

## 압력코어를 이용한 가스 하이드레이트 탐사: ODP Leg 204

이영주

한국지질자원연구원 석유해저자원연구부

## Gas Hydrate Exploration by using PCS(Pressre Core Sampler): ODP Leg 204

Young-Joo Lee

Petroleum and Marine Resources Research Division, KIGAM, Daejeon 305-350, Korea

Natural gas in deep sediment may occur in three phases based on the physical and chemical conditions. If the concentration of gas in pore water is less than the solubility, gas is dissolved. If the concentration of gas is greater than its solubility (water is saturated or supersaturated with gas), gas occurs as a free gas below the gas hydrate stability zone (GHSZ) and is present as solid hydrate within the GHSZ. The knowledge of gas concentration in deep sediment appears critical to determine the phase of natural gases and to understand the formation and distribution of gas hydrate. However, reliable data on gas concentration are usually available only from the upper section of marine sediment by the headspace gas technique, which is widely used for sampling of gases from the sediments. The headspace gas technique represents only a fraction of gases present in situ because sediments release most of the gases during recovery and sampling. The PCS (Pressure Core Sampler) is a downhole tool developed to recover a nominal 1 m long, 4.32cm diameter core containing 1,465cm<sup>3</sup> of sediment, pore water and gas at in situ pressure up to 68.9 MPa. During Leg 204, the PCS was deployed at 6 Sites. In situ methane gas concentration and distribution of gas hydrate was measured by using PCS tool. Characteristics of methane concentration and distribution is different from site to site. Distribution of gas hydrate in the study area is closely related to characteristics of in situ gas concentration measured by PCS.

**Key words :** ODP Leg 204, PCS, in situ gas concentration, gas hydrate

심해저 퇴적물에 분포하는 천연가스는 물리, 화학적인 조건에 따라서 세 가지 상(phase)으로 존재한다. 즉, 공극수에 녹아있는 가스의 농도가 용해도 이하이면 용존 가스 형태로 존재할 것이며, 용해도 이상이면 자유가스가(free gas) 형성될 것이며, 자유가스를 포함하는 해저 퇴적물이 저온 고압 조건인 하이드레이트 안정 지역이라면 가스 하이드레이트로 존재 한다. 심해저 퇴적물내의 가스의 농도를 정확히 파악할 수 있다면 천연가스와 하이드레이트의 형성과 분포를 예측할 수 있다. 그러나, 해저 퇴적물 내에 포함되어 있는 가스의 양을 정확히 측정하는 것은 매우 어렵다. 심해저 퇴적층에서 가스를 채취하는 방법으로 널리 이용되는 공기층 가스 기법을 이용하여 퇴적물내의 가스의 양을 가늠하는 것은 천부 퇴적층에서만 가능하고 심부 지층에서 채취한 가스는 코어 회수와 시료 채취 과정에서 대부분의 가스가 유실되고 극히 일부만 정량 분석된다. 압력 코어(Pressure Core Sampler, PCS)는 길이 1 m, 반경 4.32cm 규격으로 총 1,465cm<sup>3</sup>의 퇴적물을 68.9 Mpa 압력 하에서 채취하는 장비이다. ODP Leg 204 시추 동안에 총 6개 지점(site)에서 압력 코어를 사용하여 각 시추 지점에서 심도에 따른 퇴적물내의 가스의 양과 가스 하이드레이트의 분포를 측정하였다. 분석 결과 시추 위치에 따라서 가스 농도 및 분포 특성이 서로 다르게 나타났다. 하이드레이트 릿지(Hydrate Ridge)의 정상 주변에는 해저면 퇴적물에 메탄가스가 과포화되어 있고 정상 측면 및 분지지역에는 일부 심도의 퇴적물에서만 과포화되어 있었다. 하이드레이트 릿지의 가스 하이드레이트 분포는 압력 코어에 의해서 측정된 현장(in-situ)의 가스 농도 특성과 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

**주요어 :** ODP Leg 204, 압력코어, 현장 메탄가스 농도, 가스 하이드레이트

## 1. 서 론

천연가스 하이드레이트는 저온 고압 조건하에서 물과 천연가스가 결합하여 형성된 얼음과 같은 고체상 물질로 동토지역이나 해저 퇴적층에 널리 분포하고 있다. 동토지역이나 해저에 매장되어 있는 천연가스 하이드레이트는 막대한 양의 메탄가스를 함유하고 있는 것으로 알려져 미래형 청정 에너지원으로 주목 받고 있다. 또한 천연가스 하이드레이트가 해리되면서 전 지구적인 기후 변화 및 해저면 불안정의 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있어 관련 연구가 다양하게 진행되고 있다(Paull *et al.*, 1996; Katz *et al.*, 1999; Kvenvolden and Lorenson, 2001, Dickens, 2001; Kennett *et al.*, 2003).

ODP Leg 204는 Leg 164에 이어서 두 번째로 수행된 가스 하이드레이트 연구를 목적으로 하는 시추로 가스 하이드레이트가 널리 분포하는 것으로 알려진 남부 하이드레이트 릿지(Hydrate Ridge)에서 9개 지점을 시추하였다(Torres *et al.*, 1999; Trèhu *et al.*, 1999; Shipboard Scientific Party, 2002; Suess *et al.*, 2002). ODP Leg 204의 주요 시추 목적은 오레곤 대륙 주변부(Oregon continental margin) 남부 하이드레이트 릿지의 가스 하이드레이트 분포와 집적을 파악하고 메탄 및 유체의 이동 기작을 파악하는 것이다(Trèhu *et al.*, 2003). ODP Leg 204동안에 남부 하이드레이트 릿지에서 총 9개의 시추 지점에서 45개 시추공이 시추되었고 총 8개 시추 지점에서 가스 하이드레이트가 발견되었다(Trèhu *et al.*, 2003).

남부 하이드레이트 릿지의 가스 이동 및 분포 특성은 시추 위치에 따라서 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 즉, 릿지 정상 부근에서는 가스 이동이 해저면에까지 매우 활발하게 일어나고 릿지 측면에는 가스의 이동은 주로 Horizon A를 통해서 이동하고 분지 지역은 가스의 이동이 매우 미약한 것으로 보고 되었다(Lee *et al.*, 2003; Trèhu *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004).

ODP Leg 204 시추에서 얻은 성과중 하나는 6개 지점에서 회수된 압력코어이다(Milkov *et al.*, 2003). 압력코어는 길이 1 m, 반경 4.32cm 규격의 총 1,465 cm<sup>3</sup>의 퇴적물을 68.9 Mpa(10,000 psi) 압력하에서 채취할 수 있는 장비이다. 압력코어는 1979년 Hunt에 위해서 제안되었고 Kvenvolden 등(1983)에 의해서 DSDP(Deep Sea Drilling Project) Site 533에서 최초로 현장에서 시험적으로 사용되었다. 비교적 최근에는 ODP Leg 164에서 성공적으로 사용되어 압력코어

의 가능성을 확인했으며(Dickens *et al.*, 2000) ODP Leg 201 동안에는 페루 해역(Peru margin)에서 압력 코어의 문제점이 일부 개선되어 퇴적 환경이나 퇴적물의 구분 없이 압력 코어가 사용될 수 있다는 것이 입증되었고 해저 퇴적층에서 시추 심도에 따른 가스 함량을 계산하여 메탄가스 농도 곡선을 그릴 수 있었다(Dickens *et al.*, 2003). Leg 204에서는 압력 코어가 더욱 개선되어 메탄 측정기를 장착하였고 코어 회수 이후에 가스 방출시 변화하는 압력을 자동으로 측정할 수 있게 되었다(Trèhu *et al.*, 2003). 압력은 매 5초간 측정되며 실시간으로 컴퓨터에 표시된다.

이 논문에서는 ODP Leg 204 동안에 사용된 압력 코어에서 가스의 방출에 따른 코어 내부의 압력의 변화, 회수된 가스의 양을 측정하여 하이드레이트 릿지의 각 시추 지점에서의 현장의 가스 함량 및 농도를 계산하였고 가스 유동 특성 및 가스 하이드레이트 분포와의 상관 관계를 살펴보고자 하였다.

## 2. 연구 지역

ODP Leg 204의 시추 위치는 미국 오레곤 주에서 약 100 km 떨어진 해역에 있는 남부 하이드레이트 릿지이다(Fig. 1). 이 지역은 Juan de Fuca 판이 북미판에 4.5 cm/yr의 속도로 섭입되면서 형성된 지역이다(Fig. 1). 섭입되는 판의 퇴적물은 사질, 이질 저탁류 퇴적물이 주종을 이루며 판이 섭입되면서 퇴적층의 두께는 매우 두꺼워져서 최대 3.5 km에 이른다 (Westbrook *et al.*, 1994; Shipboard Scientific Party, 2002).

이 지역은 20여년전에 해저면에서 차가운 유체가 유출되어 나오는 것이(cold seep) 밝혀지면서(Kulm *et al.*, 1986) 지질학적인 혹은 지구 물리학적인 탐사가 여러 번 수행된 바 있는 곳으로 최근에는 가스 하이드레이트가 해저면에도 매우 넓게 발달되어 있는 것이 알려지게 되어 연구가 더욱 활발히 수행되는 지역이다(Fig. 2; Torres *et al.*, 1999; Suess *et al.*, 2002). 물리 탐사 결과 하이드레이트 릿지에는 매우 강한 BSR(Bottom Simulating Reflector)이 광범위하게 나타나서 가스 하이드레이트가 넓게 분포한다는 것을 시사하였다(Trèhu *et al.*, 1999).

## 3. 시료 및 연구 방법

압력 코어는 해저 퇴적층의 현장 압력을 유지한 상태에서 퇴적물과 공극수, 그리고 가스 및 가스 하이드

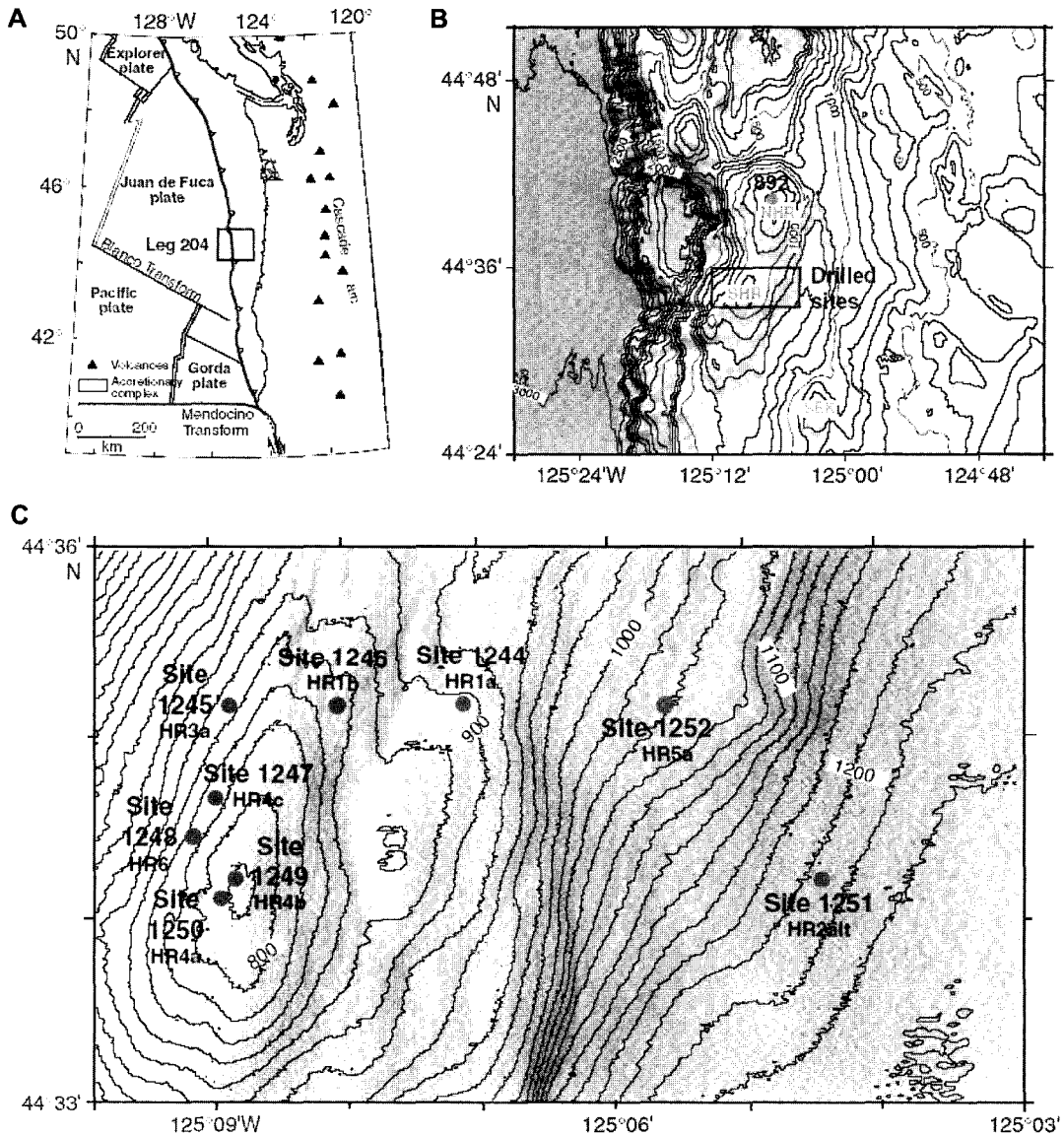


Fig. 1. A. Tectonic setting of Leg 204 in the Cascadia subduction zone. B. Bathymetric map of the study area. C. Sampling Location of the Leg 204 Sites. (Tréhu *et al.*, 2003).

레이트를 채취하는 장비이다(Fig. 3).

ODP Leg 204 동안 6개의 지점에서(Site 1244, 1245, 1247, 1249, 1250, 1251) 총 30개의 압력코어를 성공적으로 시추하고 회수하였다 (Tréhu *et al.*, 2003). 본 논문에서는 1245, 1249, 그리고 2151 지점에서 시추된 압력코어 자료를 분석하였다. 1245 지점에서는 17~292 mbsf(meter below seafloor)에서 5개, 1249 지점에서는 13~73 mbsf 구간에서 3개, 1251 지점에서는 20~292 mbsf 구간에서 8개의 압력

코어가 회수되었다(Table 1). 시추 후 회수된 압력 코어는 갑판에서 압력을 측정된 후 실험실로 옮겨 얼음이 가득 찬 통에 보관하여 온도를 0°C로 일정하게 유지한 상태에서 압력계에 연결하였다. 압력 코어를 얼음통에 보관하는 이유는 온도를 일정한 값으로 고정시키고 압력을 변화시키면서 가스와 가스 하이드레이트의 상변화 거동을 살펴보기 위해서이다. 압력 코어를 압력계에 연결한 후에 일정시간이 지나 압력이 안정되면 밸브(valve)를 열어서 압력 코어에서 가스를 방출시

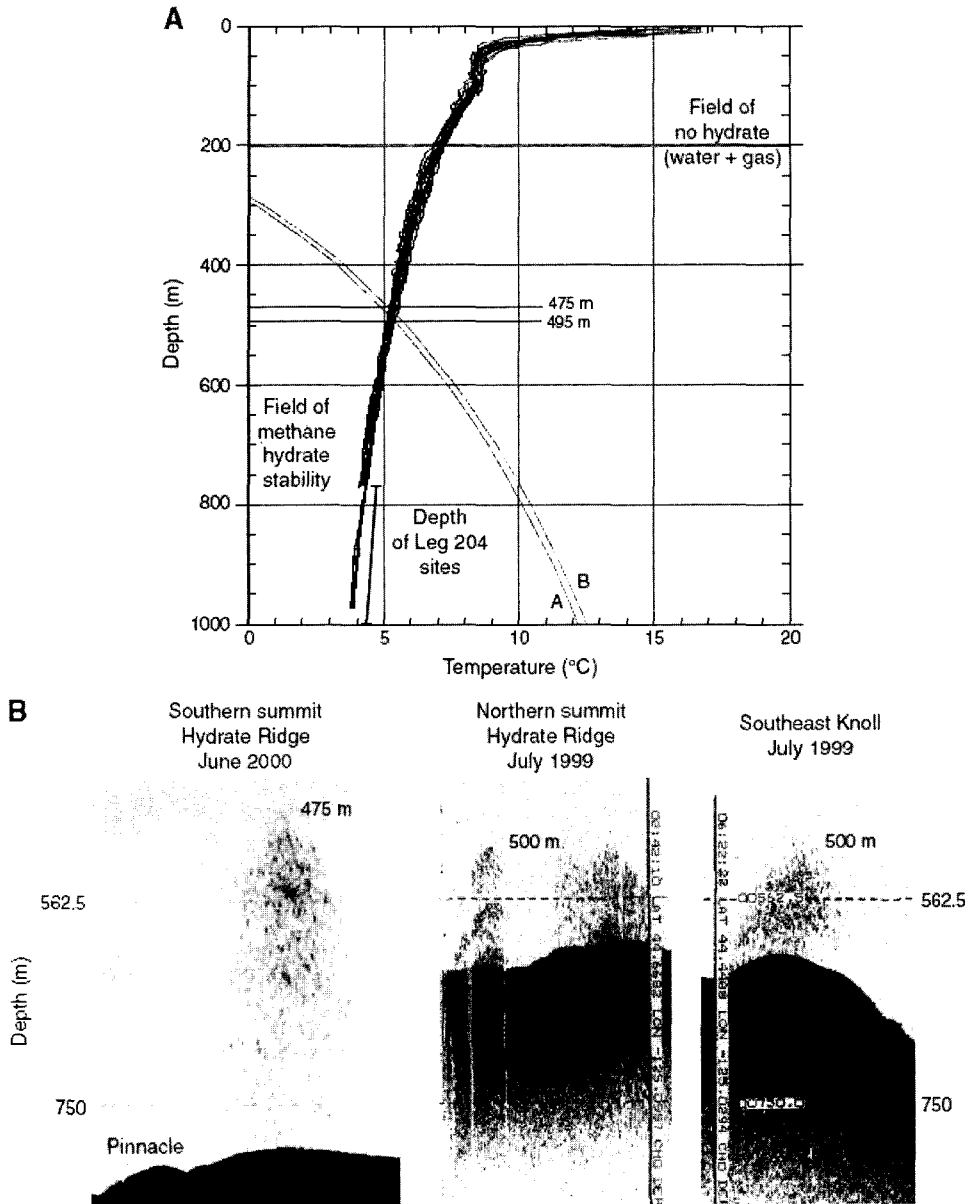


Fig. 2. A. Water temperature profile from conductivity/ temperature/depth recorder profiles of the water column over southern Hydrate Ridge. B. Echo sounder records(12 KHz)from the Hydrate Ridge region (Torres *et al.*, 1999; Trehu and Bangs, 2001).

키며 염화나트륨으로 포화된 물에서 매스 실린더를 거꾸로 한 장치에서 가스를 포집하였다(Fig. 3). 가스를 방출시킨 후에는 압력이 안정될 때 까지 약 20분정도 기다려야 한다. 가스 방출 후 압력이 5~10분간 변화 없이 일정하게 되면 다시 밸브를 열어 가스를 포집하였다. 가스가 거의 방출된 다음에는 얼음을 제거하고 온도를 상온으로 높여 코어 배럴안에 있는 모든 가스를 방출하여 포집하였다. 포집된 가스는 총부피를 측

정한 후에 일정량을 주사기로 채취하여 기체 크로마토그래프(GC3, NGA)를 이용해서 가스의 성분을 분석하였다. GC3는 휴렛 팩커드사의 6890 기체 크로마토그램으로 HayeSep R 다공질 폴리머로 충전되어 있는 8 피트(feet)의 1/8 스테인레스 강철 칼럼을 사용하여 C1-3 까지의 경질 탄화수소를 분석한다. 주입구 온도는 110°C로 고정시킨 상태에서 오븐의 온도 프로그램은 100°C에서 5.5분 머문 후에 140°C 까지 분당 4°C씩

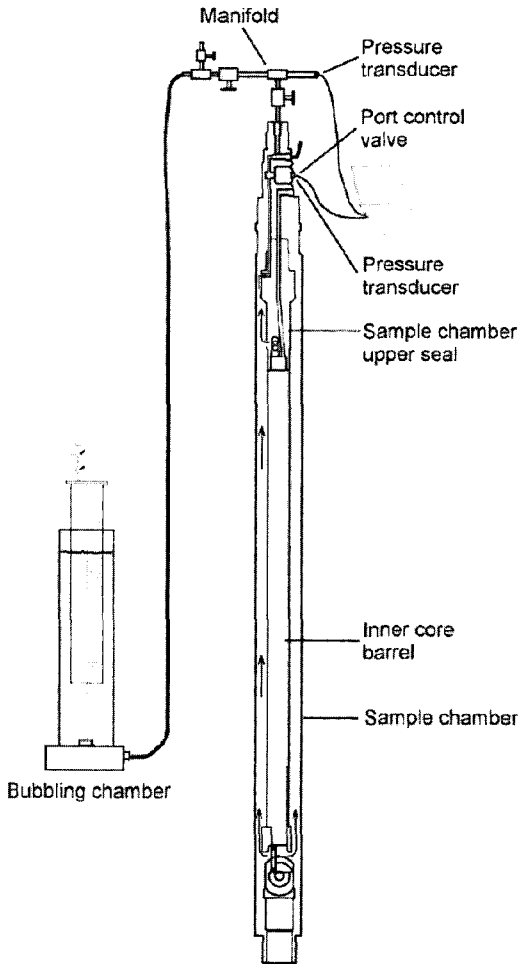


Fig. 3. Illustration of pressure core sampler (PCS) depressurization experiments (Milkov *et al.*, 2003).

상승시키면서 분석하였다. NGA는 휴렛 팩커드 6890 기체 크로마토그램에 밸브 및 칼럼이 장치되어 있는 것으로 불꽃이온검출기(FID: Flame Ionization Detector) 및 열전도 검출기(TCD: Thermal Conductivity Detector)이용해서 성분을 분석한다. 열전도 검출기는 80°C의 등온에서 산소, 질소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 황화수소, 프로판, 프로펠렌을 분석하였고 불꽃 이온화 검출기를 통해서 50°C의 등온에서 메탄부터 헵탄까지 분석하였다(Pimmel and Claypool, 2001).

#### 4. 결과 및 토의

##### 4.1. 가스 채취

ODP Leg 204 동안에는 공기층 가스(headspace

gas), 코어 간극 가스(core void gas) 및 압력코어 가스 등 3가지 방법으로 퇴적물내의 가스를 채취하였다. 코어 간극 가스는 시추 코어가 회수된 이후에 내부 코어 바렐에 생성된 간극에서 가스를 직접 채취하는 것이기 때문에 현장 가스의 성분을 나타내기 는 하지만 현장 가스의 함량을 정량화하는 것은 불가능하다 (이영주 등 2003). 공기층 가스 방법은 코어 회수 후에 일정량의 퇴적물을 채취하여 용기에 담아서 가스 함량을 측정하는 것으로 각 탄화수소 가스의 농도를 반정량적으로 계산할 수 있다. 하지만 공기층 가스의 경우에는 황산염/메탄 경계(SMI: Sulfate /Methane Interface)심도에서만 가스의 정량 측정이 가능하고 메탄의 함량이 급격히 늘어나는 구간, 특히 메탄가스 함량이 용해도를 초과하는 심도에서는 회수시에 대부분의 가스가 대기중으로 유실되어 정량적인 측정은 불가능하다. 이런 문제점을 개선하기 위해서 압력 코어가 개발되어 현장의 가스 함량을 비교적 정확하게 측정 할 수 있다. 1245 지점의 천부 시추 지역에서의 메탄가스의 함량과 황산염의 함량을 살펴보면 약 8 mbsf 구간에서 간극수내에서 황산염 함량이 급격히 감소하고 메탄가스 함량이 증가하는 전형적인 황산염/메탄 경계를 나타낸다(Fig. 4). 그림4에 나타난 바와 같이 공기층 가스 분석을 통해서 15 mbsf 상위의 가스의 측정은 가능하지만 하위의 가스의 양은 다시 줄어드는 현상을 나타낸다. 즉, 메탄가스의 함량이 일정량을 초과하면 공기층 가스 방법으로 정량적인 측정은 불가능하다는 것을 나타낸다. 하지만 17.0 mbsf에서 얻은 압력코어 가스 함량은 현장 가스의 함량을 나타내는 것으로 판단된다.

##### 4.2. 현장 가스 함량

현장 가스의 함량을 파악하기 위해서 1245B 공과 1245C 공에서 각각 2개와 3개, 총 5개의 압력 코어를 시추하였다. 회수된 압력 코어의 길이는 0.8~1.0m에 해당되었다. 압력 코어가 회수된 후 실험실에서 코어 내부의 가스를 모두 방출하는데 걸린 시간은 334~19,025 분이었고 포집된 가스의 양은 315~19,025 ml로 나타났다(Table 1). 심도에 따른 가스 함량의 변화를 살펴보면 17.0 mbsf 구간에서 가장 적었고 120.0 mbsf 구간에서 회수된 코어에서 가장 많은 양의 가스가 포집되었다. 포집된 가스 성분 중에서 가장 우세하게 나타나는 것은 탄화수소로 전체 가스 중 70.4~97.2%를 차지하였다. 탄화수소 중에서는 메탄이 거의 대부분을 차지하였고 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 함량은 0.5% 미만에 해당되었다. 비 탄화수소 가스로는 산소와 질소가 검출

Table 1. Results of the PCS experiments, Site 1245, 1249 and 1251 of ODP Leg 204.

Core	Depth(mbsf)		Run time (min)	Total volume of gas released (mL)	Volume of components released(mL)				Concentrations of components released(mL)				Core length Porosity (%)	CI concentration in situ (mM)	
	Top	Bottom			O2+N2	CO2	C2+	C1	O2+N2	C1	CO2	C2+			
204-1245B-															
17P	147.1	148.1	1,668	1,700	177.4	1512.6	5.7	4.22	10.4	89.0	0.3	0.248	1	57	74.3
33P	291.2	292.2	1,754	1,065	48.3	1013.5	3.0	0.12	4.5	95.2	0.3	0.011	1	52	54.6
204-1245C-															
3P	17.0	18.0	334	315	92.4	221.8	0.8	0.01	29.3	70.4	0.3	0.003	0.90-1.00	61	10.2-11.3
8P	57.0	58.0	1,358	1,460	161.7	1296.1	2.1	0.06	11.1	88.8	0.1	0.004	0.93-1.00	60	60.0-64.5
16P	120.0	121.0	4,658	19,025	489.4	18489.3	40.3	6.08	2.6	97.2	0.2	0.032	0.80-1.00	58	893.3-1,116.6
204-1249C-															
6P	33.5	34.5	967	12,667	876.6	11733.6	36.7	20.09	6.9	92.6	0.3	0.159	0.23-1.00	63	524.0-2,278.4
204-1249F-															
4P	13.5	14.5	11,268	95,110	586.2	94211.3	170.2	142.31	0.6	99.1	0.2	0.150	0.80-1.00	66	4,027.2-5,033.9
14P	71.4	72.4	1,580	4,800	231.2	4561.1	6.3	1.29	4.8	95.0	0.1	0.027	0.99-1.00	60	215.7-217.9
204-1251B-															
12P	104.1	105.1	1,169	3,365	144.9	3194.8	25.2	0.05	4.3	94.9	0.7	0.002	0.99-1.00	61	146.3-147.8
18P	153.6	154.6	1,411	3,180	1692.6	1479	8.4	0.04	53.2	46.5	0.3	0.001	0.99-1.00	58	71.4-72.1
35P	290.6	291.6	1,357	2,975	79.3	2892.3	2.7	0.67	2.7	97.2	0.1	0.022	0.95-1.00	54	149.7-157.6
204-1251D-															
6P	45.9	46.9	837	2,282	466.1	1809.6	6.3	0.03	20.4	79.3	0.3	0.001	0.82-1.00	64	79.2-96.6
10P	76.4	77.4	672	1,890	779.0	1105.1	6.0	0.00	41.2	58.5	0.3	0.000	0.99-1.00	63	49.0-49.5
21P	173.4	174.4	1,023	3,015	1134.3	1874.8	5.9	0.03	37.6	62.2	0.2	0.001	0.94-1.00	57	91.0-96.8
29P	227.5	228.5	1,567	1,905	102.9	1798.7	3.1	0.25	5.4	94.4	0.2	0.013	0.81-1.00	57	88.6-109.4
204-1251G-															
2P	20.0	21.0	1,237	1,320	219.7	1094.7	5.6	0.01	16.6	82.9	0.4	0.001	0.91-1.00	66	46.9-51.5

되었다. 코어의 공극율을 이용하여 계산한 1245 지점의 간극수내의 메탄의 농도는 1245C-3P 코어에서 가장 낮게(10.2-11.3 mM) 나타났고 1245C-16P 코어에서는 893.3~1,116 mM로 가장 높게 나타났다(Table 1).

1249 지점에서는 1249C 공에서 1개, 1249F 공에서 2개의 압력코어를 회수하였다. 1249C-6P 에서 회수된 코어의 길이는 정확한 측정이 어려워 0.23~1.0 m로 계산하였다. 나머지 코어는 80% 이상이 회수되었다. 압력 코어에서 포집된 가스의 양은 4800-95,110 ml 이고 가스 포집 소요 시간은 967~11,268 분이였다(Table 1). 코어 내의 가스는 메탄이 90% 이상으로 가장 우세하게 나타났고 기타 탄화수소 가스는 0.5% 미만의 함유량을 보였다. 메탄의 농도는 1249F-14P 에서 가장 낮은 수치인 215.7~217.9 mM을 나타냈고 1249F-4P에서는 4,027.2~5,033.9 mM로 매우 높게 나타났다.

1251 지점에서는 1251B 공에서 3개, 1251D공에서 4개 그리고 1251G공에서 1개씩 총 8개의 코어가 회수되었다. 코어는 80% 이상 회수되었고 가스를 포집하는데 소요된 시간은 672~1,357 분이였다. 포집된 가스의 양은 1,320~3,365 ml 로 다른 지점에 비해서 심도에 따른 가스 함량의 변화가 비교적 적은 것으로 나타났다(Table 1). 회수된 가스의 성분은 1251B-18P, 1251D-10P를 제외하고는 전체 가스중에서 메탄가스 함량이 80% 이상으로 우세하게 나타났고 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 성분은 0.1% 미만으로 매우 낮게 나타났다. 1251B-18P, 1251D-10P 코어에서 탄화수소 가스의 성분비가 다른 코어에 비해서 매우 낮고 질소와 산소 성분이 높게 나타나는 것은 공기에 의한 오염으로 판단된다. 1251 지점의 메탄의 농도는 46.9~149.7 mM의 범위를 갖는 것으로 나타났다(Table 1).

**4.3. 가스의 성분**

압력코어에서 방출된 가스의 성분을 파악하기 위해서 1245 지점에서 포집된 가스의 일부를 채취하여 기체 크로마토그래피 분석을 실시하였다. 1245 지점의 압력 코어 중 가스의 함량이 가장 적은 1245C-3P는 단 한번의 가스 방출로 코어내의 모든 가스를 포집할 수 있었고 가스가 가장 많은 1245-16P에서는 총 31차례 가스를 방출하여 포집하였다(Table 2). 1245 지점의 PCS 가스의 주요 성분은 탄화수소 가스, 특히 메탄가스로 700,000~930,029 ppm의 함량을 나타내었고 대부분의 시료에서 800,000 ppm 이상을 차지하였다. 에탄은 모든 시료에서 고루 검출되었으며 평균 함량은 14~1,733 ppm 으로 나타났다. 프로판은 1245C-8P를

제외한 시료에서 검출되었고 함량은 8~268 ppm이었다. 부탄 및 이소부탄은 1245B-17P 코어 시료에서만 확인되었다. 1245B-17P 코어에서 포집된 가스성분이 비교적 무거운 탄화수소를 포함하는 것은 탄화수소 가스의 이동 경로인 Horizon A 근처에서 압력 코어가 시추되었기 때문이라고 생각한다(이영주 등 2003). 압력 코어 가스의 평균 메탄/에탄 비율은 427~32,594로 코어 간극 가스의 메탄/에탄 비율과 매우 유사한 수치를 나타내었다(Fig. 5). 코어간극 가스와 압력코어 가스의 성분이 유사하다는 것은 현장가스의 성분을 대표 한다고 볼 수 있다.

**4.4. 메탄 가스 농도와 가스 하이드레이트 분포**

가스 하이드레이트가 해저에 존재하기 위해서는 가스 하이드레이트가 안정적으로 분포할 수 있는 저온,

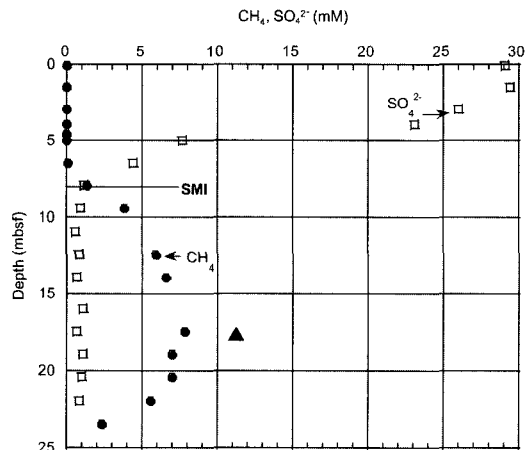


Fig. 4. Comparison between headspace gas sampling technique and PCS. SMI: sulfate/methane interface. (● : headspace, ▲ : PCS, □ : sulfate sulfate)

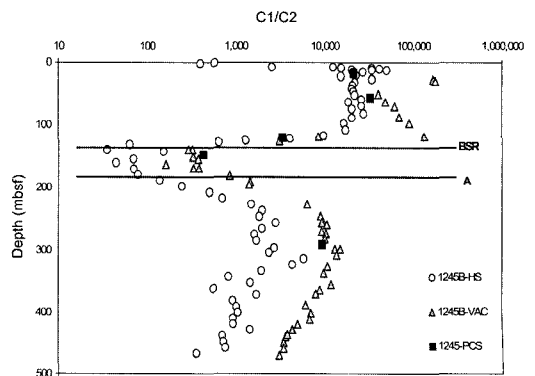


Fig. 5. C1/C2 ratio vs depth at Site 1245. HS; headspace gas, VAC: core void gas, PCS: PCS gas, A: horizon A.

**Table 2.** Composition of gas samples from PCS, Site 1245.

sample	Volume (mL)	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	i-C4 (ppm)	n-C4 (ppm)	O2 (ppm)	N2 (ppm)	CO2 (ppm)	C1/C2
<b>204-1245B-17P(147.1mbsf)</b>										
G1	35	162,032	255	77.9			532,114	179,217	661	427
G2	230	914,168	2,388	226.0	20.9	19.7	401	61,760	1,039	
G3	360	959,519	2,293	276.0	28.0	26.5	89	14,400	2,370	
G4	470	841,609	1,867	346.0	34.2	30.2	5,004	56,562	3,051	
G5	290	891,726	1,947	378.0	39.6	36.7	1,828	82,777	5,422	
G6	120	739,309	1,649	305.0		29.3	7,401	105,229	3,908	
G7	195	688,167	1,778	406.0	44.9	40.0	63,930	219,608	4,406	
<b>204-1245B33P(291.2mbsf)</b>										
G1	145	815,141	185	38.3			23,239	159,993	3,404	9,366
G2	200	954,143	86	6.4			584	28,592	1,339	
G3	200	959,964	72	9.0			317	22,379	1,599	
G4	280	964,038	81	12.9			281	18,982	2,470	
G5	120	956,861	87	13.9			578	25,174	5,714	
G6	120	954,431	88	14.6			1,510	20,389	4,480	
<b>204-1245C-3P(17.0mbsf)</b>										
G1	315	700,557	14	8.5			24,385	267,649	2,475	21,187
<b>204-1245C-8P(57.0mbsf)</b>										
G1	70	450,834	6				87,858	456,942	976	32,594
G2	220	896,327	5				11,002	79,838	869	
G3	320	870,778	148	8.8		5.7	20,647	83,941	793	
G4	320	887,127	6				11,134	76,030	885	
G5	210	899,704	6				5,821	65,291	2,096	
G6	150	887,386	16				4,470	62,667	2,509	
G7	80	880,800	8				5,652	71,857	2,677	
G8	90	850,832	8				6,677	76,732	2,759	
<b>1245-16P(120.0mbsf)</b>										
G1	110	435,628	54	9.4			57,711	497,409	761	3,372
G2	210	909,066	172	17.6			10,046	58,948	567	
G3	420	961,719	228	19.1			95	9,206	322	
G4	600	962,915	230	18.6			696	8,437	259	
G5	350	944,449	233	17.5			7,452	21,038	366	
G6	340	949,772	245	18.4			5,339	17,380	310	
G7	350	923,146	216	19.6			2,985	12,514	279	
G8	420	953,261	279	19.0			2,173	10,454	301	
G9	440	952,527	255	18.6			1,829	8,895	309	
G10	390	941,006	258	18.8			7,382	21,831	375	
G11	340	951,346	263	20.1			3,345	12,881	384	
G12	480	934,755	258	17.5			10,025	23,803	385	
G13	370	957,017	290	17.7			2,012	8,399	402	
G14	390	955,475	267	15.3			1,850	8,947	331	
G15	720	959,518	276	19.6			760	3,852	324	
G16	600	941,737	284	19.5			6,949	13,277	447	
G17	940	922,488	285	21.2			11,771	26,376	459	
G18	1,010	948,264	306	18.9			3,636	9,736	536	
G19	1,015	954,929	298	16.0			1,011	5,831	703	
G20	970	951,118	311	14.2			802	544	866	
G21	1,070	954,353	310	18.6			107	5,172	1,215	
G22	870	936,476	292	23.8			137	6,384	1,227	
G23	990	954,042	314	19.1			164	6,432	1,698	
G24	1,050	928,148	330	21.8			5,523	30,934	2,239	
G25	970	941,091	301	23.1			2,784	17,927	3,217	
G26	730	916,747	290	24.4			7,000	40,721	3,443	
G27	950	924,615	302	23.0			1,996	34,843	4,962	
G28	910	905,325	297	23.3			6,324	50,350	6,093	
G29	420	902,677	317	21.1			5,676	53,774	7,291	
G30	190	912,392	354	30.8			1,156	20,435	13,608	
G31	410	909,907	366	32.0			1,486	23,965	14,481	

Note: C1=methane, C2=ethane, C3=propane, i-C4=iso-butane, n-C4=normal butane, i-C5=iso-pentane, n-C5=normal pentane, O2=oxygen, N2=Nitrogen, CO2=carbon dioxide.



고압 조건이 충족되어야 한다(Sloan, 1998). 하지만 저온 고압 조건하에서도 가스 하이드레이트의 구성 성분인 물과 가스의 공급이 충분치 않다면 가스 하이드레이트는 형성되지 않는다. 즉, 공극수에 녹아있는 가스의 함량이 용해도 이하이면 가스 하이드레이트는 형성되지 않고 용존 가스의 형태로 존재할 것이며, 가스의 농도가 용해도 보다 높으면 자유가스가(free gas) 형성될 것이며, 해저 퇴적물의 현장 조건이 저온 고압 상태인 하이드레이트 안정 영역내에 위치하면 가스 하이드레이트로 존재한다(Fig. 6).

남부 하이드레이트 릿지에서 분석된 퇴적물의 현장 메탄가스 농도는 시추 지점마다 서로 다른 특성을 나타낸다. 1245 지점의 17.0 mbsf, 147.1 mbsf, 291.2 mbsf(1245C-3P, 1245B-17P, 1245B-33P)에서의 현장 메탄가스 농도는 용해도보다 낮은 것으로 나타났다. 즉 이 심도에서는 메탄가스가 용존 가스로 존재하는 것으로 해석된다. 하지만 57.0 mbsf와 120.0 mbsf 심도에서(1245C-8P, 1245C-16P) 메탄가스 농도는 용해도보다 높은 것으로 분석되었다(Fig. 7). 1245 시추 지점에서 가스 하이드레이트 안정 영역의 하한이 134 mbsf라는 것을 고려하면(Trèhu *et al.*, 2003) 57.0 mbsf와 120.0 mbsf 심도에는 가스 하이드레이트가 존재하는 것으로 판단된다. 1245C-16P 압력 코어의 부피-압력-시간 도표를 살펴보면 코어에서 가스를 방출한 후 일정 시간이 지나면 압력이 다시 가스 방출 이전 상태로 복귀되는 것을 알 수 있다(Fig. 8). 이런 현상은 가스가 방출된 후에 압력이 떨어진 상태에서 코어 내부 퇴

적물중의 가스 하이드레이트가 해리되어 다시 이전의 압력을 유지하기는 것으로 압력 코어안에 가스 하이드레이트가 분포한다는 것을 지시하는 증거이다(Dickens *et al.*, 1997; Dickens *et al.*, 2003). 1245 지점은 남부 하이드레이트 릿지 측면에 해당하는 지점으로 Horizon A를 통해서 탄화수소 가스가 활발하게 이동되는 지역으로 50 mbsf에서 120 mbsf 까지 가스 하이드레이트가 분포하는 것으로 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004; Trèhu *et al.*, 2004). 1245 지점의 압력 코어에 의한 가스 하이드레이트 분포 결과는 기존의 결과 특히, 염소 이온 농도 측정 결과에 의한 가스 하이드레이트 분포 양상과 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다(Fig. 9).

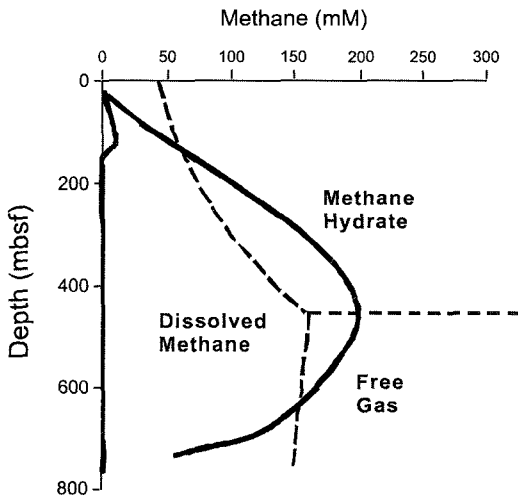


Fig. 6. Three different phases of methane gas below seafloor. Solid line represent the in situ methane concentration curve.

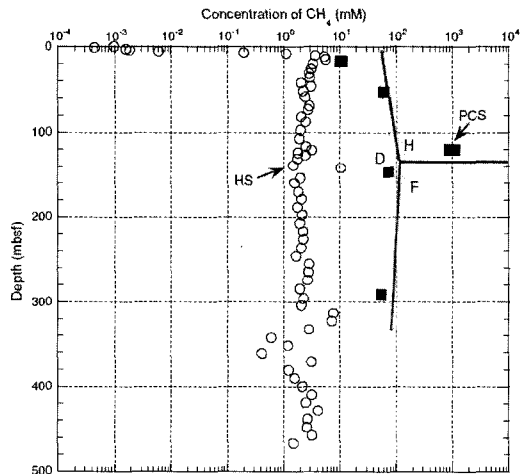


Fig. 7. Methane concentration in sediments at Site 1245 based on PCS data. Estimated theoretical solubility of methane in pore water is shown (Handa, 1990; Duan *et al.*, 1992). D: field of dissolved methane, H: field of methane hydrate, F: field of free methane.

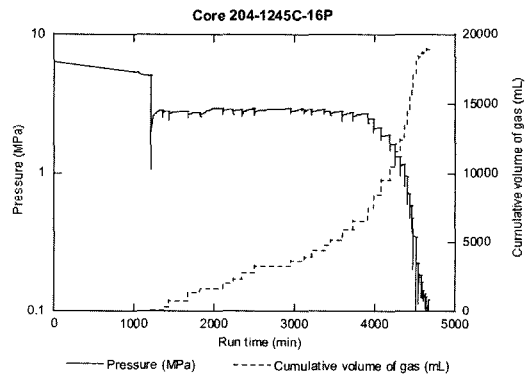


Fig. 8. Volume-pressure-time plot of the PCS experiments, Core 204-1245C-16P.

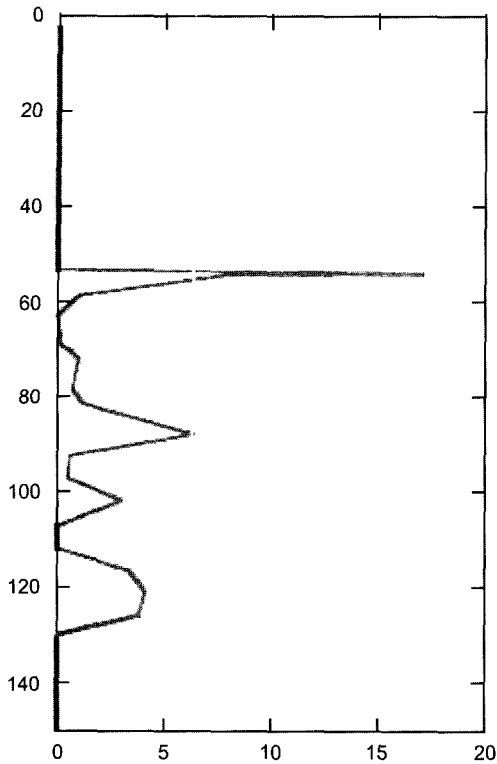


Fig. 9. Gas hydrate distribution with depth based on the  $\text{Cl}^-$  depletion data, Site 1245 (Trèhu *et al.*, 2003).

1249 지점의 13.5 mbsf, 33.5 mbsf, 71.4 mbsf 심도의 메탄가스 농도는 모두 현장의 용해도보다 높은 것으로 나타났다(Fig. 10). 1249 지점은 BSR 심도보다는 해저면 주변에 가스 이동이 활발하고(Lee *et al.*, 2004) 가스 하이드레이트는 해저면에서부터 약 40 mbsf 심도까지 넓게 분포하는 것으로 보고 된바 있다(Milkov *et al.*, 2004; Trèhu *et al.*, 2004). 압력 코어 분석 결과 해저면에 가까운 심도에서 메탄가스의 농도가 더 높아지는 것은 심부보다도 해저면에 가스 하이드레이트 분포가 발달한 1249 지점의 특성을 반영하는 것이다(Fig. 10).

1251 지점은 남부 하이드레이트 띠지의 동쪽 분지 지역에 위치하는 시추 지점으로 1245나 1249 지점과는 달리 탄화수소 가스의 이동이 매우 미약하고 가스 하이드레이트도 일부 구간에만 소량 분포하는 것으로 보고되었다(이영주 등, 2003; Milkov *et al.*, 2004; Trèhu *et al.*, 2004). 압력 코어 분석 결과 총 8개의 분석 구간 중 104.1 mbsf에서만 메탄가스의 농도가 용해도보다 높은 것으로 판명되었고 20.0 mbsf, 227.5 mbsf 에서는 용해도와 비슷한 정도의 메탄가스 농도를

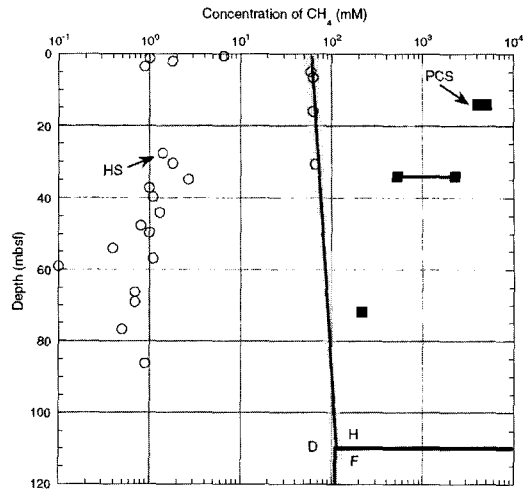


Fig. 10. Methane concentration in sediments at Site 1249 based on PCS data.

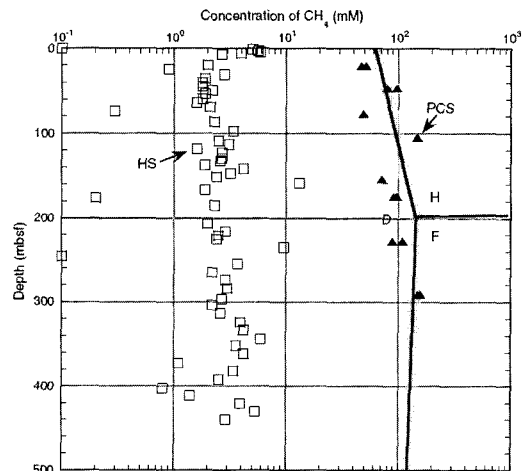


Fig. 11. Methane concentration in sediments at Site 1251 based on PCS data.

나타냈다(Fig. 11).

## 5. 결 론

ODP Leg 204 동안 6개의 지점에서 30개의 압력 코어를 성공적으로 시추하였다. 1245, 1249, 1251 지점에서 수행된 총 16개의 압력 코어 시추 및 분석 결과 각 지점의 심도에 따른 퇴적물내의 가스 농도를 측정할 수 있었다.

1245 지점에서는 50 mbsf 이하에서부터 가스 하이드레이트 안정 영역 하한까지는 퇴적물내의 가스농도가 용해도보다 높은 값을 나타내는 것으로 나타났다.

또한 압력 코어 가스 성분은 현장 가스의 성분을 대표 하는 것으로 나타났다. 120 mbsf 지점의 압력 코어에 서는 가스 방출 후에 압력이 다시 복구되는 현상으로 코어내에 가스 하이드레이트가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

1249 지점에서는 모든 분석 구간에서 메탄가스 농도 가 현장의 용해도보다 높은 값을 나타냈고 해저면에 가까운 심도의 퇴적물에서 농도가 더욱 높아지는 경향 을 나타냈다. 1249 지점의 해저면에서 가스의 이동이 활발하고 가스 하이드레이트가 다량 발견되는 특성은 메탄가스의 공급이 용해도에 초과될 정도로 활발하 기 때문으로 생각한다.

1251 지점의 현장 메탄가스 농도는 다른 지점에 비 해서 시추 심도에 따라서 커다란 차이가 없고 용해도를 크게 초과하지 않는 것이 특징적이다. 이런 특성은 이 지점에서 가스 하이드레이트가 일부 구간에서 소량 발견된 것과 상관관계가 매우 높다.

압력 코어를 이용해서 남부 하이드레이트 락지의 퇴 적물의 현장 메탄가스 농도를 측정 한 결과 시추 지점 에 따라서 서로 다른 특성을 나타냈고 가스의 이동 양 상과 가스 하이드레이트 분포와 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다

## 사 사

본 연구는 ODP Leg 204 연구의 선상 결과로 한 국지질자원연구원의 국제공동해양시추사업의 일환으로 수행되었다. 약 2달 동안 함께 JOIDES Resolution에 승선을 해서 실험을 했던 동료 과학자들에게 감사하며 Leg 204를 성공적으로 마칠 수 있게 도와준 JOIDES Resolution의 기술자, 승조원들에게도 감사한다. 본 논 문을 세밀하게 검토하고 건설적인 조언을 해주신 한국 지질자원연구원의 류병재 박사님과 한국석유공사의 이 성숙 박사님에게도 심심한 사의를 표한다.

## 참고문헌

이영주, 환현철, 류병재, ODP Leg 204 Sshipboard Scientific Party (2003) 가스 지화학을 이용한 천연가 스 하이드레이트 탐사: ODP Leg 204의 새로운 결과. 지질학회지, 39권, p. 287-300.  
 Dickens, G. R. (2001) Modelling the global carbon cycle with a gas hydrate capacitor: Significance for the Latest Paleocene Thermal maximum. In: Paull C.K., and Dillon, W.P. (eds.) Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. American Geophysical

Union, Washington D.C. p.19-38.  
 Dickens, G.R., Schroeder, D., Hinrichs, K-U. and the Leg 201 Scientific Party (2003) The pressure core sampler (PCS) on Ocean Drilling Program Leg201: general operations and gas release. In D'Hondt, S. L., Jorgensen, B. B., Miller, D. J., *et al.*, Proc. ODP, Init. Rept., 201, 1-22 [CD-ROM]. Available from: Ocean Drilling Program, Texas A&M University, College Station TX 77845-9547, USA.  
 Dickens, G. R., Wallace, P. J., Paull, C. K. and Borowski, W. S. (2000) Detection of methane gas hydrate in the pressure core sampler (PCS): volume-pressure-time relations during controlled degassing experiments. In Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J., *et al.*, Proc. ODP, Sci. Results, v. 164: College Station, TX (Ocean Drilling Program) p. 113-126.  
 Katz, M. E., Pak, D. K., Dickens, G. R. and Miller, K. G. (1999) The source and fate of massive carbon input during the Latest Paleocene Thermal Maximum, Science, v. 286, p. 1531-1533.  
 Kennett, J., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., and Behl, R. J. (2003) Methane hydrate in Quaternary climate change: The Clathrate Gun Hypothesis, AGU special publication, 54, 216p.  
 Kulm, L. D., Suess, E., Moore, J. C., Carson, B., Lewis, B. T., Ritger, S. D., Kadko, D. C., Thornburg, T. M., Embley, R. W., Rugh, W. D., Massoth, G. J., Langseth, M. G., Cochrane, G. R. and Scamman, R. L. (1986) Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. Science, v. 231, p. 561-566.  
 Kvenvolden, Keith. A, Barnard, Leo A., Cameron, Donald H. (1983) Pressure core barrel; application to the study of gas hydrate, Deep Sea Drilling Project Site 533, Leg 76, Initial Report of the Deep Sea Drilling Project 76 Publisher: Texas A&M University, Ocean Drilling Program, College Station TX, United States p. 367-375.  
 Kvenvolden, K. A. and Lorenson, T. D. (2001) The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate. In: Paull C.K., and Dillon, W. P., (eds.) Natural gas hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection. American Geophysical Union, Washington D.C. 124, p. 3-18.  
 Lee, Y-J., G. Claypool, A. Milkov, & Leg 204 Shipboard Scientific Party (2003) Preliminary results of organic geochemistry from ODP Leg 204, Proceeding of International GH symposium, 22p.  
 Lee, Y.-J., George Claypool, Alexei Milkov, Anne Trehu, and Leg 204 Shipboard Scientific Party (2004) Dynamics of gas migration and gas hydrate distribution: Evidence from ODP Leg 204, Proceedings of 5th International Conference on Asian Marine Geology, 120p.  
 Milkov, A, G. E. Claypool, Y.-J. Lee, W. Xu, G. R. Dickens, W. S. Borowski, and the ODP Leg 204 Scientific Party (2003) In situ methane concentration at Hydrate Ridge offshore Oregon: new constraints on the global gas hydrate inventory from an active margin, Geology, v. 31, p. 833-836.  
 Milkov, A. V., G. R. Dickens, G. E. Claypool, Y.-J. Lee G. W. S. Borowski, M. E. Torres, W. Xu, H. Tomaru, A. Trehu, P. Schultheiss (2004) Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the gas hydrate

- stability zone at the southern summit of Hydrate Ridge (Oregon margin): Evidence from prolonged degassing fo a pressurized core. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 222. p. 829-843
- Paull, C. K., Matsumoto, R. and Wallace P.J. (1996) Proc. ODP Initial Report, 164: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 623p.
- Pimmel, A. and Claypool, G. (2001) Introduction to shipboard organic geochemistry on the JOIDES resolution, ODP Tech Note, 30 [On-line]. <http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/INDEX.HTM
- Shipboard Scientific Party (2002) Leg 204 Preliminary Report, Ocean Drilling Program, TX, 81p.
- Sloan, E. D. (1998) *Clathrate Hydrates of Natural Gas*. 2nd (ed.), Marcel Dekker, New York. 641p.
- Suess, E., Bohrmann, G., Rickert, D., Kuhs, W. F., Torres, M. E., Trèhu, A. and Linke, P. (2002) Properties and fabric of near-surface methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia margin: Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, 740-744.
- Torres, M. E., Bohrmann, G., McManus, J., deAngelis, M. A., Hammond, D., Klinkhammer, G., Suess, E. and Trèhu A. M. (1999) Geochemical observations on Hydrate Ridge, Cascadia margin, July 1999. OSU Data Report 174, 87p.
- Trèhu, A. and Bangs, N. (2001) 3-D Seismic imaging of an active margin hydrate system, Oregon continental margin, report of cruise TTN112. Oregon State Univ. data rpt., 182p.
- Trèhu, A. M., Torres, M. E., Moore, G. F., Suess, E. and Bohrmann, G. (1999) Temporal and spatial evolution of a gas-hydrate-bearing accretionary ridge on the Oregon Continental margin. *Geology*, v. 27, p. 939-942.
- Trèhu, A. M., Bohrmann, G., Rack, F. R., and Leg 204 Shipboard Scientific Party (2003) ODP, Init. rept., 204 [CD-ROM]. Available from: Ocean Drilling Program, Texas A&M University, College Station TX 77845-9547, USA.
- Trèhu, A. M., Bohrmann, G., Rack, F. R., Collett, T. S., Goldberg, D. S., Long, P. E., Milkov, A. V., Riedel, M., Schultheiss, P., Torres, M. E., Bangs, N. L., Barr, S. R., Borowski, W. S., Claypool, G. E., Delwiche, M. E., Dickens, G. R., Gracia, E., Guerin, G., Holland, M., Johnson, J. E., Lee, Y.-J., Liu, C.-S., Su, X., Teichert, B., Tomaru, H., Vanneste, M., Watanabe, M. and Weinberger, J. L. (2004) Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 222, 845-862.
- Westbrook, G. K., Carson, B. and Musgrave, R. J. (1994) Proc. ODP Initial Reports, 146 (Pt 1): College Station, TX, Ocean Drilling Program. Dickens, G. R., Paull, C. K. and Wallace, P. and the ODP Leg 164 Scientific Party, 1997. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas hydrate reservoir. *Nature*, v. 385, p. 427-428.