한국신·재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집 pp.609~614

가스 하이드레이트

류 병재

Gas Hydrate

Byong-Jae Ryu

Key words : gas hydrate(가스 하이드레이트), natural gas(천연가스), cavity (공동), permafrost (영구동토), organic carbon (유기탄소)

Abstract : Gas hydrates are ice-like solid compounds that are composed of water and natural gas. All common gas hydrates belong to the three crystal structures that are composed of five polyhedral cavities formed by hydrogen bonded water molecules and stable in specific high pressure and low temperature conditions. Gas hydrates contain large amounts of organic carbon and widely occur in deep oceans and permafrost regions, and they may therefore represent a potential energy resource in the future. United States and Japan perform the national R&D programs for the commercial production of gas hydrates in 2010's. The study on gas hydrates are also important for exploration and development of natural gas in the regions where gas hydrates are accumulated and could be formed. Although their global abundance is debated, they play an important role in global climate change since methane is a 50 times more effective greenhouse gas than carbon dioxide. Natural gas hydrates also form a possible natural hazard if rapidly dissociated and can cause slides and slumps and in the marine environment associated tsunamis.

subscript

DSDP : deep sea drilling project
ODP : ocean drilling program
XRD : X-ray diffraction
NMR : *nuclear magnetic resonance*
TOC : total organic carbon
USGS : United States Geological Survey
BSR : bottom simulating reflector

1. 서 론

최근 막대한 매장량으로 인해 미래의 에너지원으로 주목의 대상이 되고 있는 가스 하이드레이트(gas hydrate)는 저온·고압 조건 하에서 수소결합을 하는 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice) 내에 천연가스가 포획되어 형성된 클러스레이트 하이드레이트(*clathrate hydrate*)의 일종이다(Fig. 1). 가스 하이드레이트의 정확한 이름은 천연가스 하이드레이트이며, 포획된 천연가스의 주 구성성분이 메탄인 관계로 메탄 하이드레이트로 불리기도 한다.

자연상태에서의 가스 하이드레이트의 존재는 물의 빙점보다 높은 온도에서 가스 수송관이 막히는 사고가 관내에서 생성된 하이드레이트에 의한 것이라는 1934년 Hammerschmidt의 연구에 의해 규명되었으며, 이 연구를 계기로 가스 하이드레이트가 주목을 받기 시작하였다. 육상 퇴적층에 부존되어 있는 천연가스 하이드레이트의 존재는 1967년 구 소련의 영구동토지역에서 최초로 보고 되었다[1, 2]. 심해저 퇴적층에 부존되어 있는 가스 하이드레이트의 최초 발견은 1979년 Mexico 남쪽 Middle America Trench에서 수행된 DSDP Leg 66을 통해 이루어졌다[3]. 이들 in-situ 가스 하이드레이트의 발견을 계기로 새

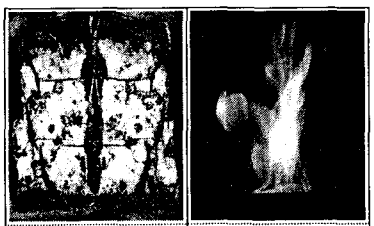

Fig. 1 (a) Gas hydrate-bearing sediments recovered from Hydrate Ridge in Cascadia Margin and (b) combustion of synthetic gas hydrate.

한국지질자원연구원, 석유·해저자원연구부
E-mail : bjryu@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3211 Fax : (042)862-7275

로운 하이드레이트 연구의 전환기를 맞이하였다. 1990년대 들어 막대한 매장량으로 인해 매우 활발한 R&D가 수행되고 있으며, 특히 미국과 일본은 2010년대 중반 가스 하이드레이트의 상업적 생산을 목표로 국가 차원의 R&D program을 수행하고 있다.

가스 하이드레이트는 에너지원 이외에 영구동토지역과 심해저에서의 재래형 석유자원 탐사 및 개발 그리고 환경 측면에 있어서도 매우 중요하다. 또한 가스 하이드레이트 기술은 해수의 담수화, 재래형 천연가스의 수송과 저장 그리고 온실가스의 처리와 격리, 폐수의 처리, 휘발성 유기화합물의 제거 등 다방면에 활용될 수 있다.

2. 결정구조

가스 하이드레이트의 결정구조(crystal structure)에는 구조-I(S-I), 구조-II(S-II) 및 구조(S-H)가 있으며(Fig. 2), XRD와 NMR 연구를 통해 밝혀졌다[4, 5, 6].

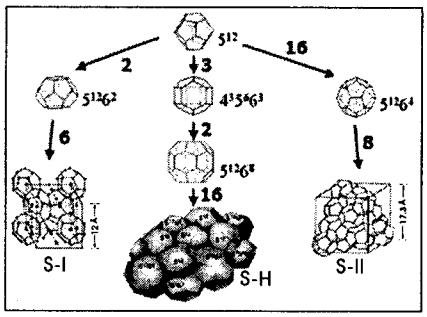

Fig. 2 Crystal structures of gas hydrates (modified after [7] and [8]).

가스 하이드레이트 결정구조는 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동(cavity)으로 구성되어 있으며, 이들 구조의 유형은 포획되는 객체(가스)분자의 크기와 형태에 의해 결정된다. 즉, 직경이 3.5Å 보다 작은 객체분자들은 공동을 안정화하기에는 너무 작으며, 직경이 7.5Å 보다 큰 객체분자들은 구조-I과 구조-II 구조를 구성하는 공동을 차지하기에 너무 크다. 구조-I과 구조-II에서의 경우 일반적으로 작은 분자들은 작은 공동보다는 큰 공동을 차지하며, 큰 분자들은 큰 공동만을 차지하고 작은 공동을 빈 상태로 둠으로써 구조를 안정화한다. 또한 작은 공동을 안정화하는 객체분자들은 큰 공동에도 들어갈 수도 있다. 반면에 구조-H의 경우에는 큰 공동과 작은 공동이 모두 채워져야 한다[8]. 메탄과 황화수소(hydrogen sulfide)는 구조-I의 5^{12} 공동을 안정화하며, $5^{12}6^2$ 공동을 차지한다. 또한 에탄(ethane)의 경우 구조-I의 $5^{12}6^2$ 공동을 차지한다. 프로판(propane)과 아이소부탄(iso-butane)은 구조-II의 $5^{12}6^4$ 공동에만 들어갈 수 있으며, 이들을 포함하는 혼합 천연가스는 일반적으로 구조-II를 형성한다. 가장 작은 가스 하이드레이트 형성자(former)인 질소(nitrogen)는 구조-II의 5^{12} 공동을 안정화하며, 큰 공동인 $5^{12}6^4$ 공동을 차지하기도 한다 [8]. 구조-H가 안정화되기 위하여서는 크기가 다른 2개의 객체분자가 요구된다[8]. 즉, 메탄 및 황화수소와 같은 작은 분자들은 주고-H의 작은 공동(5^{12}, $4^35^66^3$)에 들어가며, 네오헥산(neohexane)과 같이 직경이 7.4Å 보다 큰 분자들은 큰 공동($5^{12}6^8$)에 들어가게 된다.

3. 기원, 생성 및 부존

3.1 기원

가스 하이드레이트는 천연가스가 고압·저온 조건 하에서 물과 결합하여 생성된 것이므로, 포획된 가스의 성분과 기원은 천연가스와 동일하다. 퇴적물 또는 퇴적암 내에 존재하는 재래형 천연가스 성분의 대부분은 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질인 메탄으로 구성되어 있다. 천연가스는 대부분 유기물이 미생물 또는 열에 의해 분해되어 생성된다. 생물분해 기원(biogenic)의 가스는 비교적 천부에 분포된 퇴적물 내에서 박테리아(bacteria)에 의해 유기물이 분해될 때 생성되는 가스로 거의 메탄으로 구성된다. 열분해 기원(thermogenic)의 가스는 압력과 온도가 높은 심부에서 세립질 근원암(source rock)에 포함된 유기물, 석탄 및 석유가 오랜 기간동안 열적 분해작용을 받아 생성된 것으로, 메탄 이외에 에탄, 프로판, 부탄 등의 무거운 탄화수소 가스를 포함한다.

가스 하이드레이트의 기원은 포획된 메탄에 대한 안정동위원소 분석에 의하여 알 수 있다. 일반적으로 탄소동위원소비($\delta^{13}C$)가 -90~-60‰(-85~-55‰ after [9]; > -55‰ after [10])의 가벼운 값을 가질 경우는 생물분해 기원에 해당하며, -60~-30‰(-60~-25‰ after [9]; < -55‰ after [10])로 무거울 때는 열분해 기원에 해당한다[11, 12]. 영구동토 지역의 가스 하이드레이트에 포획된 가스는 대부분 퇴적분지의 심부에 부존된 천연가스와 연관된 열분해 기원인 것으로 보고되었다. 그러나, 그러나 Alaska 북부사면의 경우 가스 하이드레이트에는 생물분해 가스와 열분해 가스가 함께 포획되어 있기도 한다. 해저 퇴적층에 부존된 가스 하이드레이트에 포획된 가스는 거의 대부분 생물분해 기원의 가스로 구성되어 있으나, Gulf of Mexico와 Caspian Sea에 부존된 가스 하이드레이트의 경우 열분해 기원의 가스로 구성되어 있기도 한다. 또한 동일한 해역에서도 생물분해 기원과 열분해 기원의 가스로 구성된 가스 하이드레이트가 함께 확인된 경우도 있다.

3.2 생성과 부존

가스 하이드레이트가 생성되기 위해서는 우선 고압·저온(1 ℃에서 29기압 10 ℃에서 76기압 이상)의 조건이 충족되어야 한다[13,14,15]. 또한 충분한 양의 가스와 물이 존재해야 하며, 생성된 가스가 삼투될 수 있는 투수성 (permeability)과 천연가스 하이드레이트가 성장할 수 있는 공간 (= 공극: pore)이 요구된다[16]. 다시 말하자면 온도·압력 조건과 가스의 이동·집적 조건 이외에 높은 퇴적률, 퇴적물 내에 충분한 양의 유기물과 잔류 메탄농도 등의 조건이 충족되어야 한다[11].

퇴적물 내에서 생성된 생물분해 기원의 메탄은 우선 간극수에 용해되며, 이때 용존되는 메탄의 양(용해도)은 압력이 증가하거나 온도가 낮아짐에 따라 증가한다[10]. 즉, 10~20 ℃의 온도와 50 기압의 압력 조건에서는 물 용적의 1.0~1.5 배 정도의 메탄이 용해된다[11]. 간극수에 과포화된 가스는 자유가스(free gas)의 상태로 존재하게 된다. 가스 하이드레이트가 생성될 때에는 물과 가스의 접촉면에서 하이드레이트에 의한 방해(blockage)가 일어나 물에 녹아 있는 가스의 양이 현저히 감소하게 되며, 이때 확산되는 가스는 하이드레이트를 생성하게 된다. 즉, 액상에 주입되는 가스의 총 부피가 퇴적층에서의 확산을 통하여 없어지는 부피보다 클 때에만 하이드레이트가 생성될 수 있다. 또한 다른 곳에서 생성된 생물분해 가스가 이동되거나 지하 심부에서 열분해에 의하여 생성된 가스가 단층을 따라 이동하여 하이드레이트가 생성될 수 있는 영역에 도달하게 되면 하이드레이트로 상변화를 하게 된다. 따라서 퇴적물 내에서 가스 하이드레이트의 생성에 대한 3가지 모델은 다음과 같이 요약된다. 첫째 유기속성작용(organic diagenesis)에 의하여, 둘째 가스 하이드레이트 안정영역으로부터 자유가스의 삼출(seepage)에 의하여, 셋째 메탄으로 포화된 해수가 안정영역 전이에 의해서 포화된 가스가 용해되면서 가스 하이드레이트가 생성될 수 있다.

광물의 경우 특정한 온도와 압력 하에서 생성되고 나면, 이들 조건이 변하여도 어느 정도 준안정성을 가지기 때문에 쉽게 용해되거나 분해되지 않는다. 반면에 가스 하이드레이트는 안정하게 존재할 수 있는 온도·압력 조건에서 벗어나면 쉽게 가스와 물로 해리된다. 가스 하이드레이트 안정영역(gas hydrate stability zone: GHSZ)은 하이드레이트가 생성된 후 해리되지 않고 고체상으로 안정하게 존재할 수 있는 영역으로, GHSZ보다 깊은 심도에서는 지열 증가에 의해 가스 하이드레이트가 해리되어 가스와 물 상태로 존재하게 된다.

가스 하이드레이트가 생성되고 고체상태로 안정하게 존재하기 위해서는 전기한 바와 같이 고압·저온 환경이 요구된다. 또한 충분한 양의 메탄이 공급되고 집적되어야 한다. 대륙붕과 대륙사면에 발달된 쇄설성 퇴적물에는 일반적으로 유기물이 많이 함유되어 있어 근원암으로의 잠재력이 높다. 이밖에 대륙 연변부에는 비교적 높은 공극률과 투수율을 가지는 퇴적물이 잘 발달된다. 따라서 가스 하이드레이트는 이러한 물리적 조건을 충족하고 있는 대륙 연변부의 해저 퇴적층과 영구동토지역에 국한되어 부존되어 있다(Fig. 3).

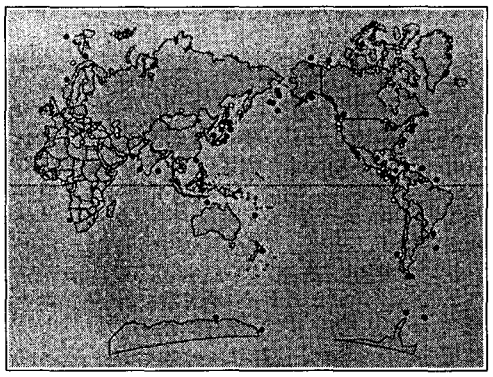

Fig. 3 Locations of gas hydrate deposits. Open circles indicate locations where gas hydrate samples have been recovered. Filled circles indicate locations of inferred presence of gas hydrate (modified after [16]).

4. 중요성

4.1 에너지원 측면

화석에너지는 2003년 말 기준 전 세계 총 에너지 소비의 약 87.7%(석유: 37.3%, 천연가스: 23.9%, 석탄: 26.5%)를 차지하고 있다[17]. 그러나 석유와 천연가스의 매장량은 한정되어 있으며, 기후협약 등 환경보호 정책에 따라 석탄의 소비도 점차 감소될 전망이다. 또한 화석에너지를 대체할 새로운 에너지원의 개발이 아직 매우 미흡한 실정이다.

에너지원 관점에서 볼 때 가스 하이드레이트는 다음과 같은 중요한 특성을 가지고 있다. 첫째로 막대한 매장량을 들 수 있다. 즉, 가스 하이드레이트에 포획된 메탄의 추정 매장량은 10^4 Gt으로 화석에너지에 포함된 메탄 양의 약 2배로 막대하다[10, 18]. 둘째로 청정한 특성을 가지고 있다. 가스 하이드레이트의 주 구성성분인 메탄이 연소될 때 발생되는 이산화탄소의 양은 현재 사용되고 있는 휘발유에 비하여 0.7배 정도로 매우 환경 친화적이다[11]. 셋째로 분포지역이 광범위하고 얕은 심도에 부존되어 있는 특성을 가지고 있다. 따라서 가스 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 새로운 에너지원으로 주목의 대상이 되고 있다.

4.2 재래형 석유자원 탐사·개발 측면

고체상의 가스 하이드레이트는 낮은 투수율을 가지기 때문에 하위에 부존되어 있는 재래형 천연가스의 방출을 막는 덮개(seal) 역할을 할 수 있다. 또한 지하 심부로부터 단층 등을 따라 GHSZ로 이동된 재래형 천연가스에 의해 형성된 가스 하이드레이트의 경우, 하이드레이트의 특이한 음향학적, 물리적 특성으로 인해 심부에 부존되어 있는 재래형 석유자원 탐사에 있어서 좋은 목표(target)가 될 수 있다.

영구 동토지역과 심해에서 재래형 천연가스의 개발과 운송 시 가스 하이드레이트가 생성되고 해리됨에 따라 가스폭발, 파이프라인 플러깅, 지반침하에 의한 파이프라인과 생산 시설물의 손상 등의 문제가 야기될 수 있다. [19]에 의하면 파이프라인 내에서의 가스 하이드레이트 플러그의 형성을 억제하고 방지하기 위한 화학물질(억제제) 사용에 연간 약 3억 US$가 지출된다고 보고하였다. 또한 시추공과 파이프라인에서 가스 하이드레이트 플러그를 제거하기 위해서는 방지하는데 드는 비용의 30~50배에 달하는 막대한 비용이 소요된다고 발표하였다[10]. 따라서, Siberia와 Sakhalin

가스전 개발을 추진 중인 우리나라의 경우 가스 하이드레이트에 대한 연구는 매우 중요하다.

4.3 환경과 지질재해 측면

1700년대부터 현재까지 대기에 포함된 이산화탄소와 질소의 농도는 많이 증가하지 않았지만 메탄의 농도는 산업혁명이 일어난 18세기 중반에 비해 2배 이상 증가한 상태이다[20]. 현재 대기에 포함된 메탄 양은 이산화탄소 양의 1/140 정도로 적다[10]. 그러나 메탄에 의한 온실효과는 이산화탄소와 비교하면 분자 당 21배, 질량 당 58배가 더 크다.

고체상의 가스 하이드레이트는 온도가 상승되거나 압력이 감소될 경우 물과 가스로 쉽게 해리된다. 근래에 지구의 온도는 점차 높아지고 있다. 온도의 상승은 안정하게 존재하는 가스 하이드레이트를 해리시켜 (주로) 메탄을 대기로 방출시키며, 이로 인해 지구의 온실효과는 더욱 가중될 것으로 전망되고 있다[21, 22]. USGS는 대기 중 메탄의 양은 50년 후에는 현재 농도 1.7 ppm의 약 2배에 달할 것으로 예측하고 있으며, 이산화탄소에 비해 지열을 약 20배 이상 더 잘 복사하는 특성을 가지는 메탄이 2050년대에는 주된 지구 온실가스로 작용할 것으로 전망되고 있다.

가스 하이드레이트는 대기 오염과 생태계 파괴뿐만 아니라 지질재해(geohazard)에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 대서양 대륙 연변부에서의 연구에 의하면 약 5° 이하의 경사를 가진 해저사면은 안정적이어야 함에도 불구하고 해저 산사태의 흔적들이 많이 발견되었다. 연구결과 이들 산사태는 가스 하이드레이트의 해리에 기인한 퇴적층 강도의 감소에 따른 것이며, 하이드레이트 해리의 주된 원인은 해수면 하강에 기인한 압력의 감소 때문인 것으로 해석되었다. 가스 하이드레이트 해리에 기인한 해저 산사태와 지반침하가 발생할 경우 해저 통신케이블 등의 포설물과 해저 구조물 등이 손상될 수 있다.

5. 탐사와 개발

5.1 탐사

가스 하이드레이트의 부존을 규명하는 탐사는 지구물리 탐사와 지질·지화학 탐사로 구분될 수 있다(Fig. 4). 가스 하이드레이트의 부존을 간접적으로 확인할 수 있는 지구물리 탐사 방법에는 물리검층(well logging), 탄성파 탐사(seismic survey), 전기 탐사(electrical profiling), 해저면 측사기(side scan sonar)와 다중빔 음향측심기(multibeam echo sounder)를 이용한 해저지형 탐사 등이 있으며[8], 이들 탐사는 대부분 하이드레이트의 특이한 특성을 이용하는 것이다[23~27]. 가스 하이드레이트 탐사방법 중 탄성파 탐사자료상에서 BSR을 확인하는 것이 가장 보편적으로 이용되고 있다. 천연가스 하이드레이트의 생성과 부존을 간접적으로 확인하기 위하여 이용되는 대표적인 지질·지화학적 방법으로는 해저면의 물에 대한 분석, 퇴적물에 포함된 가스와 유기물 등의 분석,

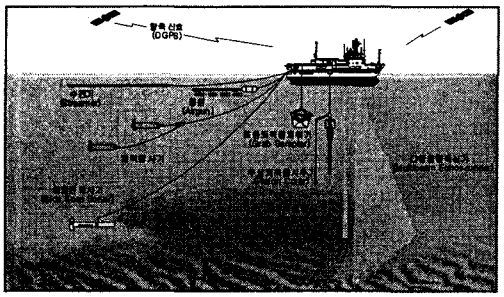

Fig. 4 Cartoon showing the marine gas hydrate survey.

그리고 퇴적물의 간극수에 포함된 염소이온에 대한 분석을 들 수 있다.

5.2 개발

가스 하이드레이트의 개발은 하이드레이트의 해리를 전제로 하며, 대표적인 개발방법으로 증기 또는 열수를 주입하는 방법(thermal process), 압력을 강하시키는 방법(depressurization) 그리고 염수, 메탄올(methanol), 글리콜(glycol) 등의 억제제를 주입하는 방법(inhibitor injection) 그리고 이들 3가지 방법을 혼합한 hybrid 방법을 들 수 있다(Fig. 5).

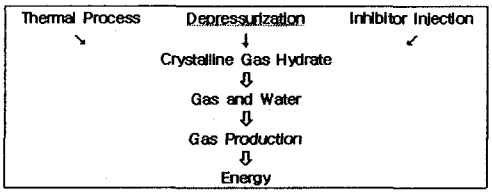

Fig. 5 Main techniques for gas hydrate production[28].

가스 하이드레이트의 상업적(?) 생산은 1969년부터 1970년대 초까지 West Siberia의 Messoyakha Field에서 유일하게 이루어졌다. 이 Field에서는 하위에 부존되어 있는 자유가스와 함께 가스 하이드레이트로부터 해리된 가스가 생산되었다[10]. Siberia와 Canada 북부에서의 경험으로 미루어 가스 하이드레이트의 효과적인 시추와 회수를 위해 하이드레이트의 해리속도를 제어하는 방법이 해결되어야 할 중요한 기술적 과제이다. 또한 해저와 같이 연약한 퇴적층에서 가스 하이드레이트를 개발할 때 하이드레이트 해리에 의한 지반침하, 생산설비의 손상 및 환경오염 등의 문제에 대한 대책이 강구되어야 한다.

6. 결 론

가스 하이드레이트는 막대한 매장량에도 불구하고 현재 상업적인 생산이 이루어지고 있지 않다. 그러나 가스 하이드레이트의 환경 친화적 특

성, 재래형 석유와 천연가스 매장량의 한계, 지구환경 보호를 위한 규제 강화 등으로 미루어 가스 하이드레이트를 경제적이고 안전하게 생산할 수 있는 기술이 개발되는 미래에는 청정 에너지원으로 큰 비중을 차지할 것으로 예측된다. 미국과 일본은 2010년대 가스 하이드레이트의 상업생산을 위해 국가차원에서의 R&D program을 수행 중에 있다. 가스 하이드레이트는 에너지원으로 뿐만 아니라 심해저와 영구동토지역 등 특수한 환경에서의 재래형 석유자원 탐사와 개발 그리고 지구환경 측면에서도 매우 중요하다. 또한 가스 하이드레이트 관련 연구결과는 재래형 천연가스와 온실가스의 저장과 수송, 휘발성 유기화합물의 처리 등 여러 분야에 활용될 수 있다.

화석에너지의 약 97%를 해외로부터 수입에 의존하고 있으며, 2008년부터는 OECD 국가로 온실가스의 감축의무를 이행하여야 하는 우리나라의 경우 가스 하이드레이트에 대한 연구는 매우 중요한 국가적 과제이다. 또한 인접국가와의 대륙붕 한계획정에 대비하고 현재 정부투자기관에서 추진 중인 Siberia와 Sakhalin 가스전의 효율적인 개발을 위해서도 가스 하이드레이트에 대한 연구는 매우 중요하다. 이밖에 지구환경 보존과 지질재해의 예측과 방지를 위해서도 가스 하이드레이트는 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

이 글은 산업자원부 국가지질조사 및 자원탐사사업" 의 일환으로 한국지질자원연구원에서 수행한 "가스 하이드레이트 탐사 및 개발 기술" 연구보고서의 일부이다. 이 연구에 지원을 해 주신 한국가스공사와 산업자원부에 감사를 드린다.

References

[1] Makogon, Y.F., 1974. Hydrate of Natural Gas. Nedra, Moscow, 208p.

[2] Makogon, Y.F., 1987. La Recherche, 18, 1192.

[3] Shipley, T.H. and Didyk, B.M., 1982. Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico. Initial Report DSDP Leg 66(Watkins, J.S., Moore, J.C. et al. eds.), U.S. govt. printing office, Washington, D.C., U.S., 547-555.

[4] McMullen, R.K. and Jeffery, G.A., 1965. Polyhedral clathrate hydrate XVI: the structure of ethlene oxide hydrate. J. Chem. Phys, 42, 2725-2732.

[5] Mak Mak, C.W. and McMullan, R.K., 1965. Polyhedral Clathate Hydrates. X. structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. J. Chem. Phys., 42, 8, 2732-2737.

[6] Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe C.I. and Powell, B.M., 1987. A new clathrate hydrate. Nature, 325, 135-136.

[7] Mehta A.P. and Sloan, D.E., 1996, Structure H hydrates: the state-of-the art. In proceedings of 2nd international conference on natural gas hydrates, June 2-6, Toulouse, France, 1-8.

[8] Sloan, E.D., 1998. Clathrate hydrate of natural gases(2nd edition), Marcel Dekker, New York, 705p.

[9] Hunt, J.M., 1979. Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman, San Francisco, 743p.

[10] Makogon, Makogon, Y.F., 1997. Hydrate of hydrocarbons. PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, 482p.

[11] 松本良, 奥田義久, 青木豊, 1994. メタンハイドレート 21世紀の巨大天然ガス資源. 日經サイエンス社, 東京, 253p.

[12] Kvenvolden, K.A., 1996. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. J. Org. Geochem. 997-1008.

[13] 류병재, 정태진, 허대기, 선우돈, 김현태, 김세준, 1998. 메탄 하이드레이트의 부존 가능성과 평형조건. 한국석유지질학회 제5차 학술발표회 논문집, 56-65.

[14] 류병재, 선우돈, 장성형, 오진용, 1999. 동해 울릉분지 남서부 해역에서의 가스 하이드레이트 안정영역. 한국석유지질학회지, 7, 1/2, 1-6.

[15] 류병재, 서유택, 강성필, 이흔, 2000. 전해질이 메탄 하이드레이트 평형조건과 안정영역에 미치는 영향. 화학공학회지, 38, 3, 380-386.

[16] Kvenvolden, K.A. and Lorenson, T.D., 2001. The Global occurrence of natural gas hydrates. In: Natural Gas Hydrates, Occurrence, Distribution, and Detection (Paull, C.K. and Dillon, W.P. eds.), 3-18.

[17] BP, 2004. BP statistical review of world energy. BP website.

[18] Kvenvolden, K.A., 1988. Methane hydrates - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? Chem. Geol. 71, 41-51.

[19] Cayias, J.L. and Gorden, R.D., 1994. Bounded risk associated with NORM in oil nad gdas operation - environmental issues and solutions in petroleum exploration, production and refining. In proceedings of International Petroleum Environmental Conference. sponsored by Univ. Tulsa and PennWell Publ., March 2-4, Houston, Texas, U.S., 75-0-765.

[20] Lorius, C., 1991. Polar ice cores: climatic and environmental records. In proceeding of international conference on the role of the polar regions in global change. Univ. Fairbanks, Alaska, U.S..

[21] Engelozos, P., 1996. Fundamentals and technological applications of gas hydrates. In proceedings of Canada-Japan joint science and technology workshop on gas hydrate studies. March 4-6, Tsukuba, Japan, 55-82.

[22] Henriet, J.-P.(ed.), 1996. In proceedings of gas hydrates : relavance to world margin stability and climatic change

conference(tutorial and abstracts vols.), September 18-29, Gent, Belgium.
[23] Collet, T.S., 1983. Detection and evaluation of natural gas hydrates from well logs, Prudhoe Bay, Alaska. M.S. Thesis, Univ. Alaska.
[24] Dillon, W.P. and Paull, C.K., 1983. Marine gas hydrate-II: geophysical evidence. In Natural Gas Hydrates(Cox, J.L. ed.): properties, occurrence and recovery. Butterworth, Boston, 73-90.
[25] Pearson, C.F., Halleck, P.M., McGulre, P.L., Hermes, R. and Mathews, M., 1983. Natural gas hydrate: a review of in situ properties. J. Phys. Chem., 87, 4180-4185.
[26] Mathews, M.A., 1986. Logging characteristics of methane hydrate. Log. Anal., 27, 3, 26-63.
[27] Prensky, S.E., 1995. A review of gas hydrates and formation evaluation of hydrate-bearing reservoirs(paper GGG). presented at 1995 meeting of the Soc. of Prof. Well Log Analysts, June 26-29, Paris, France.
[28] Max, M.D., Pellanbarg, R.E. and Hurdle, B.G., 1997, Methane hydrate, A special clathrate: its attribute and potential. Report of U.S. Naval Research Laboratory, NRL/MR/6101-97-7926, 74p.