한국신·재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집 pp.622~625

동해 울릉분지의 황산염과 메탄의 농도 분포 및 심도에 따른 변화 양상

김 지훈[1], 박 명호[2], 류 병재[1], 이 영주[1], 한 현철[1],정 태진[1], 오 재호[1], 장 호완[3]

The distribution of sulfate and methane concentration and their vertical trend in the Ulleung Basin

Ji-Hoon Kim[1], Myong-Ho Park[2], Byong-Jae Ryu[1], Young-Joo Lee[1], Hyun-Chul Han[1], Tae-Jin Cheong[1], Jae-Ho Oh[1], Ho-Wan Chang[3]

Key words : pore water(공극수), sulfate (황산염), methane(메탄), SMI(황산염-메탄 교호대), AMO(무산소환원작용), Ulleung Basin(울릉분지)

Abstract : 본 연구의 목적은 동해 울릉분지 천부퇴적층의 공극수와 메탄의 특징 및 상호작용을 규명하는데 있다. 울릉분지에서 채취한 코어에서 공극수를 추출하여 분석한 결과, 공극수의 황산염 농도가 퇴적물의 심도가 증가할수록 감소하며, 감소하는 경향은 크게 세 가지 (직선성, concave down, upward kink)로 나뉨을 알 수 있었다. 이는 모든 코어에서 황산염 환원작용이 일어나고 있음을 지시한다. 황산염 농도의 수직적 구배를 이용하여 SMI (sulfate-methane interface) 심도를 계산하면, 남부울릉분지가 북부울릉분지보다 낮은 값을 갖는다. 반면에 메탄 농도는 퇴적물의 심도가 증가할수록 전반적으로 증가하며, 공간적으로는 남부 울릉분지가 북부울릉보지보다 높다. 또한 남부울릉분지에서 메탄가스 농도는 SMI 심도 아래에서 급격히 증가한다. 메탄가스의 탄소 안정동위원소($\delta^{13}C$) 분석값들은 대부분 -60‰이하로서 이는 메탄가스가 열기원보다는 박테리아기원임을 지시해준다. 또한 남부 울릉분지에서 메탄의 탄소 안정동위원소 분석값들은 메탄농도가 증가할수록 낮은 값을 보여 주는 데 이러한 결과들은 남부 울릉분지에서 무산소 메탄 산화작용이 일어나고 있음을 지시하고, 메탄의 상향 분산 (diffusion)량이 북부 울릉분지보다 많이 일어난다는 것을 의미한다. 공극수내 황산염 이온 농도 구배와 메탄가스 농도를 종합적으로 고려할 때, 울릉분지에서 가스하이드레이트의 부존가능성은 북부 울릉분지보다 남부 울릉분지가 높은 것으로 추정된다.

1. 서 론

가스하이드레이트는 저온 고압 조건하에서 물과 가스가 결합하여 생성되는 얼음과 같은 고체상 물질로 동토지역이나 해저 퇴적층에서 널리 분포하고 있다. 가스하이드레이트의 부존에 대한 지시자로 지구물리학적인 방법이 일반적으로 사용되지만, 이 방법은 직접적인 시료채취의 보정이 필요하다 (Westbrook *et al.*, 1994; Paull *et al.*, 1996). 그러나 Borowski *et al.* (1996)은 가스하이드레이트와 관련된 높은 농도의 메탄가스는 환산염과 메탄이 동시에 소모되는 무산소 메탄산화 작용 (anaerobic methane oxidation; AMO)을 유발하여 황산염의 농도가 가스하이드레이트 발생하는 상부에서 직선적인 농도구배를 보여주기 때문에, 가스하이드레이트 존재의 직접적인 지시자로 사용할 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 울릉분지에서 채취한 피스톤 코어 (piston core)의

1) 한국지질자원연구원 석유해저부
E-mail : save@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3276 Fax : (042)862-7275
2) 한국석유공사
3) 서울대학교 지구환경과학부
E-mail : changhw@snu.ac.kr
Tel : (02)880-6734 Fax : (02)872-7643

공극수의 지화학적 분석과 천부 가스의 성분 및 동위원소 분석을 통해 공극수의 황산염-메탄 교호 (sulfate-methane interface; SMI) 심도와 환원 작용단계 및 공기층 가스 (headspace gas) 기원을 밝히고자 하였다.

2. 연구지역의 지형과 지질

동해는 4개의 해협을 통하여 대양과 연결된 주변해 (marginal sea)이다. 수심이 깊은 곳은 4,000 m 이상 되며, 서너 개의 해양뱅크 (oceanic bank)나 해양대지 (oceanic plateau)에 의하여 나뉘어져 있고, 그 사이로 동해분지 (East Sea/Japan Basin), 야마토분지(Yamato Basin), 울릉분지(Ulleung Basin) 등과 같은 커다란 해양분지가 발달해 있다.

특히 울릉분지는 동쪽으로 오키뱅크 (Oki Bank), 서쪽으로 경사가 가파른 한반도의 대륙사면, 남쪽으로 일본 열도의 완만한 사면, 그리고 북쪽으로 지형의 굴곡이 대체로 심한 한국대지 (Korea Plateau)에 의하여 둘러싸여 있어, 전체적으로 오목한 형태이다. 분지의 북쪽과 서쪽 경계면은 경사가 커서 사면침식, 사면붕락, 미끄럼사태 등에 의해 영향을 받고 있다 (Chough et al., 2000). 울릉분지는 대략 수심이 1,800 - 2,400 m 이며, 분지의 경계면에 위치한 일부 섬 (울릉도와 독도)과 화산 기원의 해산 (seamount, 예: 울릉해산과 독 해산)을 제외하고는 일반적으로 완만한 형태를 이룬다. 울릉도와 독도 사이에는 수심이 깊은 울릉분지간통로 (Ulleung Interplain Gap)가 존재하는데, 이 통로를 통하여 울릉분지는 수심이 더 깊고 큰 동해분지와 연결되어 있다.

3. 코어 선정과 연구방법

한국지질자원연구원 (KIGAM)의 탐사선 탐해 II 호 (*R/V Tamhae II*)의 피스톤 코어러 (piston corer)를 이용하여 울릉분지에서 2002년부터 2004년까지 16개의 코어를 채취하였으며, 이 중에서 11개의 코어를 연구코어로 선정하였다 (Fig. 1). 선상에서 0.2-0.4m 또는 약 1-1.2 m 로 절개된 코어에서 공기층 가스 분석을 위하여 퇴적물을 주사기를 이용하여 5 cm^3의 부피로 유리병에, 공극수 분석을 위하여 50 cm^3의 원심분리병에 채취하였다. 채취된 시료는 4℃의 온도로 보관하였다. 공기층 가스 분석은 KIGAM의 HP GC-5890을 이용하였다. 공극수는 실험실에서 원심분리기로 분리·채취하여 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과한 후, Gieskes *et al.*(1991)의 방법을 참고하여 염소이온 (Cl^-)은 질산은 ($AgNO_3$)을 이용한 모르 (Mohr) 적정방법으로, 황산염 이온 (SO_4^{2-})과 브롬이온(Br^-)은 서울대학교 지구환경과학부의 Dionex DX-500 IC를 이용하여 분석하였다. 메탄가스의 탄소 안정동위 원소는 일본 홋카이도대학에서 IRMS로 분석하였다.

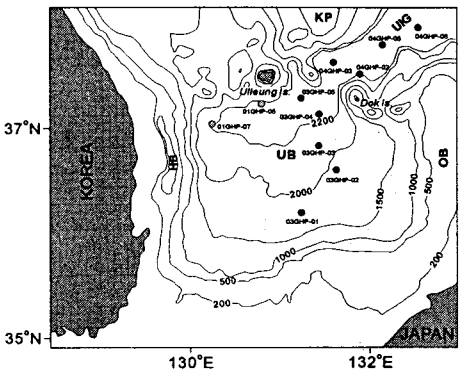

Fig 1. Sampling location map in the Ulleung Basin, East Sea (UB: Ulleung Basin, HB; Hupo Bank, KP: Korea Plateau, UIP: Ulleung Interplain Gap, OB: Oki Bank). Bathymetry in meters.

4. 결과 및 토의

4.1 황산염 농도

공극수내 황산염 이온 농도는 크게 두가지의 농도 범위를 가지고 있다. 위도가 낮은 남부울릉분지에서의 황산염이온의 농도는 대체적으로 15 mM을 가지고 있으면, 북부 울릉분지에서는 일반적인 해수의 황산염 농도와 유사한 30 mM를 가진다. 퇴적물심도에 다른 황산염 이온 농도의 수직적 변화는 세가지 경향을 보이고 있다. 첫 번째는 직선적 감소 경향, 두 번째는 concave down 감소, 세 번째는 상향 kink 형태 감소로서, 모두 황산염 환원

작용이 연구 코어에서 일어나고 있다는 것을 직접적으로 지시한다. 퇴적물 깊이에 따른수직적인 황산염 이온 농도구배를 이용하여 (Borowski *et al.*, 1996) 황산염과 메탄 환원작용의 교호 (sulfate-methane interface; SMI) 심도를 계산하였다 (Table 1). Table 1에서 보듯이 남부 울릉분지에서의 SMI 심도가 북부 울릉분지보다 낮다. 이는 남부 울릉분지에서의 메탄의 상부 분산 (diffusion)이 활발하여 황산염과 메탄가스가 동시에 소비되는 AMO가 북부울릉분지보다 낮은 심도에서 일어나고 있음을 지시해준다.

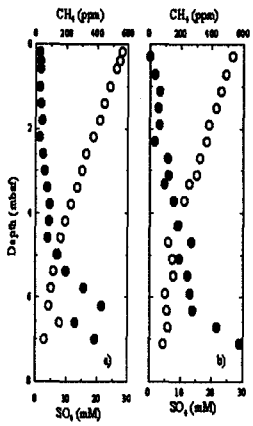

Fig 2. Sulfate (○) and methane (●) concentration profiles of pore water for cores a) 01GHP-05 and b) 01GHP-07.

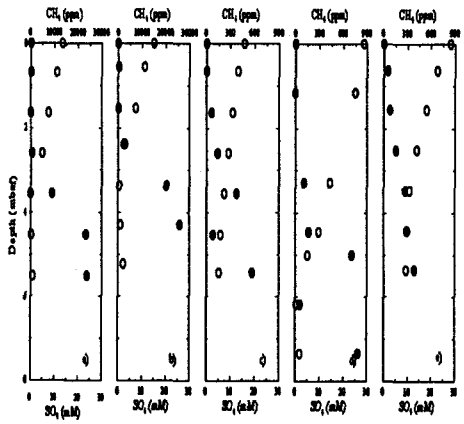

Fig 3. Sulfate (○) and methane (●) concentration profiles of pore water for cores a) 03GHP-01, b) 03GHP-02, c) 03GHP-03, d) 03GHP-04 and e) 03GHP-05.

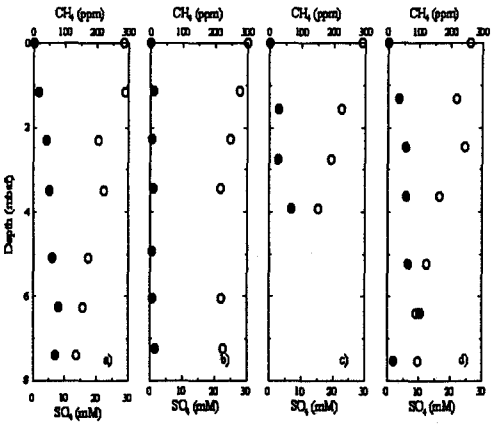

Fig. 4. Sulfate (○) and methane (●) concentration profiles of pore water for cores a) 04GHP-02, b) 04GHP-03, c) 04GHP-05 and d) 04GHP-06.

Table 1. Calculated SMI depth in the study cores.

Core	SMI (mbsf)	Core	SMI (mbsf)
01GHP-05	7.2	03GHP-05	> 7
01GHP-07	7.9	04GHP-02	13
03GHP-01	3.7	04GHP-03	> 13
03GHP-02	3.2	04GHP-05	8.4
03GHP-03	7.7	04GHP-06	10
03GHP-04	6.3		

4.2. 메탄가스 농도

표면에서의 메탄 농도는 0ppm이면 심도가 깊어질수록 전반적으로 증가한다. 또한 남부 울릉분지에서의 메탄 농도가 북부울릉분지에서 보다 높게 나타난다. 이는 북부 울릉분지보다 남부 울릉분지의 천부에서 퇴적물이 메탄을 많이 함유하고 있다는 것을 지시해준다. 남부 울릉분지에서의 메탄 농도와 SMI 심도를 고려할 때, SMI 심도가 낮은 코어에서 메탄의 농도가 더 높게 나타났다. 특히 코어 03GHP-01과 03GHP-02에서의 메탄 농도는 SMI 심도 하부에서 급격히 증가하였다. 이는 이 두코어가 황산염 환원 및 AMO 작용을 거쳐 메탄 생성단계 깊이에 도달하였다는 것을 지시해준다.

메탄가스의 탄소안정동위원소($\delta^{13}C$) 분석 결과 (Kim et al, 2005), 모든 분석값들이 -60 ‰이고

남부 울릉분지에서는 메탄 농도가 증가할수록 낮은 값을 가지며, SMI 심도부근에서 최소값을 가진다. 이는 연구지역의 가스들은 열적기원보다는 박테리아 기원이며, 남부 울릉분지에서 AMO가 일어나고 있다는 또 다른 증거를 제공한다.

5. 결 론

1. 연구지역에서는 황산염 환원작용이 일어나고 있으며 SMI심도는 북부울릉분지가 남부 울릉분지보다 깊다.
2. 천부가스들은 박테리아 기원이고 북부울릉분지보다 남부 울릉분지에서 더 높은 농도를 보인다.
3. 남부울릉분지에서는 AMO가 일어나고 있으며 북부 울릉분지보다 가스하이드레이트 존재 가능성이 높다.

References

[1] Borowski WS, Paull CK, Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates. Marine Geology 1999;159:131-154

[2] Brooks, JM., Barnard, LA, Wiesenburg, DA,Kennicutt MC, Kvenvonden KA. Molecular and isotopic compositions of hydrocarbons at Site 533, Deep Sea Drilling Projects Leg 76. In: Shipley TH, Orlofsky S, et al., (Eds.). Initial Reports, Deep Sea Drilling Projets 76 1983; 377-389.

[3] Gieskes, JM, Gamo, T, Brumsack, H. Chemical Methods for Interstitial Water Analysis aboard JOIDES Resolution. Oean Drill. Progr. Tech. Note 15 1991.

[4] Kim, JH, Park, MH, Tsunogai, U, Han, HC, Ryu, BJ, Lee, YJ, Chang, HW. Reaction mechanism for consuming the sulfate of pore water and the origin of shallow methane gas in the eastern Ulleung Basin, East/Japan Sea. Marine Geology 2005 (in review).

[5] Paull CK, Usser W III, Dillon WP.Brooks, J.M., Barnard, L.A., Wiesenburg, DA,Kennicutt MC, Kvenvonden KA. Molecular and isotopic compositions of hydrocarbons at Site 533, Deep Sea Drilling Projects Leg 76. In: Shipley TH, Orlofsky S, et al., (Eds.). Initial Reports, Deep Sea Drilling Projets 76 1983; 377-389.