분해시키는 과정에서 주로 메탄을 생성하는 것으로 알려져 있지만 (Tissot and Welte, 1984; Rice, 1992) 최근의 연구에 의하면 간혹 에탄 가스도 생성하는 것으로 알려져 있다. 이 경우에 에탄 가스의 형성 메커니즘에 대해서 학자간에 이견을 보이는데 종래의 학설에 의하면 혐기성 박테리아가 부패되어서 생성된다고 보았지만 (Vogel et al., 1982) 최근에는 이에 대한 좀더 정밀한 실험 결과 에타네티올 (ethanethiol, ESH)이나 디에틸 유화물 (diethylsulfide, DES) 분자를 분해하는 과정에서 메탄 생성 박테리아가 에탄 가스를 생성하는 것이 밝혀졌다 (Oremland et al., 1988). 포항 지역의 일부 시추공에서 발견된 에탄가스는 포항 지역의 생물표기화합물 분석 결과 황을 포함하는 성분이 많이 검출되는 것을 토대로 볼 때 (이영주 외, 1997) 후자의 학설에 근거한 생성으로 판단된다.

**가스의 기원**

탄화수소 가스를 생성 메커니즘 및 기원에 따라 분류하면 크게 생물 기원 (biogenic, bacterial)과 열 기원 (thermogenic) 가스로 구분 할 수 있다 (Faber et al, 1992). 이 두 가지 가스의 생성은 모두 유기물과 밀접한 관계가 있는데 생물 기원 가스는 상대적으로 낮은 온도 (실제 온도 50~75°C)에서 메탄 생성 박테리아에 의해서 탄화수소 가스가 생성되는 것이고 (그림 5: 이영주 1998, modified after Tissot and Welte, 1984) 열 기원 가스는 비교적 높은 온도에서 유기물이 열에 의해서 분해되어 (thermal degradation) 석유 및 가스를 생성하는 과정에서 케로젠이나 석유

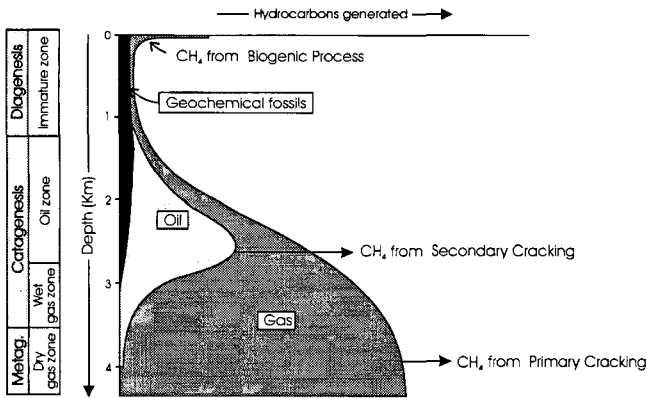


Fig. 5. Generation of biogenic and thermal hydrocarbon gases as a function of burial of source rock (modified after Tissot and Welte, 1984).

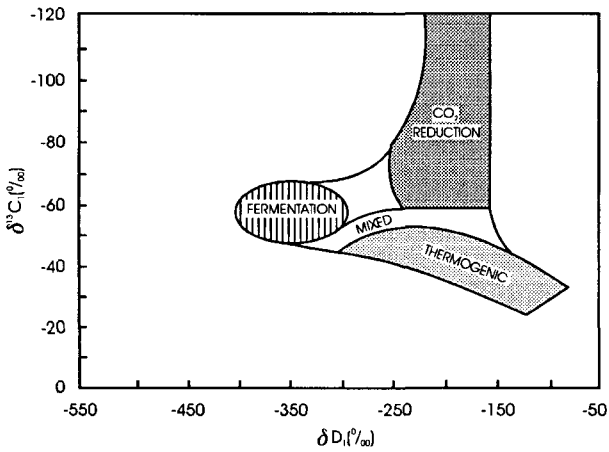


Fig. 6. Carbon versus hydrogen isotope ratios in methane gas from various origins (Rice, 1992).

의 크래킹 (cracking)에 의해서 직접 생성된다는 점에서 서로 구분된다 (Tissot and Welte, 1984).

생물기원 가스는 메탄 생성 박테리아가 성장에너지를 얻기 위해서 유기물을 분해하는 일련의 과정에서 생성되는 가스로 생성 메카니즘은 발효 (microbial fermentation,  $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ ; 주로 아세테이트) 및 이산화탄소의 환원 ( $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ )으로 크게 구분 할 수 있다 (Rice, 1992). 생물기원 가스의 대부분은 메탄 생성 박테리아가 무산소 환경 (anoxic)에서 이산화탄소를 환원시키면서 생성되고 일부는 박테리아가 기질(substrates)을 탈카르복실화 (decarboxylation) 하면서 생성된다 (Whiticar et al, 1986). 이때 박테리아는 가벼운 동위원소를 선호하기 때문에 ( $^{13}C$  보다는  $^{12}C$ , Deuterium 보다는 H) 박테리아에 의해 생성된 메탄 가스는 가벼운 것이 많다 (Hunt, 1996). 같은 생물 기원 가스일지라도 형성 메카니즘에 따라서 안정 동위원소의 비가 달라지는데 예로써 이산화탄소의 환원에 의한 생물기원 가스의 경우, 탄소 동위원소 비는 낮고 (-55~-110‰) 중수소는 많은 반면에 ( $\delta D = -150 \sim -250$ ‰) 발효에 의한 가스의 경우에는 탄소는 비교적 높고 (-40~-70‰) 중수소는 낮다 ( $\delta D = -250 \sim -400$ ; 그림 6; Rice, 1992).

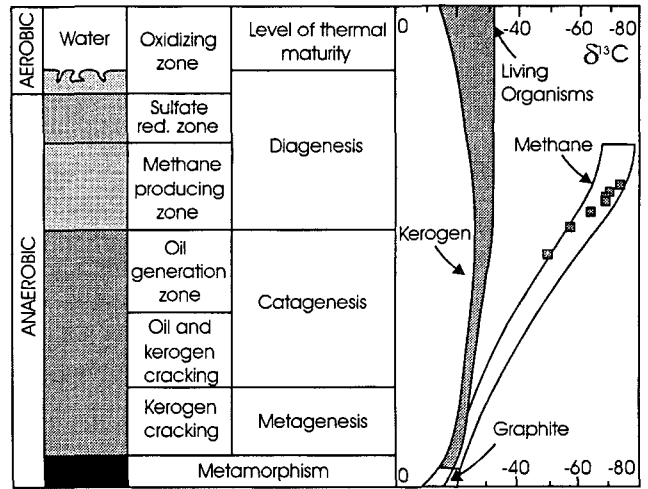


Fig. 7. Carbon isotope ratios ( $\delta^{13}C_1$ ) in methane in the Pohang area (after Tissot and Welte, 1984).

열 기원 가스는 유기물이 지하에 매몰되어 석유나 가스를 생성하는 과정에서 생성되는 가스로 온도가 75-150°C에 이르는 상태에서 석유와 수반되거나 케로젠으로부터 직접 생성되는 가스를 일컫는다. 이는 일반적으로 유기물의 매몰 깊이가 수 킬로미터에 도달하는 경우에 생기는 변화 과정으로 이때 퇴적물은 물이 빠져 나가 공극율, 투수율이 감소하고 치밀화 작용이 일어나며 케로젠은 석유 및 컨덴세이트, 수반 가스들로 (습성 가스,  $C_1-C_4$ ) 변환된다 (Tissot and Welte, 1984). 이런 메카니즘에 의해서 생성되는 메탄 가스는 생물기원 가스에 비해서 무거운 동위원소를 상대적으로 많이 포함하여 동위원소 성분  $\delta^{13}C$ 이 다소 높게 나타난다. 이런 이유에서 생물 기원과 열 기원 가스를 동위 원소비에 의해서 구분할 수 있는데 생물기원 가스의 탄소 동위 원소는 ( $\delta^{13}C$ ) -40~-90‰에 해당되고 열 기원 가스의 경우에는 -40‰ 이하를 나타낸다 (그림 6; Hunt 1996). 카타제네시스 단계가 진행되면 (비트리나이트 반사도,  $R_o = 1.3 \sim 2.0$ ) 이미 생성된 석유나 남아 있는 케로젠에서 탄소 고리 (C-C)의 크래킹 현상이 두드러지게 되면서 석유의 생성은 줄어들고 가스의 생성은 급격히 늘어난다. 석유에서 크래킹되어서 생성된 가스의 경우에는  $^{12}C-^{13}C$  보다는  $^{12}C-^{12}C$  이 깨어질 확률이 높기 때문에 대부분  $\delta^{13}C$  값이 낮게 나타난다. 이런 현상 때문에 석유 보다 석유에서 생성된 메탄 가스의  $\delta^{13}C$  값이 4~25%정도 낮게 나타난다 (Sackett, 1978).

포항 지역의 수용성 메탄 가스의 탄소 동위원소 비 ( $\delta^{13}C_1$ )는 지하수를 채취한 지역에 따라서 차이가 난다. 영일만 주유소 시료 (W9)에서 가장 가벼운 -73.1‰ 을 보이고 온천 프라자 시료 (W7)에서는 -43.22‰의 값을 나타낸다. 분석된 시료 중에서 온천 프라자 (W7)와 효자 프라자 (W10) 시료를 제외하고는 모두 전형적인 생물 기원 가스의 특징을 보인다 (그림 7). 그러나 위의 두 시료는 생물 기원 가스 외에도 카타제네시스 초기 단계의 열 기원 가스가 약간 혼합되어 있는 것으로 판단된다. 지하수를 추출한 대수층의 심도가 깊을수록 탄소 동위원소 비 ( $\delta^{13}C_1$ ) 값이 높아서 혼합 양상을 나타나는 것으로 보아 퇴적층의 최하부 심도에

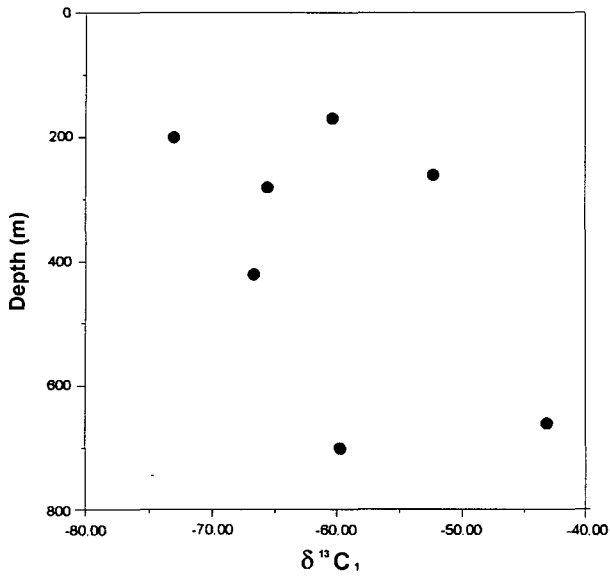


Fig. 8. Variation of carbon isotope ratios ( $\delta^{13}C_1$ ) in methane with depth in the Pohang area.

서는 소량의 열기원 가스의 생성도 있었다는 것을 나타낸다. 즉, 심도에 따라서 생물기원 가스가 카타제네시스의 초기 단계에 생성된 메탄 가스와 혼합되어 있기 때문에  $\delta^{13}C_1$  값이 다소 높게 나타난 것으로 해석된다 (그림 8). 그러나 열 기원 가스의 양은 탄소 동위원소 비에 영향을 미칠 정도로 많지 않았는데 이런 결과는 포항 분지 유기물의 열 성숙 단계가 미성숙 혹은 석유 생성 단계의 초기에 해당된다는 기존의 연구와 일치한다 (이영주 외 1997; Kim, 1990).

### 결 론

포항 지역 지하수에서 추출된 가스의 총 함량은 27.0 mlll 에서 50.1 mlll로 나타났고 이 중 탄화수소 성분은 메탄 ( $CH_4$ )이 주종을 이루었으며 농도는 27 ppm에서 376,420 ppm이다. 메탄 이외의 탄화수소 가스는 에탄 ( $C_2H_6$ ) 성분이 일부 시료에서 19 ppm에서 127 ppm까지 검출되었다. 추출된 총 탄화수소의 함량은 대수층이 제3기층이거나 혹은 시추공 주변에 제3기 이암층의 두께가 두꺼운 지역 시추공의 지하수에서 높은 경향을 보인다. 또한 지하수에 녹아있는 탄화수소의 함량과 지하수의 총 고형물 (T-solids) 성분이 비례하는 것은 탄화수소류는 제3기층의 지층수에 녹아있었다는 것을 나타낸다. 지하수에서 추출된 탄화수소 가스 중 메탄 성분은 99.9% 이상이고, 메탄 가스의 탄소 동위원소 비 ( $\delta^{13}C$ )는 -73.1%에서 -43.22%까지의 범위를 나타낸 것으로 보아 포항 지역에 분포하는 수용성 가스는 저온, 무산소 환경에서 메탄 생성 박테리아의 작용에 의해서 생성된 생물기원 가스로 판단된다. 탄화수소 가스의 분석 결과와 대수층 및 주변 지질과의 관계를 고려 할 때 포항 지역의 수용성 탄화수소는 제3기 이암층에서 생성되어 이암층내에 혹은 저류층인 사암층으로 이동되어 지층수에 녹아있었던 것으로 간주된다.

### 사 사

지하수 시료 채취시 도움을 주신 한국자원연구소 손병국, 황인길 박사와 온천공 자료를 주신 김형찬 선임연구원께 감사한다. 또한 논문을 검토해 좋은 의견을 주신 익명의 심사위원께 감사 드린다. 이 연구는 과학기술부 기관고유사업의 연구비 지원에 의해서 이루어졌다.

### 참고 문헌

광영훈, 오재호, 정태진, 허대기, 신창수, 박관순, 박근필, 류병재, 손병국, 음철현, 황인길, 조철현, 김현태, 이영주, 전치완, 김학주, 1995, 석유자원 직접 탐사법 및 가스전 개발 기술 연구 (I). 한국자원연구소 연구보고서, KR-95-(T)-6, 343p.

광영훈, 오재호, 정태진, 허대기, 신창수, 박관순, 박근필, 류병재, 손병국, 음철현, 황인길, 조철현, 김현태, 이영주, 전치완, 김학주, 1996, 석유자원 직접 탐사법 및 가스전 개발 기술 연구 (최종보고서). 한국자원연구소 연구보고서, KR-96-(T)-16, 511p.

이영주, 윤혜수, 광영훈, 정태진, 오재호, 김학주, 강무희, 1997, 포항 분지 제3기층 시추코아 유기물의 석유 지화학적 특성. 한국석유지질학회지. 5, 48-58

이영주, 1998, 천부가스 탐사 (I); 생물기원 가스 및 열 기원 가스의 생성 및 집적, 석유, 여름, 72-84.

임정웅, 함세영, 김형찬, 염병우, 1988, 포항지역 온천공 조사 보고서 (용흥동), 1-72, 미발간.

임정웅, 함세영, 김형찬, 염병우, 1988, 포항지역 온천공 조사 보고서 (득량동), 1-71, 미발간.

한국석유개발공사, 1998, 제6-1광구 고래 V 공 시추 시료 분석 보고서, 미발간.

Faber, E., Stahl, W.J. and Whiticar, J.M., 1992, Distinction of bacterial and thermogenic hydrocarbon gases, in Bacterial gas edited by Roland Vially, Editions Technip, 47-62.

Hunt, J.M., 1996, Petroleum geochemistry and geology, W.H. Freeman and Company, 743p.

Kim, H.Y., 1990, Hydrocarbon source rock study - part III, nature and maturity of Organic matter from the Tertiary Marine Sedimentary Rocks in the Pohang Basin. Journal of Geological Society of Korea, 26, 195-212.

Marsden, S.S., and Kawai, K., 1965, "SUIYOSEI-TENNENGASU", A special type of Japanese natural gas deposit, American Associations of the Petroleum Geologists Bulletin, 49, 286-295.

Oremland, R.S., Whiticar, M.J., Strohmaier, F.E., and Kiene, R. P., 1988, Bacterial ethane foration from reduced, ethylated sulfur compounds in anoxic sediments, Geochimicaet Cosmochimica Acta, 52, 1895-1904.

Premchitt, J., Rad, N.S., To, P., Shaw, R. and James, J.W., A study of gas in marine sediments in Hong Kong. Continental Shelf Research, Vol. 12, No. 10. 1251-1264.

Rice, D.D., 1992, Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas, in Bacterial gas edited by Roland Vially, Editions Technip, 91-118.

Rice, D.D., and Claypool G.E., 1981, Generation, Accumulation, and Resource Potential of Biogenic Gas, American Associations of the Petroleum Geologists Bulletin, 65, 5-25.

Sackett, W. M., 1978, Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hudrocarbons in laboratory simulation experiments. Geochimicaet Cosmochimica Acta, 42, 571-580.

Schoell, M., 1988, Multiple origins of mrthane in the earth. Chemical Geology, 71, 1-10.

Tissot, B.P., and Welte, D.H. 1984, Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, 538p.

Vogel, T.M., Oremland, R.S., and Kvenvolden, K.A., 1982, Low-

- temperature formation of hydrocarbon gases in Sanfrancisco Bay sediment. *Chemical Geology*, 37, 289-298.
- Whiticar, M.J., Faber, E., and Schoell, M., 1986, Biogenic methane formation in marine and fresh water environment: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 50, 693-709.
- Yun, H., 1986, Emended stratigraphy of the Miocene Formations in the Pohang Basin, Part I, *Journal of Paleontological Society of Korrea*, 2, 54-69.
- 

1999년 5월 11일 원고접수