

全羅南道 海南層群 牛項里層에 夾在된 黑色세일의 有機地球化學의 研究

李大聲* · 島田昱郎** · 林田進男**

Organic Geochemical Study on the Black Shales in U-hang-ri Formation, Hae-nam Group, Jeolla Nam-do, Korea

Dai Sung Lee*. Ikuro Shimada**. Nobuo Hayashida**

Abstract

In this study, the oil bearing rock-sequence, U-hang-ri Formation (D.S. Lee et al., 1976), was subdivided into three members; the lower, the intermediate and the upper. The lower consists mainly of reddish purple tuff and sandy calcareous shales, the intermediate of an alternation of tuffs, sandstons, calcareous black shales, cherts and limestone and the upper of coarse grained variegated tuff and agglomerate. Oily matter was found from the black shales of the intermediate. Ten samples of black shales from drilled cores, 8 samples of black shales from different outcrops of the member, and 1 sample of grease-like seeping oil from black shales at U-hang-ri coast were chemically analyzed. Among them, 9 samples contain remarkable amount of organic carbon (0.96~1.60%) and E. O. M. extract (0.176~0.718%), and mostly the bituminous material is saturated hydrocarbons as well as shown in infared spectroscopic analyses. The elemental analyses of MAB extracts and asphaltenes of some of those samples indicate that the transformation of organic material to crude oil is highly progressed. The authors suggest that the seeping oil and oily tinges in black shale layers are the products of natural cracking related with the igneous activities in the area nearby.

1. 序 言

本 研究는 韓日間의 共同研究로서 1976年 3月 本誌에 發表한 論文¹에서 記述한 海南層群內 牛項里層에 夾在되어 있는 黑色세일의 有機化學成分의 性質과 含量을 概略의으로 究明하는데 그 目的이 있다.

本 研究에 있어서 野外調査, 顯微鏡研究, 試料의 選定 및 石油地球化學의 考察은 李大聲에 依해서 이루어졌고 試料의 化學分析 및 分析結果에 對한 綜合的 檢討는 島田昱郎와 林田進男에 依해서 이루어졌다.

本 研究에 關聯하여 層序, 古生物學的으로 協力하신 延世大學校地質學科 李河榮博士와 化學的 檢討에 協助하신 同大學校 化學科 尹炳曦教授께 深謝한다. 또한 試料의 選別과 顯微鏡研究에 助力하신 延世大學校地質學科 金勇俊碩士에게도 感謝한다.

2. 牛項里層의 地質

(1) 分 布

牛項里層은 李大聲, 李河榮(1976)이 所謂 海南盆地에 서 設定한 層序에 있어 白堊紀中葉에 堆積한 花源層群의 最下位層으로 全羅南道 海南郡, 靈巖郡, 珍島郡 및 木浦市 一帶의 陸地 및 島嶼等에 걸친 廣範한 地域에서 發見된다. 特히 本層이 顯著히 露出되어 있는 곳은 花源半島의 北岸, 南岸 및 西岸에서 連續의으로 또는 斷片的으로 나타나며, 珍島의 北部 海岸과 東南部 島嶼 및 西南 地域에도 이에 對比되는 地層들이 있다. 그外에 木浦 市內와 許沙島西岸에서도 볼 수 있다. 또한 露頭는 아니나 牛項里層內의 縞狀黑色세일로 보이는 岩片이 本層을 덮는 黃山凝灰岩層內에 異質火山岩塊로 捕獲되어 있는 部分을 木浦西岸에 位置한 採石場과 珍島北部에서 發見되는데 이것은 이 地域의 地下에 牛項里層이 賦存되어 있음을 暗示한다.

(2) 層 序

海南層群은 海南半島를 中心으로 附近地方 一帶에

* 韓國 延世大學校 地質學科

** 日本 東北大學 理學部 岩石·鑛物·鑛床學教室

廣範한 分布를 보이는 累層으로서 層序上 時代未詳(白堊紀初?)의 智靈山安山岩質凝灰岩을 덮으며 白堊紀末에 屬하는 것으로 믿어지는 花源層群에 依해서 不整合으로 被覆된다.

海南層群은 下位로부터 上位로 牛項里層, 黃山凝灰岩 및 珍島流紋岩의 3個 地層으로 構成되어 있다. 이들 相互間의 關係는 整合의이나 珍島에서 散點의으로 나타나는 珍島流紋岩의 一部는 直接 智靈山安山岩質凝灰岩을 덮는 部分도 있다.

牛項里層의 累層을 가장 觀察하기 좋은 地點은 牛項里 海岸으로서 이곳에서는 于潮線이상 滿潮線까지 約 60m 두께의 層序를 觀察할 수 있고 그 보다도 約 140 m 上位에서 本層의 頂面(tope)을 觀察할 수 있으며 于潮線보다 낮은 레벨의 層序는 試錐코어에 依해서 알 수 밖에 없다. 試錐는 垂直으로 340m 深度까지 到達하였으며 그의 眞厚는 319m로 計算된다.

試錐코어로 鑑定된 本層의 累層은 凝灰岩, 集塊岩, 砂岩, 셰일, 石灰質黑色셰일 등으로 된 互層으로서 이를 岩質에 따라 몇가지로 區分할 수는 있으나 別個의 地層으로 갈라 놓을 수는 없다. 따라서 試錐코어의 下端보다는 더욱 깊은 곳에 牛項里層의 基底가 나타날 것으로 豫想된다. 한편 牛項里層의 上限은 粗粒質凝灰岩層에서 細粒質凝灰岩으로 바뀌는 境界에 둠이 妥當할 것 같다. 이 上位의 地層을 이미 黃山凝灰岩이라 하여 따로 區別하였다. 이와같이 本層의 上下限을 規制하던 그 두께는 460m 以上이 된다.

이러한 範圍에서 本層은 岩相으로 보아 上, 中 및 下의 3部分으로 細分이 可能하다. 즉 綠色 粗粒質凝灰岩層이 主가 되는 上部, 細粒凝灰岩, 集塊岩, 黑色셰일, 砂質岩, 쳐어트, 및 石灰質砂岩의 互層으로 된 中部 및 試錐코어 302m 深度로부터 그 下位로 繼續되는 赤褐色凝灰岩, 砂質셰일, 石灰質셰일 등의 互層인 下部이다.

以上과 같이 牛項里層을 細分하면 油質物을 包含하는 部分은 그의 中部이며 이의 두께는 約280m가 된다. 이 中部에는 1m~16m 두께의 黑色 또는 灰色의 셰일이 8個 層準에 夾在되어 그의 深度, 두께, 岩質 및 油徵의 有無는 表 1과 같다. 今般의 研究는 主로 이 中部牛項里層에 對해서 石油地球化學의 見地에서 考慮되었다.

(3) 黑色셰일의 露出地

黑色셰일의 露出이 가장 좋은 곳은 前述한 바와 같이 牛項里海岸에서 西方으로 道藏寺에 이르기까지 連續的으로 追跡할 수 있다. 이 部分의 地層의 走向은 N65°W이며, 15°~20°SW로 傾斜한다. 이 露頭의 西側 延長은 珍島流紋岩에 依하여 여러 곳에서 덮이나

표 1. 中部牛項里層에서 黑色셰일의 層準

層準	코어의 深度(m)	厚(m)	岩 相	油徵
1	48.3	2.5	· 黑色石灰質셰일	有
2	70.0	3.0	· 暗灰色셰일	有
3	93.0	6.0	· 暗灰色石灰質셰일, 砂岩 및 쳐어트의 互層	有
4	107.0	10.0	· 暗灰色石灰質셰일, 砂岩 및 쳐어트의 互層	有
5	140.0	1.0	· 쳐어트와 黑色셰일	無
6	167.0	10.0	· 砂岩, 暗灰色砂質셰일 및 石灰質셰일	有
7	200.0	16.0	· 黑色石灰質셰일, 凝灰岩 및 砂質셰일의 互層	無
8	273.0	11.0	· 黑色셰일, 暗灰色石灰質셰일, 凝灰岩夾在	有

花源半島의 西岸에 있는 草洞 海岸에서 다시 出現한다. 이곳에서부터 이의 走向은 N30°E로 迂廻하여 花峯里를 거쳐 “인지고개”와 “인지마을” 앞을 지나 北方으로 向하나 露頭은 發見되지 않는다. 그러나 許沙島 西岸과 木浦 市內에서 類似한 岩質의 露出이 있다.

花源半島 南岸에서는 外笠里海岸突起와 右水營部落의 西上里海岸과 羊島東岸 및 甌島에서 나타나 있다.

또한, 珍島에서는 鹿津里海岸 西方에서도 顯著히 나타나 있다.

이들의 分布는 本域의 白堊紀 堆積層의 構造解釋에 있어 하나의 鍵層의 役割을 하며 이에 根據하여 木浦—靈巖—海南—珍島—荷衣島—安佐島—木浦를 順次로 連結하는 海岸地域의 構造를 解釋한 바 있다.

本 研究에서 分析에 供與된 試料은 花源半島의 北岸과 南岸의 것에 限定하였다.

3. 黑色셰일의 有機化學分析

(1) 試料의 選定

本 研究에 供與된 試料의 數는 19個로서 그 中 18個는 黑色셰일이고 나머지 1個는 黑色셰일의 裂罅에 있는 그리스狀 半固體狀 油質物이다. 黑色셰일中 10個는 牛項里層을 垂直으로 掘鑿한 試錐 코어에서 採取하였고, 8個는 그림 1과 表 2에서 보여주는 바와 같이 各處의 海岸露頭에서 採取되었다.

試料의 大部分은 顯微鏡下에서 赤褐色이나 黃褐色의 汚染物이 岩石의 裂隙을 따라 注入되어 있음을 볼 수 있는데 이는 有機質이나 瀝青質源으로 認定된다.

(2) 分析過程과 分析成分

本 研究에서 試料의 分析은 日本 東北大學 理學部 岩石鑛物鑛床學教室의 地球化學研究室에서 實施되었으며

Tab. 2. Samples for organic chemical analysis.

Serial number	Estimated depth(m) in drilling hole	rock property
HP-1	22	Finely laminated light gray sandstone
-2	47	Coarsely laminated gray shale
-3	92	Laminated calcareous black shale (bearing bituminous material)
-4	70	Massive gray silty shale
-5	96	Finely laminated dark gray shale (bearing oily matter)
-6	110	Black calcareous silty mudstone (bearing pale brown oily matter)
-7	192	Massive sandy shale (bearing carbonaceous matter)
-8	197	Finely laminated gray shale (bearing organic relicts)
-9	205	Finely banded dark gray shale and gray silty shale
-10	275	Tea brown gray shale, coarsely laminated (bearing some oily matter)
-11	outcrop	Calcareous black shale (bearing pale yellowish brown oily matter)
-12	"	Bituminous black shale (yellowish brown bituminous oily matter)
-13	"	Finely laminated bituminous black shale (yellowish brown bituminous oily matter)
-14	"	Finely laminated bituminous black shale (yellowish brown bituminous oily matter)
-15	"	Finely laminated bituminous black shale (yellowish brown bituminous oily matter)
-16	"	Massive black shale
-17	"	Massive black shale
-18	"	Massive black shale
-21*	"	Grease-like oily matter

*produced from cracks of black shale (HP-11)

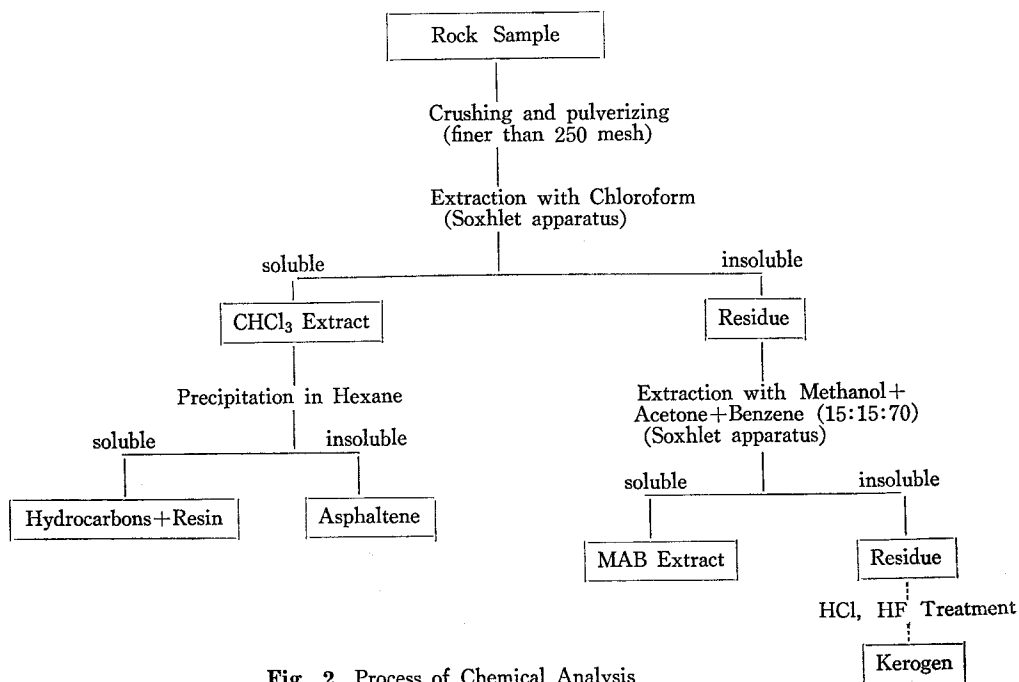


Fig. 2 Process of Chemical Analysis

Tab. 3. Assignments of infrared spectrographic analysis

Wavelength (μ)	Wave number (cm^{-1})	Assignment
2.9	3450	—OH stretching of C—OH (also NH group)
3.3	3000	C—H stretching (aromatic CH)
3.4—3.5	2940—2850	C—H stretching (aliphatic CH_2 and CH_3)
5.9	1700	C=O stretching (acids, esters, ketone, aldehydes)
6.1	1640	C=O stretching
6.2	1610	—C=C—C=C— (aromatic ring vibration)
6.85	1460	C—H bending (aliphatic CH_2 and CH_3)
7.3	1370	C—H bending (aliphatic CH_3)
8.0	1250	} C—O and C—O—C stretching
8.5	1170	
9.7	1030	
11.8	850	} Aromatic structures (polycondensed aromatic systems)
12.3	810	
13.3	750	
13.9	720	Long-chain aliphatic paraffins

D. W. Van Krevelen. (1962) Coal; 藤井 · 横山 (1958) 燃料協, vol. 37, pp. 643—; Bellany (1954);

W. Ziechmann (1964) Geochim vol. 28, pp. 1555—1566;

A. Haji-Vassiliou and P. F. Kerr (1973) AAPG, vol. 57, pp. 1291—1296; 石渡 · 半谷 (1966) 日化誌, vol. 87, pp. 557—566.

Tab. 4. Organic analyses

No.	Org. C (%)	Chl. Ext. (%)	MAB Ext	E. O. M (%)	Asphaltene (%)
HP-1	0.06	0.004	0.010	0.014	
2	0.59	0.050	0.018	0.068	
3	0.98	0.195	0.015	0.210	
4	0.96	0.157	0.019	0.176	
5	1.41	0.441	0.023	0.464	
6	1.03	0.259	0.027	0.286	
7	0.78	0.025	0.015	0.040	
8	0.62	0.020	0.015	0.035	
9	0.44	0.015	0.010	0.025	
10	0.17	0.006	0.008	0.014	
11	1.60	0.127	0.013	0.140	A 0.004
12	1.12	0.281	0.146	0.427	A 0.015
13	1.29	0.675	0.043	0.718	A 0.011
14	1.03	0.312	0.033	0.345	
15	1.19	0.132	0.164	0.296	
16	0.21	0.005	0.010	0.015	
17	0.64	0.007	0.005	0.012	
21		≐100			

Org. C : Per cent of organic carbon in rock.

Chl. Ext : Per cent of chloroform extract in rock.

MAB Ext : Per cent of MAB extract in rock.

E. O. M. : Per cent of extractable organic matter in rock = Chl. Ext + MAB Ext.

Tab. 5. Elemental analysis of organic matter

		C*	H*	O+N+S*	Ash	Atomic H/C
HP-5	MAB Ext	76.11	10.47	13.42	1.40	1.65
7	"	73.47	9.49	17.04	2.87	1.55
8	"	72.08	10.06	17.86	3.51	1.67
12	"	77.71	8.95	13.34	3.64	1.38
13	"	78.72	9.79	11.49	0.94	1.49
14	"	78.72	9.68	11.60	6.10	1.47
12	Asphaltene	83.81	8.24	7.95	1.79	1.18
Seeping Oil	"	81.58	13.03	5.39	2.67	1.92
HP-11						

* : Value of ash-free.

그 분석過程과 分析成分은 그림 2와 같다.

上記 過程에서 一部 試料에 對해서는 그들의 MAB Extract 分과 asphaltene 의 元素分析을 實施하였으며 또한 그 中 一部와 다른 試料에 對해서는 赤外線스펙트럼分析도 施行하였다.

分析成分은 다음과 같다. 즉 HP-18을 除外한 18個 試料에 對하여는 有機炭素量 (Org. C.), chloroform 抽出量 (Chl. Ext.), methanol+acetone+benzene (15:15:70比) 混液에 依한 抽出量 (MAB Ext.) 및 有機物抽出量 (E. O. M.) 이고 試料中에서 asphaltene 을 含有하는

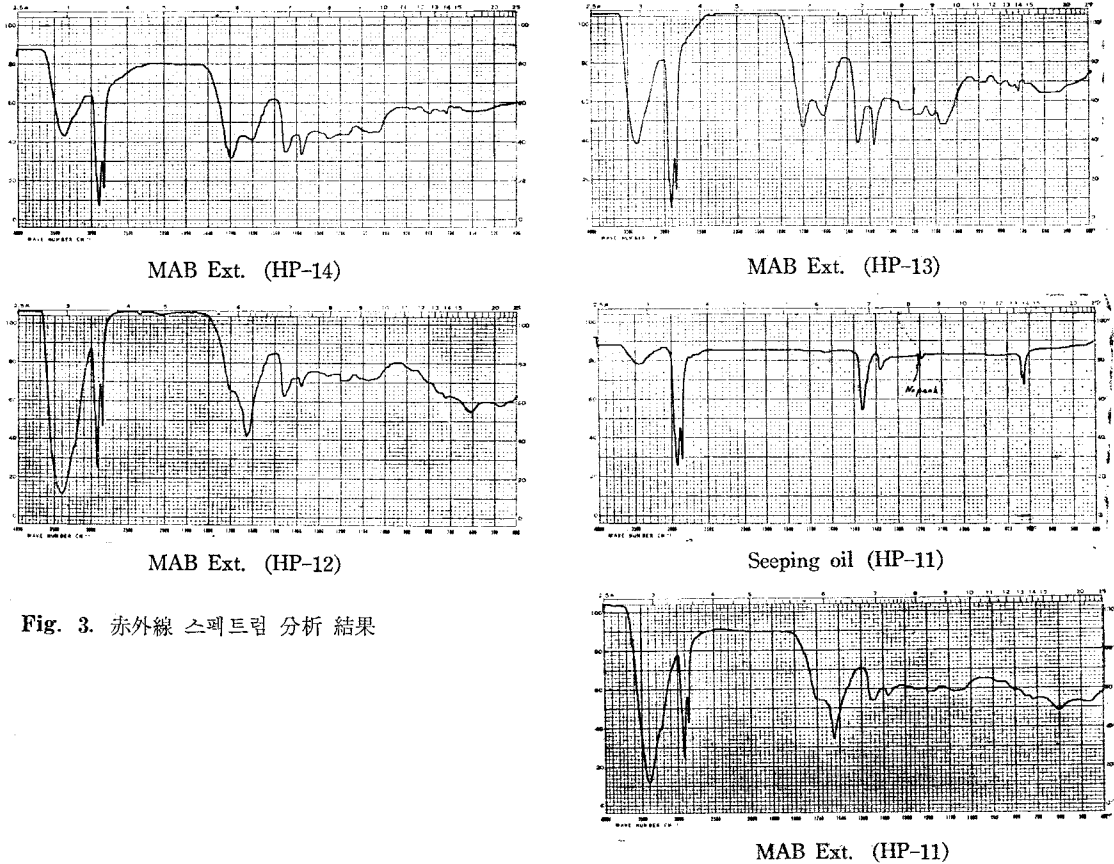


Fig. 3. 赤外線 스펙트럼 分析 結果

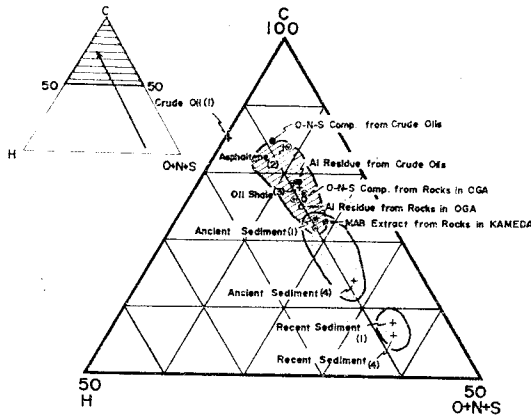


Fig. 4. Triangle plot of elemental analysis

- (1) C. E. ZoBell, 1944
- (2) P. A. Witherspoon, 1961
- (3) W. L. Orrand, K. O. Emery, 1961
- (4) P. D. Trank, 1966
- ⊙ Hea-nam samples (by Shimada & Hayashida, 1976)
- ↙ Trend of transformation of organic matter to crude oil

것은 asphaltene 으로 分析했다.

元素分析의 境遇는 炭素, 水素, 酸素+窒素+硫黃의 百分率과 灰分도 百分率로 分析했다.

赤外線스펙트럼分析은 제 3 표와 같은 條件下에서 各 有機體를 鑑別하였다.

(3) 分析值와 試料의 特性

各 成分의 分析值는 표 4 및 표 5와 같으며, 赤外線 스펙트럼分析 結果는 그림 3과 같다.

試料中 有機物分析의 指標라고 할 수 있는 有機炭素 量과 E. O. M. 抽出量이 比較의 많은 것은 HP-3, HP-4, HP-5, HP-6, HP-11, HP-12, HP-13, HP-14, 및 HP-15의 9個 試料로서 有機炭素含量은 0.96 ~ 1.41%, E. O. M.의 含量은 0.140 ~ 0.718%이다. 이 中에서 特히 HP-11, HP-12 및 HP-13에는 0.004 ~ 0.015%의 asphaltene 을 包含한다. 이들은 모두顯微鏡 下에서도 油質物이 觀察된다. 特히 HP-11, HP-12, HP-13, HP-14 및 HP-15이 그 含量으로 보아 特히 注目된다.

여기에서 Chl, Ext 은 paraffine+naphtene 炭化水素

이기 때문에 HP-5, HP-6, HP-11, HP-12, HP-13, HP-14 및 HP-15는 飽和炭化水素가 比較的 높은 것으로 判斷된다. 따라서 이들 試料를 採取한 露頭에 對하여는 特히 有機化學的 立場에서 調査와 再檢討가 必要하다. HP-21은 거의 Chl. Ext 이며 元素分析值로 判斷할때 paraffine 과 naphthene 構造를 中心으로 하는 成分이라고 생각된다.

元素分析의 結果를 C-H-(O+N+S) 三角圖에 表示하면 그림 4 와 같다². 이 그림에서 岩石內의 有機物이 原油化하는 傾向은 矢表의 方向으로 進展됨을 알 수 있다. 卽 原油化는 水素含量이 거의 不變임에 對하여 O+N+S의 減少와 함께 炭素의 增加를 招來하는 開放系의 化學的 變化이다.

이러한 原油化傾向에 있어 牛項里層의 試料는 原油組成에 近接한 位置를 占하고 있음을 알 수 있다.

HP-11, HP-12, HP-13, HP-14 및 HP-21의 赤外線스펙트럼에서 顯著한 피크를 보이는 成分은 어느것이나 飽和炭化水素를 가르킨다.

4. 有機 地球化學的 檢討

化學成分의 分析值에 根據하여 牛項里層中部에 夾在되어 있는 黑色세일을 考慮하면 本 黑色세일에는 原油에 가까운 炭化水素가 包含되어 있으며 이는 主로 paraffine 과 naphthene 構造의 것으로 되어 있다.

炭化水素의 含量은 花源半島의 北岸보다 南岸의 것이 더욱 높게 나타나나 本 研究에서 提供된 試料의 數

가 過少하므로 有機物 分布에 對한 判斷은 아직 할 수 없는 것으로 보인다.

炭化水素의 源泉物은 ostracoda 등의 微生物 및 其他 有機物로 볼 수 있으며, 顯微鏡下에서의 瀝青質物質의 流入樣相은 比較的 短距離 卽 同一層準內에서의 油質物의 移動으로 推理된다. 다시 말해서 深部에서의 長距離上昇보다는 同一黑色세일 層內에서의 移動이며 그 일부는 層理의 垂直인 裂隙을 따라서 注入되었을 것으로 보인다.

牛項里海岸露頭에서 完全形의 低溫型 石英이 이러한 裂隙을 充填한 油質物內에 있으며 또한 裂隙의 兩壁에는 方解石의 結晶이 發達되어 있는 것으로 보아 石灰質黑色세일이 花崗岩類에 依해서 適當 熱的 및 化學的 條件下에 놓이게 되어 天然의 Cracking 현상을 이트켜서 原油質物로 變했을 可能性을 暗示한다³.

따라서 黑色세일이 源泉岩이나 또는 貯油岩이나의 判斷은 더욱 詳細한 研究가 必要하나 現在의 段階에서는 黑色세일은 그 自體가 石油의 源泉物質을 가진 含油세일인同時에 貯油하고 있는 狀態에 있다고 본다.

本 研究은 어디까지나 油微 發見으로 確認된 本地域의 有機地球化學的 考察에 目的이 있다. 그러나 이러한 考察은 더욱 西南海岸一帶에 對하여 廣範하게 調査되어야 하며 나아가서 韓國 西南海岸 大陸棚에서의 石油探查에 어떤 指針을 提供하는데 더욱 價値가 있을 것으로 믿는다.

參 考 文 獻

- 1.李大聲·李河榮 (1976) 韓國西南海岸地域에 分布하는 含油質物層에 對한 地質學的 및 地球化學的 研究, 嶺山地質 9 권 1 호 p. 45~74.
2. Nagy and Colombo, (1976) Fundamental aspects of Petroleum Geochemistry, Elsevier Publishing Co. Amsterdam, London, New York.
- 3.李大聲 (1964) 全羅南道 海南(木浦南部)地域의 地質과 含油質物層에 關하여, 지질학회지, 1 권 1 호 p. 35~49.

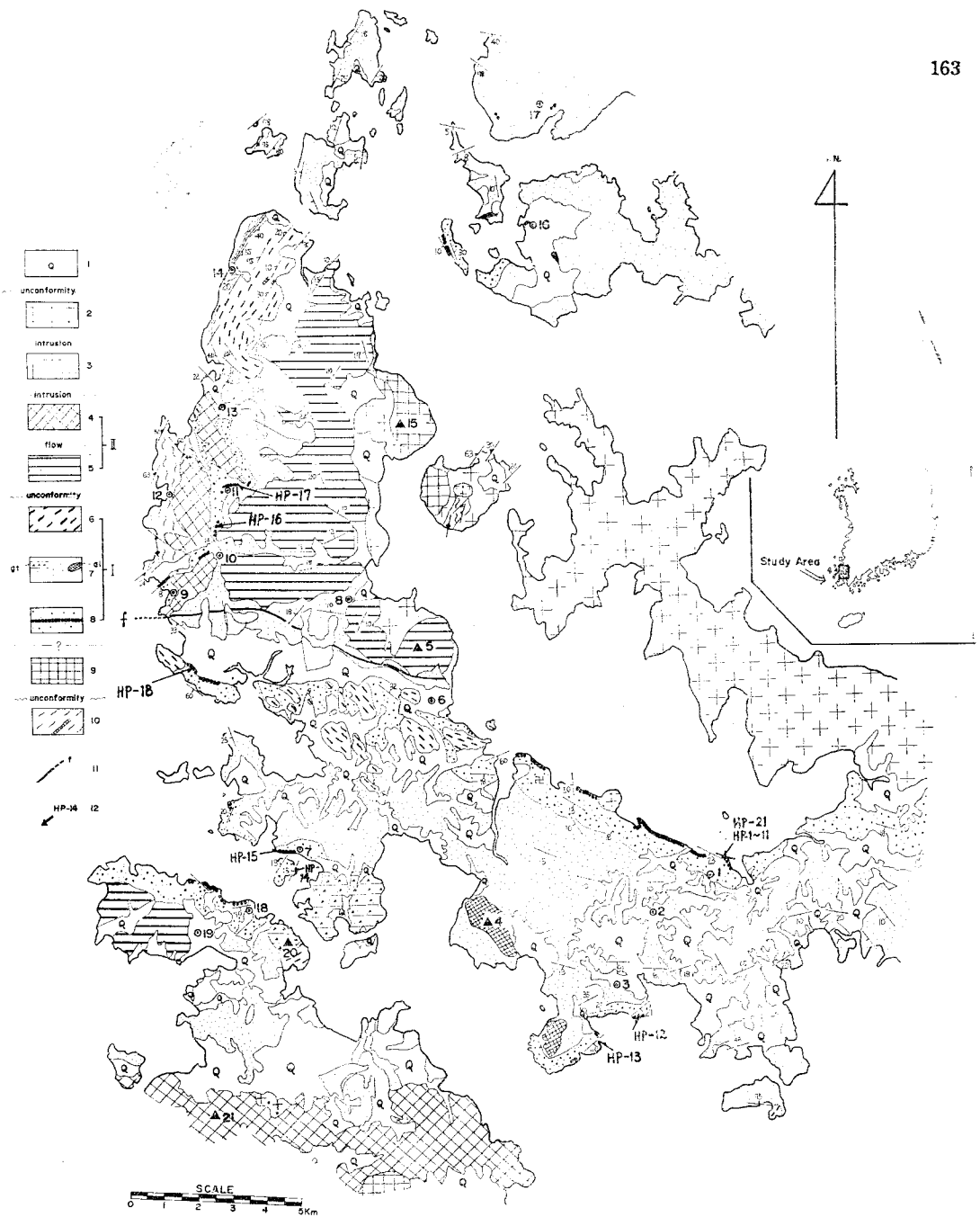


Fig. 1. Geologic map of Wha-won Area showing sampling locations.

Localities

1. U-hang-ri(牛項里) 2. Nam-li-ri(南利里) 3. Oe-ip-ri(外笠里) 4. Og-mae-San(玉埋山) 5. Il-sung-san(日星山)
6. Go-dang-ri(古棠里) 7. U-su-young(右水營) 8. Wha-won(花源) 9. Cho-dong(草洞) 10. Wha-bong-ri(花峯里)
11. In-Ji(인지) 12. Ju-gwang-ri(周光里) 13. Hu-san-ri(厚山里) 14. Mae-wol-ri(梅月里) 15. Ji-ryong-san(智靈山)
16. Jang-hang(장항) 17. Mog-Po(木浦) 18. Nog-jin-ri(鹿津里) 19. Jug-jeon(竹田) 20. Mang-gum-san(望金山)
21. Go-du-san(高頭山)

Geologic Legend.

1. Quaternary, 2. Porphyritic granite, 3. Biotite granite, 4. Ju-gwang-ri andesite, 5. Yeo-gui-san tuff and Il-sung-san formation, II. Hwa-won group, 6. Jin-do rhyolite, 7. Hwang-san tuff, gt: green tuff Al: Alunitized, 8. U-hang-ri formation, I. Hae-nam Group, 9. Ji-ryong-san andesite, 10. Schists and gneisses, 11. Fault, 12. Sampling points