

다이아몬드이드 분석에 의한 동해-1 가스전의 가스·컨덴세이트 생성 유효근원암 고찰

손병국^{1,*} · Akihiko Okui² · 정유현³

¹한국지질자원연구원

²Idemitsu Kosan Co., Ltd

³한국석유공사

요 약

동해 울릉분지 남서부의 동해-1 가스전에서 채취한 컨덴세이트 시료에 대해 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS) 분석법에 의하여 다이아몬드이드 화합물을 분석하였다. 분석결과 adamantane은 17개 화합물, diamantane은 8개 화합물이 확인되었다. 다이아몬드이드 화합물의 분석치를 퇴적환경을 지시해 주는 다이어그램에 도시하여 본 결과, 동해-1 가스전의 컨덴세이트는 호성(lacustrine)환경 또는 해양쇄설(marine clastic)퇴적 환경에서 퇴적된 근원암으로부터 생성된 것임을 지시한다. 따라서 울릉분지의 열개시에 퇴적된 호성퇴적물(syn-rift lacustrine sediment)과 열개 이후 분지확장에 퇴적된 해양주변 퇴적물(marginal marine sediment)이 근원암의 역할을 하였을 것으로 해석된다. 분지 열개시기와 확장기의 좁고 깊은 분지형태와 퇴적환경은 탄화수소를 생성하기에 적합한 퇴적물과 유기물을 퇴적시켰을 것이며, 또한 근원암을 발달시켰을 것으로 보인다. 그리고, 근원암 내에서 혹은 저류층에서 원유가 이동하는 과정에서 컨덴세이트나 가스로 크래킹되었을 것이다.

주요어: 울릉분지, 동해-1 가스전, 컨덴세이트, 다이아몬드이드, 근원암

Byeong-Kook Son, Akihiko Okui and Yu Hyun Jung, 2020, A study on the effective source rock for gases and condensates in the Donghae-1 gas field, offshore SE Korea, based on the diamondoid analysis. Journal of the Geological Society of Korea. v. 56, no. 5, p. 525-537

ABSTRACT: Diamondoid compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) on condensate samples collected from the Donghae-1 gas field in the southwestern margin of the Ulleung Basin, offshore southeastern Korea. As a result of the analysis, seventeen compounds were identified for adamantane and eight compounds for diamantane. On a diagram of source rock environments, the diamondoid compounds are plotted in the realm of lacustrine to marine clastic settings, indicating that the Donghae-1 condensates are derived from a source rock deposited in the lacustrine or marine environment. Therefore, it suggests that lacustrine sediments at a syn-rift phase and marginal marine sediments at a post-rift phase were developed as source rocks. Deep and narrow geometry and sedimentary environments were favorable for the supply of the sediments with organic matter, which were later developed into the source rock and generated hydrocarbons. Crude oil may have been cracked into gas or condensate within the source rock or in the process of migration in reservoir beds.

Key words: Ulleung Basin, Donghae-1 gas field, condensate, diamondoid, source rock

(Byeong-Kook Son, Petroleum and Marine Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea; Akihiko Okui, Exploration and Production Department, Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokyo, 100-8321, Japan; Yu Hyun Jung, Petroleum Stockpile Department, Korea National Oil Corporation, Ulsan 44538, Republic of Korea)

1. 서 론

우리나라는 석유탐사를 시작한지 수십년만에 동

해 대륙붕에서 경제성 있는 천연가스를 발견하였으며, 현재까지 상업적 생산을 수행하고 있다. 천연가스가 발견된 곳은 울릉분지 남서 연변부로서 대륙붕

* Corresponding author: +82-42-868-3208, E-mail: sbk@kigam.re.kr

광구 6-1 광구에 해당되며 동해-1 가스전으로 명명되었다(그림 1; KNOC, 2020). 동해 가스전에서는 천연가스 뿐만 아니라 컨덴세이트라 불리는 초경질의 원유도 생산되고 있다. 이 컨덴세이트는 저류층 내에서는 가스상태로 존재하지만 지상의 상온 상압 조건하에서는 응축되어 액체상태로 변하게 되는 탄화수소이다.

동해-1가스전에서 산출되는 천연가스와 컨덴세이트는 울릉분지에서 석유시스템이 완성됨에 따라 분지 내의 근원암으로부터 생성되어 현재의 저류층으로 이동되어 왔을 것이다(Stahl and Carey, 1975; Son and Park, 2013). 석유시스템은 근원암에서의 석유생성과 배출, 저류층에서의 이동과 집적이 완성되기 위한 지질학적 요소와 과정으로 정의되며, 이들 사이의 관계가 시·공간적으로 이해되어야 석유와 가스의 유망구조를 찾을 수가 있다(Magoon and Dow, 1994; Lee and Son, 2007; Han *et al.*, 2013). 그러나 상업적으로 수행되는 석유개발 과정에서는 주로 석유나 가스가 집적되어 있는 저류층을 찾는 데 우선하여 물리탐사와 시추가 이루어지며, 심부에 존재하는 근원암을 확인하기 위해서 탐사가 이루어지는 경우는 드물며, 근원암을 확인하기 위해 시추가 이루어지는 경우 또한 매우 드물다. 따라서 근원암에 대한 정보를 얻기가 어렵기 때문에 근원암에서의

석유생성과 배출, 그리고 저류층에서의 이동경로를 결정하는 석유시스템을 설정할 수가 없다.

이와 같이 직접 시추하여 확인할 수 없는 근원암에 대한 정보는 저류층 내에 존재하는 원유의 구성성분을 분석하여 간접적으로 얻을 수가 있다(Peters *et al.*, 2005). 즉, 석유를 구성하는 유기성분 중에서 생물지표(biomarker)가 되는 특정 화합물을 분석하여 근원암의 퇴적환경을 추정하기도 하고, 잠재 근원암에서 직접 추출한 비투멘과 생물지표를 대비하여 유효근원암을 확인하기도 한다(Tissot and Welte, 1984). 그러나 동해 대륙붕에서는 석유는 생산되지 않고 가스가 생산되기 때문에 통상적인 생물지표 연구는 불가능하다. 그러나 다행히도 동해-1가스전에서는 컨덴세이트가 생산되고 있기 때문에 컨덴세이트 내에 다량으로 존재하는 것으로 보고되고 있는 다이아몬드이드(diamondoid) 유기화합물을 분석하여 근원암에 대한 정보를 얻을 수가 있다(Dahl *et al.*, 1999; Schoell and Carson, 1999; Peters *et al.*, 2005; Schulz *et al.*, 2001; Okui, 2005; Okui *et al.*, 2015).

다이아몬드이드는 다이아몬드와 유사한 구조를 가진 유기화합물로 알려져 있으며, 고온에서도 안정적으로 존재할 수 있기 때문에 컨덴세이트에서 많이 산출된다(Schoell and Carson, 1999). 따라서 이 연구

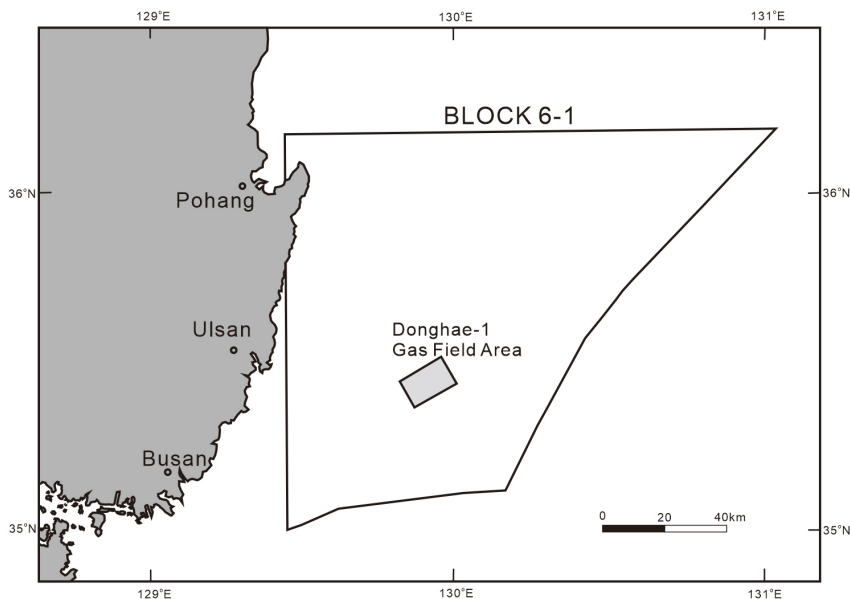


Fig. 1. Location of Donghae-1 gas field area in the Block VI-1 (modified from KNOC, 2020).

에서는 동해-1가스전에서 컨덴세이트를 채취하여 다이아몬도이드 화합물을 분석함으로써, 현재까지 알려지지 않고 있는 동해 가스의 유효근원암에 대한 정보를 얻고자 하였다. 다이아몬도이드 화합물로부터 얻어진 근원암에 대한 정보는 울릉분지에 대한 석유 시스템 정립에도 기여할 수 있을 것이다.

2. 가스전의 위치 및 시료채취

동해-1 가스전은 울산에서 남동쪽으로 약 60 km 떨어진 지점에 위치하는 수심 약 150 m의 대륙붕 지역으로서 대륙붕 6-1광구 내에 존재한다(그림 1; KNOC, 2020). 이곳에서 생산되는 가스와 컨덴세이트는 해저에 설치되어 있는 파이프라인을 통하여 울산과 경남 지역에 공급되고 있다. 지질학적으로 동해-1가스전은 울릉분지 남서부에 위치한다. 울릉분지는 마이오세에 열개운동에 의하여 만들어지기 시작하였으며 마이오세 동안에 신장운동과 함께 침강하면서 분지가 형성되었다. 중기마이오세에서 후기 마이오세 초기 동안에는 압축 및 융기운동으로 돌고래 및 고래라고 불리는 석유 유망구조들이 발달하게 되었다(Lee and Son, 2007; Son and Park, 2013). 이 유망구조들을 대상으로하여 석유탐사 활동이 이루어져 왔다. 돌고래

라고 이름 붙여진 유망구조 들은 심하게 변형을 받은 반면, 고래라고 이름 붙여진 유망구조들은 상대적으로 변형을 적게 받았다. 이들 유망구조들을 중심으로 다수의 시추가 이루어 졌으며 많은 시추공에서 가스가 확인되었다. 가스의 발견으로 울릉분지 내에 석유시스템이 작동하는 것이 인지되었으며 가스를 생성한 근원암도 분지의 어딘가에 존재할 것으로 추정되었다(Lee and Son, 2007; Son and Park, 2013).

동해-1 가스전은 동해의 6-1 광구 내에서 상대적으로 구조적 변형이 적은 고래 구조 지역에 발달된 고래-V 구조를 시추하여 발견하였으며, 이곳에서 가스와 컨덴세이트를 생산하여 왔다(그림 2; Ryou, 2005). 그림 2의 단면도에서 볼 수 있는 바와 같이 가스와 컨덴세이트는 삼각주 평원 또는 해양주변 환경 하에서 퇴적된 다공질의 사암층에 저류되어 있으며, 협곡수로(canyon)를 채운 세립의 퇴적물이 덮개암의 역할을 하고 있다(Kwon *et al.*, 2001).

이번 연구에 활용된 가스와 컨덴세이트 시료의 산출심도는 2,300 - 2,500 m이며, 이 심도에서 올라온 컨덴세이트를 가스전 현지에서 플라스크에 채취하였다. 플라스크에 밀봉된 컨덴세이트는 인편에 의하여 일본 Idemitsu Kosan 석유회사의 첨단기술센터 실험실로 옮겨져 분석되었다.

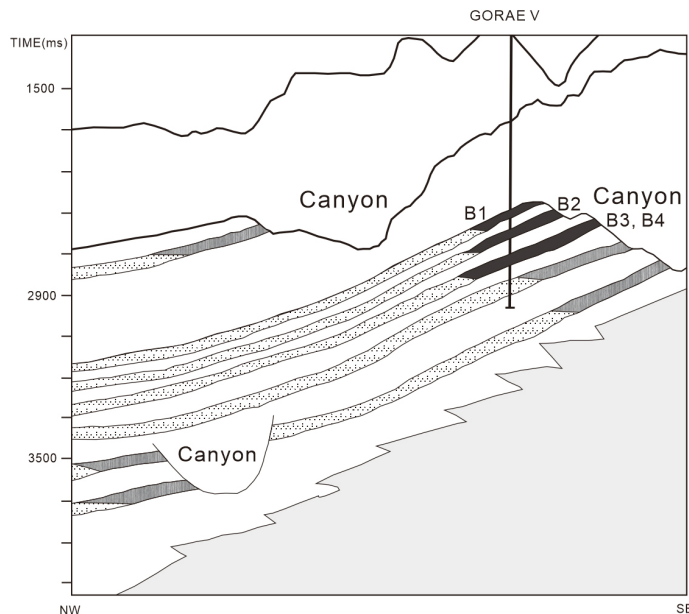


Fig. 2. Conceptual cross-section of the gas reservoirs, from which condensate samples are collected (modified from Kwon *et al.*, 2001).

3. 다이아몬드이드의 특성

다이아몬드이드는 유기화합물의 일종으로서, 화합구조가 보석광물인 다이아몬드(diamond)와 유사한 탄소간 결합을 하고 있는 입체구조이기 때문에 다이아몬드이드(diamondoid)라고 불리고 있다(그림 3). 다이아몬드이드는 정질원유나 컨텐세이트, 그리고 습성가스에 다량 함유되어 있으며 열역학적으로 매우 안정된 다환성 탄화수소이다. 다이아몬드이드의 일반식은 $C_{4n+6}H_{4n+12}$ 이며 $n=1$ 일 경우 adamantane 이라하며 그리스어로 다이아몬드란 뜻이다. 그리고 $n=2$ 일 때는 diamantane, $n=3$ 일 때는 trimantane, $n=4$ 일 때는 tetramantane, $n=5$ 일 때는 pentamantane 등으로 불리고 있다. 또한 더욱 복잡한 구조를 가진 동종이성질체와 알킬기를 가진 것들도 존재한다(그림 3; Lin and Wilk, 1995). 다이아몬드이드는 원유에서 포화탄화수소 성분을 분리하면 얻을 수 있으며, 각각의 양이온 분자가 다이아몬드이드의 특성을 결정한다.

다이아몬드이드는 다이아몬드 같은 안정된 구조를 가지고 있기 때문에 쉽게 열분해 되지 않고 고온에서도 안정하게 존재한다. 원유에 많이 들어있는 스테란이나 호판류와 같은 다환성 유기탄화수소는 온도가 높아지면 분해되어 소실되지만 다이아몬드이드 화합물은 고온에서도 안정하기 때문에 상대적으로 증가되게 된다(Peters *et al.*, 2005). 따라서 성숙도가 증가하게 되면 다이아몬드이드 화합물의 양도

증가하기 때문에 고온의 컨텐세이트에서 많은 양의 다이아몬드이드가 산출된다. 다이아몬드이드는 저류층 내에서 승화되어 고체화되는 경우도 있으며 이것은 가스개발 생산시에 저류층의 공극을 막게 되어 문제를 일으키기도 한다(Wingert, 1992).

4. 분석방법

채취된 컨텐세이트 시료는 분석 오차를 줄이고 분석결과 해석을 명확하게 하기 위하여 3개로 나누어 분석을 시행하였다. 이 3개의 시료에 대하여 가스크로마토그래피(GC)를 이용해 n -알칸 성분과 이소프레노이드를 먼저 분석하였으며 이어서 가스크로마토그래피-질량분석기(GS-MS)에 의하여 다이아몬드이드 화합물을 분석하였다.

가스크로마토그래피 분석을 위하여 먼저 컨텐세이트 시료들을 n -헥산으로 희석시키고 $0.45\ \mu\text{m}$ 메쉬로 필터링하였다. 그리고 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 포화탄화수소를 분리하였다. HPLC분리를 위하여 5% n -헥산용액을 사용하여 농축시켰고 $100\ \mu\text{L}$ 를 주입하였다. 분리조건은 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ 으로 하였다. 컬럼은 Develosil-30 실리카 컬럼을 사용하였으며 컬럼의 입자크기는 $5\ \mu\text{m}$, 내부직경 $4.4\ \text{mm}$, 길이 $250\ \text{mm}$ 였다. 컬럼의 온도는 35°C 로 유지하였으며 분리시간은 3-5분으로 하였다. 분리된 포화탄화수소는 질소가스를 이용해 $1\ \text{mL}$ 로 농축(N_2 blowing)시킨 후 FID 검출기를 장착

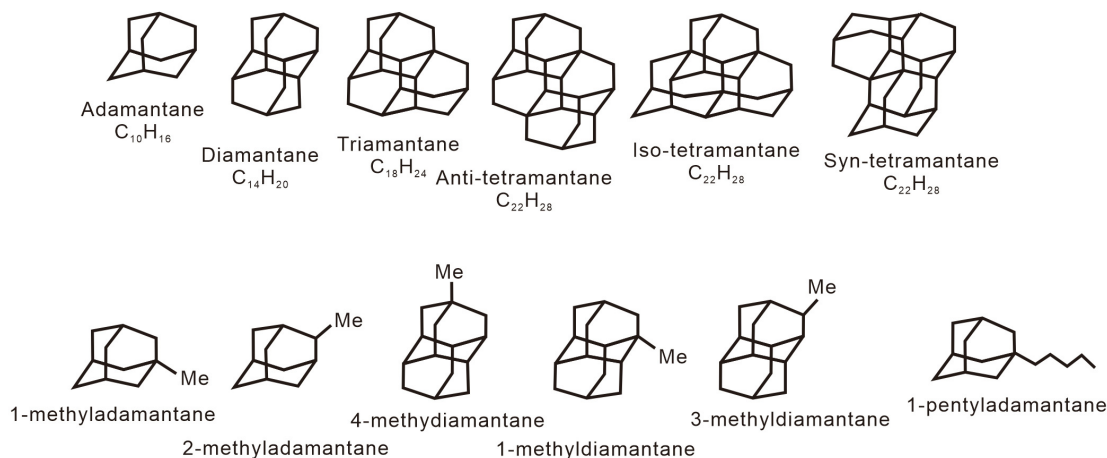


Fig. 3. Structures of diamondoid hydrocarbons.

한 GC로 분석하였다. 주입모드는 Splitless 모드로 하여 0.5 μL 를 주입시켰다. 이때 주입온도는 390 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 운반가스로 헬륨(He)을 사용하였으며 5.0 mL/min의 속도로 일정하게 흐르도록 하였다. 컬럼은 Ultra ALLOY-1(HT)를 사용하였으며 컬럼의 직경은 0.53 mm, 두께는 0.25 μm , 그리고 길이는 30 m였다. 승온프로그램(heating rate)은 먼저 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.5 min, 그리고 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 마지막으로 390 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 min으로 하였다. 검출온도는 390 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 이와 같은 GC조건에 의하여 컨덴세이트 시료의 n-알칸 조성과 이소프레노이드가 분석되었다.

다이아몬드이드 화합물은 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)에 의하여 정량분석되었다. 다이아몬드이드 분석을 위한 시료준비 과정과 분석과정은 좀 더 복잡하다(그림 4). 먼저 시료 약 300 mg을 취하여 30 mL 펜탄에 넣어 분산시켰다. 그리고 d16-adamantane, d3-diamantane, tetralin이 10 ppm 씩 함유된 0.3 mL의 헵탄용액을 첨가하였다. 이때 d16-adamantane과 d3-diamantane은 GC-MS의 내부

물질로 들어간 것이고 tetralin은 컬럼 크로마토그래피의 분리가 확실히 되고 있는지 모니터링하기 위하여 넣은 것이다. 시료의 극성화합물과 방향족화합물은 50 mL을 가진 Sek-Pak 카트리지(10 g 실리카)로 제거하였다. 추출된 용리액(elute)은 N_2 blowing에 의하여 3-10 mL로 농집하였으며 GC-MS로 adamantane 화합물을 정량분석하였다.

남은 용리액(elute)은 실리카겔 컬럼크로마토그래피에 넣어 방향족 물질을 완전히 제거하였다. 이를 위하여 20 g의 Wakosil C-200 실리카겔과 n-펜탄이 사용되었다(그림 5). Fraction 1 (0 mL에서 40 mL 추출용액)을 N_2 blowing으로 3-10 mL로 농축하여 GC-MS로 diamantane 화합물을 정량분석하였다. Fraction 2 (40 mL에서 50 mL 추출용액)도 GC-MS로 분석하여 adamantane과 diadamantane이 함유되어 있지 않은 것을 확인하였다. GC-MS 장비는 6890N 가스크로마토그래피가 장착된 Agilent 5793N 매스 스펙트로스코피를 사용하였다. 주입모드는 split(ratio 20:1)로 하여 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.0 μL 를 주입하였다. 운반가스는 헬륨가스를 사용하였으며 2.0 mL/min로 흘러 보냈다. 컬럼은 HP-5 캐필러리 컬럼(25 m $\times$

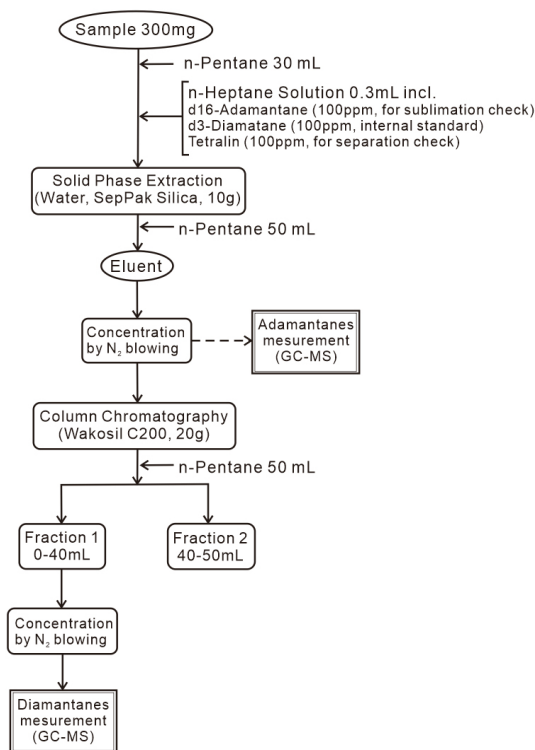


Fig. 4. Workflow of GC-MS analysis for diamondoid compounds

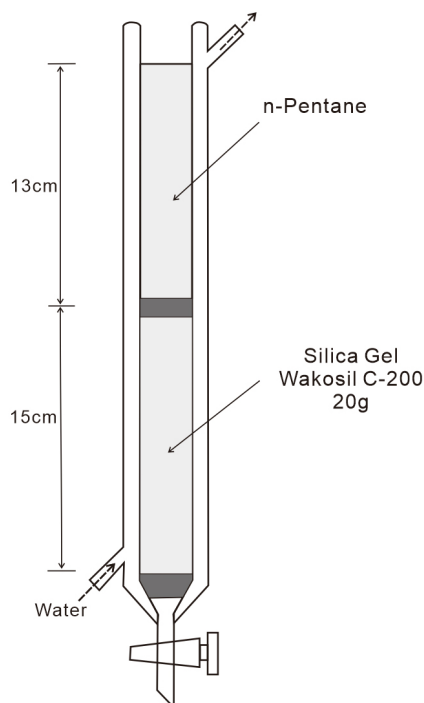


Fig. 5. Open column for diamantane concentration

Table 1. Concentration (peak area) of normal alkanes and isoprenoids.

Compound	Sample		
	A	B	C
n-C ₁₁	1446	1432	2488
n-C ₁₂	1946	1294	5945
n-C ₁₃	2482	1059	6900
n-C ₁₄	2471	804	5920
n-C ₁₅	2017	582	4467
n-C ₁₆	1400	388	2988
n-C ₁₇	981	252	1972
Pristane	1210	321	2451
n-C ₁₈	610	160	1240
Phytane	131	36	288
n-C ₁₉	403	103	807
n-C ₂₀	245	63	484
n-C ₂₁	144	37	291
n-C ₂₂	84	21	163
n-C ₂₃	46	12	89
n-C ₂₄	22	7	41
n-C ₂₅	12	5	20
n-C ₂₆	5	3	8
n-C ₂₇	3	3	4
n-C ₂₈	2	2	3
n-C ₂₉	2	2	2
n-C ₃₀	2	2	1

0.32 mm × 0.52 μm)을 사용하였다. 승온프로그램 (heating rate)은 adamantane의 경우 60°C (1 min) → 5°C/min → 160°C → 60°C/min → 320°C (6.33 min) 으로 설정하였고 diadamantane은 80°C (1 min) → 10°C/min → 220°C → 50°C/min → 320°C (8 min) 로 설정하였다. SIM모드(m/z)는 adamantane은 136, 135, 149, 163, 177이며, diadamantane은 188, 187, 201이고, 내부표준물질인 d3-diadamantane은 191, d-16adamantane은 152, Tetralin은 104이다.

Adamantane, 1-methyladamantane, 2-methyladamantane, diadamantane, 4-methyladamantane, 1-methyladamantane, 3-methyladamantane의 정량분석을 위하여 이들 성분들이 혼합된 표준시료를 사용하였다. 기타 성분들은 d3-diamantane 1 ppm에 맞춰 표준화 했다. 각각의 다이아몬드화합물의 조성은 매스스펙트럼과 상대 정체시간(retention time)을 정밀하게

검토하여 감정되었다.

5. 결 과

가스크로마토그래피 분석 결과, n-알칸은 n-C₃₀까지 측정되며, 이소프레노이드(isoprenoid)는 프리스테인(pristane)이 파이테인(phytane)에 비하여 많은 양으로 나타난다(표 1). 그러나 n-알칸의 농도는 C₁₁에서 C₂₀는 큰 값을 갖는 반면, C₂₁에서 C₃₀은 매우 작은 값으로 나타난다. 가스크로마토그램 그림상에서 C₁₁ - C₂₀가 크게 나타나는 것을 잘 볼 수가 있다(그림 6). 따라서 분석된 컨덴세이트는 매우 가벼운 컨덴세이트(light condensate)라고 할 수가 있다. 또한 그림에서 보면 탄소수가 C₁₄ 보다 적은 영역에서는 탄소수가 적을수록 n-알칸의 농도가 적어지는 것을 볼 수가 있다. 즉, C₁₄ → C₁₃ → C₁₂ → C₁₁ 순으

로 피크가 작아지는 것을 알 수가 있다. 이것은 시료를 보관하고 있는 동안에 증발(evaporation)효과에 의하여 가벼운 성분들이 소실된 것으로 볼 수 있다. 그것이 사실이라면 다이아몬드이드 화합물인 adamantane도 탄소 수가 10이기 때문에, 분석된 다이아몬드이드 농도에도 상당한 영향이 있을 것이며, 다이아몬드이드 농도가 실제 값보다 더 작게 나타날 수 있다. 한편, 이소프레노이드는 프리스테인이 파이테인에 비하여 상당히 크게 나타난다. 이것은 근원암이 퇴적 당시 산화환경에 노출되었다는 것을 의미할 수 있다. 그러나 그것보다는 프리스테인/파이테인의 비가 약 9.2로써 매우 크게 나타나는 것으로 보아 열분해(thermal degradation) 효과에 기인한 것으로 해석될 수 있다. 즉, 프리스테인은 파이테인보다 고온에서 안정하기 때문에 고온상 탄화수소에는 많은 양의 프리스테인이 존재하게 된다.

GC-MS분석결과, adamantane은 17개 화합물, diamantane은 8개 화합물이 확인되었다. 각각의 피

크로 나타나는 17개 adamantane 화합물과 8개 diamantane 화합물을 감정하여 표 2에 정리하여 제시하였다. 또한, 각각의 adamantane 화합물과 diamantane 화합물의 정량 분석값을 표 3과 표 4에 제시하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 adamantane 화합물의 농도가 diamantane 화합물에 비하여 월등히 높게 나타난다. 분석된 다이아몬드이드의 스펙트럼 형태와 피크번호는 그림 7과 그림 8에 제시하였다. 그림에서 admantane 화합물과 diamantane 화합물의 피크분포와 용리순서를 잘 볼 수가 있다.

6. 토 의

다이아몬드이드는 원유 내에 있는 시클로알칸(cycloalkane)계의 유기화합물이 열에너지를 받아서 형성되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 열에너지 즉, 성숙도가 증가할수록 다이아몬드이드의 함량은 증가하게 된다(Dahl *et al.*, 1999). 다이아몬드이드

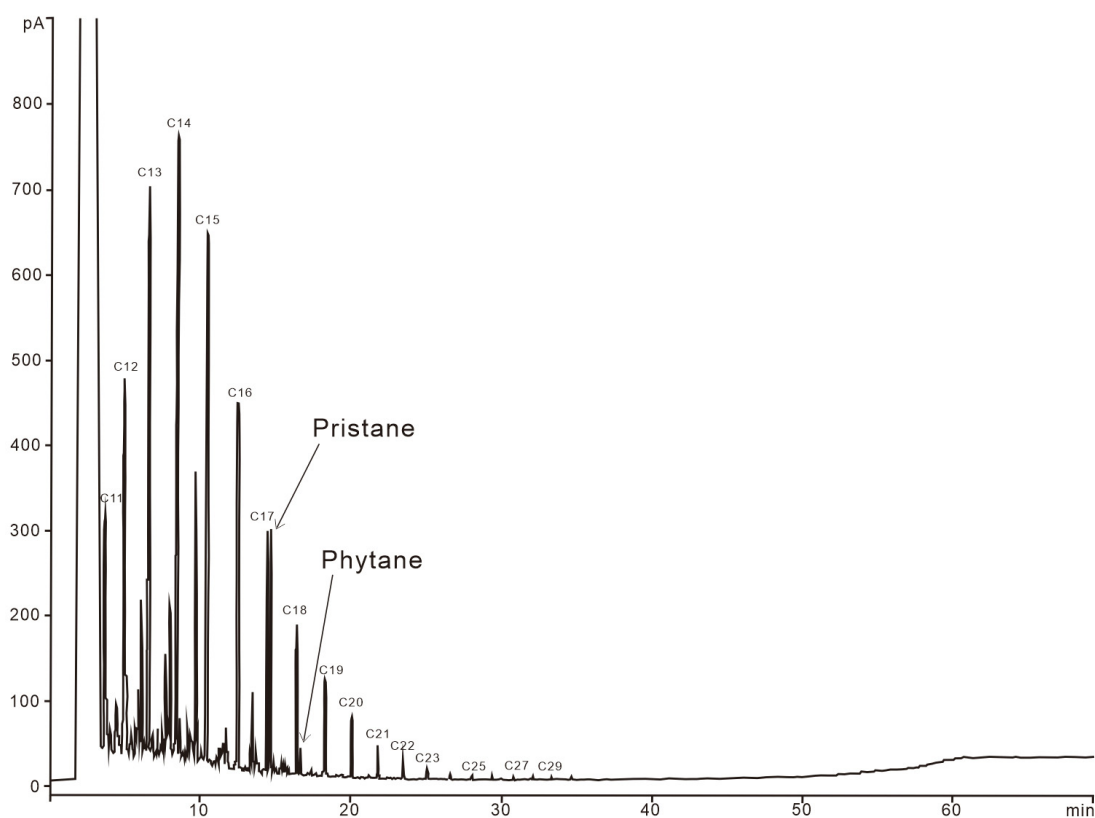


Fig. 6. Gas chromatogram of the Donghae-1 condensate showing distribution of n-alkanes and isoprenoids.

Table 2. Peak identification and assignment of diamondoid hydrocarbons.

Peak number	Compound Assignment	Abbreviation	Monitoring Mass (m/z)
1	Adamantane	Ad	136
2	1-Methyladamantane	1M-Ad	135
3	1,3-Dimethyladamantane	1,3DM-Ad	149
4	1,3,5-Trimethyladamantane	1,3,5TriM-Ad	163
5	1,3,5,7-Tetramethyladamantane	1,3,5,7TetraM-Ad	177
6	2-Methyladamantane	2M-Ad	135
7	1,4-Dimethyladamantanes,cis	1,4DM-Ad,cis	149
8	1,4-Dimethyladamantanes,trans	1,4,DM-Ad,trans	149
9	1,3,6-Trimethyladamantane	1,3,6TriM-Ad	163
10	1,2-Dimethyladamantane	1,2DM-Ad	149
11	1,3,4-Trimethyladamantane,cis	1,3,4TriM-Ad,cis	163
12	1,3,4-Trimethyladamantane,trans	1,3,4TriM-Ad,trans	163
13	1,2,5,7-TetraMethyladamantane	1,2,5,7TetraM-Ad	177
14	1-Ethyladamantane	1E-Ad	135
15	1-Ethyl-3-methyladamantane	1E3M-Ad	149
16	1-Ethyl-3,5-dimethyladamantane	1E3,5DM-Ad	163
17	2-Ethyladamantane	2E-Ad	135
1	Diadamantane	DIA	188
2	4-Methyldiamantane	4M-DIA	187
3	1-Methyldiamantane	1M-DIA	187
4	3-Methyldiamantane	3M-DIA	187
5	4,9-Dimethyldiamantane	4,9DM-DIA	201
6	1,4&2,4-Dimethyldiamantane	1,4&2,4DM-DIA	201
7	4,8-Dimethyldiamantane	4,8DM-DIA	201
8	3,4-Dimethyldiamantane	3,4DM-DIA	201

화합물에 의한 직접적인 성숙도의 측정은 매우 어렵다. 그러나 Chen *et al.* (1996)은 컨덴세이트의 열성숙도를 평가하기 위하여 methyladamantane지수(MAI)라는 다이아몬드이드 지수를 제안하였다. MAI는 1-methyladamantane 농도와 2-methyladamantane 농도를 합한 농도에 대한 1-methyladamantane 농도로서 $1\text{-MA}/(1\text{-MA} + 2\text{-MA})$ 로 표시된다(Chen *et al.*, 1996; Peters *et al.*, 2005; Nisir and Fazeelat, 2013). 두 타입의 메틸화된 adamantane은 열에 대한 저항정도가 다르기 때문에 성숙도의 지시자가 될 수 있다. 즉, 고온에서 1-methyladamantane보다 2-methyladamantane가 더 빨리 파괴되며, 이에 따라 온도(성숙도)가 높을수록 1-methyladamantane

농도가 증가하게 된다. 따라서, MAI는 근원암의 성숙도를 결정하는데 사용될 수가 있다.

다이아몬드이드 화합물의 조성은 열성숙도 뿐만 아니라 컨덴세이트를 생성한 근원암의 암석학적 특성에 따라서도 다르게 나타난다는 것이 연구되어 왔다(Petrov *et al.*, 1974; Schulz *et al.*, 2001). 즉, 다이아몬드이드 화합물의 조성은 열성숙도 뿐만 아니라 근원암의 암상에 따라서도 달라질 수 있다. 특히, 근원암내 함유된 점토광물의 존재유무에 따라 크게 영향을 받는다. Wei *et al.* (2006a)은 다양한 환경에서 퇴적된 현생퇴적물을 가지고, 물이 존재하는 상태에서의 열분해 (hydrous pyrolysis) 실험을 실시하였으며, 다이아몬드이드 성분함량은 점토광물이 존재

Table 3. Concentration of adamantanes (ppm).

Peak number	Compound Name (abbreviation)	Sample		
		A	B	C
1	Ad	135.8	136.8	131.0
2	1M-Ad	340.4	344.9	334.4
3	1,3DM-Ad	258.3	261.3	253.1
4	1,3,5TriM-Ad	93.5	95.8	92.0
5	1,3,5,7TetraM-Ad	9.8	9.9	9.2
6	2M-Ad	178.9	180.4	173.8
7	1,4DM-Ad,cis	124.4	124.9	120.0
8	1,4,DM-Ad,trans	121.2	121.2	116.4
9	1,3,6TriM-Ad	92.0	94.3	90.3
10	1,2DM-Ad	101.3	101.6	97.3
11	1,3,4TriM-Ad,cis	77.3	79.0	75.5
12	1,3,4TriM-Ad,trans	80.6	82.4	78.0
13	1,2,5,7TetraM-Ad	55.3	57.8	55.1
14	1E-Ad	31.5	31.7	30.0
15	1E3M-Ad	48.1	48.8	46.3
16	1E3,5DM-Ad	49.5	46.7	45.8
17	2E-Ad	69.0	65.5	62.6

Table 4. Concentration of diamantanes (ppm).

Peak number	Compound Name (abbreviation)	Sample		
		A	B	C
1	DIA	7.8	7.9	7.2
2	4M-DIA	7.5	7.7	7.1
3	1M-DIA	3.5	3.5	3.1
4	3M-DIA	3.3	3.2	2.8
5	4,9DM-DIA	1.9	1.9	1.5
6	1,4&2,4DM-DIA	2.4	2.3	2.0
7	4,8DM-DIA	2.4	2.4	2.0
8	3,4DM-DIA	2.3	2.3	1.9

함에 따라 크게 영향을 받는다는 사실을 알아냈다. 즉, 기본적으로 점토광물은 이온화되어 있고 산성도가 높기 때문에 탄화수소의 반응과 재배열에 관여할 수 있고, 따라서 다이아몬드이드의 형성을 위한 촉매 역할을 한다는 것이다. 이들은 또다른 실험에서, 케로젠에 대하여도 물이 존재하는 상태에서의 열분해(hydrous pyrolysis) 실험을 실시하였으며, 케로젠은 몬모릴로나이트 등의 점토광물이 많이 섞일수록 잘 분해되고 다이아몬드이드가 증가함을 알아냈

다(Wei *et al.*, 2006b). 이와 같이 점토광물을 다량 함유한 근원암은 다이아몬드이드의 형성을 촉진한다. 결국 점토광물이 다이아몬드이드 형성을 위한 촉매로서 크게 작용하고 있음을 알 수가 있다. 그러나 반대로 탄산염광물(CaCO_3)은 다이아몬드이드의 형성을 방해한다(Wei *et al.*, 2006a). CaCO_3 는 다이아몬드이드 형성을 위해 점토광물이 수행하는 촉매반응을 중화시킨다. 이와 같이 근원암은 퇴적환경에 따른 암상과 케로젠의 타입에 따라 다이아몬드이드의

생성량도 크게 다르게 나타나게 된다. 즉, 호성이나 해성퇴적물에 함유된 조류(algae)기원의 타입 II나 타입 II-S 케로젠보다는 육성기원의 타입 III케로젠에서 더 많은 다이아몬드이드를 생성하게 된다(Wei *et al.*, 2006b). 육성기원 퇴적물이 점토광물을 많이 함유하고 있기 때문에 타입 III케로젠에 대한 촉매반응을 촉진하게 되므로 많은 다이아몬드이드를 형성하게 된다.

이와 같이 근원암이 다이아몬드이드의 조성과 함량에 관계가 있다는 사실에 주목한 Okui *et al.* (2003)은 퇴적환경이 다른 여러 근원암으로부터 생성된 원유와 컨덴세이트를 세계 각 지역으로부터 채취하여 다이아몬드이드 화합물 분석을 실시하였다. 즉, 하성삼각주(fluviodeltaic) 환경의 근원암, 호성(lacustrine) 환경의 근원암, 해양쇄설성(marine clastic)환경의 근원암, 그리고 해양성 탄산염암(marine carbonate) 환경의 근원암 기원으로 확인된 원유와 컨덴세이트로

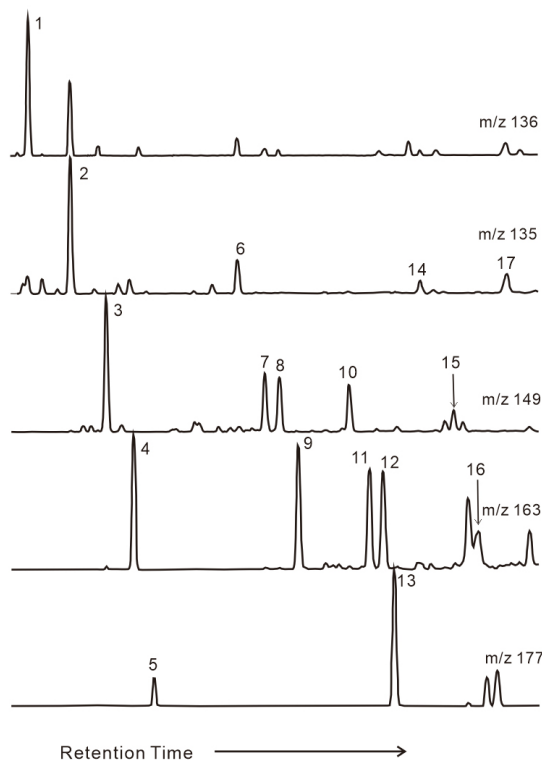


Fig. 7. Mass chromatograms of m/z 136, 135, 149, 163, and 177 showing distribution and elution order of adamantanes in the condensate sample. Refer to Table 2 for identity of peaks.

부터 다이아몬드이드 성분을 분석하였다. 분석결과를 이용하여 근원암의 타입과 성숙도를 평가할 수 있는 유용한 다이어그램을 만들었으며, 이 다이어그램을 사용하여 원유와 컨덴세이트를 생성한 유효근원암의 퇴적환경을 특정할 수 있었다(Okui *et al.*, 2003; Okui, 2005). 다이어그램은 adamantane, 1-methyladamantane, 2-methyladamantane을 모두 더한 다이아몬드이드의 농도함량(ppm)을 가로축으로 하고 methyladamantane index (MAI)를 세로축으로 하고 있다(그림 9). 위에서 설명한 바와 같이 MAI는 다이아몬드이드의 성숙도를 결정하는 지표로 알려져 있고 근원암의 성숙도를 결정하는데 사용될 수 있다(Chen *et al.*, 1996; Peters *et al.*, 2005). 가로축은 다이아몬드이드의 주성분인 adamantane, 1-methyladamantane, 2-methyladamantane의 총합량이다. 이것은 퇴적환경에 영향을 받는다. 성숙도를 지시하는 세로축은 1-methyladamantane 농도와 2-methyladamantane 농도를 합한 농도에 대한 1-methyladamantane 농도로서, adamantane 농도는 관여

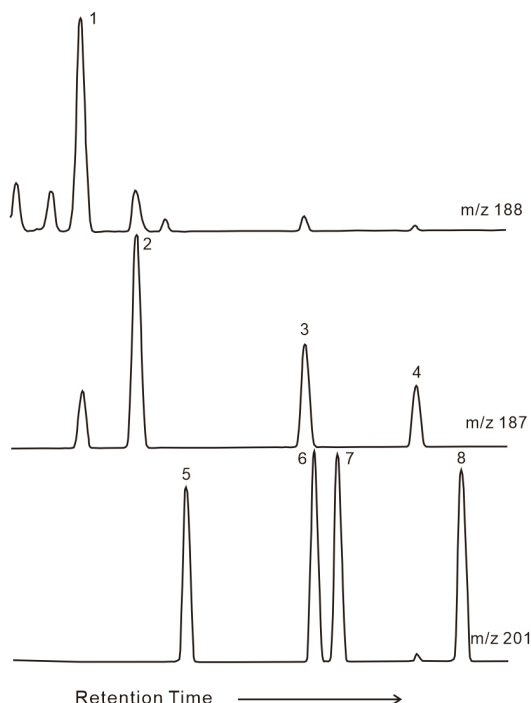


Fig. 8. Mass chromatograms of m/z 188, 187, and 201 showing distribution and elution order of diamantanes in the condensate sample. Refer to Table 2 for identity of peaks.

하지 않는다. 결국 가로축 값의 변화는 퇴적환경에 크게 지배되며, 세로축의 값은 성숙도에 지배되게 된다. 그림 9에서 원유와 컨덴세이트의 다이아몬도이드 화합물 조성은 퇴적환경과 성숙도에 따라 각각 다른 위치에 도시되는 것을 잘 보여주고 있다. 이렇게 서로 다른 곳에 도시되는 이유는 원유와 컨덴세이트를 생성한 근원암의 점토함량과 퇴적환경, 그리고 성숙도가 서로 다르기 때문이다(Wei *et al.*, 2006; Okui *et al.*, 2015).

동해-1 가스전의 다이아몬도이드 분석 결과를 이 다이어그램에 도시하였다(그림 9). 분석된 3개의 시료가 모두 같은 위치에 도시되는 것으로 보아 분석 오차는 거의 없는 것으로 생각된다. 그림 9에서 화살표는 퇴적환경 영역을 구분함과 동시에, MAI 성숙도 지수가 증가함에 따라 전체 다이아몬도이드의 농도는 증가하고 점토가 많은 환경에서 퇴적된 근원암 일수록 성숙도 변화에 따라 많은 양의 다이아몬도이드가 빠르게 형성된다는 것을 지시한다. 분석된 3개의 시료 모두 호성(lacustrine)환경 기원의 퇴적물을 지시하는 영역에 도시된다. 호성환경 선상에서도 특히 성숙도가 상당히 진행된 영역에 도시되는 데, 이것은 가스크로마토그래피(GC) 분석에서 매우 가벼운 성분의 n-알칸이 주로 산출되는 것과 잘 일치한다(그림 6). 성숙도가 낮은 원유에서 크게 나타나게

되는 C₂₀이상의 n-알칸 피크는 거의 존재하지 않는다. 또한, 크로마토그램 상에서는 시료의 운반과 보관 과정에서 컨덴세이트의 일부가 증발되었을 것으로 생각되는 피크분포를 보여주고 있다. 이와 같이 가스크로마토그래피(GC)에서 인지된 증발효과(evaporation)를 고려한다면, 다이아몬도이드 성분도 상당량이 증발되었을 것이며 따라서 그림 9의 분석값은 현재 도시된 위치보다 오른쪽에 위치할 것이다. 즉, 증발효과에 의하여 실제 위치보다 왼쪽으로 이동하여 현재 그림과 같은 위치에 도시된 것으로 해석된다. 따라서 동해-1 가스전의 실제 다이아몬도이드는 해양쇄설(marine clastic)퇴적물 환경 쪽으로 이동되어야 할 것으로 생각된다. 결과적으로 동해-1 가스전의 컨덴세이트를 생성한 유효근원암은 호성(lacustrine)환경 또는 해양쇄설(marine clastic) 퇴적환경에서 퇴적된 것으로 해석할 수 있다.

울릉분지와 거의 같은 시기와 같은 환경에서 퇴적된 것으로 알려져 있는 일본의 니이가타 분지에서 채취된 경질유의 다이아몬도이드 성분 분석치도 동해-1 가스전 컨덴세이트의 다이아몬도이드 분석치와 같은 환경영역에 도시되고 있다(그림 9). 니이가타의 시료는 경질의 원유이고 동해-1 시료는 고온의 컨덴세이트이므로 성숙도에는 차이가 있다. 그러나 동해-1 가스전의 다이아몬도이드와 똑같은 호성(lacustrine)

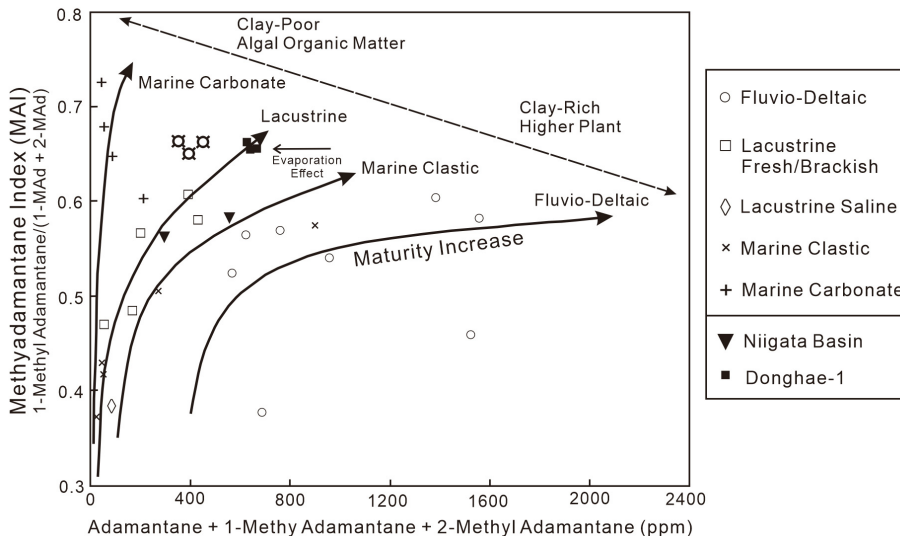


Fig. 9. Plots of the Donghae-1 condensates, and oils and condensates collected from different depositional environments on an adamantanes (x-axis) vs. MAI maturity index (y-axis) diagram. Note that the Donghae-1 data are shifted left due to the evaporation effect.

환경과 해양쇄설물(marine clastic)의 퇴적환경 영역에 도시된다. 니이가타분지도 동해의 열림과 관련하여 발달되었으며 울릉분지와 거의 같은 퇴적역사를 가지고 있다(Takano, 2002). 특히, 니이가타 분지는 울릉분지와 같은 시기인 마이오세의 열개(syn-rift) 시기에 유효근원암이 발달되었다. 열개시기에는 좁고 깊은 지형이 만들어지고 유기물을 많이 함유한 퇴적물이 퇴적될 수가 있어 근원암 발달이 용이하다.

그러므로 울릉분지도 열개와 분지확장기에 유기물을 다량 함유한 이질퇴적물이 분지저에 퇴적되었을 것이며 근원암으로 발달하였을 것이다. 울릉분지 남서부의 퇴적층에 대한 탄성과 자료 연구에서도, 울릉분지 가스를 생성한 근원암은 분지 열개시 퇴적된 호성퇴적물(syn-rift lacustrine sediment)과 열개 이후 분지확장기에 퇴적된 해양주변 퇴적물(marginal marine sediment)이 근원암으로 역할을 하였을 가능성을 제시하고 있다(Lee and Kim, 2002). 이것은 다이아몬드이드 연구 결과와 잘 일치한다. 근원암이 깊이 매몰되고 석유생성온도에 도달하면 석유가 생성되고, 매몰심도가 깊어짐에 따라, 온도도 더욱 증가하게 되며, 원유는 컨텐세이트로 크래킹되었을 것이다. 깊은 곳의 근원암에서 생성된 컨텐세이트는 근원암으로부터 배출되어 단열이나 단층 등을 통로로 하여 압력이 낮은 상위층으로 수직 이동하였거나 다공질 저류층을 따라 이동하여 저류에 적합한 동해-1 가스전 지역에 저류되었을 것이다(Lee and Son, 2007; Son and Park, 2013).

7. 결 론

동해 울릉분지 남서부의 동해-1 가스전에서 채취한 컨텐세이트의 다이아몬드이드 화합물을 분석하였으며, 분석결과로부터 다음과 같은 근원암에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

- 1) 다이아몬드이드 화합물의 분석치를 퇴적환경을 지시하는 다이어그램에 도시하여 본 결과, 동해-1 가스전의 컨텐세이트는 호성(lacustrine) 환경 또는 해양쇄설(marine clastic) 퇴적환경에서 퇴적된 근원암으로부터 생성되었다.
- 2) 울릉분지의 열개시에 퇴적된 호성퇴적물(syn-rift lacustrine sediment)과 열개 이후 분지확장기에 퇴적된 해양주변 퇴적물(marginal marine

sediment)이 근원암의 역할을 하였을 것으로 생각된다.

- 3) 근원암에서 배출된 가스와 컨텐세이트는 단열이나 단층 등을 통로로 하여 수직 이동하고, 다공질 저류층을 따라 이동하여 동해-1 가스전 지역에 트랩되었을 것이다.

분지 열개와 확장기의 좁고 깊은 분지형태와 퇴적환경은 탄화수소를 생성하기에 적합한 퇴적물과 유기물을 퇴적시켰을 것이며 근원암을 발달시켰을 것으로 보인다. 비록 현재 울릉분지에서는 원유는 발견되지 않고 가스와 컨텐세이트만 발견되고 있지만 이것은 근원암 내에서도 혹은 저류층에서 원유가 만들어지고 이동하는 과정에서 컨텐세이트나 가스로 크래킹되었을 것으로 생각된다.

이 동해 가스의 근원암에 대한 연구결과는 추후 울릉분지의 석유시스템에 대한 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원의 연구과제 “국내 대륙붕 3차원 석유시스템 평가 및 셰일가스전 EGR + 원천기술 개발 (과제번호 20-3311)” 사업의 지원으로 수행되었다. 연구를 위하여 컨텐세이트 시료를 제공하여 준 한국석유공사와 컨텐세이트의 분석을 수행하여 준 일본 Idemitsu Kosan 석유회사에 감사드린다. 원고는 두 분 심사자의 건설적인 지적과 교정, 그리고 편집진에 의하여 크게 개선되었다.

REFERENCES

- Chen, J., Fu, J., Sheng, G., Liu, D. and Zhang, J., 1996, Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. *Organic Geochemistry*, 25, 179-190.
- Dahl, J.E., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Claypool, G.E., Rooney, M.A., Michael, G.E., Mello, M.R. and Kohnen, M.L., 1999, Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature*, 399, 54-56.
- Han, J.H., Son, B.K., Hwang, I.G., Ryu, I.C., Lee, G.H., Shin, K.S., Park, H., Kim, H.T. and Shin, S.H., 2013, *Integrated Petroleum Geology*. Goomibook, Seoul, 394 (in Korean).
- KNOC, 2020, http://www.knoc.co.kr/sub03/sub03_1_4.jsp

- (September 5, 2020)
- Kwon, S.-I., Ryou, S., Kwon, O. and Sung, W., 2001, Field case study for the productivity analysis of B2 Reservoir, Donghae-1 gas field. *Journal of the Korean Institute of Gas*, 5, 60-72 (in Korean with English abstract).
- Lee, B.-R. and Son, B.-K., 2007, Petroleum system modeling of continental shelf area, Southwestern margin of the Ulleung Basin. *Journal of the Geological Society of Korea*, 43, 477-499 (in Korean with English abstract).
- Lee, G.H. and Kim, B., 2002, Infill history of the Ulleung Basin, East Sea (Sea of Japan) and implications on source rocks and hydrocarbons. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 829-845.
- Lin, R. and Wilk, Z.A., 1995, Natural occurrence of tetramantane($C_{22}H_{28}$), pentamantane ($C_{26}H_{32}$) and hexamantane ($C_{30}H_{36}$) in a deep petroleum reservoir. *Fuel*, 74, 1512-1521.
- Magoon, L.B. and Dow, W.G., 1994, The petroleum system - from source to trap. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 60, 3-24.
- Nasir, S. and Fazeelat, T., 2013, Diamondoid hydrocarbons as maturity indicators for condensates from Southern Indus Basin, Parkistan. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-10.
- Okui, A., 2005, Characteristics of non-marine "Dual petroleum system" in Southeast Asia. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 70, 91-100 (in Japanese with English abstract).
- Okui, A., Nishizuka, T. and Okamoto, S., 2015, Petroleum potential of Norwegian sedimentary basins revealed by detailed petroleum system analysis. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 80, 38-49 (in Japanese with English abstract).
- Okui, A., Torii, H. and Kisamori, S., 2003, Evaluation of depositional environment and maturity of condensates by diamondoid compounds, 21st International Meeting on Organic Geochemistry (Krakow), Abstract.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005, The Biomarker guide. I. Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge University Press, Cambridge, 471 p.
- Petrov, A., Arefjev, O.A. and Yukubson, Z.V., 1974, Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenesis process. In: Tissot, B., Nienner, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry* 1973. Editions Technip, Paris, 517-522.
- Ryou, S., 2005, The milestone of development of Donghae-1 gas field, Block 6-1, Korea Offshore. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 42, 199-205 (in Korean with English abstract).
- Schoell, M. and Carson, R.M.K., 1999, Diamondoids and oil are not forever. *Nature*, 399, 15-16.
- Schulz, L.K., Wilhelms, A., Rein, E. and Steen, A.S., 2001, Application of diamondoids to distinguish source rock facies. *Organic Geochemistry*, 32, 365-375.
- Son, B.-K. and Park, M., 2013, Hydrocarbon generation and migration modeling in southwestern margin of the Ulleung Basin, East Sea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 49, 453-471 (in Korean with English abstract).
- Stahl, W.J. and Carey Jr, B.C., 1975, Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas. *Chemical Geology*, 16, 257-267.
- Takano, O., 2002, Changes in depositional systems and sequences in response to basin evolution in a rifted and inverted basin: an example from Neogene Niigata-Shin'etsu basin, Northern Fossa Magna, central Japan. *Sedimentary Geology*, 152, 79-97.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984, *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 699.
- Wei, Z., Moldowan, J.M., Dahl, J., Goldstein, T.P. and Javie, D.M., 2006b, The catalytic effects of minerals on the formation of diamondoids from kerogen macromolecules. *Organic Geochemistry*, 37, 1421-1436.
- Wei, Z., Moldowan, J.M. and Paytan, A., 2006a, Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 37, 891-911.
- Wingert, W.S., 1992, G.c.-m.s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum. *Fuel*, 71, 37-43.

Received : September 10, 2020

Revised : October 13, 2020

Accepted : October 15, 2020