

캐나다 알버타 지역의 데본기 Cairn층의 지화학적 특성 연구

박명호¹ · 김지훈² · 이성동¹ · 최지영^{2,3} · 길영우^{2*}

¹한국석유공사 석유개발연구원, ²한국지질자원연구원, ³한국해양대학교 해양환경 · 생명과학부

Geochemical Characteristics of Devonian Cairn Formation in Alberta, Canada

Myong-Ho Park¹, Ji-Hoon Kim², Sung-Dong Lee¹, Jiyoung Choi^{2,3} and Yong-Woo Kil^{2*}

¹E&P Technology Institute, Korea National Oil Corporation, Anyang, Gyeonggi-do 431-711, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Division of Marine Environment & Bioscience, Korea Maritime University, Busan, 606-791, Korea

Devonian Cairn Formation is one of the important hydrocarbon reservoirs in Alberta, Canada. However, the Cairn Formation, outcropped in the study area, is not prospective reservoir with poor porosity and permeability by some late diagenetic processes. In this study, geochemical characteristics of the Cairn Formation were studied to use these preliminary results for advanced geological and geophysical petroleum explorations in the near future. Rock-Eval pyrolysis showed that total organic carbon content is less than 0.3 wt.%, indicating a minor amount of bitumen and/or other hydrocarbons. The carbonates in the Cairn Formation are mainly composed of subhedral and anhedral dolomites. Pore sizes in the carbonate are various, ranging from nanometer to micrometer. Clastic sediments increase in the upper and lower parts of the Cairn Formation, probably due to changing its depositional conditions. The Cairn Formation can also be divided into several intervals based on Ca/Mg ratio in dolomite and degree of amount of calcite. These could be formed by different sedimentary environment, degree of cementation and recrystallization, different saline/fresh water, etc.

Key words : Carbonate bitumen, Cairn Formation, diagenesis, Devonian, Alberta

캐나다 알버타주의 로키산맥에 위치한 데본기 Cairn층은 일부 탄화수소의 저류층이 발달되어 있다. 그러나 연구지역의 Cairn층은 전체적으로 속성작용을 여러 차례에 걸쳐 받아서 공극이나 투수율이 낮아 저류층으로서 좋은 품질의 특성을 보여주지 못하고 있다. 이번 연구는 데본기 Cairn층의 지화학적 특성을 규명하여 캐나다 오일샌드 및 탄산염암 비투멘에 대한 석유탐사 기초자료로 활용하는 데에 그 목적이 있다. Cairn층에 대한 Rock-Eval 열분석 결과는 총 유기탄소 함량이 0.3 wt.% 이하로 매우 낮아 비투멘이나 다른 탄화수소의 함량이 매우 낮음을 가리킨다. 원소분석 결과도 유기탄소보다는 대부분 무기탄소(10.9~13.3 wt.%)로 존재하고 있음을 보여 준다. Cairn층의 구성광물은 반자형 내지 타형의 돌로마이트가 대부분이고 일부 시료에서 비투멘의 성분이 전체적으로 매우 낮은 농도로 분산되어 있다. 구성광물 사이 공극의 직경은 nm~μm로 다양하나 결정들의 구조가 대부분 치밀한 편이다. XRF의 주성분 변화를 보면 Cairn층의 상하부 경계면에서 쇄설성 퇴적물의 유입이 상대적으로 증가하였음을 알 수 있는데, 이는 탄산염암이 생물학적으로 활발하게 형성되던 시기의 전후로 일정 양의 쇄설성 퇴적물의 유입으로 인하여 퇴적환경이 변하였음을 시시한다. Cairn층은 전체적으로 여러 차례의 속성작용을 받았으며, 이 결과로 탄산염암은 대부분 돌로마이트화 되었다. 특히, Ca/Mg 비의 경향성과 방해석의 포함 정도 등을 보면 Cairn층의 속성작용은 여러 시기로 구분할 수 있으며, 이러한 결과는 퇴적환경의 변화, 교질작용과 재결정 정도, 해수 이외의 다른 속성수의 영향 등이 원인일 가능성이 높다.

주요어 : 탄산염암 비투멘, Cairn층, 속성작용, 데본기, 알버타

*Corresponding author: ykil@kigam.re.kr

1. 서 론

최근 기존 화석원료의 고갈 가능성에 대두되고 고유 가가 지속됨에 따라 새로운 에너지원을 찾기 위해 많은 국가들은 경제성 있는 대체에너지원 및 비재래형 에너지원 개발을 위한 연구에 집중하고 있다. 이러한 새로운 비재래형 에너지원 중 하나로서 탄산염암 비투멘(carbonate bitumen)에 대한 연구가 최근에 활발하게 이루어지고 있다. 2007년 기준 전 세계 탄산염 저류암은 약 3조 배럴 이상의 원유와 약 1천조 m³ 이상의 천연가스를 함유하고 있는 것으로 추산된다(AEUB, 2006). 그러나 탄산염 저류암의 비균질·불규칙 특성 때문에 생산에 많은 기술적인 문제를 지니고 있어서 선진국의 주요 석유회사도 탄산염 저류암 생산 기술개발을 계속 진행하고 있다. 현재 탄산염 저류암에 대한 생산은 11개국 17개 저류층에서 실시 중이다(Potter, 2007).

연구지역인 캐나다 알버타(Alberta) 지역의 데본기

지층은 700억 m³(AEUB, 2006; Potter, 2007)의 비투멘을 함유하고 있어서 세계에서 탄산염암 비투멘을 가장 많이 포함하고 있는 지역이다. 이러한 알버타주의 데본기 지층에 대한 야외조사를 2009년 6월에 실시하였다. 주요 연구 지층은 Cairn층(Cairn Formation)으로, 기존 연구결과에 의해 이 층의 세부 퇴적상이 야외에서 잘 나타나는 Grassi Lakes에서 시료를 채취하였다(Mountjoy and Price, 1970).

이 연구는 Cairn층에서 채취한 시료를 이용하여 Rock-Eval 열분석, 원소분석, 주사전자현미분석(SEM), X-선 형광분석(XRF), 전자현미분석(EPMA)을 실시하였다. 연구의 주요 목적은 분석한 자료를 이용하여 데본기 Cairn층의 층서에 따른 지화학적 특성(유기물 함량, 주요 광물 및 화학성분 등)을 규명하는 것이다. 또 다른 목적은 획득한 자료를 바탕으로 기존의 보고된 문헌들(Vandeginste *et al.*, 2006, 2009; Köster *et al.*, 2008)과 비교 연구함으로써 향후 막대한 자원이 저장되어 있는 캐나다 오일샌드 및 탄산염암 비투멘에 대

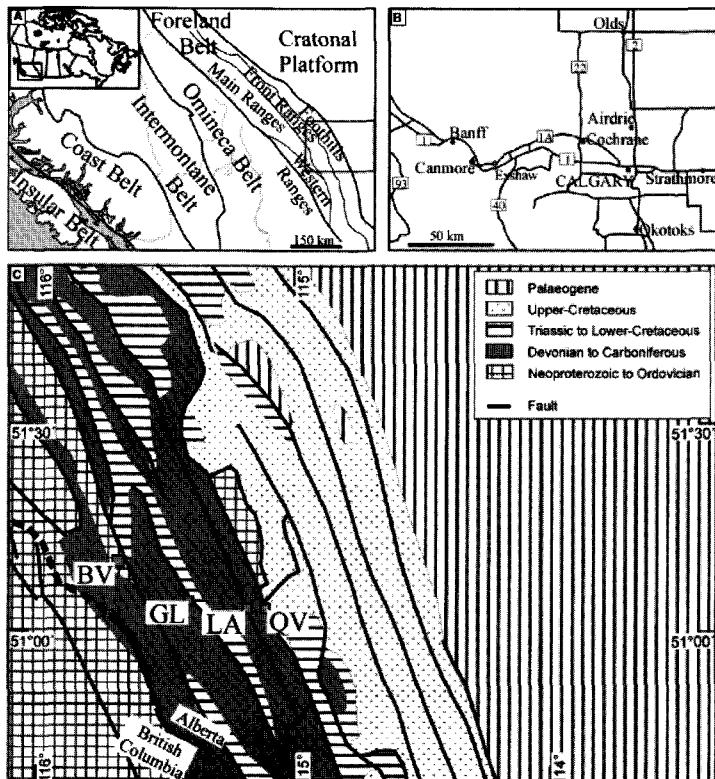


Fig. 1. (A) Morphological belts of Canadian Cordillera (modified from Wheeler and McFeely, 1991), (B) Road map of SE British Columbia and SW Alberta (modified from Wheeler *et al.*, 1996), (C) Geological map of the study and adjacent areas (Vandeginste *et al.*, 2009).

한 석유지질 및 지구물리 탐사의 기초 자료로 활용하는 데에 있다.

2. 지질 및 연구지역

2.1. 광역지질

캐나다 대산맥(Canadian Cordillera)은 전통적으로 지형, 암석 종류, 변성 정도 및 구조에 따라 다섯 개의 구조대(belt)로 구분된다(Fig. 1; Gabrielse *et al.*, 1991). 대산맥의 구조대는 서쪽에서 동쪽방향으로 Insular, Coast, Intermontane, Omineca, Foreland 구조대 순으로 위치하여 있다. 캐나다 서부의 Foreland 구조대는 지형적으로 로키산맥을 포함하고 있으며, 동쪽은 서부 캐나다 퇴적분지(Western Canada Sedimentary Basin; WCSB)의 경계부와 접한다(Fig. 1). 대산맥이 생성되는 동안에 여러 번의 조산운동을 받았다. 예를 들면, 후기 데본기-초기 석탄기에는 Antler 조산운동이, 후기 쥐라기-중기 백악기에는 Columbian 조산운동이, 후기 백악기 고제3기에는 Laramide 조산운동이 일어났다(Vandeginste *et al.*, 2009).

알버타에서 Frasnian-Famennian 층서는 두 가지 명명법에 의해 분리된다. 첫 번째는 남서 알버타의 변형된 지역 내 로키산맥에 노출된 데본기 암석의 지표 명명법이고, 다른 하나는 시추를 통해 획득한 중부 및 동부

알버타 저류암의 지표 하부 명명법이다. 지층에 대한 지표면과 지표면 하부 명명은 서로 대비된다. 지표면의 Fairholme층군(group)은 지표면 하부에서 Woodbend와 Winterburn층군으로 대비되고, Upper Cairn층원은 Lower 및 Middle Leduc층원에, Southesk층의 Peechee 층원은 대략적으로 Upper Leduc층원과 일치한다(Switzer *et al.*, 1994). 동쪽 분지에서는 동쪽으로 갈수록 증발암 층이 Lower 및 Middle Leduc층원에서 발견된다(Switzer *et al.*, 1994). 상세한 지표면 및 지표면 하부 명명법의 대비는 Morrow and Geldsetzer(1989), Weissenburger(1994), Switzer *et al.*(1994)에 의해 연구가 실행되었으며, Potma *et al.*(2001)에 의해 새로운 층서 분리를 주장되기도 하였다.

Cairn층은 하부의 Flume층원(member)과 Upper Cairn층원으로 구성된다(Fig. 2). Flume층원은 고생대층과 부정합으로 상부에 위치하며 완족류, 극피류와 복족류의 화석을 함유한 이암(mudstone) 또는 와케스톤(wackestone)의 기저암 단위와 stromatoporoid와 cryptalgal laminites를 포함하고 있는 러드스톤(rudstone)과 플로트스톤(floatstone)의 단위로 구성되었다(Mallamo and Geldsetzer, 1991). Upper Cairn층원은 stromatoporoid가 있는 biostromal boundstone와 Amphipora 및 cryptalgal laminites가 포함되어 있는 플로트스톤(floatstone)으로 구성되었으며(Mallamo

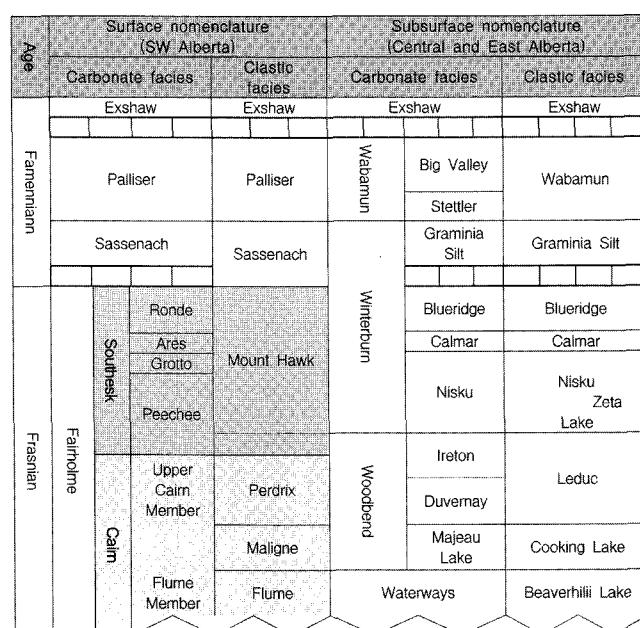


Fig. 2. Upper Devonian stratigraphic chart of Frasnian-Famennian periods (modified from Geldsetzer, 1988).

and Geldsetzer, 1991), 대부분 준하대(subtidal) 환경의 안정한 조건에서 퇴적되었다(Hunter *et al.*, 1985; Bloy *et al.*, 1988). Southesk층은 Peechee, Grotto, Arcs 및 Ronde층으로 구성되어 있고 비교적 분지 안정화 시대에 퇴적되었다(Hunter *et al.*, 1985). 쇄설성 퇴적상인 Perdrix와 Mount Hawk층은 근해 또는 유기물이 많은 환경 주변에서 형성된 분지 퇴적물에서 주로 인지된다(Meijer Drees and Geldsetzer, 1984).

2.2. 연구지역

연구지역은 캘거리로부터 서쪽 방향으로 90 km에 위치하며, 로키산맥 Foreland 습곡대와 단층대의 Front Range에 해당되는 Grassi Lakes(위도: 51°05'N, 경도: 115°25'W) 부근 지역이다(Fig. 3A). 이 지역은 Whiteman's Gap 또는 White Man Gap이라 불리며 Canmore의 남서부로 4 km 떨어진 곳에 위치한다. 시료를 채취한 노두는 Spray Lakes 도로와 Grassi Lakes의 상부지역을 따라 위치하는 Cairn층을 포함한 단면으로 데본기 지층들은 쥐라기-백악기 층위의 Rundle단층에 쓰러스트 구조를 받았다(Fig. 3B; Mountjoy and Price, 1970) 이 단면은 하부에서 상부로 가면서 총 9개의 퇴적상으로 나누어지며, 시료 채취는 퇴적상에 따라 실시하였다(Table 1).

시료를 채취한 Cairn층은 초기 퇴적상의 흔적이나 육안으로 관찰되는 주요 화석들의 종류에 의하면 천해 또는 연안의 해양환경에서 형성된 지층이다(Hunter *et*

al., 1985; Bloy *et al.*, 1988). 그러나 Cairn층은 퇴적 이후 대부분 심부 매몰환경(deep burial environment)에 의하여 심하게 속성작용을 받았다. 특히, 연구지역의 Cairn층은 다짐작용, 교질작용, 돌로마이트작용, 균열작용(fracturing), 각력화작용(brecciation), 마이크라이트작용(micritization), 재결정작용 등의 복합속성작용을 받았다.

3. 시료 처리 및 분석 방법

3.1. 시료 전처리

캐나다 야외조사팀은 실시하여 퇴적상에 따라 대표되는 시료를 채취하였다(See sample No. and facies in Table 1). 채취한 시료 중 천해 석호 퇴적상에 속하는 2-1번과 Amphipola가 우세한 퇴적상에 속하는 8번 시료의 절단면은 거의 유사한 퇴적상임에도 불구하고 절은 색의 부분과 밝은 색의 부분으로 뚜렷하게 구분된다. 이러한 시료들은 한 개의 분석 시료에서 밝은 색 부분과 절은 색 부분으로 구분하여 시료를 준비하고 전처리하여 원소분석, 열분석 및 XRF 분석을 실시하였다.

편광현미경 관찰을 위해 박편을 제작하였고, SEM 관찰을 위하여 대표적인 표본을 4×9 mm 이하의 크기로 분쇄하였다. EPMA 분석을 위하여 박편의 표면을 유리와 같이 매끄럽게 다이아몬드를 이용하여 연마하였다.

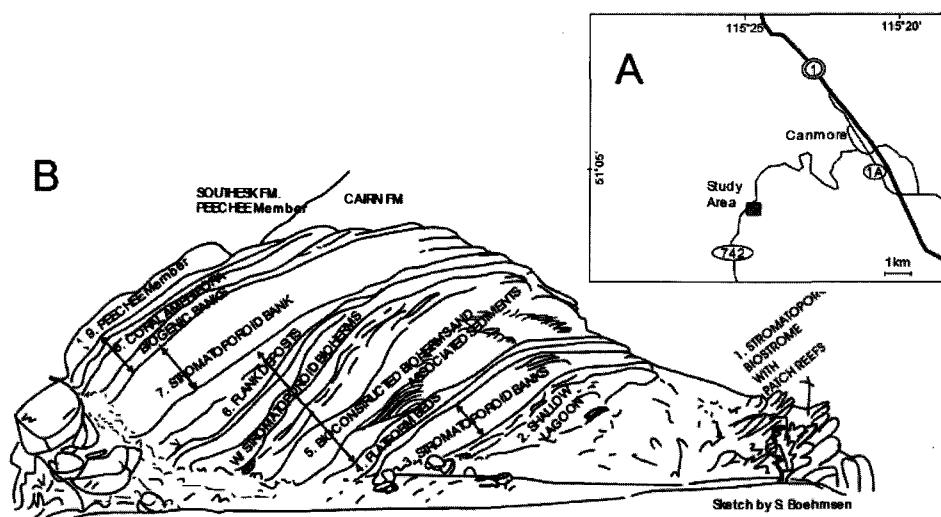


Fig. 3. (A) The study area in SW Alberta near Canmore, Canada. (B) Main sedimentary facies of Cairn Formation shown from Grassi Lake near Canmore (sketched by S. Boehmsen).

Table 1. Number and sedimentary facies of samples taken from Cairn Formation in Alberta, Canada (for more detailed description see Switzer *et al.* 1994).

Formation	Sample No.	Sedimentary Facies
Cairn Formation	No. 9-2	Stromatoporoid rudstone and bioclastic grainstone facies (Peechee Members)
	No. 9-1	
	No. 8	Coral Amphiopora biogenic facies
	No. 7	Stromatoporoid facies
	No. 6	Stromatoporoid bioherm facies
	No. 5-6	
	No. 5-4	
	No. 5-3	Bioconstructed bioherm facies
	No. 5-2	
	No. 5-1	
	No. 4	Platforms facies
	No. 3	Stromatoporoid facies
	No. 2-2	Shallow lagoonal facies
	No. 2-1	
	No. 1	Stromatoporoid biostrome facies (partly with patch-type reefs)

3.2. 분석 방법

분말로 만들어진 시료 50~70 mg을 계량하여 Rock-Eval Turbo 6로 열분해와 TOC 분석을 실시하였다. Rock-Eval은 크게 열분해와 산화부분으로 구성된다. 열분해 부분에서는 유기탄소를 주로 측정하고 산화부분에서는 일부 잔류 유기탄소 및 무기탄소를 측정한다. 열분해 동안 유리 탄화수소(S_1)와 잠재 탄화수소(S_2)가 불꽃 이온화 검출기에 의하여 검출된다. S_1 피크는 오븐의 온도가 200°C에서 300°C로 높아질 때 암석 또는 퇴적물 내의 액상 유리탄화수소가 휘발되어 검출되는 것이고, S_2 피크는 석유의 근원 물질인 케로젠이 300~650°C에서 열분해 되어 나타난다. 여기서 S_1 과 S_2 의 단위는 mgHC/gRock으로, 즉 1g의 암석 또는 퇴적물이 생성시킬 수 있거나 생성시킨 탄화수소의 양을 나타낸다. 총유기탄소(TOC)는 열분해 유기탄소 함량(PC)과 잔류 유기탄소(RC) 함량의 합이다. 표준물질로는 Vinci사의 IFP 160,000을 사용하였다.

총탄소(TC)와 총질소(TN) 함량은 Leco사의 CHN-900을 이용하여 분석하였다. 미세 분말로 만든 시료(약 2 mg)를 산화로에 넣고 동시에 초고순도의 산소를 산화로에 주입하여 연소시켜서 퇴적물 내 TC와 TN 함량을 CO_2 와 N_2 로 변환시킨다. 이때 CO_2 는 탄소 적외선 검출기에 의하여 검출되고 N_2 는 열전도 검출기에 의하여 검출된다. 표준물질로서는 Leco사의 acetanilide와 soil를 사용하였다. TC와 TN의 검출한계는 각각 0.001%와 0.01%이다.

총황(TS) 함량을 측정하기 위하여 Leco사의 SC-132를 이용하여 분석하였다. 이 분석기는 고체와 유체 내의 TS 성분을 분석하는 것으로, 100 mg 내외의 시료를 용기에 넣고 연소로에 넣은 후 고순도 산소를 주입한 상태에서 850°C까지 온도를 상승하여 시료를 연소시킨다. 시료에 포함되어 있는 황 성분은 연소과정을 통하여 이산화황(SO_2) 가스로 변화시켜 적외선 검출기를 이용하여 측정한다. 표준물질로서는 Leco사의 1.09 wt.% (황함량)를 사용하였으며, 검출한계는 각각 0.001%이다.

X-선 형광분석기(XRF)는 전암 주성분 원소 성분을 측정하는 기기이다. 한국기초과학연구원 서울센터의 Phillips Analytical BV사의 PW 2404 모델 X-선 형광분석기가 시료의 주성분 원소 분석에 사용되었다. 분석 전 시료는 120°C에서 12시간, 950°C에서 약 40분 연소시킨다. 시료는 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 용재(flux)와 1:10의 비율로 섞여 1,200°C에서 비드(bead)를 만들어 분석하였다. 분석 시 4 KW X선 발생장치가 사용되었다.

SEM 분석은 기초과학연구원의 초고분해능 전계방출 주사전자현미경(UHR FE-SEM)을 이용하였다. 이 기기는 Hitachi사의 S-5500 모델로, 전자빔을 시료에 주사하여 시료로부터 발생한 2차 전자 및 X선을 검출하여 고분해능의 이미지 및 정성적 화학 조성을 분석하는 장비이다. UHR FE-SEM은 주사전자현미경으로서는 세계 최고수준의 공간분해능(30 KV에서 0.4 nm)을 가지고 있다. 실험에 사용된 분석 조건은 25 KV이다.

EPMA는 필요한 부분을 분석할 수 있는 기자재로서, 한국기초과학지원연구원 대전 본원에 있는 Shimadzu 사의 EPMA 1610 모델을 이용하였다. 분석에는 다이아몬드로 연마된 박편이 이용되었고, 광물 화학조성을 분석하기 위한 분석조건은 일반적으로 사용되는 1 μm 전자빔 크기를 이용하지 않고 20 μm 의 빔 크기를 이용하였다. 그 이유는 방해석과 돌로마이트 분석 시 전자빔에 의한 구성원소들의 이동이 크므로, 이를 방지하기 위해서이다. 기타 분석 조건은 전압 15 KV, 전류 10 nA이다. 분석 전에 분석에 사용된 연마 박편은 전자의 전도도를 높이기 위하여 한국지질자원연구원에서 탄소 코팅을 실시하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 열분석 결과

분석된 시료의 Rock-Eval 열분석 결과는 Table 2와 같다. S_1 은 0.01~0.045 mgHC/gRock의 값을, S_2 는 0.02~0.08 mgHC/gRock의 값을, S_3 는 0.35~0.56 mgCO₂/gRock의 값을 갖는 것으로 분석되었다. 또한 TOC는 0.04~0.31 wt.%의 값을 갖는다. S_2 와 S_3 , TOC를 이용하여 유기물의 수소지수(Hydrogen Index, HI; $S_2/\text{TOCx}100$)와 산소지수(Oxygen Index, OI; $S_3/\text{TOCx}100$)를 계산하면, HI는 16~160 mgHC/gTOC의 값을 갖으며 OI는 177~2,400 mgCO₂/gTOC의 값

을 갖는다. 전반적으로 모든 시료들에서 Rock-Eval 분석에 의해 얻어진 파라미터인 S_1 , S_2 와 TOC가 매우 낮다(Table 2). 이와 같은 분석결과는 시료 내 총유기물 함량이 매우 적게 함유되어 있음을 의미한다. 따라서 Grassi Lakes 부근의 Cairn층 내에는 탄화수소가 거의 함유되지 않은 것으로 보인다.

분석된 시료에 포함된 유기물들의 HI가 대부분 300 mgHC/gTOC 이하인 점을 미루어 시료 내에는 유기물은 육성기원이 우세한 것으로 보인다. 그러나 분석된 시료 내 유기물의 함량이 매우 적게 함유되어 있기 때문에, Rock-Eval 분석값에 의한 유기물 구분의 신뢰성은 높지 않다.

비록 분석된 시료의 유기물 함량이 전반적으로 매우 낮지만 상대적으로 하부에 위치한 시료들(1번, 2-2번, 3번, 4번; 패치형 산호를 갖는 Stromatoporoid biostrome에서 파식대지 퇴적상까지)은 상부에 놓인 다른 시료들(퇴적상 생물기원 bioherms와 관련된 퇴적물에서 Peechee층원까지)에 비해 유기물 함량이 높다(Table 2). 전기한 바와 같이 2-1번(천해 석호)과 8번(Amphipoda 생물기원 뱅크)은 동일한 시료에서 표면 색상이 밝거나 어두운 색으로 구별이 된다. 그러나 색상에 의해 열분석에서 얻어지는 파라미터 간의 차이가 거의 없고, TOC의 차도 미미하다(Table 2). 이는 비록 두 시료간에 암상의 색상 차가 존재하지만, 암상의 색상 차가 유기물의 함량과는 관련이 적다는 것을 의미한다.

Table 2. Results of TOC and Rock-Eval pyrolysis analysis.

Sample No.	S_1 (mgHC/gRock)	S_2 (mgHC/gRock)	S_3 (mgCO ₂ /gRock)	T _{max} (°C)	PC (wt%)	RC (wt%)	TOC (wt%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO ₂ /gTOC)
1	0.02	0.05	0.35	597	0.02	0.12	0.14	36	250
2-1 (Dark)	0.02	0.08	0.48	515	0.02	0.03	0.05	160	960
2-1 (Light)	0.02	0.05	0.54	514	0.02	0.04	0.06	83	900
2-2	0.01	0.03	0.43	333	0.02	0.13	0.15	20	287
3	0.02	0.05	0.42	326	0.02	0.09	0.11	45	382
4	0.04	0.05	0.55	306	0.04	0.27	0.31	16	177
5-1	0.02	0.04	0.50	309	0.02	0.08	0.10	40	500
5-2	0.02	0.02	0.48	288	0.02	<0.01	0.02	100	2400
5-3	0.02	0.04	0.46	305	0.02	0.04	0.06	67	767
5-4	0.03	0.03	0.49	297	0.03	0.02	0.05	60	980
5-6	0.02	0.07	0.37	307	0.02	0.03	0.05	140	740
6	0.03	0.07	0.49	300	0.03	0.06	0.09	78	544
7	0.02	0.03	0.43	297	0.02	0.03	0.05	60	860
8 (Dark)	0.02	0.03	0.44	287	0.02	0.02	0.04	75	1100
8 (Light)	0.02	0.05	0.50	295	0.03	0.04	0.07	71	714
9-1	0.02	0.04	0.48	286	0.02	0.06	0.08	50	600
9-2	0.02	0.04	0.56	302	0.02	0.02	0.04	100	1400

분석시료에 포함된 유기물의 열적 성숙단계를 판단하기 위하여 일반적으로 $T_{max}(S_2)$ 피크가 최대일 때의 온도)가 이용된다. 분석된 T_{max} 는 286~597°C의 값을 갖는다(Table 2). 그러나 이 값들은 신빙성이 없다. 왜냐하면 상기한 바와 같이 시료 내 S_2 피크가 매우 낮아 온도 상승에 따라 뚜렷하게 S_2 피크의 최댓값을 정의하기가 어렵기 때문이다. 이러한 현상은 유기물의 열적 성숙단계가 미성숙 단계 또는 과성숙 단계에 위치하거나 유기물의 함량이 매우 낮을 경우 발생한다. 연구시료는 유기물의 함량이 매우 낮기 때문에 Cairn층에서 T_{max} 변동이 심한 것으로 보인다.

Köster et al.(2008)은 Cairn층과 동일한 쇄설성 퇴적상 층준인 Perdrix과 Cairn층 상부인 Grotto, Arcs 및 Ronde층원의 탄산염 퇴적상과 쇄설성 퇴적상인 Mount Hawk층원의 유기물에 대한 Rock-Eval 열분석

을 실시하였다. Köster et al.(2008)에 의하면 쇄설성 퇴적상인 Perdrix와 Mount Hawk층원에서 TOC는 0.3~2.4 wt.%의 값을 갖는다(Table 3). Perdrix층원에서 TOC가 세일에서 최대 2.4 wt.%인 반면에 탄산염 암에서는 0.3 wt.%이다. Mount Hawk층원에서도 탄산염층에서 TOC는 평균 0.26 wt.%이며, 세일을 함유하는 층에서의 TOC는 0.89 wt.%이다. 그러나 탄산염 퇴적상인 Grotto, Arcs, Ronde와 Palliser층원에서 TOC는 최대 0.76 wt.%이지만, 대부분 매우 낮은 TOC 함량(<0.3 wt.%)을 보인다. 또한 Rock-Eval 파라미터 역시 매우 낮은 값을 보인다(Table 3). 이러한 Köster et al.(2008)의 연구결과들은 이 연구에서 실시한 분석 결과들과도 잘 일치한다. Köster et al.(2008)의 연구지층인 Southesk층(Crotto, Ares, Ronde)과 이 논문의 연구지층인 Cairn층에서는 유기물 함량 차가 거의

Table 3. Results of TOC and Rock-Eval pyrolysis analysis according to stratigraphy (revised from Köster et al., 2008).

Members	Lithology	TOC (wt%)	TIC (wt%)	S_1 (mgHC/gRock)	S_2 (mgHC/gRock)	T_{max} (°C)	HI (mgHC/g TOC)	OI (mgCO ₂ /g TOC)
Perdrix	Shale	2.42	10.35	0.03	0.04	552	2	13
Perdrix	Carbonate	0.89	10.19	0.02	0.06	524	7	34
Perdrix	Carbonate	0.66	10.56	0.02	0.05	547	8	6
Perdrix	Shale	1.60	9.33	0.02	0.1	540	6	14
Perdrix	Carbonate	0.33	11.39	-	-	-	-	-
Perdrix	Shale	0.86	9.67	0.04	0.01	491	1	98
Mount Hawk	Carbonate	0.27	10.74	-	-	-	-	-
Mount Hawk	Shale	0.25	5.88	-	-	-	-	-
Mount Hawk	Shale	0.89	5.78	0.03	0.02	477	2	107
Mount Hawk	Carbonate	0.30	10.51	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.26	12.38	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.25	12.45	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.77	10.03	0.05	0.05	521	7	50
Grotto	Carbonate	0.18	12.47	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.28	12.07	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.21	12.61	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.16	12.58	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.26	12.51	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.23	12.52	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.19	12.59	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.14	12.77	-	-	-	-	-
Grotto	Carbonate	0.08	12.58	-	-	-	-	-
Arcs	Carbonate	0.08	12.67	-	-	-	-	-
Arcs	Carbonate	0.11	12.76	-	-	-	-	-
Arcs	Carbonate	0.08	12.78	-	-	-	-	-
Ronde	Carbonate	0.05	10.47	-	-	-	-	-
Ronde	Carbonate	0.09	12.62	-	-	-	-	-
Ronde	Carbonate	0.10	12.37	-	-	-	-	-
Palliser	Carbonate	0.03	7.14	-	-	-	-	-

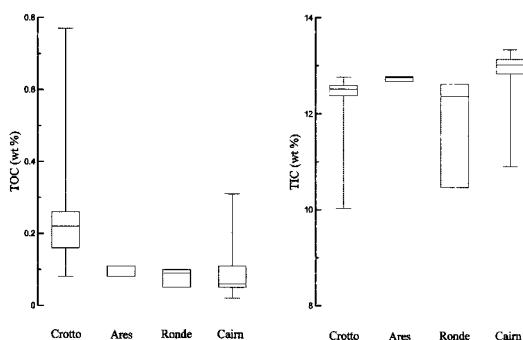


Fig. 4. Box plots of TOC and TIC of Southesk (Crotto, Ares, Ronde) and Cairn formations (Data of Southesk Formation from Köster *et al.*, 2008).

없다(Fig. 4). 비록 동일한 지역과 시대의 시료들을 분석하지 않았지만 이 연구에서 분석한 결과와 Köster *et al.*(2008)의 결과를 종합하면, 유기물의 함량은 순수한 탄산염층에서는 매우 낮고 셰일이 함유된 층은 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다. 즉, 탄산염암에 비투멘이 거의 함유되지 않았음을 의미한다. 또한 Rock-Eval 열분석 파라미터들이 탄산염암에는 매우 낮기 때문에 이 파라미터들을 탄산염암에 존재하는 유기물의 기원 및 성숙도를 판단하는 지시자로 사용하기에는 매우 어렵다.

4.2. 원소분석 결과

총탄소(TC) 함량은 11.1~13.4 wt.%로, 총질소(TN) 함량은 0~0.02 wt.%로, 총황(TS) 함량은 0~0.005 wt.%이다(Table 4). 대부분의 TN과 TS 함량은 분석기기의 검출한계 부근의 낮은 값을 갖는다. 총무기탄소(TIC) 함량은 TC의 함량에서 TOC 함량의 차를 이용하여 계산하였다. 계산된 TIC 함량은 10.9~13.3 wt.%이다 (Table 4). 분석 시료에 함유된 TOC가 0.3 wt.% 이하이기 때문에 시료에 함유된 탄소는 대부분 무기탄소로 존재한다. 이러한 결과들은 Köster *et al.*(2008)의 결과와도 일치한다. Table 3에서 보듯이 Perdrix나 Mount Hawk층원에서는 셰일층이 탄산염층보다 낮은 TIC을 함유하고 있으며, 전반적으로 탄산염층은 10.2 wt.%에서 11.4 wt.%의 TIC 함유량을 보인다. 이 연구에서 분석된 TIC도 Köster *et al.*(2008)에서 보고된 Southesk층에서 함유된 탄산염암의 TIC와 유사하다 (Table 4; Fig. 4). 연구지역의 층들이 Cairn층이고 Köster *et al.*(2008)이 이용한 지층이 Southesk층인 것을 고려할 때, 알버타 지역의 Frasnian 시기의 탄산염암은 유사한 TIC를 가지고 있다.

Table 4. Results of element analysis (TC, TOC, TIC, TN, TS).

Sample No.	TC (wt %)	TOC (wt%)	TIC (wt%)	TN (wt %)	TS (wt %)
1	11.05	0.14	10.91	0.01	0.003
2-1 (Dark)	12.85	0.05	12.80	0.01	0.002
2-1 (Light)	12.90	0.06	12.84	0.01	n.d.
2-2	13.18	0.15	13.03	n.d.	0.004
3	13.25	0.11	13.14	0.01	0.004
4	13.33	0.31	13.02	0.01	0.005
5-1	13.21	0.10	13.11	0.01	0.003
5-2	13.36	0.02	13.34	n.d.	0.004
5-3	12.99	0.06	12.93	0.01	0.002
5-4	13.21	0.05	13.16	n.d.	0.002
5-6	13.30	0.05	13.25	0.02	0.004
6	13.21	0.09	13.12	n.d.	0.001
7	12.96	0.05	12.91	0.01	0.002
8 (Dark)	12.98	0.04	12.94	0.01	0.002
8 (Light)	12.32	0.07	12.25	n.d.	0.001
9-1	13.19	0.08	13.11	0.01	0.002
9-2	12.45	0.04	12.41	n.d.	0.001

* n.d.: no detection

2-1번과 8번의 밝은 색과 짙은 색 부분의 원소함량을 비교하면, 2-1번에서는 TC, TIC, TN, TS의 함량 차이가 거의 없다(Table 4). 이와 같은 결과는 비록 두 시료의 암상에서 표면색의 차이가 관찰되지만 두 시료의 지화학적 성분에서는 차이가 없다는 것을 보여준다. 그러나 8번의 분석에서는 비교적 큰 TIC 함량 차이를 보인다(약 0.7 wt.%(Table 4)). 즉, 8번의 밝은 색 부분이 짙은 색 부분에 비해 TIC 값이 낮다. 이러한 결과는 시료의 표면색에 의해 시료간에 미묘하지만 화학적 조성차가 있음을 의미한다. 따라서 Cairn층의 Amphipoda 퇴적상(8번)에서는 같은 퇴적상임에도 불구하고 시료의 채취 위치에 따라 미묘하지만 시료의 지화학 특성이 다르다고 할 수 있다.

TOC/N는 유기체의 중요한 구성요소 중 하나인 단백질 함유량에 따라 값이 변화한다. 일반적으로 동물이 식물보다 단백질 함유량이 높기 때문에 TOC/N는 식물보다 동물이 상대적으로 낮은 값을 갖는다(Müller, 1977). 기존에 보고된 많은 연구결과에 의하면 해성조류 기원 유기물의 TOC/N은 4~10의 값을 가지며 육성식물 기원의 유기물은 20보다 높은 값을 갖는다(Prahl *et al.*, 1980, 1994; Premuzic *et al.*, 1982; Ishiwatari and Uzaki, 1987; Jasper and Gagosian, 1990; Meyers, 1994; Meyers *et al.*, 1996; St-Onge and Hillaire-Marcel, 2001). 그러므로 TOC/N는 유기물의 기원을

규명하는 지화학적 지시자로 광범위하게 이용된다.

TOC/N은 TN이 유기질소(N_{org}) 함량을 대신하기 때문에, 암모니아를 많이 함유한 점토층과 같이 무기질 소 함량이 총질소 함량에서 높은 비율을 차지할 경우 TOC/N은 상대적으로 많이 변화하지만 총유기물 함량이 높은 퇴적물에서 TOC/N은 거의 영향을 받지 않는다(Nijenhuis and de Lange, 2000). 따라서 일반적으로 총유기물 함량이 0.3 wt.%일 경우 TOC/N은 유기물 기원을 규명하는 지시자로 사용한다. 분석된 연구 시료의 TOC가 대부분 0.3 wt.% 이하이기 때문에, TOC/N을 이용하여 탄산염암 내 존재하는 유기물의 기원을 규명하는 것은 타당하지 않다.

일반적으로 TS/TOC는 유기물 기원과 퇴적 당시 생성 환경의 지시자로 이용할 수 있다(Berner and Raiswell, 1983; Berner, 1984). 육성 기원의 유기물은 황산염 이온이 적은 탐수에 퇴적되기 때문에(해수에 비해 1/200 이하의 농도) 황산염 환원작용(sulfate reduction)이나 황철석을 생성하기 위한 충분한 황산염 이온을 가지고 있지 않다. 따라서 육성기원 유기물의 TS/TOC는 일반적인 해양퇴적물보다 낮은 값을 보이지만, 정체(euxinic) 또는 무산소(anoxic) 환경에서 퇴적된 해양 퇴적물에서는 유기물이 황산염 환원작용에 의해 소모되기 때문에

일반적인 해양 퇴적물보다 높은 TS/TOC를 갖는다(Berner and Raiswell, 1983, 1984; Berner, 1984). 그러나 전기한 바와 같이 연구지역 시료들의 분석된 TOC와 TS가 매우 낮기 때문에 TS/TOC를 이용하여 퇴적환경을 규명하기에는 부적합하다.

4.3. Cairn층의 주요 미세구조

각 시료의 주요 구성 광물 및 구조를 알아보기 위하여 연마 박편을 제작하여 편광현미경을 사용하여 관찰하였다(Fig. 5). 전반적으로 반자형 내지 타형의 돌로마이트가 시료의 대부분을 차지한다. 입자의 크기는 대부분 0.5 mm 이하의 세립질 내지 중립질 정도의 입자 크기를 갖는다. 화석의 잔재들이 돌로마이트화 되어 있는 것을 편광현미경으로 관찰하였고, 화석 부분의 돌로마이트는 주변 지역의 돌로마이트에 비하여 상대적으로 입자 크기가 크다(Fig. 5A).

돌로마이트는 결정 크기와 결정 형태에 따라 일반적으로 분류된다(Sibley and Gregg, 1987). 결정의 크기에 따라 세립질은 4 mm 이하, 중립질은 4~63 mm, 조립질은 63 mm 이상으로 구분된다. 대부분 관찰된 시료들의 돌로마이트 입자 크기가 4 mm 이하의 세립질이다. 그러나 화석 부분을 채우고 있는 돌로마이트

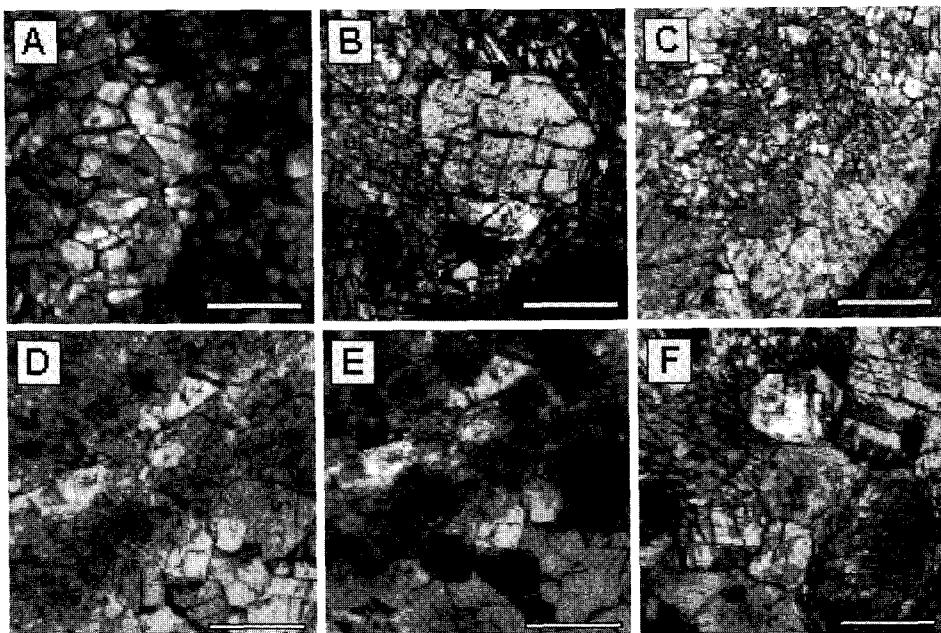


Fig. 5. Microscopic views of the Cairn Formation: (A) Two facies boundary of No. 5-3, (B) three-step cementation of No. 5-4, (C) different cementation within a pore of No. 5-6, (D) alternating facies by diagenesis of No. 7 (open), (E) alternating facies of No. 7 (closed), and (F) two-step dolomitization of No. 9-2. Scale bar in the picture indicates 0.5 mm.

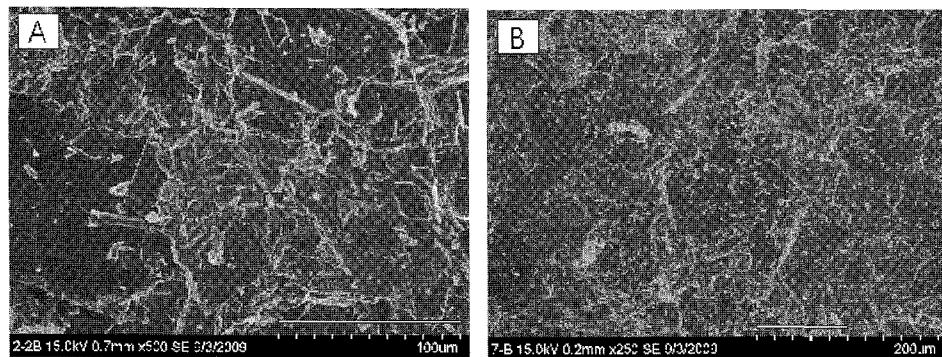


Fig. 6. SEM images of (A) No. 2-2 and (B) No. 7 from Cairn Formation. Scale bar in the picture indicates 100 μm .

입자는 대체로 중립질의 크기로 상대적인 입자의 크기가 큰 편이다. 속성작용으로 형성된 화석 부분의 돌로마이트는 입자의 크기가 상대적으로 크고 불순물이 적은데, 이는 형성 속도가 다소 느리고 속성수에 들어있는 불순물이 적었기 때문으로 생각된다. 반면, 화석을 포함하지 않는 기질 부분의 돌로마이트는 세립질이고 일정한 크기를 가지고 있으며, 불순물의 양도 상대적으로 많아 전체적으로 어둡게 보인다. 돌로마이트 결정 형태는 대부분 반자형 내지 타형을 이루고 있고, 전체 시료들에서 대부분 일정한 형태를 보이고 있다. 이는 돌로마이트 생성 시 온도와 돌로마이트화 과정의 속성수의 화학조성이 일정하였음을 의미한다.

열분석 결과에 의하면 유기물의 농도가 매우 낮아서 유기물의 유형을 구분하기가 어려웠으나, 현미경 관찰에 의하면 비투멘과 같은 탄화수소 성분이 시료에 따라 전체적으로 매우 낮은 농도로 분산되었으며 이러한 성분들이 주로 시료의 색상을 짙게 만든 것으로 보인다. 또한 탄산염암 내 공극이나 미세균열을 따라 또는 화석 부분을 중심으로 교질작용을 포함하여 속성작용이 서너 차례에 걸쳐 이루어졌다.

SEM을 이용하여 암석을 구성한 돌로마이트와 방해석의 형태와 이를 광물 사이의 공극을 고배율로 관찰하였다(Fig. 6). SEM 이외에도 SEM-EDS를 이용하여 광물들의 정성적 원소 함량을 분석하여 구성 광물의 종류를 알 수 있었다. SEM에 의한 돌로마이트의 결정 형태를 관찰한 결과, 타형의 돌로마이트가 우세하며, 방해석은 반자형의 결정 형태를 가진다. 결정 내에 발달한 공극들의 크기가 nm 크기로 다양하나 수백 μm 단위 크기의 공극들이 결정 내에 잘 발달되어 있다. 분석한 모든 시료 내의 돌로마이트나 방해석 결정들 사이의 공극이 잘 발달되어 있지 않기 때문에, 연구지

역의 Cairn층은 탄화수소 저류층의 특성으로서 품질을 평가한다면 좋은 암상이 아니다(Fig. 6). SEM-EDS 분석은 모든 암석에서 돌로마이트를 확인할 수 있었다. 그러나 5-1번과 8번(짙은 색) 시료에서는 돌로마이트 이외에 소량의 방해석이 포함되어 있었고, 방해석으로만 구성된 8번(밝은 색) 시료에서는 Mg 성분을 함유한 EDS 피크를 거의 찾아 볼 수 없었다.

4.4. 주성분 원소의 특징적인 변화

XRF를 이용하여 분석된 시료들의 전암 주성분 원소 함량은 전암 주성분 원소의 함량은 Table 5와 같다. XRF 분석결과를 살펴보면, CaO와 MgO 성분이 10 wt.% 이상으로 분석된 시료의 주요 성분을 이루고 있고, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O 및 SiO_2 가 3.5 wt.% 이하로 소량으로 검출되었으며 MnO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 는 검출되지 않았다. 이러한 XRF 화학조성은 대부분의 시료들이 방해석 또는 돌로마이트와 같은 탄산염암임을 보여준다. 시료에 따른 대부분의 원소들 간의 성분 변화가 거의 없지만, CaO와 MgO 값들은 시료에 따라 많이 변화한다. 특히, 8번(밝은 색)은 CaO 함량이 48.7 wt.%로 시료 중 가장 높지만, MgO 함량은 0.7 wt.%로 다른 시료들에 비해 매우 낮은 값을 보인다. 이는 8번(밝은 색) 시료가 방해석으로 구성되어 있다는 것을 의미하고, SEM-EDS 결과와도 일치한다.

XRF 분석에 의한 화학조성 결과에서는 화학조성의 차이가 거의 미미하여 구분할 수 없다. 돌로마이트로 구성된 시료와 방해석과 돌로마이트가 혼합된 시료에서는 분석시료의 Ca 비가 전체 Ca-Mg-Fe+Mn 중에 60~70%에 위치하기 때문에 구분이 어렵다. 반면에 방해석으로만 구성된 집단인 8번(밝은 색) 시료는 Ca 비가 95% 이상으로 다른 집단에 비해 쉽게 구분이 된다.

Table 5. Results of major elements of bulk-rock samples analyzed by XRF (wt.%).

Sample No.	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ *	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	LOI	Total	Ca/Mg
1	0.73	26.92	0.33	0.20	18.52	2.62	0.05	0.01	0.00	0.01	46.52	95.92	1.73
2-1 (Dark)	0.96	27.38	0.45	0.32	18.44	3.14	0.06	0.01	0.00	0.01	44.32	95.09	1.77
2-1 (Light)	0.66	29.75	0.37	0.19	20.22	2.22	0.05	0.00	0.00	0.01	45.29	98.77	1.75
2-2	0.03	28.74	0.06	0.01	19.24	1.11	0.02	0.01	0.00	0.01	46.70	95.91	1.78
3	0.04	29.00	0.04	0.01	19.85	0.15	0.02	0.01	0.00	0.01	42.54	91.66	1.74
4	0.01	28.63	0.03	0.00	19.87	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	41.55	90.13	1.72
5-1	0.05	29.67	0.08	0.03	18.49	0.17	0.02	0.01	0.00	0.01	47.00	95.53	1.91
5-2	0.02	29.51	0.05	0.00	20.47	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	46.63	96.74	1.72
5-3	0.20	28.86	0.09	0.05	19.21	0.70	0.03	0.00	0.00	0.01	42.98	92.13	1.79
5-4	0.00	27.74	0.02	0.00	18.33	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	42.83	88.97	1.80
5-6	0.08	29.44	0.06	0.03	19.92	0.32	0.02	0.01	0.00	0.01	46.75	96.64	1.76
6	0.04	29.60	0.06	0.01	20.14	0.14	0.02	0.02	0.00	0.01	46.77	96.81	1.75
7	0.00	29.17	0.03	0.00	20.53	2.23	0.02	0.01	0.00	0.01	44.92	96.91	1.69
8 (Dark)	0.09	31.92	0.03	0.02	18.28	0.38	0.02	0.01	0.00	0.01	46.58	97.33	2.08
8 (Light)	0.07	48.67	0.05	0.01	0.72	0.21	0.02	0.02	0.03	0.01	43.16	92.96	80.11
9-1	0.14	29.40	0.10	0.05	19.86	0.68	0.02	0.01	0.00	0.01	43.29	93.57	1.76
9-2	1.20	27.53	0.37	0.48	19.25	3.16	0.05	0.01	0.00	0.01	44.56	96.63	1.70

*총 Fe 함량은 Fe₂O₃*로 표시

비록 XRF 분석에 의한 원소 성분 함량으로 돌로마이트와 방해석의 혼합으로 구성된 시료와 돌로마이트로 구성된 시료를 구분하기 어렵지만, 두 시료 간의 Ca/Mg를 살펴보면 미묘한 차이가 관찰된다. XRF 분석결과에서 돌로마이트로만 구성된 시료의 Ca/Mg는 1.69~1.80 사이의 범위를 가지고, 돌로마이트와 방해석으로 구성된 시료인 5-1번의 Ca/Mg는 1.91이고 8번(짙은 색)은 2.08이다. 즉, XRF 분석에서 돌로마이트와 방해석으로 혼합된 시료가 돌로마이트만으로 구성된 시료보다 Ca/Mg가 상대적으로 높다. 방해석으로만 구성된 8번(밝은 색)의 Ca/Mg는 두 시료들의 성분보다 매우 높은 비인 80을 가진다. 분석 시료의 개수가 적지만 XRF 분석 시료의 Ca/Mg 결과만을 바탕으로 하였을 때, 연구지역에서 Ca/Mg가 1.8보다 낮은 경우는 돌로마이트만으로 구성되어 있고, 1.9 이상일 경우는 돌로마이트와 방해석이 혼합되어 있다. 또한 돌로마이트만으로 구성된 집단의 Ca/Mg가 층원 사이에서 많은 차이를 보이지 않고 비교적 일정한 값을 가지고 있다. 이는 열수변성작용이나 광역변성작용에 의한 돌로마이트화 작용에 의한 것이 아닌 속성작용에 의해 돌로마이트가 형성되었음을 지시한다(Moon and Kim, 1988).

탄산염암에 포함된 Al₂O₃은 탄산염암에 포함된 쇄설성 퇴적물의 양을 지시하는 지시자로 쓰이고 있다 (Veizer, 1983). XRF로 얻어진 Al₂O₃ 함량을 TiO₂,

Fe₂O₃*의 함량과 비교하면, 정의 상관관계를 잘 보여 준다. 이는 Al₂O₃ 이외에도 TiO₂, Fe₂O₃*가 탄산염암에 포함된 쇄설성 퇴적물의 양을 지시할 수 있다는 것이다.

Fig. 7은 Cairn층의 하부층원에서 Peechee층원까지 Al₂O₃, K₂O, SiO₂, Fe₂O₃* 함량 변화를 나타낸다. 쇄설성 퇴적물의 지시자로 사용될 수 있는 원소인 Al₂O₃, K₂O, SiO₂, Fe₂O₃* 등의 원소들은 Cairn층 하부에서 높고, Southesk층이 시작되는 Peechee층원에서 다시 높게 나타난다. 이는 탄산염암이 활발하게 형성되던 Cairn층의 전후로 퇴적환경의 변화로 인하여 쇄설성 물질의 유입 등이 상대적으로 높아졌음을 의미 한다.

4.5. Cairn층의 퇴적환경과 속성작용

EPMA에 의한 돌로마이트, 방해석, 석영의 주성분 원소 분석결과는 Table 6과 같다. 분석결과는 대부분은 돌로마이트이며, 5-1번과 8번(짙은 색과 밝은 색) 시료에서는 방해석이 관찰되었다. 석영은 1번 시료에서만 분석되었으나 다른 분석에서는 검출되지 않을 정도의 미량이었다. 1번 시료는 Cairn층의 최하부 층원에 속한 것으로, XRF 분석에서 얻어진 Cairn층 하부의 쇄설성 퇴적물이 소량 분포한다는 결과와 일치한다.

돌로마이트는 크게 화석 부분과 기질 부분으로 구별하여 EPMA 분석을 실시하였다. 분석된 기질 부분의

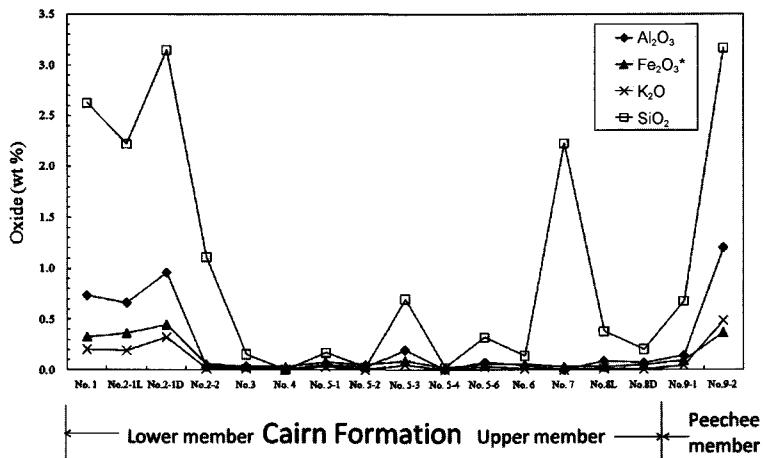


Fig. 7. Quantitative variations in Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 , and Fe_2O_3 from Lower Member of Cairn Formation to Peechee Member of Southeast Formation.

Table 6. Results of EPMA analysis (wt.%).

Sample	No. 1						No. 2-1 (Light)					
	D _o	Q	D _o	D _o	D _o	D _o	D _o	D _o				
Min.	M	F	F	F	F		F	F	M	M	M	M
Pos.												
SiO_2	0.29	0.01	0.07	0.05	0.02	97.76	0.01	0.03	0.92	0.47	1.12	0.04
TiO_2	0.01	-	-	0.01	-	0.02	0.01	-	-	-	0.00	0.01
Al_2O_3	0.12	-	0.18	0.03	0.01	0.06	0.00	0.01	0.14	0.28	0.56	0.03
FeO	0.08	-	-	0.05	0.05	0.09	0.02	0.01	0.04	0.10	0.15	0.04
MnO	-	-	0.01	0.07	-	-	-	0.03	0.03	0.002	-	-
MgO	21.47	21.13	20.75	20.57	21.51	0.04	22.01	22.18	21.02	21.11	19.82	20.05
BaO	-	-	-	-	-	0.03	0.03	-	-	0.04	-	-
SrO	-	0.03	-	0.14	0.06	-	-	0.10	0.31	-	-	-
CaO	31.84	32.44	33.07	30.98	31.63	0.08	31.77	31.94	32.49	32.53	31.10	32.48
Na_2O	0.01	0.02	0.03	-	0.04	0.04	-	0.00	0.03	0.02	0.06	-
K_2O	0.04	-	-	-	0.00	0.03	0.00	0.01	0.07	0.08	0.28	0.01
Total	53.87	53.62	54.10	51.90	53.31	98.15	53.86	54.31	55.07	54.63	53.08	52.66

Sample	No. 2-1 (Dark)		No. 2-2				No. 3		No. 4		No. 5-1			
	D _o	C _c												
Min.	M	M	F	F	M	M	M	M	M	M	M	M	M	F
Pos.														
SiO_2	1.86	0.14	0.03	0.001	0.08	0.78	0.80	0.02	0.05	-	0.004	0.06	0.02	
TiO_2	0.01	0.02	-	-	0.01	-	-	0.03	0.02	-	-	-	-	0.01
Al_2O_3	0.75	0.06	0.04	0.05	0.12	0.30	0.20	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	-
FeO	0.11	0.12	0.02	0.01	-	0.07	0.02	0.04	0.01	0.02	-	0.01	0.02	0.02
MnO	0.03	-	0.01	-	0.06	0.01	-	-	-	0.03	-	0.04	-	
MgO	19.06	19.83	20.06	20.38	20.24	20.28	20.61	20.59	20.73	20.56	21.25	21.00	0.23	
BaO	-	-	-	-	0.02	-	0.002	-	-	-	-	-	-	
SrO	-	0.03	-	0.05	-	-	0.15	-	0.12	-	0.16	0.02	0.12	
CaO	30.09	32.06	32.78	32.77	32.13	31.51	31.45	32.01	32.31	32.06	32.87	32.80	57.04	
Na_2O	0.03	0.04	0.01	-	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.004	0.04	
K_2O	0.25	0.03	0.01	0.01	0.01	0.14	0.13	0.01	0.01	0.01	-	0.02	0.01	
Total	52.18	52.31	52.97	53.29	52.71	53.12	53.39	52.72	53.30	52.73	54.31	53.94	57.49	

Table 6. Continued.

Sample	No. 5-1		No. 5-2		No. 5-3				No. 5-4		No. 5-6		No. 6
	Min.	C _c	D _o										
	Pos.	F	M	M	F	F	M	M	F	M	F	M	M
SiO ₂	0.01	0.001	0.08	0.20	0.08	0.64	3.49	-	0.06	0.20	-	-	0.04
TiO ₂	0.02	-	0.02	0.04	0.01	-	0.02	0.01	-	0.01	-	0.01	0.001
Al ₂ O ₃	0.06	0.06	0.02	0.13	0.01	0.18	0.88	0.01	0.07	0.09	0.03	0.03	0.06
FeO	-	-	0.01	0.04	-	0.01	0.01	0.01	-	0.02	0.02	0.02	-
MnO	0.06	0.02	0.01	0.002	-	0.03	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03
MgO	0.29	20.84	20.61	20.71	20.68	20.55	19.60	21.19	20.85	20.81	20.68	20.33	
BaO	0.01	-	-	-	0.05	0.02	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-	0.01	0.16	-	-
CaO	56.38	32.85	32.44	32.83	33.42	32.79	31.46	32.11	32.60	32.11	32.25	31.11	
Na ₂ O	0.03	0.01	0.01	0.04	0.02	-	0.03	-	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
K ₂ O	0.01	-	0.02	0.05	-	0.08	0.48	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.01
Total	57.04	53.78	53.23	54.04	54.26	54.28	55.99	53.40	53.62	53.32	53.18	51.58	

Sample	No. 7				No. 8 (Light)				No. 8 (Dark)				No. 9-1				No. 9-2			
	Min.	D _o	D _o	D _o	D _o	C _c	C _c	C _c	D _o											
	Pos.	M	M	F	F	M	M	V	V	M	M	FM	M	M	M	M	M	M	M	M
SiO ₂	-	0.04	0.01	0.02	0.05	0.45	0.02	0.003	0.05	-	0.00	0.01	0.06	0.10	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	0.02	-	0.04	0.01	-	0.01	-	-	-	-	0.03	-	-	0.02	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.02	0.002	-	0.01	0.03	0.30	0.05	0.06	0.05	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.02	-	-	-	-
FeO	0.03	0.05	0.01	-	-	-	0.04	-	0.04	0.04	0.05	0.01	0.07	-	0.03	0.06	-	-	-	-
MnO	-	0.01	-	0.03	-	-	-	0.07	0.01	-	0.04	0.01	0.03	0.06	-	-	-	-	-	-
MgO	20.39	20.96	20.76	21.11	1.09	1.97	0.18	20.76	20.71	20.93	20.74	20.57	20.78	20.52	20.41	20.58	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	0.03	0.01	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-
SrO	0.06	0.05	-	-	0.01	-	0.15	-	-	-	-	0.04	0.04	0.04	-	-	-	-	0.02	-
CaO	31.70	32.81	32.57	32.04	57.25	54.87	58.85	31.65	31.92	31.98	32.30	32.18	31.38	30.86	30.97	30.52	-	-	-	-
Na ₂ O	-	0.01	0.06	-	-	0.02	-	-	0.03	0.03	0.04	0.02	-	0.01	0.001	0.01	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	0.00	-	-	0.07	-	0.02	0.00	-	0.01	-	0.02	0.03	0.02	-	-	-	-	-
Total	52.19	53.92	53.42	53.22	58.46	57.72	59.31	52.56	52.82	52.99	53.21	52.88	52.44	51.63	51.47	51.17	-	-	-	-

*D_o=Dolomite, C_c=Calcite, Q=Quartz

**M=Matrix (non fossil), F=Fossil, V=Vein

***Unit: wt.%

돌로마이트 내 MgO는 19.0~21.5 wt.%를, CaO는 30.5~32.9 wt.%를, 화석 부분의 돌로마이트 내 MgO는 20.3~22.2 wt.%를, CaO는 31.0~33.4 wt.%를 보인다. 5-1번 시료의 방해석 내 MgO는 0.2~0.3 wt.%를, CaO는 57.1~56.4 wt.%를 보인 반면, 8번(밝은 색)의 시료에서 방해석 MgO는 1.1~2.0 wt.%를, CaO는 54.9~57.3 wt.%를 각각 보이고 있다.

일반적으로 Ca/Mg(mole), Fe, Mn, Sr, Ba, Na와 같은 원소 함량은 돌로마이트작용을 설명해 주는 원소이다(Morrow, 1990; Gasparinini *et al.*, 2006). Ca/Mg(mole)은 모든 암석 내의 돌로마이트에서 1.2~1.4

의 좁은 범위를 보인다. 돌로마이트의 Ca/Mg(mole)에 대한 Sr, Na, Fe 함량 변화를 보면, 돌로마이트작용의 정도를 지시하는 Ca/Mg(mole)의 변화에 대한 Sr, Na, Fe의 상관관계는 잘 보여 주지 못하고 있다. 그러나 기질 부분과 화석 부분은 이들 원소들이 뚜렷한 함량 차이를 보여주고 있다. 기질 부분은 화석 부분에 비하여 Sr, Na, Fe 함량이 상대적으로 높은 편이다. 이는 돌로마이트작용 시 속성수가 화석 부분에 비하여 기질 부분에 Sr, Na, Fe의 함량이 많았음을 의미한다. 특히, 기질 부분에서 상대적으로 높은 Na, Sr 함량은 속성수가 해수였을 가능성을 뒷받침해 주고 있다(Lim and

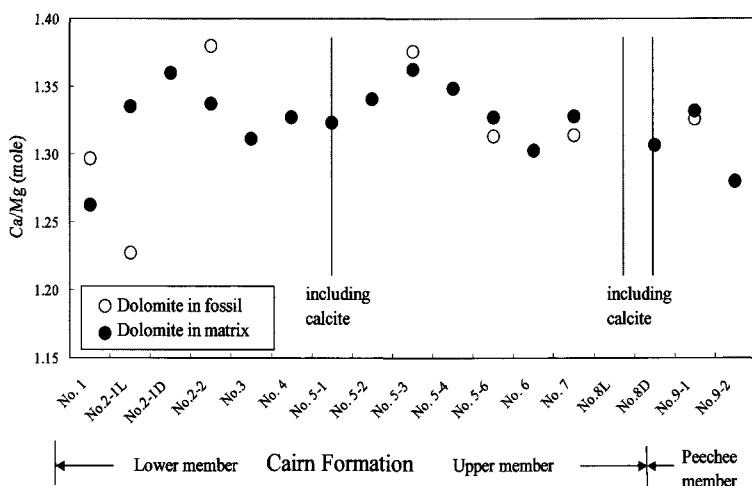


Fig. 8. Rhythmic change in Ca/Mg (mole) from Lower Member of Cairn Formation to Peechee Member of Southeast Formation: Matrix part (closed circle) and fossil part (open circle).

Woo, 1995).

연구지역의 최하부 층원인 Cairn층의 하부와 최상부 층원인 Peechee층원까지의 돌로마이트 내 기질 부분과 화석 부분의 Ca/Mg(mole)의 변화를 비교하였다. 분석한 시료의 Ca/Mg 비만을 기준으로 본다면, 방해석을 포함한 퇴적상인 5-1번과 8번(짙은 색과 밝은 색) 시료를 기준으로 크게 세 시기로 구분된다(Fig. 8): (1) 1번~4번 시기(Cairn층의 하부 퇴적상), (2) 5-2번~7번 시기(Cairn층의 상부 퇴적상) 및 (3) 9-1번~9-2번 시기(Southesk층의 하부 Peechee층원).

흥미롭게도 세 시기는 모두 Ca/Mg(mole) 비가 증가하다 감소하는 경향을 보이면서 오르내림(fluctuation)을 보인다(Fig. 8). Ca/Mg(mole) 비가 돌로마이트작용의 정도를 알려 주는 지시자로 사용할 수 있다면, 돌로마이트작용이 연구지역에서 세 시기로 나누어 이루어졌을 가능성이 있다. 그러나 상기한 Ca/Mg 비의 시기는 일부 시료분석에 의한 결과일 뿐이고, 시료의 분석개수나 시료의 채취 위치에 따라 다른 양상의 결과를 얻을 수도 있다. 특히, Mg 성분이 증가한 돌로마이트작용의 시기가 동시성(synchronicity)인지 아닌지에 대해서 현재까지의 분석결과로는 알 수 없다.

해수가 속성수라는 가정 하에서 세 시기로 나누어진 돌로마이트의 Na, Sr 성분의 변화를 알아보았다. 연구지역의 최하부인 Cairn층의 Lower층원에서 최상부분인 Peechee층원까지 Na, Sr 성분이 감소 및 증가를 세 번 반복하는 경향을 볼 수 있다. Na, Sr 성분의 증가는 간접적으로 속성수가 해수임을 의미한다. Na,

Sr 성분의 세 번에 걸친 반복은 다음과 같은 원인들을 추정해 볼 수 있다: (1) 탄산염암의 퇴적환경이 점진적으로 변했을 가능성 있다. 즉, 일반적으로 천혜환경에서는 Na, Sr 함량이 낮다. (2) 재결정작용으로 인하여 부분적으로 낮은 Na, Sr을 가질 수 있다. (3) 해수 이외의 다른 속성수가 일부 포함되어 상기한 성분들이 낮을 수 있다. 결과적으로, 연구지역의 Cairn층은 세 번의 시기로 구분되어 속성작용을 받았음을 알 수 있다. 그러나 분석시료의 채취간격을 고해상으로 하면 다른 양상의 변동을 얻을 수 있으며, 속성수의 기원 및 구체적인 성인에 관한 결과를 알기 위해서는 추후 동위원소(탄산염암의 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 분석 및 미량원소 분석이 필요하다.

5. 결 론

1) 데본기 Cairn층과 Southesk층의 Peechee층원에 대한 Rock-Eval 열분석 결과 Rock-Eval 파라미터들이 매우 낮고, 유기물 함량도 0.3 wt.% 이하로 매우 낮다. 원소분석 결과에 의하면, 시료 내 TN, TS 함량이 매우 낮고 대부분의 탄소들이 무기탄소로 존재한다. 이는 분석시료들이 대부분 탄산염으로 구성되었음을 지시한다. 또한 Cairn층과 기존 Southesk층의 연구결과를 종합하면 캐나다 알버타 지역의 Frasnian 시기의 탄산염암 층들은 유사한 무기탄소 함유량을 가지고 있다.

2) 편광현미경 관찰 결과, 반자형 내지 타형의 돌로마이트가 대부분 우세하고 화석 부분의 돌로마이트 결

정은 기질 내의 돌로마이트에 비하여 결정의 크기가 크고 결정형이 상대적으로 잘 발달되었다. 분석된 시료의 대부분은 유기물의 함량이 매우 낮게 분석되었으나 박편 관찰에 의하면 일부 시료에서 비투멘의 성분이 전체적으로 매우 낮은 농도로 흩어져 있다. SEM을 이용하여 Cairn층과 Peechee층의 시료를 관찰한 결과, 결정 내에 발달한 공극의 직경은 nm~ μm 크기로 크기가 다양하지만, 결정들의 구조가 치밀하기 때문에 전반적으로 공극의 크기가 매우 작아서 일반적인 탄화수소 저류층으로서 품질이 낮은 특성을 보인다.

3) XRF의 주성분 원소 중 Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 , Fe_2O_3^* 의 경향성은 Cairn층의 하부와 Southesk층의 최하부인 Peechee층에서 쇄설성 퇴적물의 유입이 상대적으로 증가를 지시한다. 돌로마이트와 방해석의 혼합으로 구성된 시료는 돌로마이트만으로 구성된 시료보다 Ca/Mg 가 상대적으로 높다. 비록 분석 시료의 개수가 적지만, Ca/Mg 가 1.8보다 낮은 경우는 돌로마이트만으로 구성되어 있고 1.9 이상일 경우는 돌로마이트와 방해석이 혼합되어 있다고 할 수 있다.

4) 연구지역은 화석화작용 후 돌로마이트화 작용이 암석 전체에서 일어났다. 그러나 돌로마이트만으로 구성된 시료의 Ca/Mg 가 층원 사이에서 많은 차이를 보이지 않고 비교적 일정한 값을 가지고 있다. 이는 열수변성작용이나 광역변성작용에 의한 돌로마이트작용에 의한 것이 아닌 속성작용에 의해 돌로마이트가 형성되었음을 지시한다. EPMA 분석결과, 기질과 화석부분의 화학조성 차이가 뚜렷하게 나타난다. 기질 부분은 화석 부분에 비하여 상대적으로 Sr, Na, Fe 성분을 많이 함유하고 있다.

5) $\text{Ca/Mg}(\text{mole})$ 비의 경향성과 방해석의 포함 정도에 따라 연구지역의 돌로마이트작용은 크게 Cairn층의 하부과 상부 및 Southesk층의 Peechee층의 세 시기로 나눌 수 있다. 또한 세 시기로 나누어진 부분은 기질 부분의 돌로마이트 내 Na, Sr의 함량이 세 번을 주기로 감소한다. 이는 퇴적환경의 변화, 교질작용 및 재결정 정도, 해수 이외의 다른 속성수의 영향 등이 원인일 가능성이 있다. 그러나 향후 고해상 분석과 동위원소 및 미량원소의 추가분석을 통한 구체적인 성인을 얻을 필요가 있다.

사 사

이 연구는 한국에너지기술평가원의 2008년도 에너지 기술개발사업인 “비재래 탄산염암 유전의 3D 지질구

조 구축 기술개발” 과제의 일환으로 수행되었다. 캐나다 현지 지질조사에서 도움을 주신 지질자원연구원의 권이균 박사님, 연세대의 권상훈 교수님 그리고 고려대의 조석주 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- Alberta Energy and Utilities Board (2006) Albertas Energy Reserves 2006 and Supply/Demand Outlook 2007-2016: Alberta Energy and Utilities Board, Rept. ST09-2007, p.1-8-3; <http://www.eub.ca> (updated annually).
- Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.48, p.605-615.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.47, p.855-862.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, v.12, p.365-368.
- Bloy, G.R., Leggett, S.R. and Hunter, I.A. (1988) The Lower Fairholme Reef Complex (Cairn Formation), White Man Gap area, Canmore, Alberta. In: Geldsetzer, H.H.J., James, N.P. and Tebbutt, G.E. (eds), Reefs, Canada and Adjacent Area. Can. Soc. Petrol. Geol. Mem., v.13, p.399-403.
- Gabrielse, H., Monger, J.W.H., Wheeler, J.O. and Yorath, C.J. (1991) Part A. Morphological belts, tectonic assemblages and terranes. In: Gabrielse, H. and Yorath, C.J. (eds), Chapter 2 of Geology of the Cordilleran Orogen in Canada. *Geol. Surv. Can.*, v.4, p.15-28.
- Gasparrini, M., Bakker, R.J. and Bechstadt, T. (2006) Characterization of dolomitizing fluids in the Carboniferous of the Cantabrian Zone (NW Spain): a fluid-inclusion study with cryo-Raman spectroscopy. *J. Sedim. Res.*, v.76, p.1304-1322.
- Geldsetzer, H.H.J. (1988) Upper Devonian reef and basin sedimentation, western Alberta. In: Second International Symposium on the Devonian System (Calgary, 1(Cal August 1987), Guidebook, Field Excursion B4. *Geol. Surv. C6n*, p.4-49.
- Hunter, I.A., Bloy, G.R. and Leggett, S.R. (1985) Depositional environments of the Upper Devonian Cairn-Southesk Formations, White Man Gap area, Canmore, Alberta. *Canad. Soc. Petrol. Geol.*, Guide Book.
- Ishiwatari, R. and Uzaki, M. (1987) Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year old lachstring sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.51, p.321-328.
- Jasper, J.P. and Gagosian, R.B. (1990) The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pygmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.54, p.117-132.
- Köster, J., Littke, L. and Machel, H.G. (2008) Devonian carbonates of the Nigel Peak Area, Rocky mountains, Canada: a fossil petroleum system? *J. Petro. Geol.*, v.31, p.283-302.

- Lim, S.W. and Woo, K.S. (1985) The Origin of the dolomite of the Pungchon Formation near Taebaeg City, Kangwondo, Korea. Kor. J. Petro. Geol., v.3, p.28-39.
- Mallamo, M.P. and Geldsetzer, H.H.J. (1991) The western margin of the Upper Devonian Fairholme Reef Complex, Banff-Kananaskis area, southwestern Alberta. Curr. Res. Part B Geol. Surv. Can., Pap., v.91-1B, p.59-69.
- Meijer Drees, N.C. and Geldsetzer, H.H.J. (1984) Correlation between Upper Devonian surface and subsurface map units in west-central Alberta. Curr. Res. Part B Geol. Surv. Can., v.84-1B, p.337-349.
- Meyers, P.A. (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chem. Geol., v.144, p.289-302.
- Meyers, P.A., Silliman, J.E. and Shaw, T.J. (1996) Effects of turbidity flows on organic matter accumulation, sulfate reduction, and methane generation in deep-sea sediments on the Iberia Abyssal Plain. Org. Geochem., v.25, p.69-78.
- Moon, H.S. and Kim, S.T. (1988) The Origin and Mineralogy of the Donyang Talc Deposit. J. Kor. Inst. Mining Geol., v.21, p.235-255.
- Morrow, D.W. and Geldsetzer, H.H.J. (1989) Devonian of the Eastern Canadian Cordillera. In: McMillan, N.J., Embry, A.F. and Glass, D.J. (eds), Devonian of the World. Can. Soc. Petrol. Geol. Mem., v.14, p.85-121.
- Morrow, D.W. (1990) Synsedimentary dolospar cementation: a possible Devonian example in the Camsell Formation, Northwest Territories, Canada. Sediment., v.37, p.763-773.
- Mountjoy, E.W. and Price, R.A. (1970) Canmore area West Half, Alberta. Geol. Surv. Can. 'A' Ser. Map, 1266A.
- Müller, P.J. (1977) C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 4ganic 765-776.
- Nijenhuis, I.A. and de Lange, G.J. (2000) Geochemical constraints on Pliocene sapropel formation in the eastern Mediterranean. Mar. Geol., v.163, p.41-63.
- Potma, K., Weissenberger, J.A.W., Wong, P.K. and Gilhooly, M.G. (2001) Toward a sequence stratigraphic framework for the Frasnian of the Western Canada Basin. Bull. Can. Petrol. Geol., v.49, p.37-85.
- Potter, I.J. (2007) Alberta Carbonates: Prime candidate for the 3rd Trillion and beyond. SPE 2007 Research & Development Conference, San Antonio, Texas, USA.
- Prahl, F.G., Bennett, J.T. and Carpenter, R. (1980) The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. Geochim. Cosmochim. Acta, v.44, p.1967-1976.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A. and Eversmeyer, B. (1994) Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. Geochim. Cosmochim. Acta, v.59, p.3035-3048.
- Premuzic, E.T., Benkovitz, C.M., Graffney, J.S. and Walsh, J.J. (1982) The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. Org. Geochem., v.4, p.63-77.
- Sibley, D.F. and Gregg, J.M. (1987) Classification of dolomite rock texture. J. Sedim. Petrogr., v.57, p.967-975.
- St-Onge, G. and Hillaire-Marcel, C. (2001) Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec. Mar. Geol., v.176, p.1-22.
- Switzer, S.B., Holland, W.G., Christie, D.S., Graf, G.C., Hedinger, A.S., McAuley, R.J., Wierzbicki, R.A. and Packard, J.J. (1994) Devonian Woodbend-Winterburn strata of the Western Canada Sedimentary Basin. In: Mossop, G.D. and Schetsen, I. (eds), Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin. Alberta Geol. Survey, on-line version.
- Vandeginste, V., Swennen, R., Gleeson, S.A., Ellam, R.M., Osadetz, K. and Roure, F. (2006) Development of secondary porosity in the Fairholme carbonate complex (southwest Alberta, Canada). J. Geochem. Expl., v.89, p.394-397.
- Vandeginste, V., Swennen, R., Gleeson, S.A., Ellam, R.M., Osadetz, K. and Roure, F. (2009) Thermochemical sulphate reduction in the Upper Devonian Cairn Formation of the Fairholme carbonate complex (South-west Alberta, Canadian Rockies): evidence from fluid inclusions and isotopic data. Sediment., v.56, p.439-460.
- Veizer, J. (1983) Chemical diagenesis of carbonates; theory and application of triatelement technique. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J. and Land, L.S. (eds), Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Soc. Econ. Paleont. Mineral. Short Course Notes, no. 10, 100 p.
- Weissenberger, J.A.W. (1994) Frasnian reef and basinal strata of West Central Alberta: a combined sedimentological and biostratigraphic analysis. Bull. Can. Petrol. Geol., v.42, p.1-25.
- Wheeler, J.O. and McFeely, P. (1991) Tectonic Assemblage Map of the Canadian Cordillera and Adjacent Parts of the United States of America. Geol. Surv. Can. 'A' Ser. Map, 1712A.