

국내 대륙붕 및 육상에 분포하는 탄화수소 가스의 지화학

이영주¹⁾, 정태진¹⁾, 곽영훈¹⁾, 김학주¹⁾, 윤혜수²⁾

¹⁾ 한국자원연구소 석유해저연구부, 대전광역시 유성구 가정동 30

²⁾ 충남대학교 지질학과, 대전광역시 유성구 궁동 220

ABSTRACT

The chemical compositions of natural gases and isotopic compositions of hydrocarbon gases were analyzed to characterize the properties of the gases which were found in the exploratory wells from offshore Korea, as well as those dissolved in the ground water onshore in the Pohang area.

Natural gases from the offshore area mainly consisted of hydrocarbon gases (97.98~100%). The gases were composed of methane (90~96%) and minor amounts of heavier components up to C₆. Hydrocarbon gases extracted from the groundwater in the Pohang area consisted of methane (27~376420 ppm) and ethane (19~127 ppm). The total amount of hydrocarbon gases was related to the lithology and geological factors surrounding the reservoir. The quantity of the hydrocarbon gases tended to increase in the Tertiary reservoirs and in the reservoirs where the Tertiary formations were thickly distributed.

According to the methane contents, composition of hydrocarbon gases, and stable isotope data, gases from offshore wells are identified as thermogenic in origin, generated during catagenesis stage of the oil window. On the otherhand, based on the methane content (>99.9%) and isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$: -73.1~-43.22‰), it is interpreted that the gases from the Pohang area are predominantly composed of biogenic origins, which were generated by the methanogenic bacterial processes under low temperatures and anoxic conditions.

1. 서론

최근 들어 천연 가스는 청정 에너지원으로 각광을 받고 있고 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 특히 최근에는 재래형 가스인 일반 저류층 가스외에도 비재래형 가스 즉, 탄층 가스, 메탄 하이드레이트, 타이트 저류층 가스 및 천부 가스등의 탐사 및

연구가 활발히 이루어 지고있다. 우리 나라에서는 대륙붕 및 포항 일대에서 천연 탄화수소 가스가 발견되었다. 국내 대륙붕의 6-1 광구에서 발견된 가스는 재래 가스 저류층의 특징을 갖는 것으로 알려 졌고 (한국석유개발공사, 1998) 포항 일대의 가스는 수용성 가스 형태로 비재래형 가스라고 할 수 있다 (이영주, 1998). 포항에서 발견된 수용성 가스는 탄화수소 가스가 지하수에 녹아있는 것으로 일본에서는 수용성 가스를 1960년대부터 개발에 착수하여 현재까지 생산을 하고 있다 (Marsden and Kawai, 1965).

국내에서 탄화수소 가스에 대한 연구는 한국자원연구소의 연구진에 주로 연구되었고 대륙붕에서 산출된 가스 및 포항 일대의 수용성 가스의 성분, 함량 및 분포를 밝힌 바 있다 (한국석유개발공사, 1989, 1994; 곽영훈 외, 1996). 또한 최근에는 포항 일대에 분포하는 탄화수소 가스의 특성을 좀더 자세히 밝히는 연구가 수행된 바 있다 (이영주 외, 1998b). 본 논문에서는 기존에 분석되어 있는 국내 대륙붕과 포항 지역 지하수에 녹아있는 탄화수소 가스의 분석 자료를 종합하고 일부에 대해서는 성분 및 함량, 동위원소 분석을 추가로 실시하여 국내 대륙붕 및 포항 지역 가스의 기원 및 특성을 밝히고자 하였다.

2. 열기원 가스 및 생물기원 가스

탄화수소 가스를 생성 메카니즘 및 기원에 따라 분류하면 크게 생물기원 (biogenic, bacterial)과 열기원 (thermogenic) 가스로 구분 할 수 있다 (Faber *et al*, 1992). 이들 가스의 생성은 모두 유기물과 밀접한 관계가 있는데 생물 기원 가스는 상대적으로 낮은 온도에서 메탄 생성 박테리아에 의해서 탄화수소 가스가 생성되는 것이고 (Fig. 1: 이영주 1998, modified after Tissot and Welte, 1984) 열 기원 가스는 유기물이 석유 및 가스를 생성하는 과정에서 케로젠이나 석유의 크래킹 (cracking)에 의해서 생성된다는 점에서 서로 구분된다 (Tissot and Welte, 1984).

생물기원 가스는 메탄 생성 박테리아가 성장에너지를 얻기 위해서 유기물을 분해하는 일련의 과정에서 부산물로 생성되는 가스로 생성 메카니즘은 발효 (microbial fermentation, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$; 주로 아세트이트) 및 이산화탄소의 환원 ($4\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)으로 크게 구분 할 수 있다 (Rice, 1992). 이 과정에서 박테리아는 가벼운 동위원소를 선호하기 때문에 (^{13}C 보다는 ^{12}C , Deuterium 보다는 H) 박테리아에 의해 생성된 메탄 가스는 가벼운 것이 많다 (Hunt, 1996). 즉, 같은 생물 기원 가스일지라도 형성 메카니즘에 따라서 안정 동위원소의 비가 달라지는데 예로써 이산화탄소의 환원에 의한 생물기원 가스의 경우, 탄소 동위원소 비는 낮고 (-55~-110‰) 중수소는 많은 반면에 ($\delta\text{D} = -150\sim-250\text{‰}$) 발효에 의한 가스의 경우에는 탄소는 비교적 높고 (-40~-70‰) 중수소는 낮다 ($\delta\text{D} = -250\sim-400\text{‰}$; Fig. 2; Rice, 1992).

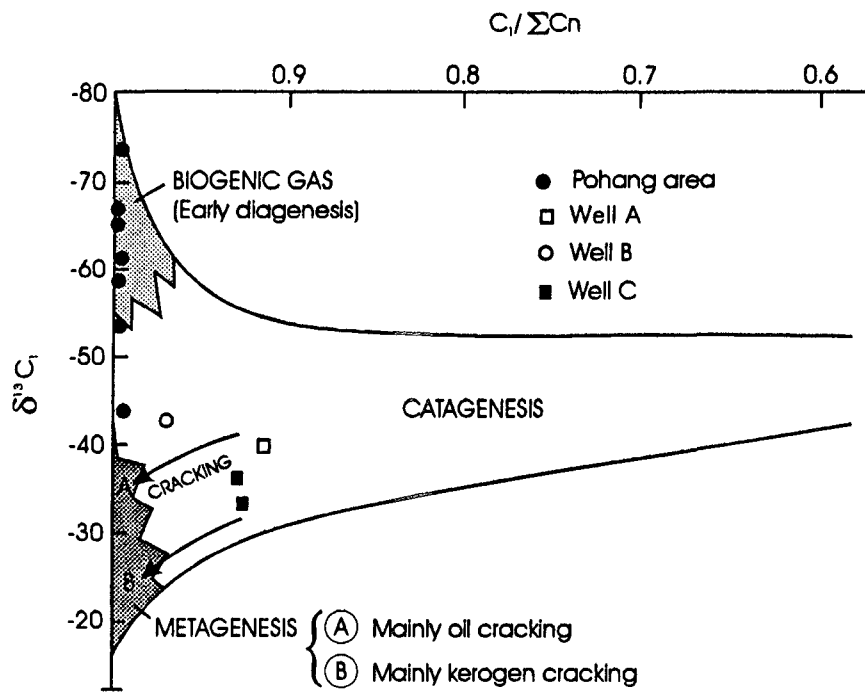


Fig. 1. Generation of biogenic and thermal hydrocarbon gases as a function of burial of source rock (modified after Tissot and Welte, 1984).

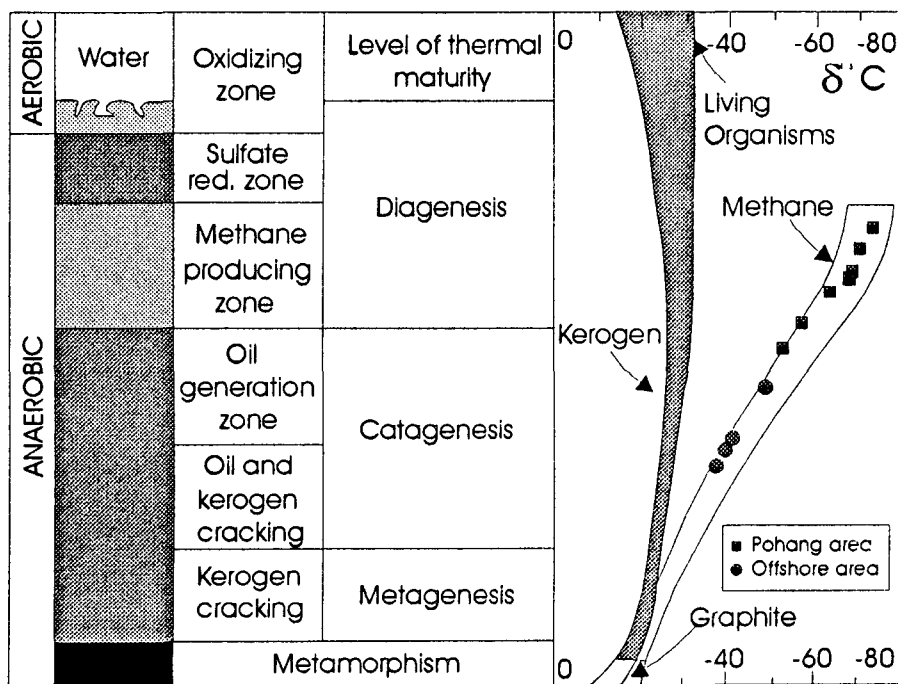


Fig. 2. Relative abundance and isotopic composition of methane in gases from the Pohang offshore area.

열 기원 가스는 유기물이 지하에 매몰되어 석유나 가스를 생성하는 과정에서 생성되는 가스로 온도가 75-150°C 에 이르는 상태에서 석유와 수반되거나 케로젠으로부터 직접 생성되는 가스를 일컫는다. 이는 일반적으로 유기물의 매몰 깊이가 수 킬로미터에 도달하는 경우에 생기는 변화 과정으로 퇴적된 유기물은 석유 및 컨덴세이트, 수반 가스들로 (습성 가스, C₁-C₄) 변환된다 (Tissot and Welte, 1984). 이런 메카니즘에 의해서 생성되는 메탄 가스는 생물기원 가스에 비해서 무거운 동위원소를 상대적으로 많이 포함하여 동위원소 성분 $\delta^{13}\text{C}$ 이 다소 높게 나타난다. 이런 이유에서 생물 기원과 열 기원 가스를 동위 원소비에 의해서 구분할 수 있다. 카타제네시스 단계가 진행되면 (Ro = 1.3~2.0) 이미 생성된 석유나 남아 있는 케로젠에서 탄소 고리 (C-C)의 크랙킹 현상이 두드러지게 되면서 석유의 생성은 줄어들고 가스의 생성은 급격히 늘어난다. 석유에서 크랙킹 되어서 생성된 가스의 경우에는 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 보다는 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 이 깨어질 확률이 높기 때문에 대부분 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 낮게 나타난다. 이런 현상 때문에 석유 보다 석유에서 생성된 메탄 가스의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 4~25‰ 정도 낮게 나타난다 (Sackett, 1978).

3. 시료 및 분석

국내 대륙봉 6-1 광구 석유 시추공 (A공, B공, C공 #2, C공 #3)의 생산성 시험 (DST) 구간에서 총 4개의 천연가스를 채취하였다 (A공= 3088~3120 m, B공= 1359-1370 m, C공 #2 = 2427~2470 m, C공 #3 = 2376~2394 m). 포항 지역의 경우에는 지하수 중의 탄화수소 가스의 함량 및 성분, 동위원소 특성을 파악하기 위해서 포항 일대 10 곳의 시추공에서 지하수를 채취하였다. 대륙봉은 시험 구간에서 분류기 (separator) 직접 시료를 채취하였고 포항의 지하수는 직접 양수되는 곳에서 공기에 의한 오염을 피하도록 시료병에 공간을 남기지 않은 상태로 채취하였다. 지하수 시료 채취 후 탄화수소의 추출은 한국자원연구소가 러시아 과학 아카데미 가스 지화학팀과 공동으로 개발한 진공에 의한 가스 추출 장치를 이용하였다 (곽영훈 외, 1995).

가스의 함량 및 성분을 분석하기 위해서는 휴렛패커드사 (Hewlet Packerd)의 HP 5890 II 기체 크로마토그래프를 사용하였다. 탄화수소 가스의 성분을 분리하기 위해서 모세관 칼럼 (Plot fused silica column)을 사용했다 (길이: 50 m, 내경: 0.32 mm, 필름 두께: 0.5 μm). 탄화수소 가스의 분석 시 기체 크로마토그래프의 주입구 온도는 120°C, 검출기 온도는 200°C로 고정 시켰고 오븐의 온도 조건은 100°C에서 5분 머무르고 150°C 까지 5°C/분으로 승온시키고 150°C에서 등온 조건을 5 분간 유지시켰다. 탄화수소 가스의 정량 분석을 위해서 표준 가스는 스카티 (Scotty)사의 표준 시료를 이용하였고 분석 시 운반 가스는 고순도 헬륨 (99.9995%)을 이용하였다. 메탄 가스의 탄소 동위원소 측정을 위해서는 휴렛패커드사의 6890 기체 크로마토그래프, 휘니간 매트 (Finnigan Mat)

사의 기체 크로마토그래프 (GC Combustion III), Delta plus가 연결된 동위원소 질량분석기 (IRMS)를 이용하였다. 가스의 분리를 위해서는 분자체 (Molecular sieve 5Å) 칼럼을 (PLOT Fused Silica type, 길이;25 m, 내경;0.53 mm, 필름두께;50 μ m) 이용하였다. 중수소 등 일부 분석은 일본의 미쓰비시 중앙 연구소에서 이루어 졌다.

4. 분석 결과 및 토의

4.1 가스 함량 및 성분

국내 대륙봉 6-1광구의 시추공에서 발견된 천연 가스는 탄화수소 성분이 주종을 이루어 총 탄화수소 성분이 97.98~100% 를 차지한다 (Table 1). 이렇게 탄화수소 가스 성분비가 높은 것은 고효율 에너지원으로 이용 될 수 있는 가능성을 시사한다. 탄화수소 가스의 성분은 시추공에 따라서 약간의 차이를 보이는데 메탄의 함량이 매우 우세하게 나타났다 (90~96%) 에탄이 다음으로 풍부한 성분으로 3.8~5.82%로 분석되었다. A공, B공의 가스는 부탄까지 포함하는 반면에 C공의 시험 구간에서 채취된 가스는 그 밖에도 펜탄, 헥산 및 그 보다 무거운 성분까지를 (C_{6+}) 포함한다. C공의 DST #2 및 #3의 가스 성분은 매우 유사해서 같은 근원암에서 생성되어 유사한 이동 경로를 통해서 집적되어 있음을 알 수 있다 (Table 1). 분석된 가스의 총 탄화수소 성분중 메탄의 함유비를 살펴보면 0.96 이하로 습성 가스의 특성을 나타냈다. 습성가스는 천연 가스 100 m^3 내에 액체로 응축될 수 있는 성분 (gas liquid vapor)이 1.3 l 이상 포함되어 있는 탄화수소 가스로 메탄 함유비가 97% 이하인 가스이다 (Tissot and Welte, 1984).

포항 지역에서 채취한 지하수들로부터 추출된 총 가스의 함량은 27.0 ml/l에서 50.1 ml/l 까지의 범위를 보인다. 추출된 가스 중 탄화수소 가스류는 메탄과 에탄이 검출되었다. 총 탄화수소 가스 함량은 27 ppm에서 376547 ppm 까지 검출되었으며 메탄이 주 구성 성분이다 (Table 2). 탄화수소 가스의 농도는 대수층 및 주변의 암상과 상관성이 있는 것으로 보인다. 즉 에오세 유문암 및 중생대 경상계 대수층에서 채취된 지하수에서 추출한 탄화수소 농도는 대수층이 제3기층인 시추공의 지하수에서 추출한 탄화수소 가스에 비해 함량이 매우 적어 제3기 대수층의 지하수에서 추출된 탄화수소 가스의 함량은 다른 암상에서 보다 상대적으로 많은 것으로 나타났다. 총 탄화수소 가스의 함량은 대수층의 암상 외에도 시추공 주변의 지질과 관련이 있어서 제3기 퇴적층의 두께가 두껍고, 해성 이암층이 잘 발달한 지역 시추공에서 탄화수소 가스의 함량이 높은 경향을 보인다 (Table 2).

포항 지역 지하수에 분포하는 총 탄화수소 중 메탄의 함유비는 분석된 시료에서 모두 99% 이상으로 전형적인 건성 가스로 밝혀졌다 (Fig. 2). 건성가스는 천연 가스 100 m^3 내에 액체로 응축될 수 있는 성분 (gas liquid vapor)이 1.3 l 이하 포함되어 있는 탄화수

Table 1. Composition and Origin of the Hydrocarbon gases in the Ulleung Basin.

		A공	B공	C공, #2	C공, #3
Methane		89.83	95.97	90.39	90.81
Ethane		5.82	3.80	4.14	4.1
Propane		2.79	0.05	1.95	1.93
Iso-Butane		0.77	0.07	0.43	0.42
n- Butane		0.79	-	0.48	0.48
Iso-pentane		-	-	0.18	0.16
n-Pentane		-	-	0.11	0.08
Hexanes		-	-	0.17	0.11
Hexanes plus		-	-	0.13	0.02
Total HC Gas		100	99.62	97.98	98.11
$\Sigma C1/Cn$		0.90	0.96	0.92	0.93
CO ₂		-	0.38	1.75	1.64
Nitrogen		-	-	0.27	0.25
Methane	$\delta^{13}C$	-38.8	-42.7	-32.37	-36.39
	δD	-121.6	-225.4	-	-
Ethane	$\delta^{13}C$	-28.57	-	-26.92	-28.92
Propane	$\delta^{13}C$	-28.19	-	-24.54	-26.89
Depth (m)		3088-3120	1359-1370	2427-2470	2376-2394
Origin		Thermogenic	Thermogenic	Thermogenic	Thermogenic
Stage of evolution		Catagenesis (Oil & Kerogen Cracking)	Catagenesis (Oil & Kerogen Cracking)	Catagenesis (Oil & Kerogen Cracking)	Catagenesis (Oil & Kerogen Cracking)

Table 2. Chemical analysis of water dissolved natural gases in the Pohang area.

Sample No.	Depth (m)	Geologic age	Total extracted gas (ml/l water)	Chemical composition				Remarks
				CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₆ (ppm)	C1/ Σ Cn	$\delta^{13}C1$ (‰)	
W1	600	Cretaceous(?)	40.0	35,173	19	99.95	n.a.	시그너스 호텔
W2	420	Miocene (?)	34.0	34,800	0	100	-66.73	홍해 프라자
W3	280	Miocene	33.0	5400	0	100	-65.61	온천 맨션
W4	200>	Miocene	35.4	328,175	54	99.98	-	중앙고 입구
W5	700	Cretaceous(?)	27.0	8600	n.a.	-	-59.73	삼익건설
W6	120	Eocene(?)	29.4	27	n.a.	-	-	신광 온천
W7	660	Cretaceous(?)	33.0	79,583	20	99.97	-43.22	온천프라자
W8	170	Miocene	50.1	376,420	127	99.97	-60.36	애도원
W9	200	Miocene	39.0	114,767	19	99.98	-73.10	영일만 주유소
W10	260	Miocene(?)	30.0	330,800	n.a.	-	-52.32	효자프라자

n.a. : not analysed

소 가스로 (Hunt, 1996) 97% 이상이 메탄 가스로 이루어진 가스로 정의된다. 건성 가스는 생물 기원 가스이거나 혹은 탄화수소 생성 단계 중 메타제네시스 (metagenesis) 과정에서 주로 생성되는 탄화수소 가스이다. 포항 지역의 제3기 쇠설성 퇴적층의 열적 진화 단계를 고려 할 때 (이영주 외 1997; Kim, 1990) 제3기층에 주로 분포하는 수용성 가스는 주로 저온, 무산소 환경에서 메탄 생성 박테리아의 작용에 의해서 생성된 생물기원 가스로 해석한다.

4.2 가스의 기원 및 열성숙 단계

대륙붕 6-1 광구의 석유 시추공의 시험 구간에서 채취한 탄화수소 가스의 기원을 밝히기 위해서 메탄의 탄소 및 수소의 동위원소 비를 측정 한 결과 주로 석유 생성 단계에서 석유나 케로젠의 크래킹에 의해서 가스가 생성된 것으로 판명되었다 (Table 1, Fig. 2). 시추공에서 발견된 가스의 동위원소 특성을 살펴보면 B공과 C공의 #2, #3 구간은 가스 채취 심도에 따라서 탄소 동위원소 값이 서로 일관성을 보이는데 반해서 A 공의 탄소 동위원소 비는 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 B, C공의 가스와 A공의 가스의 근원암이 서로 다르거나 기원이 다른 가스가 혼합되었거나 혹은 이동 경로가 달라 동위원소 분별 작용에 의한 것 등으로 해석 할 수 있는데 향후 탐사의 성공률을 높이기 위해서는 보다 정밀한 기원 규명 및 특성 파악에 대한 연구가 요구된다. 탄화수소 가스의 성분에 탄소 동위원소 비를 이용해서 가스의 열 성숙 단계를 가늠해 본 결과 A공은 C공 #2, #3 는 모두 석유 생성 단계에서 생성된 것이고 (열 변질지수, TAI 2+~3-) A공의 가스가 C공 가스보다 시험 심도가 깊은데도 불구하고 열적 성숙도는 낮은 것으로 나타났다 (James, 1983).

포항 지역의 수용성 메탄 가스의 탄소 동위원소 비 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 는 지하수를 채취한 지역에 따라서 차이가 난다. 지하수를 추출한 대수층의 심도가 깊을수록 탄소 동위원소 비 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 값이 높아서 혼합 양상을 나타내는 것으로 보아 퇴적층의 최하부 심도에서는 소량의 열기원 가스의 생성도 있었다는 것을 나타낸다. 즉, 심도에 따라서 생물기원 가스가 카타제네시스의 초기 단계에 생성된 메탄 가스와 혼합되어 있기 때문에 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 다소 높게 나타난 것으로 해석된다. 대부분 열기원 가스의 양은 탄소 동위원소 비에 영향을 미칠 정도로 많지 않았는데 이런 결과는 포항 분지 유기물의 열 성숙 단계가 미성숙 혹은 석유 생성 단계의 초기에 해당된다는 기존의 연구와 일치한다 (이영주 외 1997; Kim, 1990).

5. 결론 및 제언

국내 대륙붕 및 포항 지역에 분포하는 탄화수소 가스의 특성을 파악하기 위해서 석유 시추

공에서 발견된 가스 및 포항 지역의 지하수에 녹아 있는 가스에 대해서 함량, 탄화수소 가스의 성분, 탄소 및 수소 동위원소 분석을 실시하였다.

대륙붕 6-1광구의 시추공 들에서 발견된 가스는 주로 탄화수소 가스 (97.98~100%)로 밝혀졌다. 탄화수소 가스 중에서는 메탄의 함량이 주종을 차지하였고 ($\sum C1/Cn = 0.90\sim 0.96$), 에탄부터 헥산보다 무거운 가스도 극소량 포함하는 것으로 나타났다. 한편, 포항 지역의 지하수들로부터 추출된 천연 가스 중 탄화수소 성분은 메탄 (CH_4)이 27 ppm에서 376420 ppm까지 나타났고 에탄 (C_2H_6) 성분도 일부 시료에서 검출되었다. 포항 지역의 경우에는 총 탄화수소 가스의 함량은 대수층 및 주변 지질과 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉, 대수층이 제3기 층이거나 제3기 퇴적층의 두께가 두꺼운 곳에서 시추된 공의 지하수에서 탄화수소 가스의 함량이 높은 경향을 보인다.

대륙붕에서 발견된 탄화수소 가스는 메탄 함유비, 가스의 성분 및 메탄, 에탄, 프로판의 탄소, 수소 동위원소 분석치를 고려하면 열 기원 가스로 나타났고 석유 생성 단계에서 석유 및 케로젠의 크래킹에 의해서 생성된 것으로 밝혀졌다. 반면 포항 지역의 지하수에 녹아있는 탄화수소 가스는 메탄 성분은 99.9% 이상을 차지하고, 메탄 가스의 탄소 동위원소 비는 -73.1‰에서 -43.22‰까지의 범위를 나타내는 것으로 보아 주로 저온, 무산소 환경에서 메탄 생성 박테리아의 작용에 의해서 생성된 생물기원 가스로 해석한다.

국내 대륙붕에서 발견된 가스의 경우에는 향후 탐사의 성공률 제고 및 효과적인 개발 및 생산 계획 수립을 위해서는 좀더 정밀한 기원 규명 및 특성 파악 연구가 지속되어야 할 것이다.

참고문헌

- 곽영훈, 오재호, 정태진, 허대기, 신창수, 박관순, 박근필, 류병재, 손병국, 음철현, 황인걸, 조철현, 김현태, 이영주, 전치완, 김학주, 1995, 석유자원 직접 탐사법 및 가스전 개발 기술 연구 (I), 한국자원연구소 연구보고서, KR-95-(T)-6, 343 p.
- 곽영훈, 오재호, 정태진, 허대기, 신창수, 박관순, 박근필, 류병재, 손병국, 음철현, 황인걸, 조철현, 김현태, 이영주, 전치완, 김학주, 1996, 석유자원 직접 탐사법 및 가스전 개발 기술 연구 (최종보고서), 한국자원연구소 연구보고서, KR-96-(T)-16, 511 p.
- 이영주, 윤혜수, 곽영훈, 정태진, 오재호, 김학주, 강무희, 1997, 포항분지 제3기층 시추코아 유기물의 석유 지화학적 특성, 한국석유지질학회지, 5, p. 48-58.

- 이영주, 1998, 천부가스 탐사 (I); 생물기원 가스 및 열 기원 가스의 생성 및 집적, 석유, 여름, p. 72-84.
- 이영주, 정태진, 김진석, 김학주, 윤혜수, 곽영훈, 1998, 포항 지역 지하수에 분포하는 탄화수소 가스의 지화학. 한국석유지질학회지, 6, p. 37-43.
- 한국석유개발공사, 1989, 제6-1광구 돌고래 III, III-1, III-2 시추 시료 분석 보고서, 미발간.
- 한국석유개발공사, 1994, 제6-1광구 고래-1 공 시추 시료 분석 보고서, 미발간.
- 한국석유개발공사, 1998, 제6-1광구 고래 V 공 시추 시료 분석 보고서, 미발간.
- Faber, E., Stahl, W. J. and Whiticar, J. M., 1992, Distinction of bacterial and thermogenic hydrocarbon gases, in Bacterial gas edited by Roland Vially, Editions Technip, p. 47-62.
- Hunt, J. M., 1996, Petroleum geochemistry and geology, W.H. Freeman and Company, 743 p.
- James, A. T., 1983, Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. AAPG Bulletin, 67, p. 1176-1191.
- Kim, H. Y., 1990, Hydrocarbon source rock study - part III, nature and maturity of Organic matter from the Tertiary Marine Sedimentary Rocks in the Pohang Basin. Journal of Geological Society of Korea, 26, p. 195-212.
- Marsden, S. S., and Kawai, K., 1965, "SUIYOSEI-TENNENGASU," A special type of Japanese natural gas deposit, AAPG Bulletin, 49, 3, p. 286-295.
- Rice, D. D., 1992, Controls, habitat, and resource potential of ancient bacterial gas, in Bacterial gas edited by Roland Vially, Editions Technip, p. 91-118.

Sackett, W. M., 1978, Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 42, p. 571-580.

Tissot, B. P., and Welte, D. H. 1984, *Petroleum Formation and Occurrence* 2nd ed.: Springer-Verlag, 538 p.