

포항 분지 제3기층 시추코아 유기물의 석유 지화학적 특성

Petroleum Geochemistry of Organic Matter from the core samples in the Tertiary Pohang Basin

이영주(Youngjoo Lee)¹, 곽영훈(Young Hoon Kwak)¹, 윤혜수(Hye Su Yun)²,
정태진(Tae Jin Cheong)¹, 오재호(Jae Ho Oh)¹, 김학주(Hagju Kim)¹, 강무희(Moohee Kang)¹

요 약

포항 분지 신제3기 연일층군 퇴적물내 유기물의 석유 지화학적 특성연구를 위하여 시추공 B, E, F, H에서 이암 시추 시료를 채취하여 유기탄소 분석, Rock-Eval 열분석을 실시하였다. 또한 각 시추공의 선별된 시료에 대해서 케로젠을 분리하고 비트유를 추출하여 광학 현미경 관찰, 적외선 분광 분석, 생물표기화합물 분석을 실시하였다. 시추공 시료의 유기탄소 함량은 0.55~3.74%로 석유 근원암의 조건을 갖추었고 석유 생성 잠재력을 나타내는 S1+S2 값은 H공을 제외한 거의 모든 시료에서 각각 2 mgHC/gRock 이상을 나타내어 시추공 시료의 유기물 함량 및 유기물의 석유 생성 잠재력은 대체로 양호한 것으로 나타났다. Rock-Eval 열분석, 적외선 분광 분석 및 케로젠의 현미경 관찰을 통해서 살펴본 B, E, F 시추시료의 유기물은 타입 II에 비교되었고 H공의 시료는 육성 기원 유기물이 우세해서 타입 III에 비교되었다. H공 시료의 유기물이 다른 시추공 시료의 그것에 비해 석유 생성 잠재력이 상대적으로 낮은데 이는 분지의 가장자리에 위치하여 육성 유기물의 함량이 상대적으로 많은데 기인하는 것으로 해석된다. 연일층군 유기물의 열 성숙도는 미성숙 단계이고 시추 심도에 따른 뚜렷한 열적 진화 양상을 나타내지 않았다. 석유 지화학적 분석 자료를 종합하면 포항 분지 연일층군은 유기탄소의 함량 및 석유 생성 잠재력은 양호하지만 열적으로 미성숙 상태라서 아직 석유 생성 단계에 이르지 못하였는데 이는 주로 퇴적층의 매몰 심도가 얕은 것에 기인하는 것으로 판단된다. 케로젠의 현미경 관찰 결과와 생물표기화합물 분석에 의하면 연일층군 유기물은 주로 해양 기원 유기물로 구성되어 있으나 육상 기원 유기물도 상당히 포함되어 있었으며, 프리스테인/파이테인의 비율을 고려 할 때 환원 환경 하에서 퇴적된 것으로 보인다. 이런 퇴적 환경 및 유기물 특징을 고려했을 때 포항 분지는 육지에서 가까운 바다로 주변 육상 기원 유기물의 유입이 용이했던 것으로 여겨진다. 시추공 분석 시료의 최하부 구간에는 육상 기원 유기물이 우세한데 이는 포항 분지 초기의 육성 퇴적 환경의 영향에 의한 것으로 해석된다.

주요어 : 포항 분지, 석유지화학 분석, 유기물, 케로젠, 생물표기화합물

Abstract : Core samples from the B, E, F, H wells in the Tertiary Pohang Basin were analysed for total organic carbon (TOC) content and subject to Rock-Eval pyrolysis in order to assess petroleum geochemical characteristics of organic matter. Following geochemical screening, we selected samples from each well for the study of bitumen and kerogens such as optical observation, infra-red spectroscopy and biomarker analyses. Sediments of the Tertiary Yonil Group contain total organic carbon ranging from 0.55% to 3.74% with S1+S2 values higher than 2mgHC/g Rock in B, E and F wells, which indicates fair hydrocarbon generation potential. Most organic matter in the B, E, F wells is compared to type II based on the Rock-Eval pyrolysis, infra-red spectroscopy and optical observation. However, organic matter in the H well is compared to type III because the well is located at the margin of the basin where the preservation of terrestrial material is dominant. Geochemical analyses show that organic matter in the Yonil Group is thermally immature although thermal maturity slightly increases with depth. Maturity levels of the extracted kerogens are similar to those of bulk samples ($T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$). Petroleum geochemical characteristics of the sediments in the Tertiary Yonil Group is fair in terms of the organic richness and hydrocarbon genetic potential, but organic matter is thermally immature due to the shallow burial depth. Optical observation of the kerogens and biomarker analysis show that organic matter in the Yonil Group is both marine and terrestrial origin, although it was deposited in marine environment. Pristane/phytane ratio suggests rather anoxic depositional environment. Transitional characteristics of organic matter indicate that the marine Yonil Group was deposited near the terrestrial environments. Input of terrestrial organic matter is more prevalent in the samples recovered from the lowermost horizon in the wells due to the terrestrial environment at the time of basin formation.

Key word : Pohang Basin, petroleum geochemical analysis, organic matter, kerogen, biomarker

¹한국 자원 연구소 석유해저자원연구부

²충남대학교 지질학과

서 언

포항 분지는 1920년대 이후부터 지질학자들의 관심대상이 되어 충서 및 고생물에 대한 연구 (Tateiwa, 1924; Yoon, 1975, 1984; Byun & Yun, 1992), 퇴적 분지의 지체 구조 벌달 및 퇴적 환경에 대한 연구 등 (한종환 외, 1986, 1987, 1988, Yun et al., 1991)이 여러 차례 수행되었다.

1960년대 이후 포항분지 퇴적층에 대한 석유 부존 가능성 평가를 위해 지표지질조사 및 지구 물리탐사와 총 18개공의 시추가 이루어졌다 (한종환 외, 1988). 그러나 지금까지 포항 분지의 석유 지화학적인 특성 및 석유 생성 가능성에 대한 충분한 연구는 미진하여 이에 대한 좀더 체계적이고 포괄적인 연구의 필요성이 대두되었다 (송요현 외, 1987; Kim, 1990). 송요현 외 (1987)는 포항 지역 연일충군 유기물의 기원 및 매몰에 의한 변화를 밝힌바 있고, Kim (1990)은 포항 분지의 8개 시추공에서 채취된 시료를 분석하여 포항 분지의 석유 생성 가능성을 평가하고 시료의 열적 성숙 단계가 미성숙 상태임을 밝혔다. 지금까지의 이루어진 포항 분지의 석유 지화학적인 연구는 유기물의 열성숙도 및 분지를 대표하는 유기물의 특성을 밝힌바 있으나 분지내 유기물의 석유 생성 잠재력에 대한 연구 및 시추공의 위치 및 시추공 내에서 시추 심도에 따른 유기물의 특성 변화에 대한 연구는 수행된 바 없다. 이 연구의 목적은 포항 분지내의 4개의 시추공 (B, E, F, H)의 제3기 퇴적물에 대해 Rock-Eval 열분석, 케로젠의 현미경 관찰 및 적외선 분광분석, 비투멘 및 생물표기화합물 분석 등 다양한 석유 지화학적 방법을 적용하여 각각의 시추공의 유기물의 함량, 타이프, 열적 성숙 단계를 각각으로 파악하고 시추공의 위치에 따른 유기물의 특성을 비교 검토하고 분지내 유기물의 석유생성가능성을 평가하고자 하는데 있다.

지질개요

이 연구 지역의 지질은 백악기 경상충군의 퇴적암류와 불국사화성암 및 화산암류 그리고 이들을 부정합으로 덮고 있는 신제3기층으로 이루어져 있다 (그림 1). 포항 분지의 마이오세 지층의 충서구분은 암상 구분의 어려움 및 분지의 가장자리에서 중심으로 가면서 생기는 퇴적상의 변화 때문에 학자마다 의견을 보이는데 이 연구에서는 Yun (1986)의 충서 분대를 기준으로 삼았다. Yun (1986)에 의하면 포항 분지의 신제3기 지층은 크게 천북 역암층, 학전층 및 두호층으로 구분된다. 천북 역암층은 백악기 지층위에 부정합으로 놓이며 주로 해성 역암이나 사암 그리고 실트암의 호층으로 구성되어 있는데 주로 분지 서쪽 노두와 시추공에서만 분포한다. 천북 역암층위에 정합적으로 놓여 있는 학전층은 주로 이암과 사암의 교호층이며 화석을 많이 함유하고 있다. 포항 분지의 동부에 잘 노출되어 있는 최상부층인 두호층은 주로 이암으로 구성되어 있으며 간혹 재동된 사암 및 실트암이 협재 하기도 한다. B공과 E공 학전층의 하위에는 양남 분지의 육성층과 대비되는 것으로 간주되는 육성층이 분포한다 (그림 2).

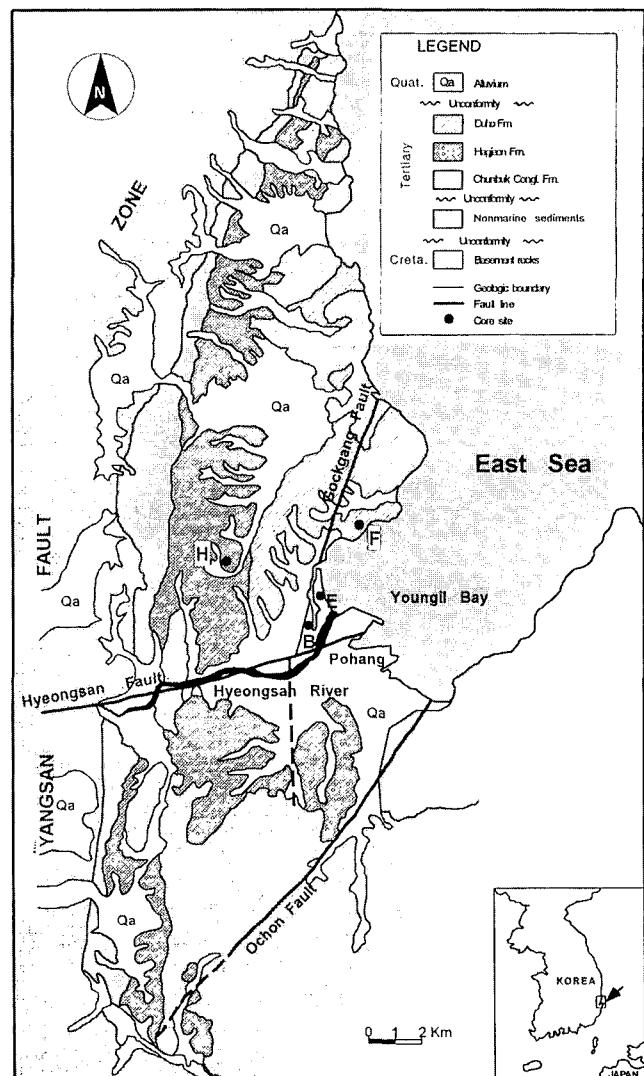


Fig. 1. Geologic map of the Pohang Basin with well locations (after Yun, 1986).

시료 및 분석 방법

포항분지 B, E, F, H 시추공의 신제3기층에서 각각 56개, 57개, 57개 그리고 16개씩 총 186개의 이암 시료를 채취하였다. 선정된 암석 시료에 대해서 시료 처리 과정을 거쳐 (Bordenave et al., 1993) Rock-Eval 열 분석기 (Oil Show Analyzer)를 사용하여 총 유기탄소 분석 및 열분석을 실시하였다. 분석시료 중 총 유기탄소 함량이 비교적 많은 깊이의 시료를 선별하여 케로젠을 분리하고 비투멘을 추출하였다. 케로젠과 비투멘은 유기물의 특성, 퇴적 환경, 타이프, 열적 성숙 단계 파악에 이용되는데, 케로젠은 비투멘에 비해 퇴적 이후 이동이 불가능하므로 퇴적 당시의 조건을 그대로 반영하는 장점을 갖는다 (Durand, 1980). 케로젠의 분리 과정은 케로제나트롱을 이용하여 염산 및 불산 그리고 80°C로 가열한 중류수에 의해서 5일간 일련의 과정을 거쳐 이루어졌다. 분리된 케로젠은 광학 현미경하에서 관찰하여 조류 및 무정형 (algal & amorphous), 초본류 (herbaceous), 목질 및 탄

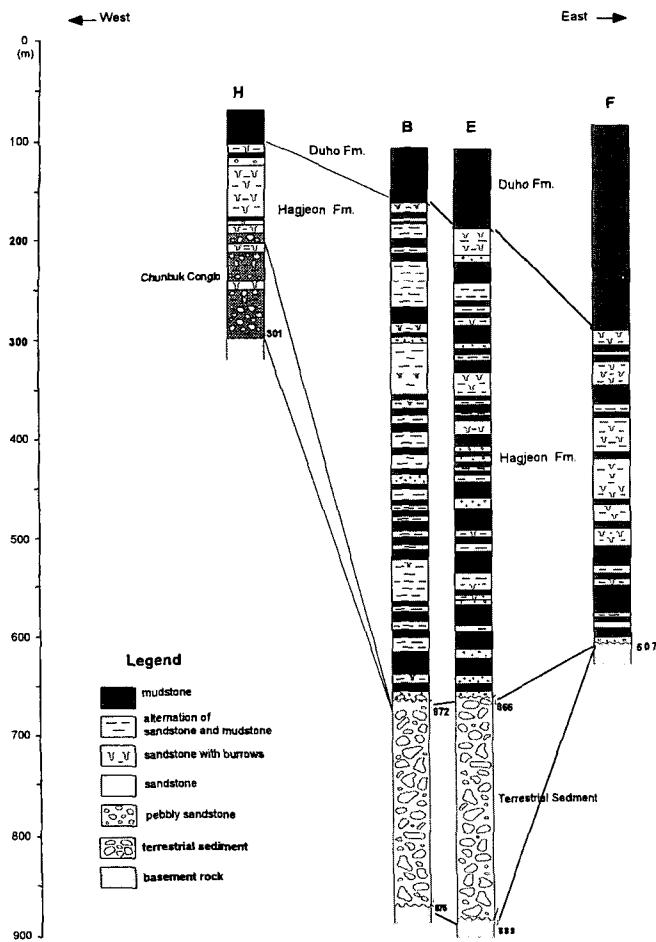


Fig. 2. Columnar sections of the B, E, F and H wells in the Pohang Basin (after Yi and Yun, 1995).

질류 (woody and coaly) 캐로젠 등 3개의 성분 (Brooks, 1981)으로 분류되었다. 또한 적외선 분광기 (Mattson FT-IR series 10000)에 의해서 1000~3000 cm⁻¹ 까지의 적외선 흡수 스펙트럼을 분석하였다 (그림 3; Robin & Rouxhet, 1978).

비투멘 추출시 용매는 디클로로메탄 (dichloromethane)을 사용하였으며 충분한 양의 용매에 녹인 시료를 자석교반기 (magnetic stirrer) 위에서 8 시간이상 40~50°C로 가열하면서 유기물을 추출하였다. 추출된 비투멘은 박층 크로마토그래피 (thin-layer chromatography)에 의하여 지방족, 방향족, 레진 및 아스팔텐으로 분리하였다. 지방족, 방향족, 레진 및 아스팔텐 성분으로 분리된 비투멘 중 포화탄화수소 성분은 HP 5890 시리즈 II 가스 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 포화탄화수소 성분을 분석하기 위해서는 Ultra-1 (길이 50 m, 내경 0.2 mm, 필름 두께 0.11 m) 모세관 칼럼을 사용하였다. 칼럼을 통해서 분리되어 나오는 화합물의 검출은 불꽃 이온화 검출기를 사용하였으며 오븐의 온도는 100°C 에서부터 280°C 까지 2°C/min 로 승온 시키다가 280°C에서 15 분간 등온을 유지 시켰다. 검출기의 온도는 290°C, 주입구의 온도는 280°C를 유지했다.

이 연구에서 사용된 가스 크로마토그래프 - 매스 스펙트로메

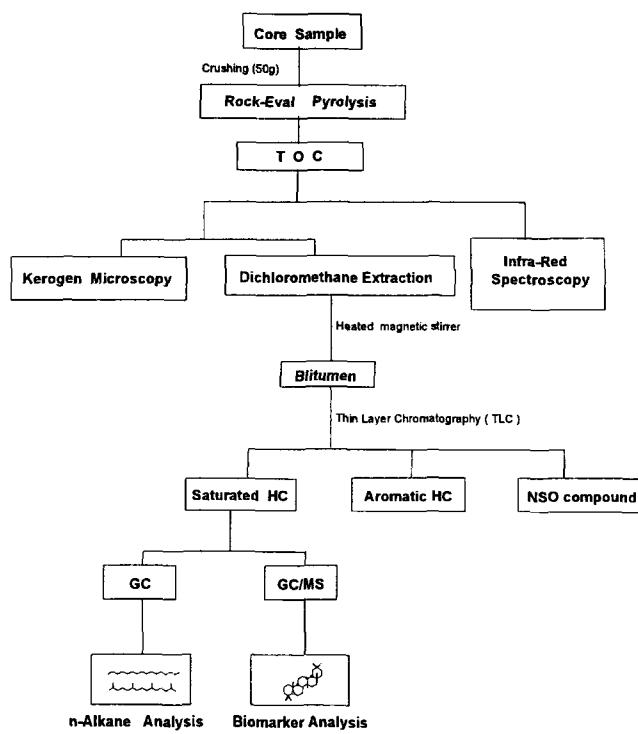


Fig. 3. Flow chart of geochemical analyses (modified from Brassel, 1992).

터는 (GC-MS)는 HP 5890 시리즈 II 가스크로마토 그라프에 HP 5989 A 매스 엔진이 검출기로 장착된 모델이었고 온도 프로그램은 전술한 것과 동일한 조건이었다. 운반가스로서 99.9995%의 헬륨을 사용하였으며 GC-MS 이온 소스 온도는 200°C, 이온화 전압은 70eV로 고정시켜 분석을 실시하였다. 생물표기화합물의 분석을 위해서는 이온감정법(extract ion monitoring)을 이용하였다. 즉, m/z 183 이온을 감정해서 이소프레노이드를 검출하였고, m/z 191로 호판류 화합물을, m/z 217로 스터란류, 그리고 m/z 231로 4-메틸 스터란류의 성분을 분석하였다. 일부 시료의 정밀 분석을 위하여 프랑스 루이파스퇴르대학 유기지화학 연구실의 GC-MS/MS가 사용되었다.

유기탄소 함량 및 열분석 (Bulk Rock Analysis)

포항 분지의 B, E, F, H 공내 연일층군 시료의 유기탄소함량은 0.55~2.76%, 0.99~2.75%, 0.82~3.74%, 0.81~2.08%의 범위를 나타냈다. 각 시추공의 시료들은 충분의 변화에 따라서 유기탄소 함량의 변화를 보이지는 않았으며, 단지 일부 구간을 제외하고는 모두 1% 이상의 유기탄소를 함유하고 있다 (표1, 그림 4). 잔류 석유 생성 잠재력을 나타내는 S2는 B, E 및 F 공 시료의 경우 분석 구간에서 각각 0.81~8.17, 1.06~11.3 및 0.91~8.24 mgHC/gRock를 나타냈고 많은 구간에서 석유 생성 잠재력의 기준인 2 mgHC/gRock 이상 (Tissot & Welte, 1984)을 나타내었다. 수소 지수의 경우 B, E, 및 F 시추공에서 76~423, 66~372 및 63~358 mg HC/g TOC로 대체로 200 mg HC/g TOC 이상을 나타내었다.

Table 1. TOC content and Rock-Eval pyrolysis data in the B well.

Depth	Gas	Oil	S2	Tmax	TOC(%)	HI
100	0.00	0.22	3.88	422	1.56	248
110	0.00	0.32	7.42	425	2.13	348
120	0.00	0.30	8.33	425	2.61	319
130	0.00	0.08	0.83	415	0.80	103
140	0.00	0.27	6.80	425	2.24	303
150	0.00	0.25	5.83	422	2.76	211
160	0.00	0.11	1.56	421	1.33	117
170	0.00	0.17	3.85	422	1.73	222
180	0.00	0.18	3.03	417	1.89	160
190	0.00	0.27	6.68	422	2.21	302
200	0.00	0.32	7.33	423	2.59	283
210	0.00	0.33	7.18	420	2.55	281
220	0.00	0.20	4.73	426	1.89	250
230	0.00	0.24	4.66	420	1.86	250
240	0.00	0.22	4.10	428	1.92	213
250	0.00	0.21	4.88	426	2.01	242
260	0.00	0.16	2.93	428	1.65	177
270	0.00	0.15	3.54	425	1.55	228
280	0.00	0.14	2.57	426	1.27	202
290	0.00	0.13	3.41	428	1.59	214
300	0.00	0.14	3.17	426	1.44	220
310	0.00	0.16	3.27	425	1.65	198
320	0.00	0.18	4.21	426	1.76	239
330	0.00	0.18	4.59	427	1.82	252
340	0.00	0.16	3.80	426	1.62	234
350	0.00	0.21	4.12	425	1.52	271
360	0.00	0.27	3.27	419	1.71	191
370	0.00	0.19	4.56	420	1.82	250
380	0.00	0.14	4.10	427	2.12	193
388	0.00	0.16	6.52	427	0.55	1185
400	0.00	0.18	3.22	420	2.00	161
410	0.00	0.17	5.81	430	2.13	272
420	0.00	0.17	4.68	425	1.97	273
430	0.00	0.10	2.41	426	1.47	163
450	0.00	0.20	3.58	425	1.42	252
460	0.00	0.14	4.66	431	1.50	310
470	0.00	0.13	4.29	429	1.40	306
480	0.00	0.15	3.12	426	1.38	226
490	0.00	0.13	2.36	428	1.26	187
500	0.00	0.13	3.61	430	1.40	257
510	0.00	0.20	5.88	426	1.80	326
520	0.00	0.10	3.07	428	1.51	203
530	0.00	0.11	3.61	430	1.37	263
540	0.00	0.14	4.29	431	1.53	280
550	0.00	0.16	4.12	429	1.46	282
560	0.00	0.16	3.43	430	1.41	243
570	0.00	0.25	6.64	426	2.04	325
580	0.00	0.12	2.47	425	1.80	137
590	0.00	0.21	4.88	429	1.86	262
600	0.00	0.13	2.86	430	1.47	194
610	0.00	0.08	0.99	426	1.29	76
620	0.00	0.10	4.38	439	1.13	387
630	0.00	0.21	8.17	436	1.93	423
640	0.00	0.06	3.30	440	1.20	275
650	0.00	0.05	2.01	438	1.11	181
660	0.00	0.03	0.81	430	0.96	84

위의 3개 시추공 분석 구간에서 유기물의 함량이 1% 미만이거나 S2 값이 매우 낮은 값을 보이는 시료는 암상이 부분적으로 사암이 함유된 교호층이거나 각 시추공의 최하부 구간에서 채취된 시료들이다. H₂ 퇴적물의 S2 및 수소지수는 0.53~2.68 mgHC/gRock 와 50~188 mgHC/gTOC 로 나타나서 다른 3개 시추공의

시료와는 다른 특성을 나타내었다 (그림 4). 수소지수가 150 mgHC/gTOC 이하인 시료들 가운데 대부분이 다른 시료들에 비해 낮은 Tmax값을 갖는 것이 특징이다. 이는 유기물의 미성숙 단계에서 나타나는 현상으로 이미 알려져 있으며 (Tissot and Welte, 1984) 이들 유기물은 화학 결합력이 낮은 작용기 (func-

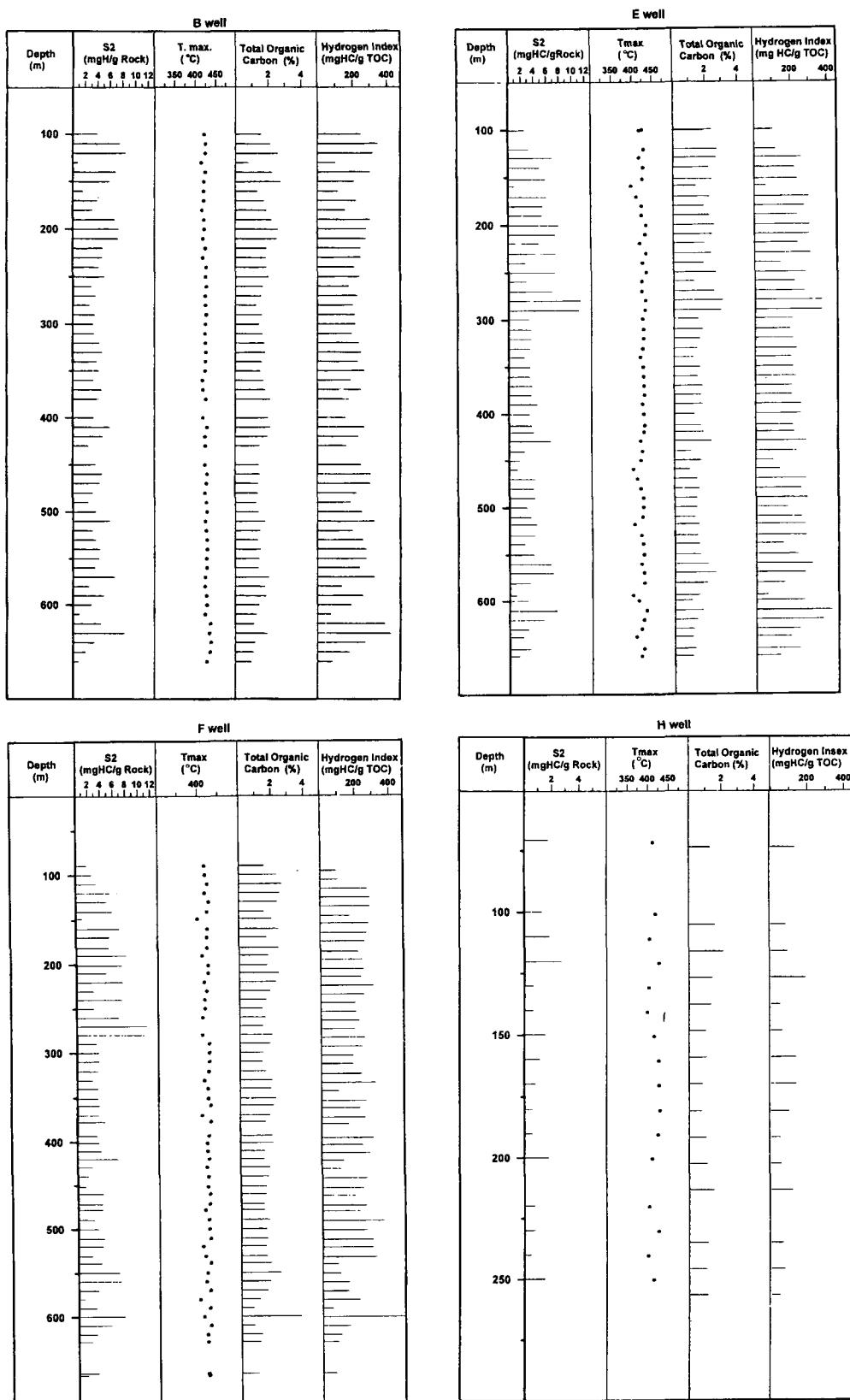


Fig. 4. Variations of total organic carbon contents and Rock-Eval pyrolysis parameters with depth in the B, E, F and H wells.

tional group) 가 다른 타이프에 비하여 많아서 가열에 의해 쉽게 분해되어 배출되기 때문인 것으로 설명 될 수 있다.

Rock-Eval에 의한 열분석 결과 B공 시료의 Tmax는 415~440°C, E공 시료는 398~435°C, F공 시료는 399~438°C,

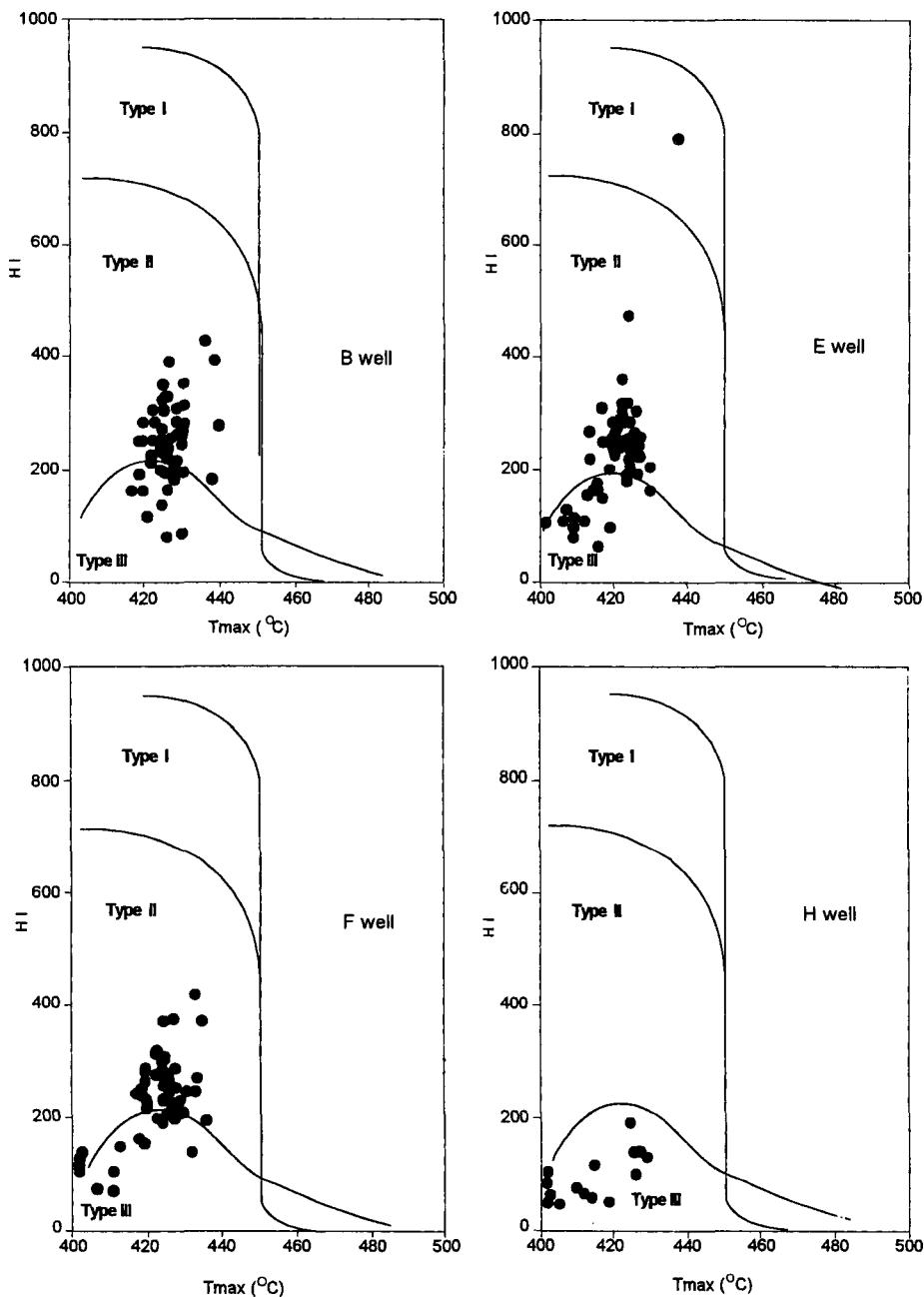


Fig. 5. Cross plot of HI versus Tmax in the B, E, F and H wells (after Espitalié *et al.* 1983).

H공의 퇴적물의 경우에는 399~429°C 까지 변화하였다 (그림 4). 그러나 분석 구간의 시료들은 거의 대부분 석유 생성 단계의 상한인 435°C (Espitalié, 1986)를 넘지 않는 것으로 나타났다. 수소지수와 Tmax 도표 상에서 시료의 대표점은 상당히 분산되어 나타나지만, B, E, F공 최하부 구간 및 H공 시료들을 제외한 대부분의 시료는 타이프 II 영역에 위치하고 (그림 5) H공과 시추 공의 최하부 구간의 유기물은 타이프 III에 대비된다.

케로젠 분석

현미경 관찰 결과 B, E, F 시추 시료에서 분리된 케로젠은 초본

류 및 무정형이 각각 30.4%와 40.7%, 42.5%와 39.2% 및 34.2%와 40.3%로 우세하게 나타났고, 목질 및 탄질 성분은 20% 내외의 함유비를 나타냈다. 그러나 B공 최하부 구간의 시료와 H공의 시료는 목질 및 탄질 성분의 함유비가 각각 58%, 48%인데 수소지수가 다른 공들의 시료에 비하여 현저히 낮게 나타난다 (그림 6).

B, H공 시료의 적외선 분광 분석 결과 알킬기에 의한 밴드인 2921 cm^{-1} 와 2853 cm^{-1} 는 CH_2 기의 C-H 신축 운동 (stretching mode)에 의한 것으로 추정된다 (Fessenden & Fessenden, 1990; Rouxhet and Robin, 1978). 이 밴드는 일반적으로 주 석유생성 단계의 상한에서 크랙킹에 의해 밴드가 커진 뒤 가스생성 단계에서 다시 작아지는 현상을 보이는데 (Durand, 1980), 이번에 분석된

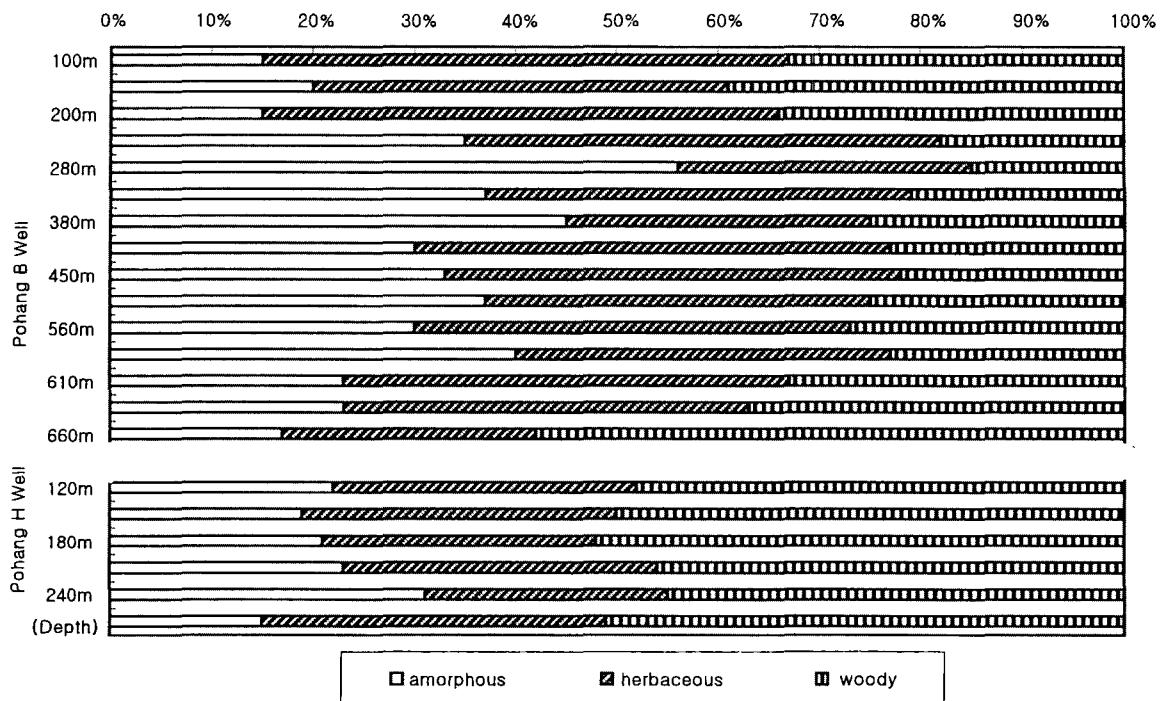


Fig. 6. Relative proportion of amorphous, herbaceous and woody kerogens in the B and H wells.

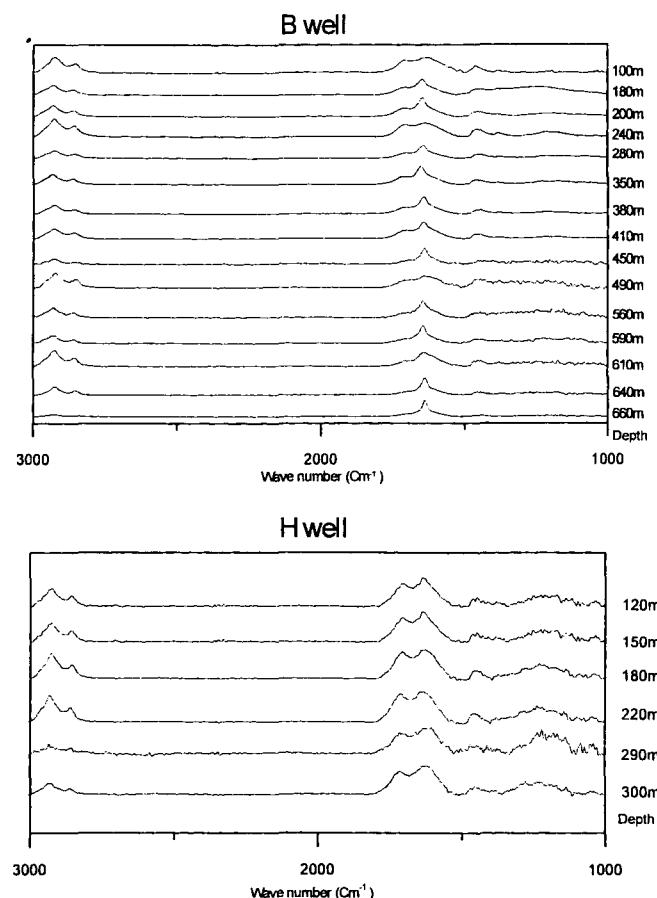


Fig. 7. Representative infra-red spectra of kerogens against depth in the B and H wells.

케로젠에서는 시추 심도가 깊어짐에 따라서 밴드 크기의 변화를 보이지 않았다 (그림 7). 또한 1710 cm⁻¹는 케톤 (ketone), 카르복실 (carboxyl), 에스테르 (ester), 카르보닐 (carbonyl)에 나타나는

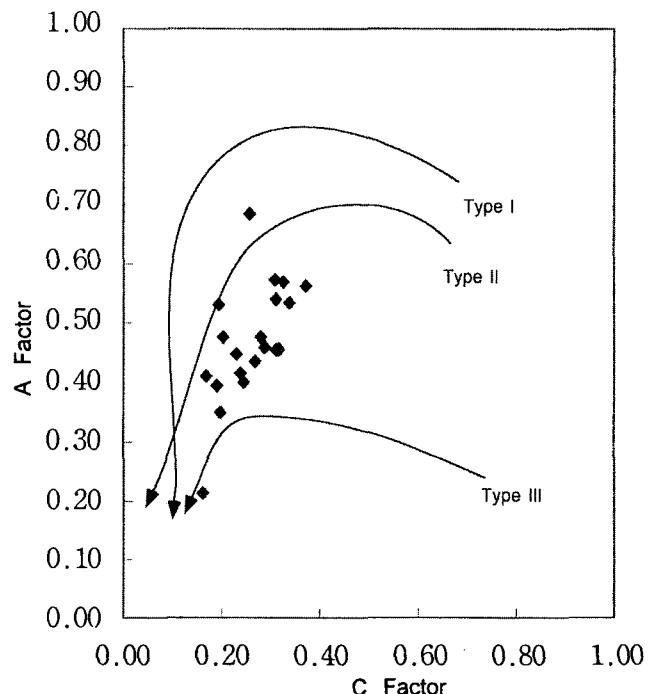


Fig. 8. Classification of kerogen types in the B well according to A and C factors obtained from infrared spectroscopy (after Ganz and Kalkreuth, 1987; A factor : [2930 Cm⁻¹+2860 Cm⁻¹]/[2930 Cm⁻¹+2860 Cm⁻¹+1630 Cm⁻¹], C factor : 1710 Cm⁻¹/[1710 Cm⁻¹+1630 Cm⁻¹]).

$\text{C}=\text{O}$ 기의 밴드로 일반적으로 성숙도가 증가함에 따라 카르보닐과 카르복실기의 분해에 의해 급격히 작아지는 경향을 보인다 (Durand, 1980). 그러나 이 연구의 대상시료들에서는 심도에 따른 밴드의 점이적인 변화는 나타나지 않았다. 2930 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} 및 1630 cm^{-1} 의 밴드를 이용해서 유기물의 특성을 살펴 본 결과 B공 시료의 케로젠은 대부분 타이프 II에 대비되는 반면 (그림 8), H공 시료의 케로젠은 타이프 III에 대비되었다.

포화 탄화수소 분석

포항 분지의 B공 시료들에서 나타나는 노말 알칸의 분포는 대

부분 일항성 (unimodal)을 나타내고 가장 풍부하게 나타나는 노말 알칸 성분은 $n\text{C}_{29}$ 와 $n\text{C}_{31}$ 이다. 분석 시료중에서 황 화합물이 검출되는 구간이 불규칙적으로 나타나는데 이는 해성 및 환원 환경에서 나타나는 특징이다 (그림 9; Engel & Macko, 1993). 이들 시료의 프리스테인/파이테인 (Pristane/Phytane) 비율은 0.20에서 3.00 까지 변화하는데 110~380 m 까지는 1 이하이고 640, 660 m 구간에서는 각각 2.54와 3.00이고 그 사이의 구간은 1.5 이하인 것으로 나타났다. 탄소의 홀수 선호지수 (Carbon Preference Index)는 1.21에서 2.20 까지 변화하고 심도가 깊어짐에 따라 약간 감소하는 경향을 보인다. 이는 심도가 깊어짐에 따라 열 성숙 단계가 미미하게 나마 상승하는데 기인하는 것으로 판

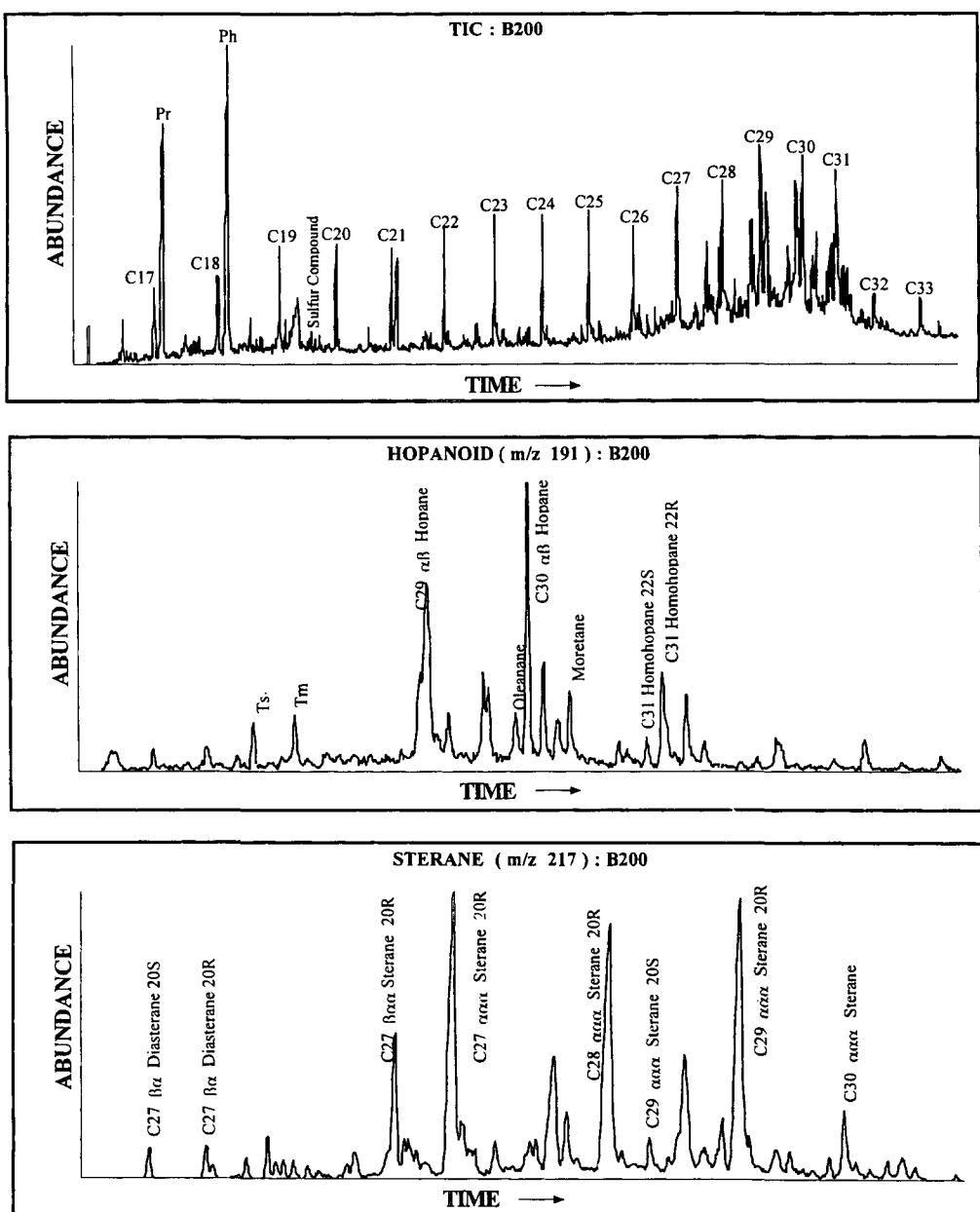


Fig. 9. GC traces of the representative saturated cut (above), and distribution of hopanoid and sterane biomarkers using selected ion monitoring (m/z 191 and 217), sample at 200 m in the B well.

Table 2. n-Alkane peak areas and parameters in the B well.

Depth(m) n-Alkane	100	180	200	240	280	350	380	410	450	490	560	590	610	640	660
C16	1049609	468695	588430	5440027	193642	305814	465076	351104	2258704	306267	3414853	6020512	397243	889532	413970
C17	3847308	1565507	1327041	10798497	568558	910833	1337148	991311	6995823	1073817	1144455916729991	1645329	3152840	4077459	
Pristane	19302156	9523226	5763494	26187234	3817961	5488053	9670111	8479580	32971891	7709677	8067343234924182	8723616	6791973	30487415	
C18	6288274	2122587	1560274	12137014	635259	1400276	2041527	1353138	9484201	1583576	1641077215335524	2280211	4128900	7822290	
Phytane	5731645219054536	10533255	28380229	5874056	7614616	10291098	7714790	29397808	7005183	7586051028431244	6887071	2675374	10157869		
C19	5306310	1909287	1592680	8890480	673876	1389056	2213495	1495975	11318508	1500538	2107784117393407	3551273	5809786	10127597	
C20	4788120	1636587	1127742	6549043	751915	1185716	1702236	1579950	8919651	1628221	1737655613559491	2282700	6434323	6079233	
C21	4305961	1358552	1095367	4927116	654806	1048195	1625853	1426649	7031805	1724970	1799632110086672	3991593	7521778	9788533	
C22	5501890	1709646	1273788	5047416	845845	1277402	1698284	1585773	6616971	2030619	1795936010850101	5135146	7128232	10128712	
C23	5932568	1866134	1448186	5834212	818754	1232450	2001319	1609051	5871482	2083847	19526799	9022961	4948506	8449086	11447844
C24	5028822	1795247	1486787	5443342	935792	1272399	1816762	1586756	5502072	2189197	18818227	8381271	4011837	6746987	10852381
C25	8319416	2632704	1686241	6941088	995457	1354762	2364328	1919548	5682718	2702464	19997965	9189450	5302038	9202507	17235901
C26	5263571	1717614	1192877	4606382	885904	1102594	1755485	1479584	4415195	2051174	16276762	6825976	3553218	7109139	15371321
C27	9175355	2940108	1886815	6617345	1087345	1419472	2350898	1766670	4409438	2251695	18864470	5841850	4583214	8931948	22058489
C28	3235562	1096996	565184	3962017	435595	622424	1371617	1021773	2446727	1300411	13520570	4519416	2660532	5425613	16472610
C29	15365794	4199963	2651639	7867397	1065577	1652421	2661139	2065375	3720350	2180937	23077826	7803076	5670877	7712528	32063609
C30	2661308	475329	612259	2213076	271973	403905	539900	437621	1302643	830179	10556619	2236300	1996350	3313351	13209590
C31	11710702	3942086	2178865	5963006	1057075	1417025	1837673	1316546	1942527	2371045	21552383	7660031	4208843	5174527	29999972
C32	1405230	350358	314266	882532	174569	250783	282817	243534	229653	589742	6440145	2189775	904405	1578487	5764916
C33	3693049	301588	691702	1717403	369088	498017	568016	349154	57531	1024798	8288224	4933892	1400346	2024803	8314130
Pr/Ph	0.34	0.50	0.20	0.92	0.65	0.72	0.94	1.10	1.12	1.10	1.06	1.23	1.27	2.54	3.00
Pr/C17	5.02	6.08	4.34	2.43	6.72	6.03	7.23	8.55	4.71	7.18	7.05	2.09	5.30	2.15	7.48
Ph/C18	9.11	8.98	6.75	2.34	9.25	5.44	5.04	5.70	3.10	4.42	4.62	1.85	3.02	0.65	1.30
CPI	2.20	2.04	1.83	1.55	1.41	1.47	1.55	1.44	1.21	1.32	1.30	1.21	1.49	1.40	1.52

*CPI : $2(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})/[C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}]$.

단된다 (표 2 :Hunt, 1996). 프리스테인/nC₁₇, 파이테인/nC₁₈의 도표 상에서 B, E, F, 공 시료들은 대부분이 열적으로 미성숙 단계에 있음을 보여주며 조류등 해성 유기물의 영향을 많이 받은 것으로 나타난다. 분석된 시료중 일부 구간의 시료들은 전이대 (transitional zone)의 특징을 나타낸다 (그림 10; Shanmugam, 1985).

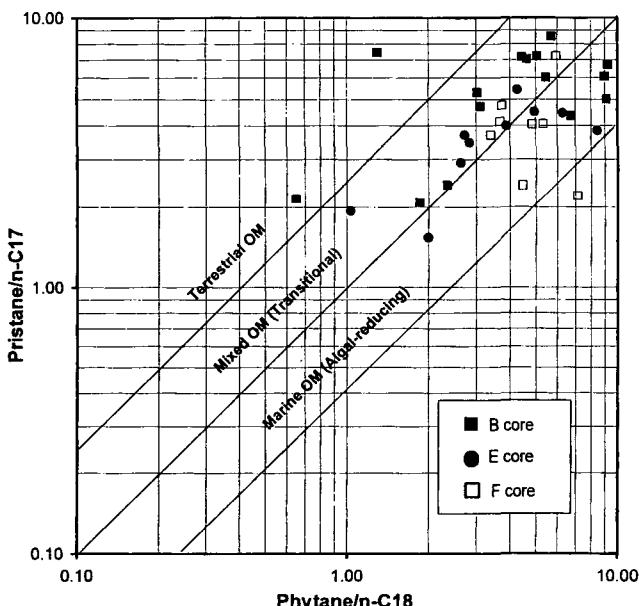


Fig. 10. Cross plot of pristane/nC₁₇ versus phytane/nC₁₈ in the B, E and F wells (after Shanmugam, 1985).

생물표기화합물 분석

포항 분지 B, E, F 공 시료에서 노말 알кан외의 다른 생물 표기화합물의 분석 결과는 전반적으로 서로 유사하게 나타난다. 호판 중에서는 거의 모든 구간에서 C₃₀ 호판이 가장 우세하다 (그림 9). 스테란 (sterane)의 분포는 모든 구간에서 호판보다 약간 우세한데 스테란/호판비가 1 이상일 경우는 부유성 혹은 저서성 해양 조류에서 기원된 유기물인 것으로 밝혀진바 있다 (Peters & Moldowan, 1993). GC-MS/MS를 통한 정밀 분석을 통해서 확인한 결과 C₃₀ 스테란이 거의 모든 구간에서 검출되었다 (그림 11). 이 생물표기화합물은 해양성 조류 (*Sarcinochrysidales*)에서 기원하는 것으로 (Moldowan *et al.*, 1985) 특정이온 m/z 121 + 135 + 149을 이용해서 나타난 크로메인 (Chromane)과 함께 원자성 해양 기원 유기물을 퇴적의 증거를 나타낸다 (Schaeffer, University of Louis Pasteur, pers. commun., 1996). 또한 외편모 조류에서 유래된 생물표기화합물인 디노스터란 (dinosterane)도 역시 존재하는 것이 확인되었다. 그러나 유기물의 퇴적 환경을 지시하는 C₂₇, C₂₈, C₂₉ 삼각 도표에 포항 분지 유기물을 표시하면 전이대 환경을 지시하였다 (그림 12; Waples, 1985). 육상 고등 식물에서 유래한 올레아닌과 삼환식 터페인의 검출은 육상 유기물의 영향이 있었음을 시사한다 (그림 9: Philp, 1985).

토의

근원암이 석유를 생성하려면 암석내에 유기물이 상당량 이상

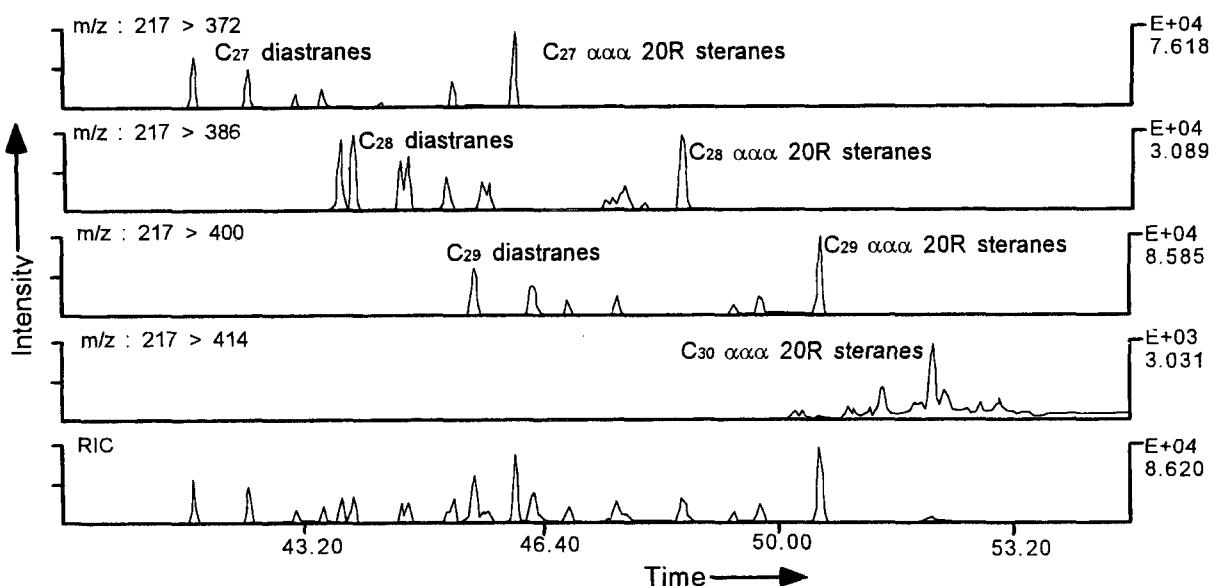


Fig. 11. Identification of C30 R steranes using GC-MS/MS technique, 640 m in the B well.

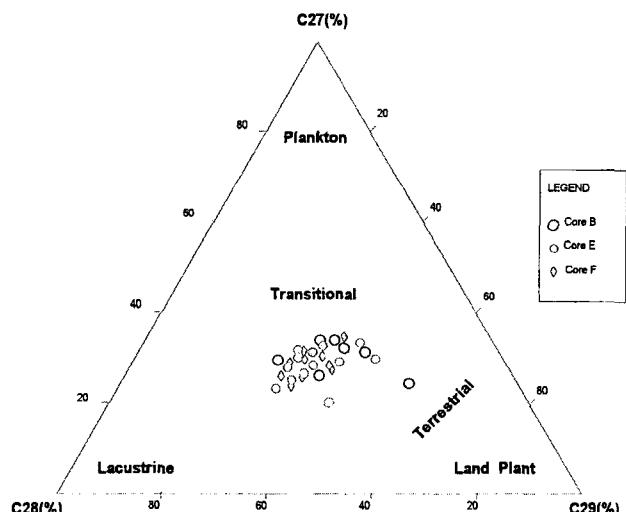


Fig. 12. Ternary diagram of C27-28-29 R sterane distribution in the B, E and F wells.

함유되어 있어야 하고, 근원암내에 포함되어 있는 케로젠이 석유 및 가스 생성에 적합한 타이프이어야 하며, 유기물이 지하에 매몰되어 열적 진화 과정을 겪으면서 케로젠이 분해 (thermal degradation) 되어야 한다.

포항 분지 연일층군 시료의 유기탄소 함량은 대체로 1% 이상으로 유기물의 양의 관점에서 볼 때 석유 생성에 적합한 조건임이 밝혀졌다. 이들 시료에 포함되어 있는 유기물의 타이프는 B, E, F 콩 시료의 경우 분석 구간 최하부의 일부 구간을 제외하고는 타이프 II에 대비되었고 H콩 시료의 케로젠은 타이프 III에 대비되었다. 현미경 관찰에 의하면 포항 분지 B, E, F 시추공 시료의 케로젠은 초본류 및 무정형 케로젠이 우세하다. 이는 이들 케로젠의 주 구성성분이 해양 조류 및 플랑크톤의 원지성 퇴적물임을 보여주는 것이다 (Brooks, 1981). 반면 H콩의 케로젠은 목질 및 탄질

기원의 것이 유세했는 데 이는 이 시추공이 분지의 가장자리에 위치하기 때문에 퇴적 당시에 육상기원 유기물의 퇴적이 원지성 해양 유기물의 퇴적보다 우세했음을 보여 준다. 이런 퇴적 특징은 석유 생성 잠재력에도 나타나서 석유 생성 잠재력을 나타내는 S₁+S₂가 포항 분지 B, E, F 시추공의 연일층군 시료에서 대부분의 2 mgHC/gRock 이상을 나타내어 양호한 것으로 밝혀졌으나 H콩 퇴적물의 경우 이 값에 훨씬 못 미치는 것으로 나타났다.

B, E 및 F콩은 시추 심도가 깊어짐에 따라서 Tmax 값이 미미하게 증가하는 추세를 보였으나 유기물의 열적 진화 과정을 뚜렷하게 나타내지는 않았다. 특히 H콩 시료의 경우에는 분석 구간이 다른 시추공 시료에 비해 얕아서 성숙도가 더 낮게 나타난 것으로 해석된다. 케로젠의 적외선 분광 분석 결과 시료의 심도에 따른 알킬기나 카르보닐, 카르복실기의 변화가 없는 것은 분석 구간의 케로젠이 열적 진화를 겪지 않았다는 증거로 Rock-Eval에 의한 Tmax 분석 결과와 일치하는 것이다. 시추 구간에서 시료가 열적으로 미성숙 단계에 있음에도 불구하고 홀수선호지수가 낮게 나타나는 것은 유기물의 기원이 해성이기 때문인 것으로 보인다 (Cooper, 1990).

여러 가지 지화학 분석 결과를 종합할 때 포항 분지는 해성 환경이었지만 육상 고등 식물 기원 유기물의 유입이 용이한 균해 환경이었음을 나타낸다. 특히 각 시추공의 최하부 일부 구간의 시료는 육상 기원 유기물의 유입이 우세한 것으로 나타난다. 이는 분지 형성 초기의 육성 환경의 영향에 의한 것으로 해석된다. 퇴적 당시의 조건은 각 시추공의 분석 구간의 최하부를 제외하고는 주로 환원 환경이 우세했던 것으로 판단된다 (Illrich, 1983; Peters & Moldowan, 1993).

결론 및 제언

포항지역 4개 시추공 시료에서 관찰된 마이오세 연일층군 퇴적

물의 유기물 함량은 1% 이상으로 비교적 풍부하며, 케로젠 타이프는 분지의 위치에 따라 변화를 보인다. 분지 중심부에 가까운 것들은 해양기원 케로젠큰 타이프 II에 비교되나 분지 연변부에서 채취된 것들은 육상 기원 고등 식물 유기물인 타이프 III에 비교된다. 포항 분지의 마이오세 퇴적 환경은 전반적으로 환원 조건이 우세한 해성 환경이었으나 분지 발달 초기와 연변부에서는 육상 기원 유기물의 유입이 매우 활발했음을 알 수 있다. 이 분지 퇴적 유기물의 함량과 석유 생성 잠재력은 양호한 것으로 나타났으나, 매몰 심도 부족에 따른 열적 성숙 단계가 석유 생성 단계에 아직 이르지 못 한 것으로 판단된다. 향후 인근 대륙붕의 석유 탐사에서는 이 분지와 유사한 퇴적 환경과 유기물 특성을 가지고 있으며 유기물이 열적으로 성숙 될 수 있을 정도로 매몰 심도가 충분한 곳을 찾는 노력을 기울여야 할 것으로 생각된다.

감 사

이 논문을 세밀히 검토하고 많은 문제점 및 개선점을 지적하여 질을 높여주신 이용일, 정대교 교수님께 감사 드린다. 이 연구는 과학기술처의 특정 연구 개발 사업의 지원에 의해서 이루어졌다. 또한 본 연구를 위하여 많은 지원을 해준 교육부 (BSRI 97-5419)에도 감사를 드린다.

참고문헌

- 송요현 외, 1987, 포항지역에 분포하는 신제3기 연일층군의 유기지화학적 연구, 지질학회지, 23, 277-284.
- 한종환 외, 1986, 한국 동남부 제3기 퇴적분지의 지체구조 발달 및 퇴적 환경 연구, 한국동력자원연구소 연구보고서, KR-86-(B)-8, 76p.
- 한종환 외, 1987, 한국 동남부 제3기 퇴적분지의 지체구조 발달 및 퇴적 환경 연구, 한국동력자원연구소 연구보고서, KR-86-2-(B)-4, 109p.
- 한종환 외, 1988, 한국 동남부 제3기 퇴적분지의 지체구조 발달 및 퇴적 환경 연구, 한국동력자원연구소 연구보고서, KR-87-(B)-4, 75p.
- Bordenave, M.L. et al, 1993, Screening techniques for source rock evaluation: in M. L. Bordenave, ed, Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris, 217-278.
- Brassell, S.C, 1992, Biomarkers in sediments, sedimentary rocks and petroleum; Biological origins, geological fate and applications: in L. M. Pratt, ed., Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks, SEPM Short Course 27, SEPM, 29-72.
- Bray, E.E. and Evans, E.D., 1961, Distribution of n-paraffines as a clue to recognition of source beds: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Brooks, J.D., 1981, Organic maturation of sedimentary organic matter and petroleum exploration; review: in J. Brooks ed., Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration, Academic press, 1-37.
- Byun H., and Yun H., 1992, Miocene dinoflagellate cysts from the central part of the Pohang Basin, Korea. *Journal of paleontological Society of Korea*, 8, 164-235.
- Cooper, B.S., 1990, Practical petroleum geochemistry: Robertson Scientific Publications, 174p.
- Durand, B., 1980, Kerogen; Insoluble organic matter from sedimentary rocks: Editions Technip, 519 p.
- Espitalié, J. et al., 1983, Geochemical logging, in K. J. Voorhees, ed., Proceeding of the 5th International Symposium on Analytical Pyrolysis, 276-304.
- Espitalié, J., 1986, Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance, in J. Burrus, ed., Thermal Modelling in Sedimentary Basins, 475-496.
- Fessenden R.J. and Fessenden, J.S., 1990, Organic Geochemistry, Brooks/Cole Publishing Co., 1137p.
- Ganz, H. and Kalkreuth, W., 1987, Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials: *Fuel*, 66, 708-711.
- Hunt, 1996, Petroleum geochemistry and geology: Freeman, New York, 743p.
- Illich, H.A., 1983, Pristane, phytane, and lower molecular weight isoprenoid distribution in oils: *AAPG Bulletin*, 66, 385-393.
- 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, 195-212.
- Moldowan, J. M., W. K. Seifert and E. J. Gallegos, 1985, Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks: *AAPG Bull.* 69, 1255-1268.
- Peters, K. E., and Moldowan, J. M., 1993, The Biomarker Guide -interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments: Prentice Hall, 363p.
- Philp, R. P., 1985, Fossil Fuel Biomarkers - application and spectra: Elsevier, 294p.
- Rahman, M., and Kinghorn, R. R. F., 1995, A Practical Classification of Kerogens related to Hydrocarbon Generation: *Journal of Petroleum Geology*, 18, 91-102.
- Robin, P. L., and Rouxhet, P. G., 1978, Characterization of Kerogens and study of their evolution by Infrared Spectroscopy, Carbonyl and Carboxyl groups: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1341-1349.
- Rouxhet, P. G., and Robin, P. L., 1978, Infrared study of the evolution of Kerogens of different origins during Catagenesis and Pyrolysis: *Fuel*, 57, September, 533-540.
- Shanmugam, G. 1985, Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia, *AAPG Bulletin*, 69, 1241-1254.
- Tateiwa, 1924, Geological atlas od Chosun, No. 2, Ennchkyuryuho and Choyo sheets, Gov-ven.
- Tissot, B. P., and Welte, D. H., 1984, Petroleum Formation and Occurrence 2nd ed.: Springer-Verlag, 538p.
- Waples D. W., 1985, Geochemistry in Petroleum Exploration: D. Reudel Publishing Co. 232p.
- Yi, S. and Yun, H., 1995, Miocene calcareous nannoplankton from the Pohang Basin, Korea, *Palaeontographica*, 237, 113-158.
- Yoon, S. 1975, Geology and paleontology of the Tertiary Pohang Basin, Pohang district, Korea, Part I, Geology, *Journal of Geological Society of Korea*, 2, 187-214.
- Yoon, S. 1984, Paleoenvironments of the Tertiary Pohang Basin, Korea, No. 1, The paleocoastal line, *Journal of Geological Society of Korea*, 20, 252-255.
- Yun, H. et al., 1991, Biostatigraphic, hemostatigraphic, paleomagnetic, netostratigraphic, and tephrochronological study for the correlation of tertiary formations in southern part of Korea: Regional tectonics and its stratigraphical implication in the Pohang Basin, Korea, *Journal of Paleontological Society of Korea*, 1, 1-12.
- Yun, H., 1986, Emended stratigraphy of the Miocene Formations in the Pohang Basin, Part I, *Journal of Paleontological Society of Korea*, 2, 54-69.