

포항 및 제주 분지의 유기물에 나타나는 생물표기화합물(Biomarker)의 특성

이영주, 곽영훈, 오재호, 정태진, 김학주, 강무희 : 한국 자원 연구소
윤혜수 : 충남대학교 지질학과

서 언

생물 표기화합물 (Biological marker, 생표기물)은 퇴적물, 퇴적암, 그리고 원유에 포함되어 있는 유기 화합물로서, 특정 전구 생물체 (precursor)를 지시하는 화학 성분이다 (Brassel, 1992). 생표기물은 분자 화석 (molecular fossil)이라고도 하며 지질학에서의 역할은 일반 화석과 유사하다 (Peters & Moldowan, 1993). 그러나 화석과 비교 할 때 해상도가 떨어지고 각종 환경의 변화에 매우 민감함으로 시료의 처리 및 분석, 해석에 세심한 주의가 필요하다. 퇴적층이나 오일내의 생표기물을 분석함으로써 유기물의 특성, 퇴적 환경, 열적 성숙도 및 생물 분해 정도에 관한 정보를 얻을 수 있고, 원유와 근원암 및 원유와 원유, 근원암과 근원암의 대비를 통하여 원유의 생성 시기 및 이동 경로를 예측 할 수 있다.

본 연구에서는 생표기물 분석을 통해서 포항 분지와 대륙붕 제주 분지 유기물의 지화학적 특성을 밝히고자 하였다. 즉, 두 분지의 시료에 나타나는 여러 가지 생표기물 및 그 파라미터를 이용해서 근원 유기물의 특성, 퇴적 환경, 열 성숙도 등을 파악하고 비교 분석 하였다. 분석은 주로 가스 크로마토그래프 (GC)와 매쓰 스펙트로메터 (MS)에 의하여 수행되었고, 보다 높은 정확성을 요하는 일부 시료에 대해서는 가스 크로마토 그래피 - 매쓰 스펙트로메트리/ 매쓰 스펙트로메트리 (GC-MS/MS) 분석을 수행 하였다.

포항 분지의 B, E, F시추 코아로 부터 이암을 등간격으로 각각 56개, 57개, 57개 채취하였고, 제주 분지의 경우 옥돔-1, 거북-1, 드라곤-1, JDZ V-1, JDZ V-3, JDZ VII-1, JDZ VII-2 에서 약 700여개의 시추 암편을 등간격으로 채취하였다. 채취된 시료에 대해서 Rock-Eval 열분석을 실시하여 유기물이 풍부한 구간을 선정하여 포항 분지에서 약60개, 제주 분지에서 약 200개의 시료에 대해 생표기물 분석을 수행 하였다.

디클로로메탄과 분말 암석 시료를 섞어 가열식 자석 교반기위에서 12 시간 동안

처리한 후 유기물이 녹아 있는 디클로로메탄을 회수하여 증발 시킴으로써 생표기물 분석에 필요한 유기물을 (비투멘) 추출 하였다. 추출된 유기물은 박층크로마토그램 (thin layer chromatogram)을 이용해서 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소, NSO 성분으로 분리 하였다.

포화 탄화수소 및 생 표기물 분석은 HP 사의 5890 II GC 및 5989A MS를 이용하였다. 분석시 이용된 칼럼은 (column) 퓨즈드 실리카 (fused silica) HP-1 으로 길이 50 m, 내경 0.2mm, 필름 두께 0.11 μm 이다. 오븐의 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 부터 280 $^{\circ}\text{C}$ 까지 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온 시키다가 280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 분간 등온을 유지 시켰고 GC-MS의 이온 소스 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$, 이온화 전압은 70eV로 고정 시켜 분석을 실시 하였다. 일부 시료에 대해서는 GC-MS/MS 분석법을 이용했는데 이는 이미 개월 되어 이온화된 복잡한 모 화합물을 (parents molecule) 다시 매쓰 스펙트로메터에 통과 시켜 딸 분자를 (daughter molecule) 만들어 복잡한 화합물의 구조 및 극소량 성분을 분석해내는 것이다 (Oung, 1989). 4-메틸 스테란의 검출을 위해서는 m/z 386, 400, 414 \rightarrow 231 의 GC-MS/MS 분석, 디노 스테란이나 C₃₀ 스테란은 m/z 414 \rightarrow 98 분석 (Summons et al, 1987)을 하였다.

포항 분지

포항 분지의 시추 시료에서는 대부분 프리스테인, 파이테인이 노말 알칸 보다 우세해서 생물 분해를 받은 것으로 간주 되고, 프리스테인/파이테인 비에 의하면 퇴적 당시의 조건이 각 시추공에서 분석 구간의 최하부 일부 시료를 제외하고는 주로 환원 환경이었음을 보여 준다. 많은 구간에서 황화합물이 검출 된 것은 해성 기원 유기물 및 환원 환경에서 나타나는 특징이다. 모든 구간에서 스테란이 호판보다 우세해서 부유성 혹은 저서성 조류 기원의 해성 유기물이 주종을 이루는 것으로 나타났다. 프리스테인/nC₁₇ 과 파이테인/nC₁₈의 및 C₂₇-, C₂₈-, C₂₉- 스테란의 분석 결과 포항 시추공 시료들은 해성 유기물의 특징을 보이지만 육성 유기물의 특성도 일부 보여 준다. 이는 다른 지화학적 분석에서도 나타난 바와 같이 포항 분지 유기물은 육성 유기물의 유입이 용이한 얕은 해성 환경에서 퇴적된 것을 지시한다. 방향족 생표기물인 크로메인이 검출되고 B공의 일부 시료에 대해 수행된 GC-MS/MS 분석에 의해서 나타난 C₃₀ 스테란은 해성 환경을 나타내는 좋은 지시자가 된다.

포항 분지 B, E, F 시추공의 생물 표기 화합물중 열적 성숙 단계를 나타내는데 이용되는 트리스노르네오호판 / 트리스노르호판의 비율 (Ts/Tm) 및 모레탄 과 C₃₀

$\alpha\beta$ 호판의 비, C31 호모호판 22S/(22S+22R) 비율 그리고 C29 스테란 20S/20R 등은 모든 시추공은 심도에 따른 뚜렷한 변화를 나타내지 않고, 모든 시료가 분석 구간에서 열적으로 미성숙 단계에 머물러 있음을 나타낸다.

제주 분지

제주 분지에서는 일반적으로 스테란/호판 비가 우세했고 탄소의 홀수 우세지수 및 이소프레노이드 비율 등의 파라미터를 고려 할 때 포항 분지와는 달리 해성 기원 유기물의 특징을 나타내지 않았고 육성 유기물의 유입이 수월한 환경을 나타낸다. 그러나 거북-1공과 옥돔-1공 하부 구간의 시료는 퇴적 당시의 조건이 환원 환경이었음을 나타 내는데, 프리스테인/nC17 과 파이테인/nC18 과 C₂₇₋, C₂₈₋, C₂₉₋ 스테란의 분석 결과는 호성 유기물과 육성 고등 유기물의 점이적인 특징을 함께 보여 준다. 이는 유기물의 특성이 타입 III가 우세한 가운데 일부는 타입 I 이 혼합되어 나타나는 양상으로 볼 수 있다. 이들 시추공에서는 호소성 환경을 나타내 주는 생표기물 (4-메틸 스테란, 보트리오 코켄, 디노 스테란) 이 검출 되었고 특히 옥돔-1공의 일부 구간에서는 C₃₀ 스테란 피크도 미약하게 확인 되어 육성 고등 식물 유기물외에 호성 유기물도 상당량 포함되어 있었음을 보여 준다.

제주 분지 시추 시료의 유기물은 각 시추공에서 심도가 깊어짐에 따라서 열적 성숙도가 증가하는 것을 보여 준다. 유기물의 열적 성숙도를 나타내는 여러 가지 파라미터를 고려 할 때 제주 분지의 시추공은 시추 구간에서 모두 석유 생성 단계에 이르는 것을 알 수 있었고 특히 JDZ VII-1, JDZ VII-2 공에서는 건성 가스 생성 단계에 까지 도달하는 것으로 나타났다. 제주 분지 및 포항 분지의 생표기물이 지시하는 열적 성숙도는 다른 지화학적 분석과 일치하는 것으로 나타났다.

결론

대륙붕 제주 분지의 7개 시추공과 육상 제 3기 포항 분지의 3개 시추공 시료에서 추출성 유기물을 추출한 후에 가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피 - 매스 스펙트로스코피 및 가스 크로마토그래피 - 매스 스펙트로스코피/ 매스 스펙트로스코피 분석을 실시 하였다.

포항 분지 시추공 시료는 대부분 해성 기원 유기물 및 환원 환경의 퇴적 특징을 나타내는 가운데 육성 유기물의 유입도 상당히 있었음을 보이는데 이것은 포항 분

지의 토적 환경은 육성 유기물의 유입이 용이한 해성 환경이었음을 나타낸다.

제주 분지 유기물의 특성은 포항 분지와는 달리 전반적으로 육성 고등식물 기원 유기물의 유입이 우세한 가운데 거북-1공, 옥돔-1공의 일부 구간에서는 보트리오크켄, 4-메틸 스테란, 디노스테란등 호성 조류 기원 유기물을 지시하는 생표기물이 확인 되었다. 이는 다른 생물 표기화합물 파라메타에서도 확인 된 바와 같이 타입 III 에 비교되는 유기물이 우세한 가운데 일부는 타입 I 에 비교되는 유기물이 혼합 되어 나타나는 양상으로 볼 수 있다.

열적 성숙 단계를 나타내는 생표기물 파라메터들은 포항 분지 B, E, F 시추공에서 시추공 심도에 따라 유기물의 열적 성숙 단계는 약하게 증가하거나 변화를 나타내지 않는 것으로 나타났으며 분석된 구간의 모든 시료가 열적으로 미성숙 단계에 머물러 있음을 나타낸다. 반면 제주 분지에서 열적 성숙도는 시추된 구간내에서 모두 석유 생성 단계에 이르는 것을 알 수 있었고 특히 JDZ VII-1, JDZ VII-2 공에서는 건성 가스 생성 단계까지 도달하는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- 곽영훈, 오재호, 정태진, 손병국, 음철현, 이영주, 전치완, 김학주, 1993. 원유(가스)-근원암 대비 기술 개발. 한국자원연구소, KR-93-(T)-8, 123p.
- 곽영훈, 오재호, 정태진, 허대기, 신창수, 박관순, 박근필, 류병재, 손병국, 음철현, 황인걸, 조철현, 김현태, 이영주, 전치완, 김학주, 1995. 석유 자원 직접 탐사법 및 가스전 개발. 한국자원연구소, KR-95(T)-6, 343p.
- Brassel S. C, 1992. Biomarkers in sediments, sedimentary rocks and petroleum ; Biological origins, geological fate and applications. In: L. M. Pratt et al (Editors), Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks. SEPM short course 27, 29-72
- Brooks J., 1981, Organic maturation of sedimentary organic matter and petroleum exploration : review, in Organic maturation studies and fossil fuel exploration, edited by J. Brooks, Academic press, p. 1-37.
- Cooper B.S., 1990, Practical petroleum geochemistry, Robertson Scientific Publications 174p.
- Durand B., 1980, Kerogen, 519p.
- Fessenden R.J., Fessenden J.S., 1990, Organic chemistry, Brooks/Cole Publishing Co.1137 p.

- Mackenzie, A. S., Patience, R. I., Maxwell, J. R., Vandembroucke, M., and Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. Changes in the Configuration of ayclic isoprenoid alkanes, steranes, and tritpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1709-1721.
- Oung J., 1989, The development and application of novel mass spectrometric techniques for the analysis of biomarkers in crude oils and rock extracts, PhD Dissertation, University of Oklahoma. 248 pp.
- Peters K. E. and Moldowan J. M., 1993, *The Biomarker Guide -interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments-*, Prentice Hall, 363 p.
- Philp R. P., 1985, *Fossil Fuel Biomarkers - application and spectra-*, Elsevier, 294p.
- Seifert, W. K., and Moldowan, J. M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: R. B. Johns (Editor) *Methods in geochemistry and geophysics*, 24, 261-290.
- Tissot. B. P., and Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, New York. 699 p.
- Waples D. W., 1985, *Geochemistry in Petroleum Exploration*, D. Reudel Publishing Co. 232p.