

동해 울릉분지 남서부 해역에서의 가스 하이드레이트 안정영역

Gas hydrate stability field in the southwestern Ulleung Basin, East Sea

류병재 (Byong Jae Ryu)* · 선우돈 (Don Sunwoo)* · 장성형 (Sung Hyong Chang)* · 오진용 (Jinyong Oh)**

요 약

천연가스 하이드레이트는 고압·저온 조건하에서 물과 천연가스가 결합하여 형성된 고체상 화합물로 일반적으로 가스 하이드레이트로 불리며, 영구동토지역과 수심이 깊은 해저의 퇴적층에 광범위하게 분포되어 있다. 가스 하이드레이트 안정영역은 하이드레이트가 형성된 후 해리되지 않고 고체상으로 안정하게 부존될 수 있는 영역이다. 반사법 탄성과 단면도에서 관찰되는 해저면 모방 반사면 (bottom simulating reflector; BSR)은 가스 하이드레이트의 부존을 지시하는 강진폭의 반사면으로 가스 하이드레이트 안정영역의 하한에서 나타난다. 본 연구에서는 동해 울릉분지 남서부해역에서의 가스 하이드레이트 안정영역을 규명하고 탐사자료와 비교하여 가스 하이드레이트 부존 잠재력을 밝히고자 하였다. 연구지역에서 XBT (expandable bathythermograph)를 이용하여 수온구배를 측정하였으며, 지온구배는 인접지역의 시추공 자료를 이용하였다. 실험실에서 메탄가스와 NaCl 3.0 wt% 수용액을 이용하여 가스 하이드레이트 평형압력은 274.15 K에서 2,920.2 kPa 그리고 289.95 K에서 18,090 kPa로 측정되었다. 연구지역에서의 가스 하이드레이트 안정영역 분석 결과 수심이 약 400 m인 지역의 경우 가스 하이드레이트 안정영역의 하한은 해저면으로부터 심도 약 210 m에, 수심이 1,100 m 인 경우에는 해저면으로부터 심도 약 480 m에 위치하는 것으로 밝혀졌다. 또한 탄성과 탐사자료와 안정영역 분석 결과를 비교하여 볼 때 BSR이 나타나는 심도가 안정영역 하한의 심도와 거의 일치하였다.

주요어 : 가스 하이드레이트, 해저면모방반사면, 안정영역, 수온구배, 지온구배

Abstract : Natural gas hydrate, a solid compound of natural gas (mainly methane) and water in the low temperature and high pressure, is widely distributed in permafrost region and deep sea sediments. Gas hydrate stability field (GHSF), which corresponds to the conditions of a stable existence of solid gas hydrate without dissociation, depends on temperature, pressure, and composition of gas and interstitial water. Gas hydrate-saturated sediment are easily recognized by the bottom simulating reflector (BSR), a strong-amplitude sea bottom-mimic reflector in seismic profiles. It is known that BSR is associated with the basal boundary of the GHSF. The purpose of this study is to define the GHSF and its occurrence in the southwestern part of Ulleung Basin, East Sea. The hydrothermal gradient is measured using the expandable bathythermograph (XBT) and the geothermal gradient data are utilized from previous drilling results for the adjacent area. By the laboratory work using methane and NaCl 3.0 wt% solution, it is shown that the equilibrium pressures of the gas hydrate reach to 2,920.2 kPa at 274.15 K and to 18,090 kPa at 289.95 K for the study area. Consequently, it is interpreted that the lower boundary of the GHSF is about 210 m beneath 400-m-deep sea bottom and about 480 m beneath 1,100-m-deep sea bottom. The resultant boundary is well matched with the depth of the BSR obtained from the seismic data analysis for the study area.

Key words : gas hydrate, bottom simulating reflector (BSR), gas hydrate stability field, hydrothermal gradient, geothermal gradient

서 론

천연가스 하이드레이트 (natural gas hydrate)는 저온·고압 조건하에서 수소결합을 하는 고체상 격자 (hydrogen-bonded solid lattice) 내에 천연가스가 포획되어 형성된 결합체로 영구동토 지역과 수심이 깊은 해저 퇴적층에 광범위하게 분포되어 있으며, 일반적으로 가스 하이드레이트로 불린다. 본 연구에서는 탄성과 반사법 탐사자료로부터 강진폭의 반사면이 확인된 동해 울릉분지 남서부 해역에서의 가스 하이드레이트 부존 잠재력을 밝히기 위하여, 연구 지역에서의 가스 하이드레이트 안정영역 (gas hydrate

stability field : GHSF)을 분석하였다 (그림 1).

가스 하이드레이트 안정영역은 하이드레이트가 형성된 후 해리 (dissociation)되지 않고 고체상 (solid phase)으로 안정하게 존재할 수 있는 영역으로 이 보다 깊은 심도에서는 가스 하이드레이트가 해리되어 가스상 (gas phase)으로 존재하게 된다. 가스 하이드레이트로 포획된 퇴적층에서의 탄성과 속도 (V_p)는 물 또는 가스로 포획된 퇴적층에 비해 빠르다 (Tucholke *et al.*, 1977; Stoll and Bryan, 1979; Collett, 1983; Davison *et al.*, 1983; Dillion and Paul, 1983; Pearson *et al.*, 1983; Kvenvolden and MacDonald, 1985; Prenske, 1995). 이로 인하여 가스 하이드레이

*한국자원연구소 석유해저연구부(Petroleum and Marine Research Division, KIGAM, Taejon 305-350, Korea)

**충남대학교 기초과학연구소(Research Institute of Basic Sciences, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea)

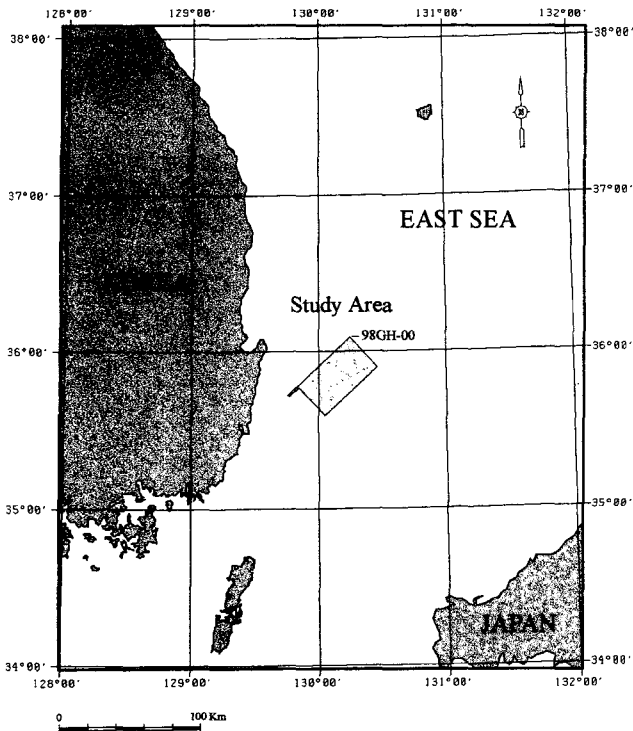


Fig. 1. Location map of the study area.

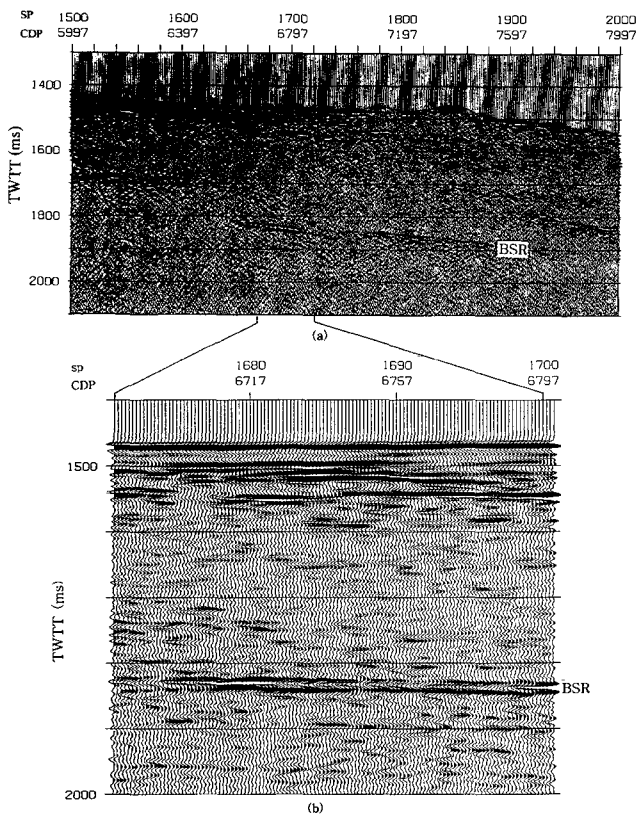


Fig. 2. (a) CMP stack derived from the NMO corrected CDP gathers for the Line 98GH-00. (b) Zoomed stack section for the BSR with phase reversal.

트로 포화된 퇴적층과 하위에 발달된 가스 또는 물로 포화된 퇴적층 사이 즉, 하이드레이트 안정영역의 하부 경계면에서는 탄성과 속도 및 밀도 차이에 기인한 위상역전 (phase reversal)을 동반한 강진폭의 반사면인 BSR (bottom simulating reflector)이 나타나게 된다 (그림 2). 또한 BSR의 상부에 발달된 퇴적층에서는 가스 하이드레이트의 교질화 (cementation)에 기인한 탄성파의 진폭감쇠 때문에 형성되는 음향공백대 (acoustically blanking zone)가 나타나며, 하부에서는 탄성과 구간속도가 감소하게 된다 (Shipley *et al.*, 1979; Andreassen *et al.*, 1997). 해저붕락 (slumping)에 의한 퇴적층의 반사면, 화산재 (volcanic ash) 층의 하부 그리고 오팔-A (opal-A)와 오팔-CT 혹은 오팔-CT와 석영 (quartz)의 경계면에서 가스 하이드레이트에 의한 BSR과 유사한 강진폭의 반사면이 나타날 수 있다. 따라서 가스 하이드레이트 부존을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 구간속도 (interval velocity) 분석은 물론 BSR이 나타나는 심도와 하이드레이트 안정영역 하한의 심도와의 비교가 필요하다.

가스 하이드레이트 안정영역 분석을 위해서는 하이드레이트의 평형조건 (equilibrium condition), 수온구배 (hydrothermal gradient) 및 지온구배 (geothermal gradient) 등의 자료가 필요하다. 가스 하이드레이트 평형조건은 온도와 압력은 물론 가스 및 지층수 (interstitial water)의 성분 등에 영향을 받는다 (Sloan, 1990; 松本 외, 1994; Maekawa *et al.*, 1995; Englezos, 1996; 이호섭, 1997; 류병재 외, 1998a, 1998b; Kang *et al.*, 1999). 예를 들면 프롤판 하이드레이트의 경우 동일한 온도 조건하에서 메탄 하이드레이트에 비하여 상당히 낮은 압력에서 형성되며 (이호섭, 1997; 류병재 외, 1997, 1998a), 용액의 염도가 증가하면 하이드레이트의 평형압력도 높아진다 (Maekawa *et al.*, 1995; 류병재 외, 1998b; Kang *et al.*, 1999). 이와 같이 가스 하이드레이트 안정영역에 영향을 미치는 요인들은 지역의 수리학적 그리고 지질학적 특성에 따라 차이가 있다.

본 연구에서는 울릉분지 남서부 해역에서의 가스 하이드레이트 안정영역을 분석하기 위하여 수온구배는 XBT (expandable bathythermograph)를 이용하여 측정하였으며, 지온구배는 인접지역의 시추공 자료를 이용하였다. 가스 하이드레이트 평형조건은 실험연구를 통하여 측정하였다. 또한 탄성과 단면도에서 확인된 BSR 심도와 본 연구에 의해 규명된 가스 하이드레이트 안정영역 하한의 심도와 대비하였다.

가스 하이드레이트 평형조건

실험재료 및 장치

가스 하이드레이트의 평형조건은 해수와 퇴적층 내 간극수 그리고 가스의 성분에 영향을 많이 받기 때문에, 그 지역의 특성에 맞춰 분석되어야 한다. 동해의 오키 릿지 (Oki Ridge)와 키타야마트 트러프 (Kita-Yamato Trough)에서 수행된 ODP Leg 127의 Site 798과 799의 연구 결과, 해저면 부근과 심도 약 500 m에 발달된 퇴적층 내 간극수의 염도 (salinity)는 약 3.5%와 3.0%로 측정되었다 (Sturz *et al.*, 1992). 따라서 본 실험에서는 이 ODP 연구 결과를 고려하여 NaCl 3.0 wt% 용액과 주요 탄화수소 가

스 중 평형압력이 가장 높은 메탄 가스 (순도 99.97%)를 이용하여 평형조건을 측정하였다.

본 실험을 위하여 한국자원연구소에서 제작한 장치를 사용하였으며, 실험장치는 그림 3에서 보는 바와 같이 하이드레이트를 형성시키고 해리 시키는 고압용 반응기 (cell)와 주변기기로 크게 나눌 수 있다. 스테인레스 스틸 (316 stainless steel)로 제작된 고압용 반응기의 부피는 56.52 cc이며, 온도가 조절되는 수조 내에 놓인다. 가스 하이드레이트가 형성되고 해리 되는 현상을 관찰할 수 있도록 반응기의 앞과 뒤에 허용압력이 30 MPa이고 사파이어 (sapphire)로 만들어진 관측창을 설치하였다. 메탄가스에 포함된 수분과 불순물을 제거하기 위하여 라인 필터 (line filter)를 설치하였으며, 가스의 역류를 방지하기 위해 체크 밸브 (check valve)를 설치하였다. 하이드레이트의 형성을 촉진시키기 위해서 반응기 내에 소형 막대자석 (magnetic spin bar)을 넣었으며, 반응기 하위에 설치한 자석 쪼개 (magnetic stirrer)를 이용하여 막대자석을 회전시켜 가스와 물을 혼합하였다. 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 저온·항온 순환수조를 이용하였다. 반응기 내의 온도는 열전쌍 (thermocouple)을 이용하여 측정하였으며, 오차가 ± 0.01°C인 수은 온도계를 이용하여 보정하였다. 반응기 내의 압력은 40 MPa까지 측정 가능하며 오차가 ± 50 kPa인 헤이스 압력계 (Heise pressure gauge)를 이용하여 측정하였으며, 반응기 내의 압력을 조절하기 위해 핸드 펌프 (hand pump)를 사용하였다.

실험방법

상평형 관점에서 볼 때 주어진 온도에서 가스 하이드레이트가 형성되고 해리 되는 압력은 서로 같아야 한다. 그러나 가스 하이드레이트가 형성되는 현상은 실험적으로나 이론적으로 매우 복잡한 양상을 보이기 때문에 하이드레이트의 정확한 형성조건을 측정하기가 어려우며, 해리 조건과는 다소 차이가 있다. 본 연구에

서는 등온실험 방법에 의해 형성시킨 메탄 하이드레이트가 완전히 해리된 상태를 평형상태라 규정하였으며, 실험방법은 다음과 같다.

물로 채워진 저온·항온 순환수조에 고정시킨 반응기에 NaCl 3 wt% 수용액을 주입하고 불순물을 제거하기 위해서 메탄가스를 순환시켰다. 반응기의 온도를 유지시킨 후에 하이드레이트가 형성될 수 있다고 예측되는 압력 보다 높은 압력으로 가스를 반응기 내에 주입하였다. 이 과정부터는 가스와 물의 접촉면을 증가시키기 위하여 자석 쪼개를 이용하여 반응기 내의 막대자석을 회전시켜 교반을 행하여 준 결과, 마치 안개가 피어나는 것처럼 메탄 하이드레이트가 형성되면서 용액과 가스의 경계면으로 상승하여 하이드레이트층이 형성되었다. 이와 같이 메탄 하이드레이트가 형성되면 가스가 포획됨에 따라 반응기 내의 압력이 감소하게 된다. 형성된 메탄 하이드레이트층이 충분히 성장할 때까지 기다린 후 핸드 펌프를 이용하여 반응기 내의 압력을 서서히 감소시키면서, 반응기 전체가 평형상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 두고 관찰하였다. 이와 같은 과정을 메탄 하이드레이트가 완전히 해리될 때까지 반복하여 온도에 따른 메탄 하이드레이트의 해리압력을 측정하였다. 이 과정에서 급격한 압력 강하는 온도를 하강시키며, 또한 평형상태에 도달하지 않은 상태에서 압력을 다시 감소시킨다면 해리 압력이 실제 보다 낮게 측정되기 때문에 주의할 기울여야 한다.

실험결과 및 분석

금번 연구에서 사용한 실험 기기, 방법 및 결과에 대한 타당성은 이미 1997년도에 측정된 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트 평형조건 결과를 외국에서 발표된 실험결과와 대비함으로써 입증되었다 (류병재 외, 1997, 1998a; 이호섭, 1997).

본 연구에서는 반응기의 온도를 약 2 K 간격으로 변화시키면서 NaCl 3.0 wt% 수용액에서 메탄 하이드레이트가 형성된 후 해리되는 압력을 측정하였다. 실험 결과, 274.15 K (=1°C)에서의 평형압력은 2,920.2 kPa 그리고 289.95 K (=16.8°C)에서는 18,090 kPa로 측정되었다 (표 1). 이 실험에서 측정된 평형압력을 Kang et al. (1998)에 의한 열역학적 모델을 통해 예측한 값과 비교한 결과, 잘 일치함을 알 수 있었다 (그림 4). 따라서 간극수에

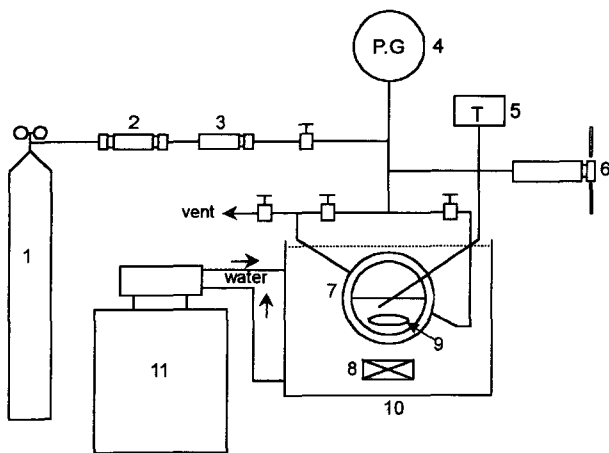


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate (1: Gas cylinder, 2: Line filter, 3: Check valve, 4: Heise pressure gauge, 5: Thermometer, 6: High-pressure pump, 7: Equilibrium cell, 8: Magnet, 9: Magnetic spin bar, 10: Bath, 11: Cooler and heater).

Table 1. Three-phase H-Lw-V equilibria and for the water + NaCl + methane system.

System	Temperature		Pressure (kPa)
	(K)	(°C)	
Water + CH ₄ + NaCl ₃ wt%	274.15	1.0	2920.2
	276.35	3.2	3580.0
	278.40	5.25	4550.0
	280.65	7.5	5640.0
	282.95	9.8	7648.0
	285.65	12.5	9750.0
	288.00	14.85	13765.0
	289.95	16.8	18090.0

H : hydrate phase, Lw : liquid water phase, V : vapour phase.

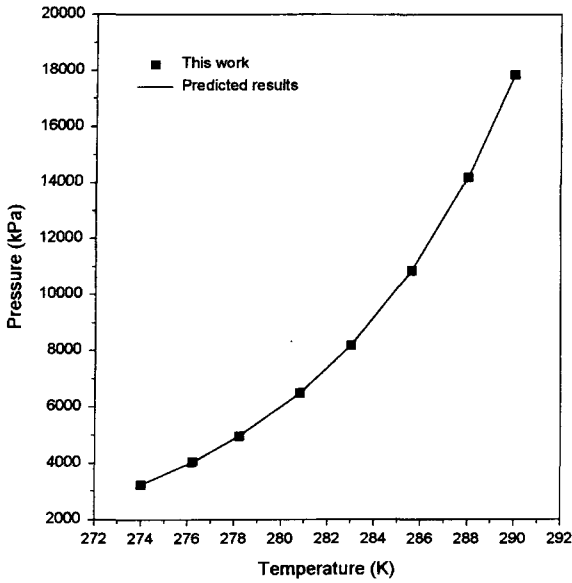


Fig. 4. Experimental equilibrium conditions of methane hydrate in 3 wt% sodium chloride solution (The predicted results are after thermodynamic model of Kang *et al.*, 1998).

NaCl 성분이 3.0 wt% 함유된 퇴적층에서 메탄 하이드레이트가 형성된 후 해리되지 않고 안정하게 존재하기 위해서는 1°C에서 29 기압, 10°C에서 80 기압 이상의 압력이 요구된다는 것을 알 수 있었다. 또한 Maekawa *et al.* (1995), 류병재 외 (1997) 및 이호섭 (1997)의 연구내용과 비교한 결과 동일한 온도에서 수용액에 전해질이 첨가되거나 양이 증가하면 평형압력이 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 용액 내에 포함된 전해질에 의한 물분자들의 수소결합을 방해하는 저해 효과 (inhibition effect) 때문인 것으로 해석된다.

가스 하이드레이트 안정영역

안정영역 분석

가스 하이드레이트 안정영역은 수온, 압력, 간극수 및 가스의 성분, 지온구배 등의 영향을 받으며, 이들 요인은 지역에 따라 많은 차이가 있다. 따라서 가스 하이드레이트 안정영역을 정확히 규명하기 위해서는 연구지역에서의 수온구배 및 지온구배 측정하고 간극수와 가스의 성분이 측정되고 분석되어야 한다. 또한 분석된 간극수와 가스 성분을 토대로 가스 하이드레이트의 평형조건이 측정되어야 한다.

연구지역에서 압력 (또는 수심)에 따른 수온을 측정하기 XBT 프로브를 이용하였으며, 지역에 따른 수온구배의 변화를 판단하기 위해 수심이 낮은 지역 (35° 26.893 N, 129° 47.581 E)과 깊은 지역 (35° 52.767 N, 129° 52.283 E) 두 곳에서 측정하였다 (그림 5a). 또한 계절에 따른 수온 변화를 파악하기 위해 1997년도에 측정된 수온구배 자료 (그림 5b)와 비교하였다. 수온은 그림 5에서 보는 바와 같이 수심 약 150m까지는 수온이 급격히 감소하나, 이 보다 깊은 수심에서는 수온이 매우 미약하게

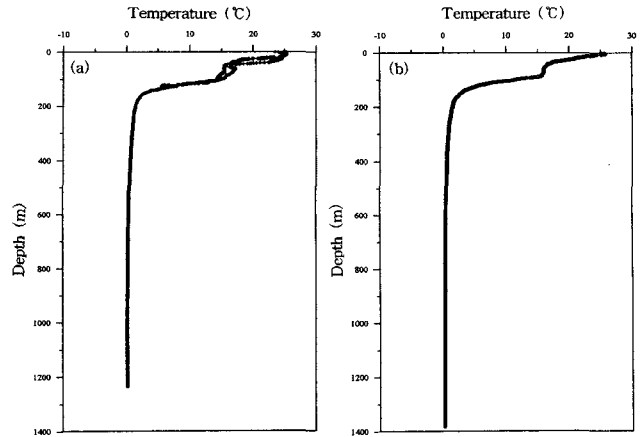


Fig. 5. Hydrothermal gradient in the study area.

(a): measured on Jul. 1998, red line for shallow area (35°26.893N, 129°47.581E), blue line for deep area (35°52.767N, 129°52.283E)
 (b): measured on Sep. 1997 at 36°05.583N, 130°06.264E.

감소하며 지역과 계절에 따른 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 그러나 가스 하이드레이트의 안정한 부존과 해리에 큰 영향을 미치는 수온에 대한 정확한 정보를 획득하기 위하여서는 보다 광역적이고 지속적인 측정이 요구된다.

퇴적층의 온도는 심도가 증가될수록 지온구배율에 비례하여 증가된다. 따라서 지온구배 자료의 측정은 수온구배와 함께 가스 하이드레이트 안정영역 분석에 필수적이다. 본 연구에서는 인접한 지역에서 시추된 고래 1-1공의 검층자료를 참고하여 지온구배를 3.01°C/100m로 설정하였다. 가스 하이드레이트 상 경계 (phase boundary)는 전술한 바와 같이 동해 남동부에서 수행된 ODP 결과를 토대로 NaCl 3.0 wt% 용액과 메탄가스를 이용하여 구하였다.

안정영역과 BSR 비교

가스 하이드레이트 안정영역의 하위에서는 지온 증가에 의해 하이드레이트가 해리되어 gas와 물 상태로 존재하게 된다. 이 결과 탄성과 단면도에서 가스 하이드레이트 부존을 지시하는 BSR이 나타나는 심도는 하이드레이트 안정영역의 하부 경계면과 일치하게 된다.

탄성과 반사법 단면도에 나타나는 BSR이 모두 가스 하이드레이트 부존을 지시하는 것은 아니다. 즉, 해저분락에 의한 퇴적층의 반사면, 화산재 층의 하부 그리고 오팔-A와 오팔-CT 혹은 오팔-CT와 석영의 경계면에서 BSR과 유사한 강진폭의 반사면이 나타날 수 있다 (松本 외, 1994). 퇴적층이 해저면과 평행하게 발달되어 있는 경우에도 탄성과 탐사자료로부터 BSR을 확인하는 것은 쉽지 않다. 또한 가스 하이드레이트로 포화된 퇴적층 하위에 가스가 존재하지 않거나 빠른 탄성과 속도를 가지는 퇴적층에서는 BSR이 명확하지 나타나지 않는다 (Kvenvolden and Barnard, 1983; Max, 1990; 倉本, 1997). 따라서 탄성과 단면도 BSR로 추정되는 강한 반사면이 가스 하이드레이트에 의한 것인지를 판단하기 위해서는 속도분석 등의 탐사자료 전산처리는 물론 이 반

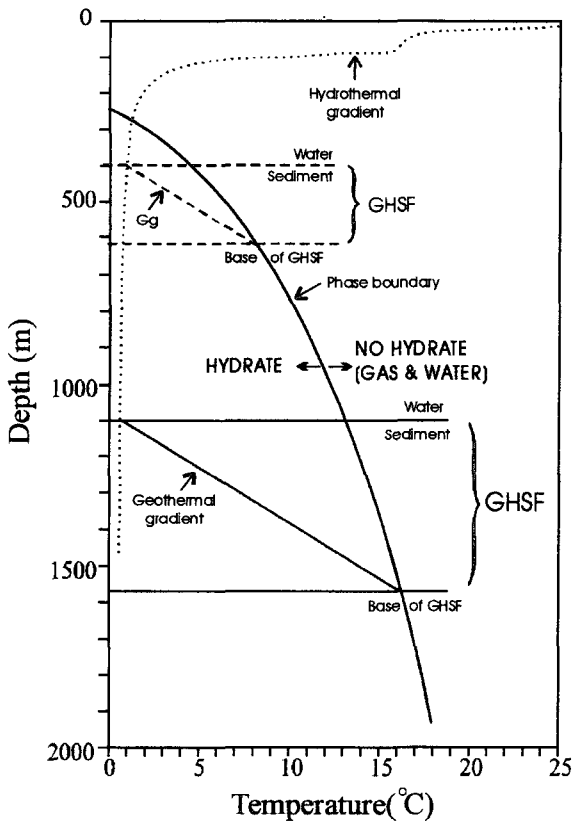


Fig. 6. Gas hydrate stability field (GHSF) in the study area. Gg represents the geothermal gradient

사면이 나타나는 심도와 하이드레이트 안정영역 하한심도와와의 대비가 필요하다.

연구지역의 가스 하이드레이트 안정영역 분석 결과 하이드레이트는 수심 약 280 m 보다 깊은 지역에 발달한 천부 퇴적층에서 안정하게 존재할 수 있으며, 수심이 깊어질수록 하이드레이트 안정영역의 두께도 증가한다. 예를 들면 그림 6에 제시한 바와 같이 수심이 약 400 m인 지역의 경우 가스 하이드레이트 안정영역의 하한은 해저면으로부터 약 210 m에, 수심이 1,100 m인 경우에는 해저면으로부터 약 480 m에 위치한다. 가스 하이드레이트 안정영역 분석 결과에 의한 BSR의 깊이는 반사법 탄성과 자료의 속도분석 (장성형 외, 1999)에 의하여 계산된 BSR의 심도와 일치하였다.

결 론

탄성과 탐사자료 상에서 BSR이 확인된 동해 울산 동부해역에서의 가스 하이드레이트 안정영역을 밝히기 위해 NaCl 3.0 wt% 수용액과 메탄가스를 이용하여 하이드레이트의 평형조건을 규명하였다. 실험은 274.15 K에서 289.9 K까지의 온도 범위에서 약 2 K 간격으로 각 온도 조건에서 하이드레이트를 형성시킨 후 해리되는 압력을 측정하였다. 고체상의 하이드레이트, 액상의 수용액 및 기체상의 메탄가스로 이루어진 이 삼상 평형 실험 결과는

열역학적 모델에 의한 예측 결과와 잘 일치하였다. 또한 기존의 연구와 비교한 결과, 동일한 온도에서는 수용액의 염도가 증가할수록 평형압력도 높아짐을 알 수 있었다.

가스 하이드레이트 안정영역을 규명하기 위해서는 하이드레이트 평형조건과 함께 수온구배와 지온구배 자료가 요구된다. 연구지역에서의 수온구배는 XBT 프로브를 이용하여 수온구배를 측정하였으며, 지온구배는 인접한 지역에서 시추된 고래 1-1공의 물리침층 자료를 참고하여 3.01°C/100 m로 정하였다. 연구지역에서 가스 하이드레이트는 수심이 약 280 m 보다 깊은 지역에 발달한 천부 퇴적층에서 해리되지 않고 안정한 상태를 유지할 수 있다. 그리고, 수심이 깊어질수록 하이드레이트 안정영역의 두께도 증가하는데 (약 400 m 수심에서는 약 210 m 두께, 약 1,100 m 수심에서는 약 480 m 두께), 이 결과는 탄성과 탐사자료에서 계산된 BSR의 심도와 일치한다.

사 사

본 연구는 한국자원연구소에서 시행한 기관고유사업 “21세기 신에너지자원 가스 하이드레이트 연구” 결과의 일부이다. 실험과 탐사자료의 취득을 위하여 힘써 주신 참여 연구원들과 탐해 2호의 선박직원들께 감사를 드린다. 또한 논문에 대한 세심한 수정과 좋은 제언을 하여주신 한국해양연구소 허식 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

류병재, 정태진, 허대기, 선우돈, 김현태, 김세준, 1997, 21세기 신에너지자원 가스 하이드레이트 연구. '97 한국자원연구소 기관고유 연차보고서, 과학기술처, 39p.

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

류병재, 김원식, 오재호, 정태진, 허대기, 선우돈, 김현태, 김세준, 김학주, 김정기, 김성필, 공기수, 김진호, 구남형, 강무희, 김영건, 서갑석, 최종규, 황규덕, 1998b, 21세기 신에너지자원 가스 하이드레이트 연구. '98 한국자원연구소 기관고유 연차보고서, 과학기술부, 71-136.

이호섭, 1997, 천연가스의 Hydrate 형성예측을 위한 실험 및 전산연구. 한양대학교 석사학위논문, 57p.

장성형, 서상용, 정부흥, 류병재, 1999, Geobit을 이용한 가스 하이드레이트 탐사자료처리. 물리탐사학회지, 제2권, 4호, 184-190.

松本良, 奥田義久, 青木豊, 1994, 메탄하이드레이트 21세기의巨大天然가스資源. 日經サイエンス社, 東京, 253p.

倉本眞一, 1997, 모라17의 해저면-BSR-. 地質ニコース, 510, 12-17.

Andreassen, K., Hart, E.H. and MacKay, M., 1997, Amplitude versus offset modeling of the bottom simulation reflection associated with submarine gas hydrate. Marine Geology, 137, 25-40.

Collett T.S., 1983, Detection and evaluation of natural gas hydrates from well logs, Prudhoe Bay, Alaska. In: Proceedings of the 4th International Permafrost Conference, Fairbanks, Alaska, 169-174.

Davison D.W., El-Defrawy M.K., Fuglem M.O. and Judge A.S., 1983, Natural gas hydrates in northern Canada. In: Proceedings of 3rd International Conference on Permafrost 1, National Council of Canada, 938-943.

- Dillon, W.P. and Paull, C.K., 1983, Marine gas hydrates: II geophysical evidence. In: In: J.L. Cox (Editor), *Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence and Recovery*, Butterworth, Boston, 73-90.
- Engelozos P., 1996, Fundamentals and technological applications of gas hydrates. In: *Proceedings of Canada-Japan Joint Science and Technology Workshop on Gas Hydrate Studies*, 55-82.
- Kang, S.P., Chun, M.K. and Lee, H., 1998, Phase equilibria of methane and carbon dioxide hydrates in the aqueous $MgCl_2$ solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 147, 229-238.
- Kang, S.P., Seo, Y.T., Lee, H. and Ryu, B.J., 1999, SH hydrate equilibria of (methane + water + 2-methylbutane + magnesium chloride), (methane + water + 2,2-dimethylbutane + magnesium chloride), and (methane + water + methylcyclohexane + magnesium chloride). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 31, 1-10.
- Kvenvolden, K.A. and Barnard, L.A., 1983, Gas hydrate of the Blake Ridge Outer Ridge, Site 533, DSDP Leg 76. In: R.E. Sheridan, F.W. Gradstein et al. (Editors), *Initial Report, DSDP 76*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 353-365.
- Kvenvolden K.A. and MacDonald G.J., 1985, Gas hydrate of the Middle American Trench, DSDP Leg 84. In: R. Huene, J. Aubouin et al. (Editors), *Initial Report, DSDP 84*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 667-682.
- Maekawa T., Itoh S., Sakata S., Igari S. and Imai N., 1995, Pressure and temperature conditions for methane hydrate dissociation in sodium chloride solutions. *Geochemical Journal*, 29, 325-329.
- Max, M.D., 1990, Gas hydrate and acoustically laminated sediments: Potential environmental cause of anomalously low acoustic bottom loss in deep-ocean sediment. *Naval Research Laboratory Report*, 9295, Washington D.C., 68p.
- Pearson, C.F., Halleck, P.M., McGulre, P.L., Hermes R., Mathews, M., 1983, Natural gas hydrate: a review of in situ properties. *Journal of Physical Chemistry*, 87, 4180-4185.
- Prensky, S.E., 1995, A review of gas hydrates and formation evaluation of hydrate-bearing reservoirs (paper GGG). Presented at 1995 meeting of the Society of Professional Well Log Analysts, Paris, France.
- Shiple, T.H., Houston, M.H., Buffler, R.T., Shaub, F.J., McMilen, K.J., Ladd, J.W. and Worzel, J.L., 1979, Seismic evidence for widespread possible gas hydrate horizons continental slopes and rises. *A.A.P.G. Bulletin*, 63, 2204-2213.
- Sloan E.D. Jr., 1990, *Clathrate hydrate of natural gases*. Marcel Dekker, New York, 641p.
- Stoll, E.D. and Bryan, G.M., 1979, Physical properties of sediments containing gas hydrates. *Journal of Geophysical Research*, 84, 1629-1634.
- Sturtz, A.A., Hanan, B.B. and Emanuele, G., 1992, Geochemistry of sediments and interstitial waters from Oki Ridge and Kita-Yamato Trough, Japan Sea. In: K.A. Pisciotta, J.C. Ingle, M.T. von Breyman, J. Barron et al. (Editors), *Proceedings of the ODP, Scientific Results*, 127/128, Pt. 1, 605-621.
- Tucholke, B.E., Bryan, G.M. and Ewing, J.I., 1977, Gas hydrate horizons detected in seismic profile data from the western North Atlantic. *A.A.P.G. Bulletin*, 61, 698-707.

(1999년 10월 21일 접수)