

포항 지역 토양 CO₂의 분포 및 거동 특성 연구: CO₂ 지중저장 부지 자연 배경 조사 및 예비 해석

박진영^{1,2} · 성기성^{1,3} · 유순영⁴ · 채기탁^{1*} · 이세인¹ · 염병우¹ · 박권규¹ · 김정찬¹

¹한국지질자원연구원

²부경대학교 지구환경과학과

³지오테크컨선티트

⁴부산대학교 사회급변현상연구소

Distribution and Behavior of Soil CO₂ in Pohang area: Baseline Survey and Preliminary Interpretation in a Candidate Geological CO₂ Storage Site

Jinyoung Park^{1,2} · Ki-Sung Sung^{1,3} · Soonyoung Yu⁴ · Gitak Chae^{1*} · Sein Lee¹ · Byoung-Woo Yum¹
Kwon Gyu Park¹ · Jeong-Chan Kim¹

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

²Department of Earth Environmental Science, Pukyong National University

³Geotech Consultant Co., LTD

⁴Research Institute for Social Criticality, Pusan National University

ABSTRACT

Distribution and behavior of baseline soil CO₂ were investigated in a candidate geologic CO₂ storage site in Pohang, with measuring CO₂ concentrations and carbon isotopes in the vadose zone as well as CO₂ fluxes and concentrations through ground surface. This investigation aimed to assess the baseline CO₂ levels and to build the CO₂ monitoring system before injecting CO₂. The gas in the vadose zone was collected using a peristaltic pump from the depth of 60 cm below ground surface, and stored at gas bags. Then the gas components (CO₂, O₂, N₂, CH₄) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ were analyzed using GC and CRDS (cavity ringdown spectroscopy) respectively in laboratory. CO₂ fluxes and CO₂ concentrations through ground surface were measured using Li-COR in field. In result, the median of the CO₂ concentrations in the vadose zone was about 3,000 ppm, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ were in the wide range between -36.9‰ and -10.6‰. The results imply that the fate of CO₂ in the vadose zone was affected by soil property and vegetations. CO₂ in sandy or loamy soils originated from the respiration of microorganisms and the decomposition of C₃ plants. In gravel areas, the CO₂ concentrations decreased while the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ increased because of the mixing with the atmospheric gas. In addition, the relation between O₂ and CO₂, N₂, and the relation between N₂/O₂ and CO₂ implied that the gases in the vadose zone dissolved in the infiltrating precipitation or the soil moisture. The median CO₂ flux through ground surface was 2.9 g/m²/d which is lower than the reported soil CO₂ fluxes in areas with temperate climates. CO₂ fluxes measured in sandy and loamy soil areas were higher (median 5.2 g/m²/d) than those in gravel areas (2.6 g/m²/d). The relationships between CO₂ fluxes and concentrations suggested that the transport of CO₂ from the vadose zone to ground surface was dominated by diffusion in the study area. In gravel areas, the mixing with atmospheric gases was significant. Based on this study result, a soil monitoring procedure has been established for a candidate geologic CO₂ storage site. Also, this study result provides ideas for innovating soil monitoring technologies.

Key words : Geologic CO₂ storage; Soil CO₂ monitoring

*Corresponding author : gtchae@kigam.re.kr

Received : 2015. 8. 16 Reviewed : 2015. 9. 28 Accepted : 2015. 11. 2

Discussion until : 2016. 4. 30

1. 서 언

인간의 산업 활동에 의한 지구온난화는 국제 사회에서 여전히 심각하게 받아들여지고 있다(IPCC, 2014). 이에 대한 대비책으로 최근 우리나라 정부에서는 ‘2030년 우리나라 온실 가스 감축 목표’를 발표하면서 온실 가스 포집 및 저장 기술(CCS)을 온실 가스 감축 수단으로 언급하였다(Ministry of Trade, Industry and Energy, 2015). 이에 따라 국내외에서 CO₂ 지중저장 기술과 모니터링 기술이 활발히 개발/적용되고 있다(Gale et al., 2015; Jenkins et al., 2015). 그 중에서도 근지표 환경(near-surface environment)인 토양에서 CO₂ 모니터링은 CO₂ 누출 감시를 위해 필수적으로 적용되어야 하는 기술로서 국내에서도 활발히 개발되고 있다(Sung et al., 2015). 한국지질자원연구원에서는 CO₂ 거동 및 누출 모니터링 기술의 현장 적용을 위해서 2014년부터 한국지질자원연구원 포항분원 부지에서 토양 CO₂ 모니터링을 수행하고 있다. 본 연구는 위 연구 과제의 일환으로 2017년 CO₂ 주입 이전에 근지표의 자연 배경 조사/데이터베이스 구축을 위해 수행되었다.

토양 모니터링은 불포화대 가스 농도 모니터링(vadose-zone gas monitoring)¹⁾과 지표 토양 CO₂ 플럭스 측정(soil-CO₂ flux measurements)으로 구분된다(NETL, 2012). 불포화대 가스 농도와 지표 CO₂ 플럭스 모니터링은 Cranfield(미국), Otway(호주), Weyburn(캐나다), Decatur(미국) 등 CO₂ 지중저장의 주요 프로젝트에서 지속적으로 개발/적용되고 있다(Jenkins et al., 2015). 불포화대 가스에 대한 모니터링 연구의 주된 동향은 가스의 성분 농도 변화 및 다양한 가스 성분의 관계를 통하여 CO₂ 누출을 판별하는 방법을 개발하고 검증하는 것이다. Romanak et al.(2012), Schacht and Jenkins(2014)와 Beaubien et al.(2013)은 각각 Cranfield, Otway, Weyburn에서 불포화대 가스의 CO₂, O₂, N₂, CH₄, Ar 농도의 관계를 이용하여 시스템 외부로부터 유입된 CO₂를 구분할 수 있는 방법을 적용하였다. Romanak et al.(2012)은 미생물의 호흡에 의한 CO₂ 발생을 가정하고, 단순한 화학식을 적용하여 일련의 화학 반응 기반(process-based) 누출 판별법을 제안하였다. 이 방법을 통하여 장기간의 자연 배경 조사(baseline) 없이 가스의 비율만으로 누출을 판별할 수 있다고 하였다. 이에 대한 관련 연구자들의 긍정적인 평가

(Schacht and Jenkins, 2014; Jenkins et al., 2015)에도 불구하고 CO₂가 충전되는 강우에 용해될 경우에 대한 정량적인 평가가 부족하고, CH₄ 산화 결과와 구별하기 어렵다는 점 등은 따져보아야 한다. Schacht and Jenkins(2014)는 Otway 프로젝트의 주입 전, 중, 후 6차례에 걸쳐 1,000여개 지점에서 불포화대 가스 시료 채취/분석, 탄소 동위원소 분석을 수행하였다. 이 연구에서는 주입 전 불포화대 CO₂ 농도가 주입 중, 후 CO₂ 농도보다 높게 나타난 결과를 바탕으로 CO₂ 누출이 없는 것으로 판정하였다. Beaubien et al.(2013)은 O₂+Ar과 CO₂의 관계, N₂와 CO₂의 관계를 통하여 CO₂ 누출 판별법을 제시한 바 있다. 위 연구에서는 불포화대 가스의 농도뿐만 아니라 탄소 동위원소, 라돈, 헬륨 등의 추적자도 활용되었다.

지표 토양 CO₂ 플럭스 모니터링은 CO₂ 누출 여부를 탐지 할 수 있으며, 누출량을 어렵잡을 수 있다. 미국 ZERT 프로젝트에서는 지표면 근처에 주입한 CO₂의 누출량을 CO₂ 플럭스 측정을 이용하여 개략적으로 계산한 바 있다(Lewicki et al., 2010). 그러나 Lewicki et al.(2010)의 연구는 좁은 지역에서 동시에 측정하지 않은 자료들을 공간적으로 외삽하여 유출량을 추정한 것이다. 이러한 경우 CO₂ 플럭스의 일변화를 반영하지 못하고, 좁은 지역에서 크게 변화하는 플럭스를 외삽으로 계산함으로써 유출량 계산에 오류를 범할 수 있다. 따라서 CO₂ 플럭스 측정만을 이용해서는 누출량을 정확히 알 수 없다는 의견도 있다(Schacht and Jenkins, 2014). 그럼에도 불구하고 CO₂ 플럭스 모니터링은 CO₂ 지중저장 생애 주기의 종말점에 대한 모니터링으로서 CO₂ 지중저장의 안전성을 입증하는데 반드시 필요하다. 따라서 CO₂ 플럭스는 가능한 많은 플럭스 측정 장치를 활용하여 동시에 넓은 지역에서 측정하여야 효과를 기대할 수 있다(NETL, 2012). 이외에 자연 유사 연구로서 지표 토양 CO₂ 플럭스를 측정하여, 단층과 연관된 CO₂ 유동 메커니즘을 해석한 연구도 있다(Annunziatellis et al., 2008; Jung et al., 2014).

토양 CO₂ 모니터링 기술은 이미 시료채취, 분석, 현장 측정 방법이 정립되어 있다. NETL은 토양 CO₂ 모니터링 기술을 CO₂ 지중저장을 위한 부수적 기술(secondary technology)로 구분한 바 있다(NETL, 2009). 여기서 부수적 기술은 통상적으로 적용되는 기술로서 비용이 적게 들고, 기존의 환경 분야에 적용되어 오던 기술을 뜻한다. 그럼에도 비전통적인 신기술들은 끊임없이 개발되고 있으며, 기술개발 방향은 원위치(in-situ), 실시간(real-time), 자동화(automated), 저비용(low-cost)을 지향하고 있다. Sung

1) vadose zone은 불포화대와 모세관대를 아울러 지칭하는 용어로 통기대로 번역하는 것이 더 정확하나, 국내 CO₂ 지중저장 분야에서 통상 사용되는 용어인 불포화대로 번역하기로 한다.

et al.(2015)은 지면에 단순한 구조의 챔버를 설치하고 NDIR(non-dispersive infrared) 센서로 CO₂ 농도를 측정함으로써 누출되는 CO₂를 효과적으로 검출한 바 있다. 이외에 CO₂ 농도와 CO₂의 탄소 동위원소를 실시간 분석할 수 있는 CRDS(cavity ringdown spectroscopy)를 이용하여 지표로 누출되는 CO₂의 위치 및 범위를 탐사하거나 (Krevor et al., 2010), 한 지점에서 불포화대(동굴)의 CO₂를 연속으로 분석한 예도 있다(Garcia-Anton et al., 2014). Schlömer et al.(2014)은 불포화대 가스의 농도를 자동, 연속 측정할 수 있는 모니터링 시스템을 개발/적용하였고, Bernardo and de Vries(2011)은 불포화대에서 CO₂ 플럭스를 연속으로 측정하였다. 이외에 이동식 중성자 발생 및 조사 장치(INS: inelastic neutron scattering)를 이용하여 토양의 탄소 함량을 분석하거나(Wielopolski and Mitra, 2010), 토양 CO₂를 광학적으로 측정하는 방법이 시도되고 있다(NETL, 2012).

본 연구의 목적은 1) CO₂ 지중저장 예정 부지에서 주

입 전 토양 CO₂의 현황(농도 및 플럭스)을 파악하고, 2) 조사 경험을 축적하여 토양 CO₂ 모니터링 기술을 확립하고, 3) 연구 지역에서 토양 CO₂ 생성 및 유동 기작을 고찰하는 데 있다. 이 연구를 통하여 CO₂ 주입 전, 중, 후 토양 CO₂ 모니터링을 안정적으로 운영할 수 있고, 일관성 있는 방법으로 데이터를 축적하여 소규모 CO₂ 주입 시험의 안전을 확인할 수 있는 기초를 마련할 수 있다. 또한 조사 및 연구 경험은 향후 토양 CO₂ 모니터링 기술을 개선할 수 있는 토대가 될 수 있다.

2. 연구 방법

2.1. 연구 지역의 위치, 기상, 지질

연구 지역은 경상북도 포항시 북구 흥해읍 성곡리에 위치한 한국지질자원연구원 포항 분원 부지이다(Fig. 1). 포항 분원의 토양 CO₂에 대한 주입 전 자연 배경 조사는 2014년부터 시작되었다. 2014년에는 불포화대 가스의

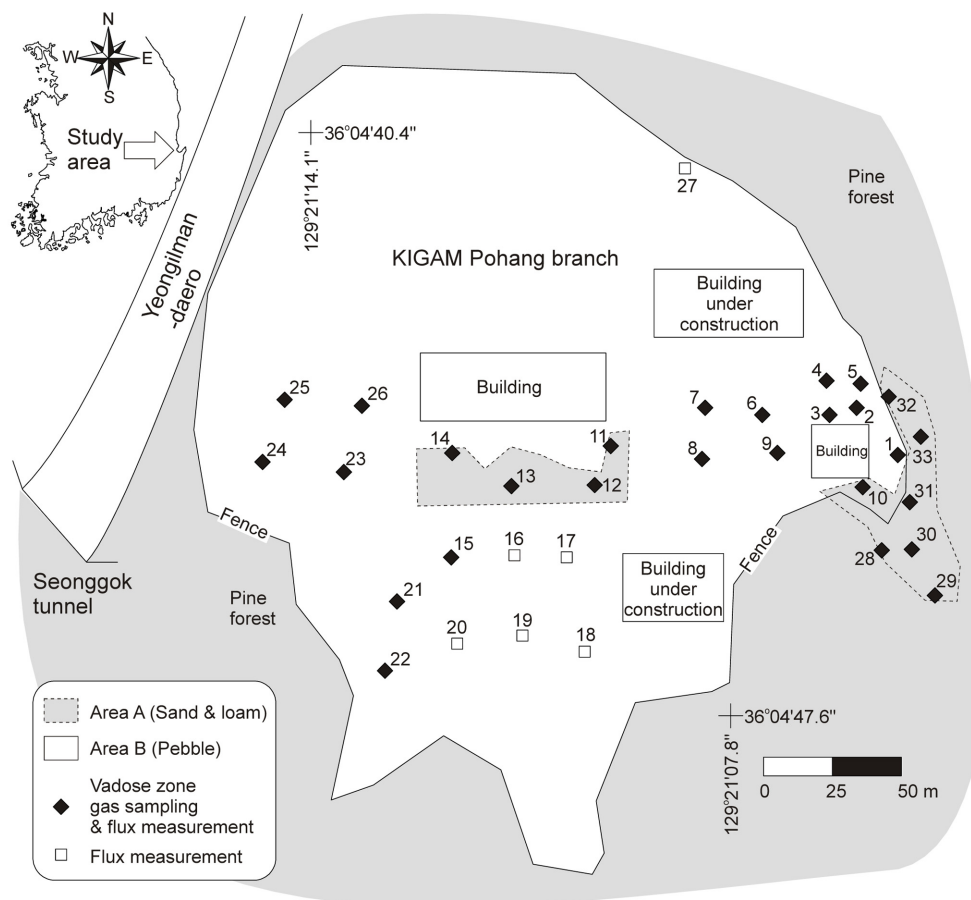


Fig. 1. Location of study area, with showing vadose-zone gas sampling points (◆) and measurement points of CO₂ flux and concentration through ground surface (◆ and □). Area A and B were classified based on soil types and vegetation (see text).

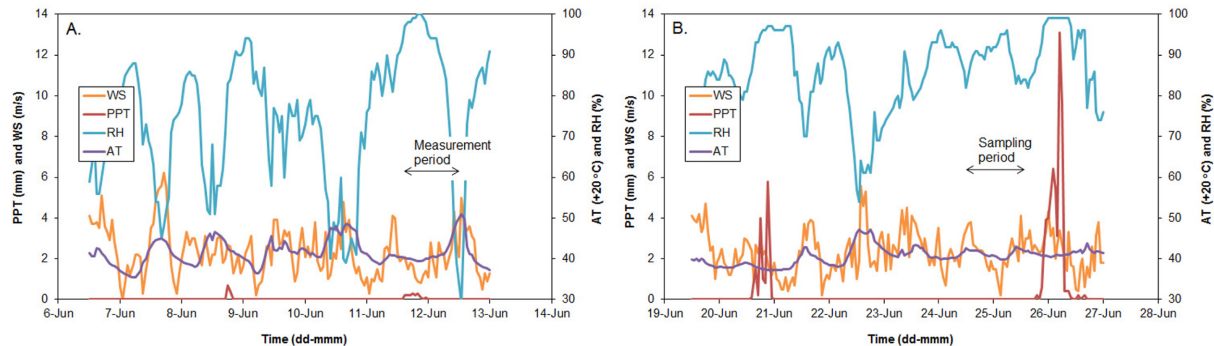


Fig. 2. Weather data since 5 days before the flux measurement (A), and since 5 days before the collection of vadose-zone gas samples (B). WS=wind speed; PPT=precipitation; RH=relative humidity; AT=air temperature.

CO₂ 및 CH₄ 농도를 NDIR 센서로 측정하는 바 있다. 그러나 가스 측정을 위한 굴착의 문제, CH₄ 측정 센서의 부정확성, O₂, N₂ 등의 가스 성분을 분석을 못 한 점, 동위원소 분석을 못한 한계가 있었다. 2015년 조사에서는 굴착 방법을 개선하고, 가스 시료를 채취하여 가스 성분 및 탄소 동위원소를 분석하였다. 지표 토양 CO₂ 플럭스 및 농도 측정은 2015년 6월 11일부터 12일 양일간, 불포화대 가스 시료채취는 24일부터 25일까지 양일간 수행하였다(Fig. 2). CO₂ 플럭스 및 농도는 33개 지점에서 측정하였고, 불포화대 가스는 27개 지점에서 채취 하였다(Fig. 1). CO₂ 플럭스 측정과 불포화대 가스 시료 채취 5일 전부터 측정 기간의 기상을 Fig. 2A, B에 나타내었다. 기상 자료는 연구 지역과 가장 가까운 기상청의 포항 AWS(automatic weather system) 자료이다. CO₂ 플럭스 측정 기간 중 4시간 동안 0.6 mm의 약한 강우가 있었지만(Fig. 2A), 측정에 영향을 주지 않을 것으로 판단하여 예정대로 CO₂ 플럭스 및 농도를 측정하였다. 불포화대 가스 시료 채취 기간에는 강우가 없었고 시료 채취 4일 전에 약간(18 mm)의 강우가 있었다. 기온의 일변화는 크지 않은 특징을 보였다(Fig. 2B). 강우와 불포화대 가스의 관계는 뒤에서 자세히 논의하겠다.

연구 지역은 산사면을 깎아 평탄화하여 연구 시설 용지로 활용되고 있으며(Fig. 1), 제3기 지층 중 두호층이 분포하는 지역이다. 두호층은 주로 이암으로 구성되어 있으며 사암 및 실트가 협재한다(Lee et al., 1998). 연구 지역의 대부분은 기반암이 노출되어 있고, 기반암의 풍화로 인해 부서진 각력이 그 위를 얇게 덮고 있다. 일부 측정 및 시료 채취 지점은 포항분원 부지 외부 산사면의 숲에서 수행되었다(Fig. 1). 연구 지역의 토양 및 식생 분포를 고려하여 A, B 지역으로 구분하였다(Fig. 1). A 지역은 굽은 모래 또는 식양토가 분포하는 지역으로, 측정 및 시

료 채취 지점 주변 1 m 이내에 1년생 풀, 관목 또는 소나무 등의 식생이 분포한다. B 지역은 기반암이 노출되었거나, 굽은 자갈이 분포하는 지역으로 반경 1 m 이내에 식생이 없거나 드물다.

2.2. 현장 측정, 시료 채취 및 분석 방법

2.2.1. 불포화대 가스 시료채취

불포화대 가스는 지하 약 60 cm까지 굴착한 후 가스 시료를 채취하였다. 시료 채취 심도는 60 cm를 목표로 하였으나, 기반암이 노출되고 자갈이 분포하는 지역(주로 B 지역)에서는 가스 시료 채취를 위한 굴착이 어려웠다. 이 경우 굴착이 가능한 깊이까지 굴착 후 시료를 채취하였다. 따라서 가스 시료 채취 심도는 A 지역 평균이 58 cm(±8 cm), B 지역 평균이 49 cm(±16 cm)로 A 지역에서 10 cm 정도 더 깊다. 해외의 불포화대 가스 모니터링에서는 30 cm(Lewicki et al., 2010), 60~80 cm(Beaubien et al., 2013), 1 m(Schacht and Jenkins, 2014), 최대 3 m(Schlömer et al., 2014) 등 현장 상황에 맞춰 시료를 채취하였다. 가스 시료는 연동 펌프(Masterflex, E/S Portable sampler)를 이용하여 약 800 mL/min의 유속으로 지표로 이송하여, Restek사의 1 L 용량 polypropylene multi-layer bag에 담았다. 가스를 bag에 담기 전에 수분을 제거하기 위해 실리카겔을 통과 시켰고, 분진의 유입을 막기 위해 0.45 μm PVDF syringe filter(Whatman 사)를 통과시켰다.

2.2.2. 불포화대 가스 농도 분석

불포화대 가스의 성분(N₂, O₂, CO₂, CH₄)과 농도는 GC(gas chromatography)로 분석하였고, CO₂의 경우 CRDS(cavity ringdown spectroscopy)로 분석된 농도와 비교 검증하였다. GC는 Agilent Technologies사의 490

Micro GC를 이용하였고, 분석 전 표준가스 시료(Rigas사: N₂=73.92, O₂=20.07, CO₂=5.01, CH₄=1.00%)를 이용하여 보정하였다. 각각의 가스들은 GC에 장착된 2개의 column을 통해 분석되었으며 N₂, O₂와 CH₄는 Molsieve 5A column으로 분석되었고 CO₂는 PPU column으로 분석되었다. 동일 시료를 3회 반복 분석하였고, 분석 결과의 변동 계수(CV(%): coefficient of variation= $\sigma/\mu \times 100$)의 평균은 O₂의 경우 0.4, N₂는 0.1, CO₂는 2.2%로 나타났다.

2.2.3. 불포화대 CO₂ 탄소동위원소 분석

불포화대 CO₂의 탄소 동위원소 분석은 CRDS를 이용하였다. CRDS 분석은 특정 파장의 레이저를 속이 비어 있는 광학 용기 내부로 조사 한 후 광에너지의 감소를 측정하여 가스 성분을 선택적으로 빠른 시간 안에 분석하는 방법으로 동위원소뿐만 아니라 CO₂ 농도도 분석된다(Krevor et al., 2010; Garcia-Anton et al., 2014). 본 연구에서는 Picarro사의 G2121-i 모델을 이용하였으며, 분석 전 IAEA(international atomic energy agency)의 탄소 동위원소 인증 표준물질 IAEA-CO-1(2.492‰), CO-8(-5.764‰), CO-9(-47.321‰)을 이용하여 보정하였다. CRDS 장비의 기체 시료 도입부에 gas bag을 연결한 후, 15분 동안 분석하여 최초 5분 동안의 값은 버리고, 이후 6~8분 동안 측정값의 평균을 취하였다. 분석 값의 CV는 평균 1.0%, 최대 4.3%이다. 분석결과는 탄소동위원소 기준물질(PDB: Pee Dee Belemnite)과의 비율인 δ값으로 표시하였다(Clark and Fritz, 1997). CRDS로 분석된 CO₂ 농도는 GC로 분석된 CO₂ 농도와 거의 일치하였다($CO_{2(GC)} = 0.98 \cdot CO_{2(CRDS)} + 129.09$; $R^2 = 1.00$). 따라서 GC와 CRDS 분석의 정확도는 높다고 평가할 수 있으며, 가스의 타 성분 농도 표시와 일관성을 유지하기 위해 이후 GC로 분석된 CO₂ 농도를 표시하였다.

2.2.4. 지표 토양 CO₂ 플럭스 및 농도 측정

지표 토양 CO₂ 플럭스는 지표부터 발생되는 CO₂의 유량이다. CO₂ 플럭스는 반구형 챔버를 지표에 밀착시킨 후 챔버 내로 유입되는 지표 토양의 농도를 시간별로 측정하여 식 (1)과 같은 수식으로 유량(플럭스)을 계산한다(식 1; Jung et al., 2014). 이때 측정되는 CO₂는 가스 내 수분을 제거한 dry CO₂이며, 대체로 가스 측정에 있어 가스의 농도는 수분을 제거한 농도를 나타낸다.

$$F_c = k \cdot \frac{10VP_0 \left(1 - \frac{W_0}{1000}\right)}{RS(T_0 + 273.15)} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

여기서 F_c 는 CO₂ 플럭스(g/m²/s), k 는 단위 변환 상수(3.8), V 는 챔버 부피(cm³), P_0 는 초기 압력(kPa), W_0 는 초기 물 분자 몰분율(mmol/mol), R 은 기체상수(8.31 m³Pa/K/mol), S 는 챔버 단면적(cm²), T_0 는 초기 온도(°C), $\partial C/\partial t$ 는 수분 보정 CO₂의 몰분율(μmol/mol/s)이고 이를 측정한다. 측정에 사용된 장비는 미국 Li-COR사의 Li-8100A이다. 한편 플럭스 측정 전 퍼지(purge) 단계에서는 챔버를 개방하고 대기를 흡입하여 CO₂ 농도를 측정하고, 이 값을 대기 CO₂(air CO₂)로 간주하고 기록하였다. 또한, 약 2분간의 플럭스 측정의 맨 마지막 CO₂ 농도를 지표 토양 CO₂ 농도로 간주하고 기록하였다.

3. 연구 결과 및 토의

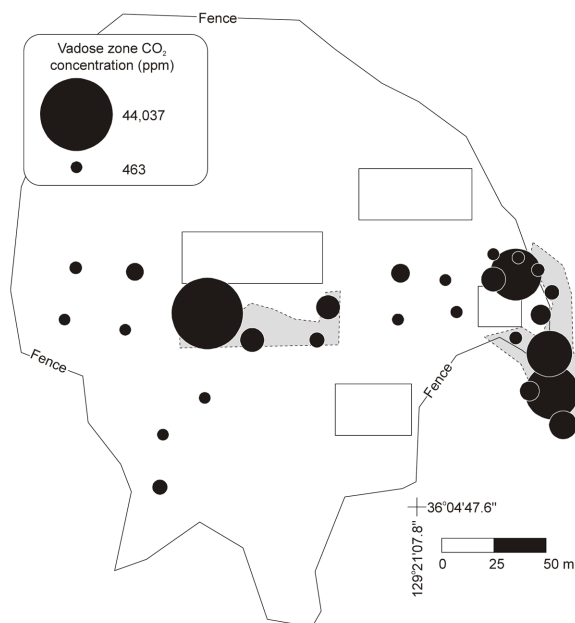
3.1. 불포화대 CO₂ 농도 분포 및 기원

연구 지역 불포화대 가스의 CO₂ 농도는 평균 7,862 ppm으로 나타났고, 중간값은 2,987 ppm이다(Table A). 평균과 중간값의 큰 차이는 CO₂ 농도분포가 낮은 값으로 치우친 비대칭 분포를 나타내기 때문이다(왜도=2.1). 일반적으로 토양 내 CO₂ 농도는 1,000~100,000 ppm 정도로 알려져 있다(Clark and Fritz, 1997). Otway 프로젝트에서 주입 전, 후 6년 동안의 토양 CO₂의 중간값은 500~5,200 ppm으로 나타난 바 있다(Schacht and Jenkins, 2014). ZERT 프로젝트에서는 CO₂ 주입 전 CO₂의 중간값은 6,000~10,000 ppm의 범위를 나타내었고(Lewicki et al., 2010), Weyburn 프로젝트에서는 주입 전 CO₂의 중간값은 14,000~125,000 ppm으로(Beaubien et al., 2013) 중간값의 범위도 지역에 따라, 계절에 따라 크게 차이 나고 있다. 연구 지역 불포화대 CO₂ 농도의 중간값은 ZERT나 Weyburn 보다는 낮지만, Otway의 중간값의 변화 범위에 포함된다고 할 수 있다. 불포화대 CO₂는 미생물의 호흡에 의해서 발생하는 것이 일반적이다. 이는 온도, 토양 수분 및 유기물 함량, 산소 함량 등에 영향 받고, 일 변화, 계절 변화를 겪는다. 이러한 변화의 요인과 CO₂의 관계를 밝히고, 타당한 자연 배경 농도 데이터베이스를 구축하기 위해서는 향후 연구 지역에서 시간별, 계절별 불포화대 CO₂ 농도 및 토양 온도, 수분 등의 측정이 필요하다.

연구 지역의 대부분을 차지하는 B 지역에서 CO₂ 농도의 중간값은 762 ppm으로 나타났고, A 지역에서는 9,337 ppm으로 나타났(Table 1, Fig. 3). A 지역은 B 지역에 비하여 사질, 식양질 토양의 비율이 높으며, 주변에 식생이 분포하는 지역이다. 따라서 A 지역 불포화대에서는

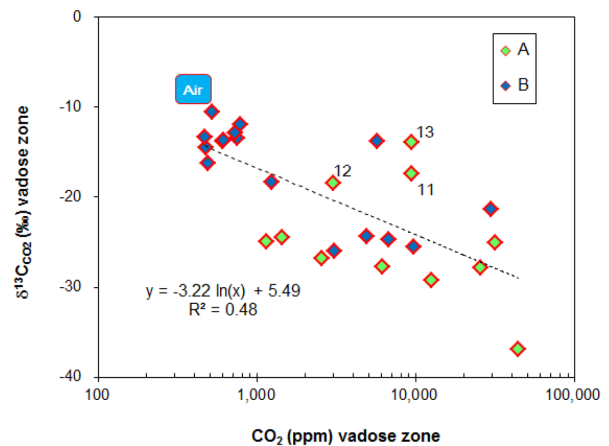
Table 1. Gas concentration in the vadose zone, CO₂ flux and concentration through ground surface and the atmospheric CO₂ concentration in the study area.

Statistics	Vadose zone					Surface		
	CO ₂ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ flux (g/m ² /d)	Soil CO ₂ (ppm)	Air CO ₂ (ppm)
Number	27	27	27	27	27	33	33	33
Mean	7,862	-20.3	19	78	0.00	4.1	453	429
Median	2,987	-18.4	20	77	0.00	2.9	448	428
Min	463	-36.9	10	76	0.00	1.2	439	421
Max	44,037	-10.6	21	85	0.00	16.4	506	445
Skewness	2.0	-0.4	-2.2	2.2	—	2.2	2.0	0.7
Median area A	9,337	-25.1	19	77	0.00	5.2	455	429
Median area B	762	-14.2	20	77	0.00	2.6	448	427

**Fig. 3.** CO₂ concentrations in the vadose zone in the study area.

CO₂가 더 많이 발생하였을 가능성이 있다. B 지역 불포화대 가스는 대기와의 소통으로 인해 낮은 CO₂ 농도를 나타내는 것으로 보이며, B 지역에서 불포화대 가스 시료 채취 심도가 A 지역 보다 얇기 때문에 A 지역 보다는 대기의 영향을 더 받았을 수 있다. 뿐만 아니라 B 지역은 기반암이 노출되거나 자갈이 분포하고, 주변에 식생을 찾아보기 어렵기 때문에 CO₂의 발생이 어려운 환경이라고도 할 수 있다.

A 지역과 B 지역 간의 CO₂ 농도 및 발생 원인의 차이는 동위원소 함량비($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)의 차이로 확인할 수 있다. A 지역 불포화대 CO₂의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 중간값은 -25.1‰로 B 지역보다(중간값 = -14.2‰) 11% 정도 낮다. C₃ 식물

**Fig. 4.** The relation between CO₂ concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ in the vadose zone.

의 생분해로 발생하는 CO₂의 탄소동위원소는 -34 ~ -23‰로 알려져 있다. 여기서 C₃ 식물은 보리, 밀, 콩 등을 포함하며, 지구 상 식물의 85%를 차지하는 식물로서 광합성을 통해 대기 CO₂(-7‰)보다 17~40‰ 낮은 탄소를 동화시키는 식물이다(Faure, 1998; Clark and Fritz, 1997). 반면 대기 CO₂보다 2~3‰ 낮은 동화를 일으키는 C₄ 식물(옥수수, 사탕수수 등)은 연구지역 주변에서 관찰되지 않는다. 따라서 A 지역 불포화대에서 발생하는 CO₂는 C₃ 식물 기원 유기물의 산화에 의해 발생한 것으로 볼 수 있다. Otway에서는 불포화대 CO₂의 기원을 대부분 C₃ 식물로 추정하면서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 값이 -10.2 ~ -24.2‰ 범위를 나타내는 것을 근거로 제시한 바 있다(Schacht and Jenkins, 2014).

CO₂ 농도와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 대체로 A 지역의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 낮고 CO₂ 농도는 높게 나타났다(Table 1). B 지역의 일부 시료에서 높은 CO₂ 농도와

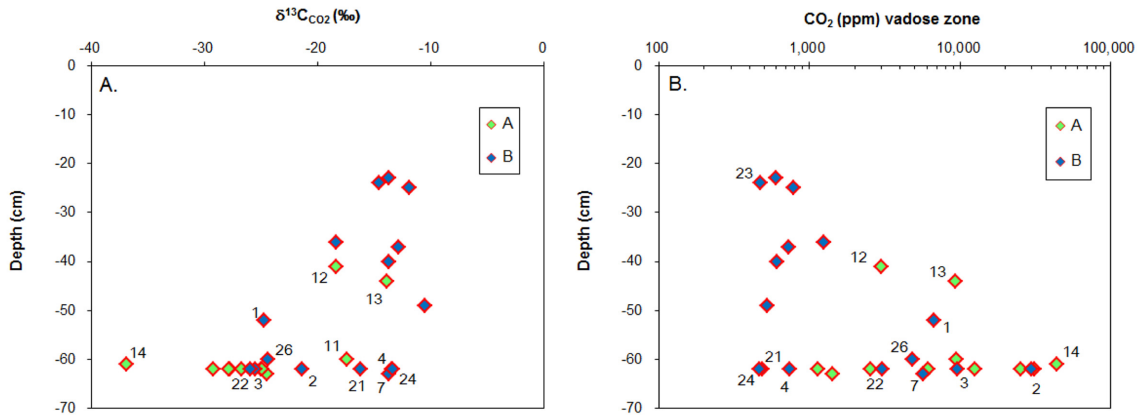


Fig. 5. Depth profile of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (A) and CO_2 concentrations (B) in the vadose zone.

낮은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 나타내고 있다(Fig. 4). 이는 B 지역 일부에서도 불포화대 내에서 유기물의 산화가 발생한 결과로 생각된다. A, B 지역을 아울러 CO_2 - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 부의 상관관계는(Fig. 4: $R^2=0.48$) 대기의 혼합으로 설명될 수 있다. 불포화대 가스 시료 채취 심도가 얕으면 대체로 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 값이 높게 나타난다(Fig. 5A). 즉 얕은 심도의 불포화대에서 대기의 영향을 상대적으로 많이 받은 것으로 생각할 수 있다. B 지역에서는 60 cm 정도의 심도에서도 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 값이 관찰되고 있다(4, 7, 21, 24 지점, Fig. 5A). 이는 B 지역 일부에서는 60 cm 심도까지 불포화대 가스가 대기와 상호 작용 할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 B 지역에서는 CO_2 가 누출될 경우 대기로 유출될 가능성이 크다고 할 수 있다. 한편 A 지역에서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 가 높게 나타난 12, 13번 지점은 A 지역 중에서 샘플링 심도가 얕은 지점이다(Fig. 5A; 12번=41 cm; 13번=44 cm). 12, 13번 지점은 14번과 함께 인위적으로 조성된 화단에 위치하며(Fig. 1), CO_2 농도는 높게 나타나고 있다(Fig. 5B; 12번=2,987 ppm; 13번=9,337 ppm). A 지역의 다른 시료에 비해 얕은 심도(약 40 cm)를 나타내는 12, 13번 지점에서도 대기의 혼합이 발생하였을 가능성이 크다.

3.2. 불포화대 CO₂의 용해 가능성

토양에서 미생물의 호흡에 의해 유기물이 분해되어 산소를 소모하고 CO_2 를 발생시키면, 발생한 CO_2 는 충전되는 빗물에 용해되거나, 탄산염 광물의 침전 때문에 감소할 수 있다(Romanak et al., 2012). 식 2는 가장 단순한 형태의 유기물 산화 반응을 나타내고 있다.



이 경우 O_2 와 CO_2 는 1:1의 부의 관계를 나타낸다. Fig. 6A에는 연구 지역에서 측정된 CO_2 농도와 O_2 농도를 나타내었다. 본 연구 지역 불포화대 CO_2 농도는 미생물의 호흡 선(Fig. 6A: biological respiration 선)의 좌측에 분포한다. 이는 유기물 산화에 의해 발생한 CO_2 중 일부가 충전되는 빗물에 용해되었을 가능성을 나타낸다(Romanak et al., 2012). 불포화대 가스 시료 채취 4일 전 약 18 mm 정도 비가 왔기 때문에(Fig. 2B) 용해에 의해 CO_2 가 감소했을 가능성이 있다. 특히 11, 14번이 위치한 지역은 사질 토양이 분포하는 지역으로 연구 지역 내에서도 빗물의 침투가 상대적으로 쉬울 것으로 예상되는 지역이다.

불포화대 가스가 충전되는 강우에 용해되면 N_2 의 농도가 높아질 수 있다(Romanak et al., 2012). Romanak et al.(2012)은 CO_2 의 용해에 의해 불포화대의 압력이 낮아지고, 이에 따라 대기가 불포화대로 유입될 수 있다고 하였다. Schacht and Jenkins(2014)도 Otway의 불포화대 N_2 농도가 대기의 N_2 농도 보다 높아지는 현상을 해석하면서 Romanak et al.(2012)의 해석을 지지하였다. 그러나 불포화대 가스 압력의 저하로 대기가 유입되면, N_2 의 농도는 희석되어 오히려 낮아질 수 있으므로 Romanak et al.(2012)의 해석 방법은 재고해 봐야 한다. 반면에 N_2 농도의 증가는 가스의 용해도 차이만으로 설명될 수 있다. CO_2 의 용해도는 N_2 의 용해도에 비하여 약 52배 높고(25°C), O_2 에 비해서는 33배 높다. 14번 지점($\text{CO}_2=4.4\%$, $\text{O}_2=9.8\%$, $\text{N}_2=83.9\%$)의 경우 미생물의 호흡으로 O_2 가 11.8%가 소모되었다고 가정하면(대기 O_2 를 21%로 가정, 토양 O_2 측정값 9.8%), CO_2 는 11.8%가 생성된다(Fig. 6B). 생성된 CO_2 중 7.8%가 충전되는 강우에 용해되었다고 가정하면(open system), O_2 는 0.2%, N_2 는 0.1% 용해

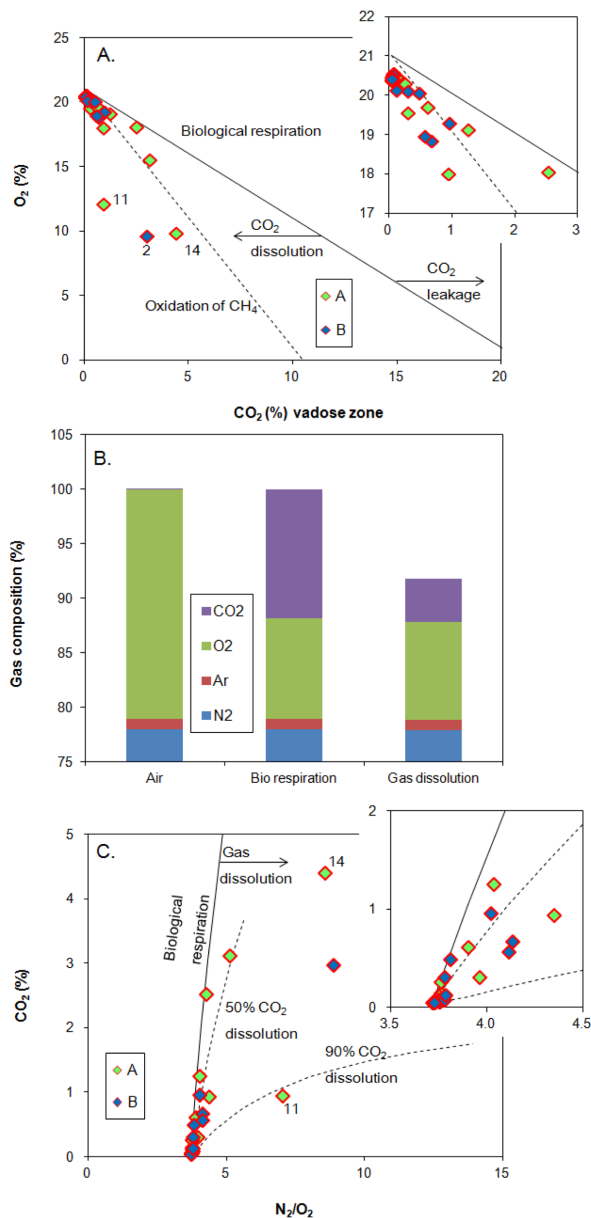


Fig. 6. The relationship between gas components in the vadose zone. (A) CO_2 versus O_2 . The lines and the arrow represent the chemical process suggested in Romanak et al. (2012). (B) Changes in gas components in the location 14 in Figure 1 due to the gas dissolution from the vadose zone. (C) N_2/O_2 versus CO_2 . The dotted lines show the changes in N_2/O_2 and CO_2 in the vadose-zone gas with the gas dissolution.

될 수 있다. 따라서 잔류 CO_2 의 농도는 4.0%, O_2 는 9.0%, N_2 는 77.9%이지만, 전체 가스의 압력이 9% 줄어든게 되므로, 가스의 상대적인 농도는 이에 비례해서 높아지게 된다(Fig. 6B). 보정된 농도는 CO_2 4.4%, O_2 9.8%, N_2 84.8%로 CO_2 와 O_2 의 농도는 측정된 값과 비

슷하고, N_2 농도는 측정값(83.9%)에 비해 약간 높지만, 대기 농도에 비하여 높아진다. 이 때 불포화대 가스의 압력이 낮아졌기 때문에 대기가 유입될 수 있으나, N_2 농도가 증가하는 현상은 가스종의 용해도 차이로도 충분히 설명 가능하다.

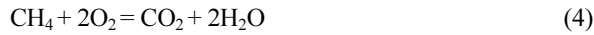
한편 Fryar et al.(2000)은 불포화대에서 탈질이 발생하여 N_2 의 농도가 증가할 수 있다고 하였다. Fryar et al. (2000)은 토양 유기물이 비교적 많고 혐기성 조건이 형성된 플라야 하부의 불포화대에서 측정된 토양수와 가스, 동위원소 함량을 근거로 탈질 현상의 가능성을 주장하였다. 그러나 본 연구 지역은 불포화대의 높은 산소 농도로 봤을 때 탈질이 발생할 정도의 혐기성 조건이 형성되지 않는 것으로 판단되기 때문에, 탈질에 의한 N_2 증가의 가능성을 고려하는 것은 무리이다.

N_2/O_2 - CO_2 관계를 통해서도 불포화대 가스의 용해 가능성을 논할 수 있다. 미생물의 호흡에 의해서 CO_2 가 발생될 경우 N_2/O_2 의 비율과 CO_2 의 관계는 Fig. 6C의 미생물 호흡(biological respiration) 선을 따라 변화하게 된다(Romanak et al., 2012). 본 연구지역 불포화대 가스는 대부분 미생물 호흡선의 우측에 도식된다. 이는 불포화대 가스의 용해를 지시한다. 미생물의 호흡에 의해 발생한 CO_2 가 50% 또는 90% 용해 될 때, 앞서 14번 지점에 적용한 계산 방법(용해도 차이)을 Fig. 6C에 도식하였다. 연구 지역의 대부분의 시료가 불포화대 가스의 용해에 의해 가스 성분비가 변화하는 것으로 판단된다. Romanak et al.(2012)은 높은 N_2/O_2 의 비율과, 미생물 호흡 선의 우측 영역이 가스의 용해 반응으로 해석 한 바 있다.

살펴본 바와 같이 O_2 - CO_2 의 관계, N_2 의 증가 현상, N_2/O_2 - CO_2 관계는 불포화대 가스가 충전되는 경우에 용해되었을 가능성을 시사한다. Sung et al.(2015)는 자연적으로 지표로 배출되는 CO_2 의 농도를 측정하였는데, 강우 시 CO_2 의 농도가 강우 이전 보다 낮아지는 현상을 보고한 바 있다. Annunziatellis et al.(2008) 역시 불포화대로 충전되는 빗물에 CO_2 가 용해되기 때문에 강우 시 CO_2 의 농도가 감소할 수 있음을 언급하였다. 불포화대에서 가스가 용해된 물은 심부로 이동하기 때문에 불포화대는 열린 계(open system)라고 할 수 있다. 불포화대 가스 시료 채취 4일 전에 18 mm 비가 왔기 때문에 4일 후까지 가스 용해의 영향이 지속되는 지는 의문이다. 불포화대에서 충전되는 강우 또는 토양 수분으로 가스가 용해되는 현상을 확증하기 위해서는 강우에 따른 불포화대의 압력 변화, 가스의 농도변화, 토양수의 화학성분 변화 등의 추가적인 데이터가 필요하다.

3.3. CH₄의 유입과 산화 가능성

Romanak et al.(2012)에 의하면 석유 또는 가스층으로부터 CH₄가 이송되어 지표 토양으로 도달할 경우 식 4와 같이 메탄가스가 CO₂로 산화 될 수 있다.



이 때 생성되는 CO₂와 소모되는 O₂사이에는 1:2의 관계가 나타난다(Fig. 6A 점선). Lee et al.(1998)에 의하면 본 연구 지역 인근의 지하수(심도 170~700 m)에서 추출된 가스에서 CH₄가 다량(0.5~37.6%) 검출된 바 있다. Fig. 6A에서 측정지점의 대부분은 점선 근처에 도시되어 CH₄의 산화에 의한 CO₂ 발생을 고려할 수 있다.

본 연구 지역의 불포화대에서 CH₄는 검출되지 않았으나(Table A), 14번 지점의 경우 CO₂ 농도가 4.4%로 높고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 가 -36.9‰로 낮게 나타났으므로 CH₄로부터 산화된 CO₂의 유입을 의심해 볼 만 하다. Romanak et al.(2012)은 -18.6~-19.8‰로 비교적 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 도 메탄의 산화의 영향을 받은 것으로 해석 한 바 있다. Lee et al.(1998)에서 본 연구 지역 인근 지하수의 메탄 동위원소는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -65.1±5.4‰로 보고 한 바 있다. CH₄와 CO₂의 동위원소 분별은 20°C에서 약 70‰로 알려져 있으나(Friedman and O'Neil, 1977), 닫힌계에서 CH₄ 모두 산화된다면 발생된 CO₂의 동위원소는 -65‰ 정도의 낮은 값을 나타내게 된다. 따라서 CH₄ 산화로 발생된 CO₂가 혼합되었을 가능성을 생각해볼 수 있다(식 5). 만약 14번 지점에서 미생물 호흡에 의한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 가 -23.6‰(14번을 제외한 A지역 시료의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 평균)으로 가정하고 동위원소 질량보존식을 적용하면(식 5), CH₄ 산화로 발생한 CO₂의 비율은 32%로 계산될 수 있다.

$$x_c = \frac{\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_o}{\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_o} \quad (5)$$

여기서 x_c 와 $\delta^{13}\text{C}_c$ 는 각각 CH₄ 산화로부터 발생한 CO₂의 비율과 탄소 동위원소(-65‰), $\delta^{13}\text{C}_o$ 는 미생물 호흡에 의해 발생한 탄소 동위원소(-23.6‰), $\delta^{13}\text{C}_m$ 은 14번 지점에서 측정된 탄소 동위원소 -36.9‰이다. 위와 같이 탄소 동위원소를 해석할 경우 CH₄의 산화로 발생된 CO₂의 유입이 가능하다고 해석될 수 있다. 그러나 본 연구 지역의 불포화대로 CH₄ 또는 CH₄의 산화로 발생된 CO₂의 유입을 입증하기 위해서는 보다 깊은 심도에서 CH₄를 확인할 필요가 있다.

3.4. 불포화대-지표 CO₂ 유동

연구 지역 지표에서 측정된 CO₂ 플럭스의 평균은 4.1 g/m²/d이고, 중간값은 2.9로 나타났다(Table 1). 온대 기후의 목초지, 경작지, 열대 사바나 기후에서의 일반적인 식물의 호흡에 의한 CO₂ 플럭스는 10~20 g/m²/d로 알려져 있다(Jung et al., 2014). 미국 Utah의 탄산수 산출 지역에서 측정된 배경치(탄산수 관정 인근 지역을 제외한 지역)는 0~10 g/m²/d로 보고되었다. 이태리 화산 지역에서의 토양 CO₂ 플럭스의 중간값은 약 5.1 g/m²/d로 보고된 바 있다. 이에 비하면, 본 연구 지역에서 측정된 CO₂ 플럭스의 중간값은 낮은 편에 속한다. 연구 지역의 낮은 CO₂ 플럭스는 연구 지역의 많은 부분에서 기반암이 노출되거나 기반암의 풍화로 형성된 자갈의 분포가 우세한 토양 특성에 기인한 것으로 판단된다. 연구 지역 내에서도 B 지역(2.6 g/m²/d)의 플럭스는 A 지역의 플럭스(5.2 g/m²/d)보다 낮게 나타나고 있다(Table 1).

지표 토양의 CO₂ 농도도 A 지역(455 ppm)이 B 지역(448 ppm)에 비해 다소 높게 나타났다(Table 1). 그러나 A 지역과 B 지역의 지표 토양 CO₂의 농도 차이는 지역 간 플럭스 차이에 비해 크지 않다. 즉 지표에서의 토양 CO₂ 농도는 토양의 특성에 크게 영향 받지 않고, 배출 즉시 대기와 혼합되고 있는 것으로 판단된다. 그러나 측정된 지표 토양 CO₂는 토양으로부터 배출되는 CO₂라는 점은 분명해 보인다. 플럭스 측정 전 퍼지(purge) 단계에서 측정된 CO₂를 대기 CO₂로 간주하고, 대기 CO₂의 농도와 토양 CO₂ 농도의 관계를 도시하였다(Fig. 7A). 1개 시료를 제외하고(18번 지점), 모두 대기 CO₂ 보다 토양 CO₂ 농도가 높게 나타났다(Fig. 7A). 또한 토양 플럭스가 높을수록 CO₂ 농도가 증가하는 것으로 보아(Fig. 7B: R²=0.79), 지표 토양 CO₂ 농도는 토양에서 생성되어 배출되는 CO₂를 반영한다고 볼 수 있다.

지표에서 측정된 CO₂ 플럭스는 불포화대 CO₂의 배출에 의한 결과로 판단된다. 이러한 현상은 A 지역에서 보다 뚜렷하게 나타나는데, 불포화대 CO₂ 농도와 지표 CO₂ 플럭스의 관계에서(Fig. 7C) A 지역의 경우 불포화대 CO₂ 농도의 증가에 따라 CO₂ 플럭스가 증가하는 양상을 나타낸다. 게다가 A 지역에서 이러한 증가 양상은 두 개의 작은 지역으로 나누어 볼 수 있다. 즉 식양질 토양이 분포하는 숲(Fig. 1에서 28, 29, 31, 32, 33번 지점)과 사질 토양이 분포하는 화단(Fig. 1에서 11, 12, 13, 14번 지점)에서 증가 양상이 다르게 나타난다(Fig. 7C). 식양질 토양에서 CO₂ 플럭스의 증가비율이 사질 토양보다 높게 나타나는데, 이는 식양질 토양 분포 지역의 지표에 식물

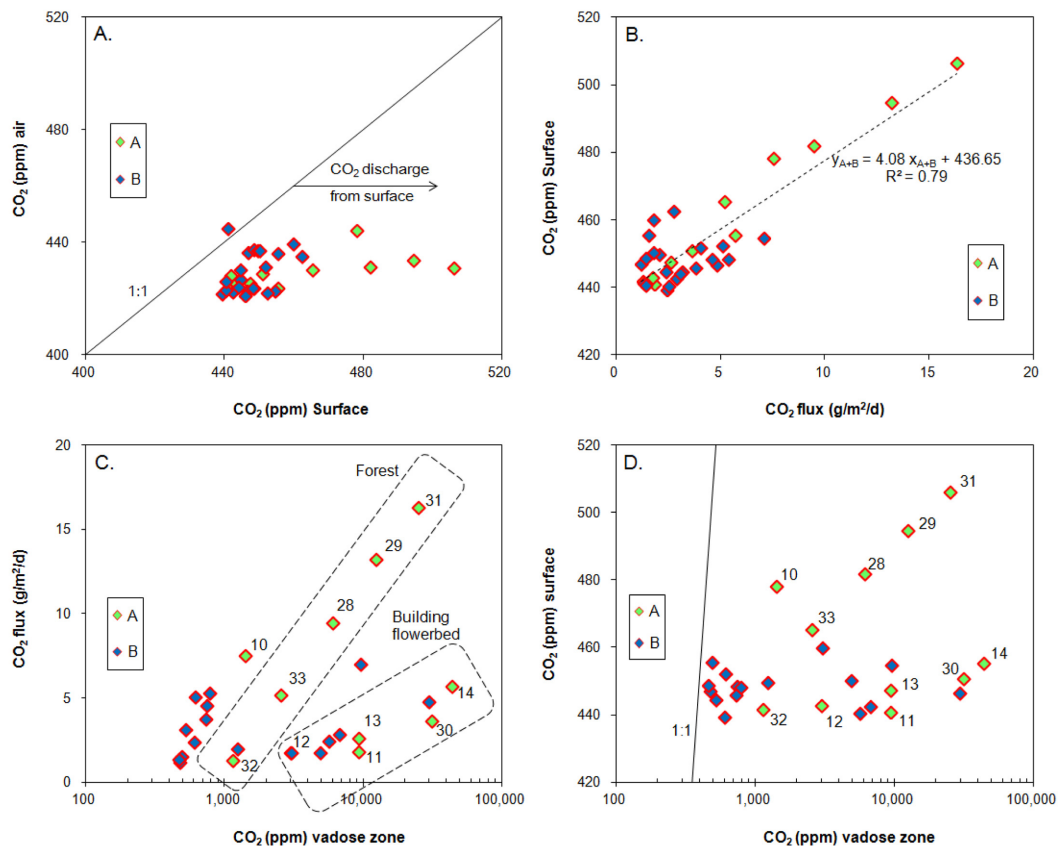


Fig. 7. (A) CO₂ concentrations through ground surface versus the atmospheric CO₂ concentrations. (B) CO₂ fluxes through ground surface versus CO₂ concentrations through ground surface. (C) CO₂ concentrations in the vadose zone versus CO₂ fluxes through ground surface. (D) CO₂ concentrations in the vadose zone versus CO₂ concentrations through ground surface.

의 잔해 등이 더 많아서 CO₂ 플럭스 증가비율이 더 높아진 것으로 사료된다. 이는 불포화대와 지표 CO₂ 농도의 관계에서도 나타난다. A 지역 중에서도 식양질 토양 분포 지역(숲)에서 지표 CO₂ 농도의 불포화대 CO₂ 농도에 대한 변화율이 사질 토양 분포 지역(화단) 보다 더 크다(Fig. 7D). 이는 식양질 토양에 상대적으로 많은 토양 유기물, 미생물이 있기 때문인 것으로 보인다. 한편 B 지역에서는 불포화대 CO₂ 농도와 지표의 CO₂ 플럭스, 농도가 큰 상관성을 나타내지 않는다(Fig. 7C, D). 즉 B 지역에서는 불포화대 CO₂의 농도가 높다하더라도 불포화대 CO₂가 지표의 플럭스, 농도에 크게 영향을 미치지 못한다. 이는 B 지역에서는 지표 근처에서 혼합이 발생하기 때문인 것으로 생각된다.

지표에서 측정된 CO₂ 농도와 플럭스의 관계를 통하여 토양 CO₂의 유동을 확산(defusion) 또는 이송(advection) 작용으로 구분할 수 있다. Jung et al.(2014)는 Utah 지역의 CO₂ 플럭스를 해석함에 있어 플럭스 10 g/m²/s 이하를 배경치로 설정하고, 이때 지표의 CO₂ 농도와의 상

관관계를 통하여 확산 또는 이송을 구분하였다(Fig. 8). 즉 지표의 CO₂ 농도 증가와 상관없이 플럭스가 증가하면, 확산을 주요 유동 메커니즘으로 해석하고, CO₂ 플럭스가 배경치 이상에서 농도와 선형적으로 증가하면 이송이 주된 메커니즘으로 작용하는 것으로 설명하였다. 이와 같은 관점에서 본 연구 지역의 결과를 보면, 대부분의 측정지점에서 토양 CO₂가 확산을 통하여 지표로 배출되고 있다고 할 수 있다(Fig. 8). 그러나 A 지역의 몇몇 지점에서는 Jung et al.(2014)의 구분으로 이송의 영향이 일부 나타난다고 할 수 있다. Cerling et al.(1991)에 의하면 토양 내에서 확산이 발생할 경우 토양 표면에서 배출되는 CO₂의 탄소 동위원소는 불포화대 CO₂의 동위원소에 비하여 약 4‰ 정도 낮은 값을 나타내게 된다. Kayler et al.(2010)은 탄소동위원소 실험 연구를 통하여 확산과 이송을 구분하는 시도를 하였다. 그 결과 실험 토양에서는 이송은 매우 적으나, 모델링은 확산-이송 모델이 확산만을 고려한 모델보다 더 잘 설명된다고 밝힌 바 있다. 토양 CO₂의 유동 메커니즘을 설명하거나, 향후 CO₂ 주입에

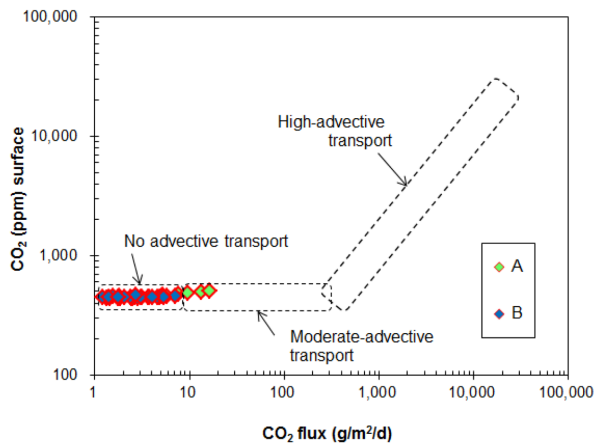


Fig. 8. CO₂ fluxes versus concentrations. The dotted lines define the transport mechanism (Jung et al., 2014).

따른 토양 CO₂ 모니터링에는 확산에 의한 탄소 동위원소의 변화를 고려할 필요가 있다(Mayer et al., 2015).

4. 결 언

한국지질자원연구원 포항 분원 부지에서 CO₂ 주입 시험 이전에 토양 CO₂(불포화대 CO₂ 농도, 동위원소, 지표 CO₂ 플럭스, 농도)의 배경 조사를 수행하였다. 불포화대 CO₂ 농도의 중간값은 약 3,000 ppm(463~44,037 ppm)으로 나타났고, CO₂의 탄소 동위원소는 -18.4‰(-36.9~-10.6)으로 나타났다. 탄소 동위원소 결과로 보았을 때 불포화대 CO₂는 C₃ 식물의 잔해가 미생물의 호흡에 의해 분해되어 발생 하였다. 불포화대 농도는 토양과 식생의 특성에 영향 받으며, 일부 시료는 대기와 혼합으로 감소한다. 대부분의 불포화대 가스는 토양수분에 용해되는 것으로 판단된다. 가스 성분의 용해도 차이로 인하여 N₂의 농도는 증가하는 것으로 보이는 현상이 나타난다. 본 연구에서는 O₂-CO₂ 관계, N₂ 농도, N₂/O₂-CO₂ 농도의 관계를 통해 불포화대 가스가 용해되고 있다고 판단하고 있으나, 이러한 현상을 입증하지는 못하였다. 이를 입증하기 위해서는 강우 전/후의 불포화대 가스 압력 변화, 가스의 농도 변화 등의 추가적인 측정, 또는 실내 모사 실험이 필요하다. 불포화대 가스가 용해되는 현상을 입증하는 것은 중요하다. 왜냐하면 누출된 CO₂가 용해되어 농도가 감소한다면, 누출을 판별하기 어렵기 때문이다. Romanak et al.(2012)가 제안한 화학반응기반(process-based) 누출 판별법에서는 불포화대 가스의 용해를 고려하였으나, 이를 정량적으로 설명하지 않았다. 또한 불포화대 CO₂가 충전되는 강우 또는 토양 수분에 용해되어 제거 된다면, 누출이

의심이 되는 지역의 토양에 물을 뿌려줌으로써 일시적이거나 토양의 누출을 저감시킬 수도 있다.

한편 본 연구에서는 CH₄가 산화되어 불포화대로 유입될 가능성을 제기하였다. 연구 지역 불포화대에서 CH₄ 농도는 검출되지 않았으나, CO₂의 탄소 동위원소 값을 보았을 때 14번 지점에서 CH₄ 유입의 가능성을 배제하기 어렵다. CH₄ 또는 CH₄의 산화로 발생된 CO₂의 유입은 토양 CO₂ 모니터링 시 유의하여야 한다. 따라서 연구 지역의 불포화대 심부 또는 지하수면 아래에서 CH₄ 농도 및 분포를 CO₂ 주입 전에 확인하여야 할 필요가 있다.

불포화대-지표로 이어지는 CO₂의 유동은 식양질, 사질 토양이 분포하는 A 지역 일부에서는 확산 현상과 이송 현상이 동시에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 반면 자갈이 주로 분포하고 식생이 없는 B 지역에서는 확산 또는 대기와의 혼합이 주요 CO₂ 유동 메커니즘으로 작용하고 있는 것으로 판단된다. 본 연구의 경험을 통하여 해외에서 표준화 되어있는 토양 CO₂ 모니터링 방법을 국내 실정에 맞게 확립하였고, 이를 토대로 CO₂ 모니터링 기술을 개선할 수 있는 토대를 마련하였다. 토양 CO₂의 용해, CH₄의 유입 등 자연적인 토양 CO₂의 변화로부터 CO₂의 누출을 감지하기 위해서는 자연적인 현상에 대한 충분한 이해와 더불어 넓은 지역에서 주기적인 모니터링과 추적자(tracer)의 활용이 요구된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원에서 수행중인 주요 사업 “지중주입된 이산화탄소 거동 및 누출 모니터링 현장적용 기술개발(15-3417)”의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Annunziatellis, A., Beaubien, S.E., Bigi, S., Ciotoli, G., Coltella, M., and Lombardi, S., 2008, Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Lateral caldera (central Italy): implications for CO₂ geological storage, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **2**, 353-372.
- Beaubien, S.E., Jones, D.G., Gal, F., Barkwith, A.K.A.P., Braibant, G., Baubron, J.C., Ciotoli, G., Graziani, S., Lister, T.R., Lombardi, S., Michel, K., Quattrocchi, F., and Strutt, M.H., 2013, Monitoring of near-surface gas geochemistry at the Weyburn Canda, CO₂-EOR site, 2001-2011, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **16**, 236-262.
- Bernardo, C. and de Vries, D.F., 2011, Permanent shallow subsoil CO₂ flux chamber for monitoring of onshore CO₂ geologi-
J. Soil Groundw. Environ. Vol. 21(1), p. 49-60, 2016

- cal storage sites, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, 565-570.
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., and Bowman, J.R., 1991, On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3403-3405.
- Clark, I.D. and Fritz, P., 1997, Environmental Isotope in Hydrology, Lewis Pub. New York, 328 p.
- Faure, G., 1998, Principles and Applications of Geochemistry, (2nd ed.), Prentice Hall, Upper Saddle River, 600 p.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R., 1977, Data of Geochemistry(6th ed.), Chapter KK. Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-kk.
- Fryar, A.E., Macko, S.A., Mullican III, W.F., Romanak, K.D., and Bennett, P.C., 2000, Nitrate reduction during ground-water recharge, South High Plains, Texas, *J. Contam. Hydrol.*, **40**, 335-363.
- Gale, J., Abanades, J.C., Bachu, S., and Jenkins, C., 2015, Special issue commemorating the 10th year anniversary of the publication of the intergovernmental panel on climate change special report on CO₂ capture and storage, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **40**, 1-15.
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., and Sanchez-Moral, S., 2014, Main drivers of diffusive and advective processes of CO₂-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **21**, 113-129.
- IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change), 2014, Climate change 2014 synthesis report, summary for policymakers, IPCC website. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf. Accessed 27 July 2015.
- Jenkins, C., Chadwick, A., and Hovorka, S.D., 2015, The state of the art in monitoring and verification-Ten years on, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **40**, 312-349.
- Jung, N.H., Han, W.S., Watson, Z.T., Graham, J.P., and Kim, K.Y., 2014, Fault-controlled CO₂ leakage from natural reservation in the Colorado Plateau, East-Central Utah, *Earth Planet Sc. Lett.*, **403**, 358-367.
- Kayler, Z.E., Sulzman, E.W., Rugh, W.D., Mix, A.C., and Bond, B.J., 2010, Characterizing the impact of diffusive and advective soil gas transport on the measurement and interpretation of the isotopic signal of soil respiration, *Soil Biol. Biochem.*, **42**, 435-444.
- Krevor, S., Perrin, J.C., Esposito, A. Rella, C., and Benson, S., 2010, Rapid detection and characterization of surface CO₂ leakage through the real-time, measurement of $\delta^{13}\text{C}$ signature in CO₂ flux from the ground, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **4**, 811-815.
- Lee, Y.J., Cheong, T.J., Kim, J.S., Kim, H.J., Yun, H.S., and Kwak, Y.H., 1998, Geochemistry of the hydrocarbon gases in the Pohang Area, *Korean jour. of petrol. Geol.*, **6**(1,2), 37-43.
- Lewicki, J.L., Hilley, G.E., Dobeck, L., and Spangler, L., 2010, Dynamics of CO₂ fluxes and concentrations during a shallow subsurface CO₂ release, *Environ. Earth Sci.*, **60**, 285-297.
- Mayer, B., Humez, P., Becker, V., Dalkahh, C., Rock, L., Myrntinen, A., and Barth, J.A.C., 2015, Assessing the usefulness of the isotopic composition of CO₂ for leakage monitoring at CO₂ storage sites: A review, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **37**, 46-60.
- Ministry of Trade, Industry and Energy, 2015, Press release of relevant Ministry cooperation: South Korea to cut gas emissions by 37% from BAU levels by 2030, http://www.motie.go.kr/motie/ne/presse/press2/bbs/bbsView.do?bbs_seq_n=157352&bbs_cd_n=81. Accessed 27 July 2015.
- NETL (National Energy Technology Laboratory), 2009, Best practices for: monitoring, verification, and accounting of CO₂ stored in deep geologic formations-first edition, DOE/NETL-311/081508, 136 p.
- NETL (National Energy Technology Laboratory), 2012, Best practices for monitoring, verification, and accounting of CO₂ stored in deep geologic formations-2012 update, DOE/NETL-2012/1568, 136 p.
- Romanak, K.D., Bennett, P.C., Yang, C., and Hovorka, S.D., 2012, Process-based approach to CO₂ leakage detection by vadose zone gas monitoring at geologic CO₂ storage sites, *Geophys. Res. Lett.*, **39**, L15405.
- Schacht, U. and Jenkins, C., 2014, Soil gas monitoring of the Otway project demonstration site in SE Victoria, Austria, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **24**, 14-29.
- Schlömer, S., Miller, I., and Furche, M., 2014, Baseline soil gas measurements as part of a monitoring concept above a projected CO₂ injection formation - A case study from Northern Germany, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **20**, 57-72.
- Sung, K.S., Yu, S.Y., Choi, B.Y., Park, J.Y., Han, R.H., Kim, J.C., Park, K.G., and Chae, G.T., 2015, Applicability of the Multi-Channel Surface-soil CO₂-concentration Monitoring (SCM) System as a Surface Soil CO₂ Monitoring Tool, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(1), 41-55.
- Wielopolski, L. and Mitra, S., 2010, Near-surface soil carbon detection for monitoring CO₂ seepage from a geological reservoir, *Environ. Earth Sci.*, **60**, 307-312.