셰일 가스 자원의 지화학적 평가 및 특성화

이영주*

한국지질자원연구원 석유해저연구본부

Geochemical Evaluation and Characterization of the Shale Gas Resources

Young-Joo Lee*

Petroleum and Marine Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral resources

Shale is considered as a source rock for conventional oil and gas exploration and development because shale is fine-grained detrital sedimentary rock which can preserve the organic matter better. Shale has a good sealing capacity for the petroleum trap due to its low permeability. Commercial recoveries of gas from shale in the North America based on the development of technologies of horizontal drilling and hydraulic fracturing reveal that shale also function as a effective reservoir rock. Geochemical techniques to evaluate generation potential of the hydrocarbons from organic matter in the source rocks can be applied for the exploration of the shale gas resources. To evaluate shale gas resources, it is important to understand various geochemical processes and shale characteristics controlling generation, storage and estimation of shale gas reserves. In this paper, the generation mechanism of the oil and gas from organic matter is reviewed, and geochemical techniques which can be applied for the evaluation and characterization of shale gas are introduced.

Key words : shale gas, geochemical technique, shale characterization, organic matter, shale resource system

셰일은 입자의 크기가 매우 작은 쇄설성 퇴적물이 고화되어 형성된 퇴적암으로 암석화되는 과정에서 유기물을 잘 보존하는 특성을 가지고 있어 전통적으로 석유나 가스의 탐사 및 개발에서 탄화수소를 생성하는 근원암의 역할을 하였다. 또한 셰일층은 매우 낮은 투과율 때문에 불투과층으로 인식되어 트랩을 형성하는 덮개암의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 하지만 최근 수평채굴과 수압파쇄 등 시추 기술의 획기적인 발달로 복미를 중심으로 셰일층 내에서 막대한 양의 가스를 발견하고 상업적으로 생산함에 따라 셰일을 석유나 가스를 생산하는 지층뿐만 아니라 탄화수소를 저장하는 저류층으로 새롭게 인식하게 되었다. 셰일층의 지화학 평가 기술은 셰일 내에 함유된 유기물의 특성을 지화학 분석을 통해 파악하여 유기물의 석유 및 가스 생성 능력을 평가하는 기술인데 최근에는 셰일층내에 생성된 가스가 저장되어 있는 셰일 가스층을 평가하고 탐사하는 데에 적용되고 있다. 셰일 가스층을 정확하게 평가하기 위해서는 탄화수소의 생성과 집적 그리고 매장량 예측에 영향을 미치는 지화학적 과정과 특성을 정확히 이해하는 것이 매우 중요하다. 본 논문에서는 셰일층 내에서 탄화수소 생성 메커니즘을 살펴보고 셰일층 평가 및 특성화에 활용되는 지화학 분석 기술을 고찰하였다.

주요어 : 셰일 가스, 지화학 기술, 셰일층 특성화, 유기물, 셰일자원시스템

1. 서 론

셰일이란 입자의 크기가 62 μm 이하의 작은 실트와 점토가 고화되어 형성된 세립질 쇄설성 퇴적암으로 세립질 엽리(lamination)나 쪼개짐(fissility) 구조가 발달

한 특성을 가지고 있어 이암과 구분된다(Blatt, 1982). 셰일은 입자의 크기가 매우 작은 쇄설성 퇴적물이 주종을 이루기 때문에 암석화되는 과정에서 퇴적된 유기물을 잘 보존하는 특성을 가진다. 입자의 크기가 비교적 큰 조립질 퇴적물은 수중(aquatic) 환경에서 공극을

*Corresponding author: yjl@kigam.re.kr

Fig. 1. Preservation potential of the organic matter due to lithology. A comparison between an mud(top) and sand(bottom). Oxygenated water can penetrate the more open pore network of the sand promoting the removal of organic matter (Tissot and Welte, 1984).

통해 용존 산소의 침범과 순환이 원활하게 일어나기 때문에 퇴적된 유기물이 암석화되기 이전에 산화되고 소멸되어 유기물 파괴가 활발히 일어난다. 반면에 세립질 퇴적물에서는 유체의 흐름이 원활하지 않아 공극이 비교적 빠르게 폐쇄되므로 호기성 박테리아가 산소를 소진시키고 혐기성(anoxic) 환경이 형성된다(Fig. 1; Tissot and Welte, 1984). 셰일층은 이런 특징으로 인해 전통적인 석유나 가스 시스템에서 탄화수소를 생성하는 근원암의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 셰일층은 투과율이 매우 낮기 때문에 석유나 가스 저류층의 트랩에서 덮개암으로 적합한 암층으로 간주되었다. 셰일층에서 생성된 석유 및 가스는 일차, 이차 이동을 통해서 유체의 흐름이 원활한 사암층이나 탄산염 지층으로 이동되어 저류층에 집적된다고 간주하였고(Cooles *et al.*, 1986) 셰일층은 석유 및 가스의 저류암으로는 부적합한 것으로 평가되었다.

셰일층은 1821년 미국 뉴욕의 프레도니아(Fredonia)에서 최초로 시추되어 가스가 생산되었고 상업적으로 사용되었지만 투과율이 매우 낮고 저류능력이 없는 것으로 평가되었기 때문에 다른 지역에서는 지속적으로 개발되지 못하였다(Curtis, 2006). 하지만 2000년 이후에 수평시추(horizontal drilling) 및 수압파쇄(hydraulic fracturing) 기술의 획기적인 발달로 인해서 북미의 여러 지역에서 셰일 가스가 상업적으로 생산되었고 셰일층에 대한 인식의 전환을 가져왔다. 즉, 셰일층이 석유나 가스를 생성하는 근원암층 뿐이 아니라 탄화수소를 저장하는 매우 중요한 저류층의 역할을 하고 있다는

것이 증명되었고 국내에서도 이에 대한 기술 동향 파악 및 연구가 수행되었다(Ko, 2007; Baek, 2011; Ghim *et al.*, 2011; Hwang and Jin 2012, Shin *et al.*, 2012).

셰일자원의 개발이 늦어진 이유는 셰일층에서 생성된 석유와 가스는 지질학적인 오랜시간 동안에 확산되고 이동되어 거의 모든 탄화수소가 근원암에서 빠져나간다고 생각하였기 때문이다. 하지만 실제로는 상당한 양의 석유와 가스가 셰일층 내에 저장되어 있고 셰일층은 탄화수소를 생성하고 배출하기만 하는 것이 아니라 탄화수소를 셰일층 내에 머물게 하고 자생적으로 저장하는 능력도 가지고 있다.

셰일층의 탄화수소 생성 및 저류 과정은 지화학적인 분석과 기술로 정확하게 파악할 수 있기에 셰일층 내의 탄화수소 자원 시스템을 정확하게 평가하기 위해서는 탄화수소의 생성과 저장, 그리고 셰일 가스층을 탐사 및 개발하는데 있어 매우 중요한 지화학적인 특성화와 평가 기술을 활용해야 한다. 실제로 최근 셰일 가스를 탐사하고 평가하는데 뿐만 아니라 셰일 저류층 특성화 및 개발 가능구간(sweet spot) 탐사에도 지화학 특성화 및 평가 기술이 이용되고 있다(Shurr and Ridgley, 2002; Jarvie, 2004, Curtis, 2006; Jarvie *et al.*, 2007; Rodriguez and Philp, 2010; Zou *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012; Jarvie, 2012a; Jarvie, 2012b; Mahlstedt and Horsfield, 2012; Romero and Philp, 2012).

본 논문에서는 셰일층에서 유기물이 석유와 가스를 생성하고 저장하는 과정을 고찰하였고 셰일 저류층 특성화와 셰일 가스 탐사에 활용되는 지화학적 분석 및 기술에 대해서 소개하고자 한다.

2. 셰일층의 탄화수소 생성

전통적인 석유와 가스는 근원암층에서 생성되어 일차, 이차 이동을 통해 다공질 암체로 이동하고 공극율과 투과율이 양호한 저류층과 불투과층인 덮개암이 발달한 트랩에 집적되는 과정을 거친다. 하지만 최근 제2의 석유라고 주목 받고 있는 셰일가스는 탄화수소의 생성, 이동, 저장이 모두 근원암층인 셰일층에서 이루어진다는 점에서 새로운 개념의 비전통 에너지 자원이라 할 수 있다.

셰일층 내에서 석유 및 가스를 생성하고 동일한 지층에 저장되는 탄화수소 시스템을 종합하여 셰일자원 시스템이라고 하고 셰일석유시스템과 셰일가스시스템으로 구분된다(Jarvie, 2012a and b). 셰일자원시스템

Fig. 2. Chemical composition of the biomass from living organisms (Tissot & Welte, 1984).

은 불투과층인 셰일층에서 탄화수소가 생성되어 동일한 층에 저장되는 시스템이기에 성공적으로 탐사, 개발 및 생산을하려면 셰일에서 탄화수소의 생성 능력을 정확하게 평가하는 것이 매우 중요하다.

셰일층내에서 탄화수소의 생성은 퇴적 유기물이 보존되어 매몰되고 암석화되면서 지질학적인 오랜 시간 동안에 석유나 가스는 유기화합물로 재탄생하는 과정이다. 석유 및 가스를 생성하는 유기물은 크게 단백질, 탄수화물, 리그닌, 지질로 구분 할 수 있다(Fig. 2, Tissot and Welte, 1984). 이들 유기물이 퇴적물과 함께 퇴적된 직후에는 생물체에 의한 분해 작용이 시작되고, 퇴적이 진행됨에 따라 매몰 깊이가 깊어지면 물리적, 화학적 변화를 겪게 된다. 이와 같이 퇴적 이후 매몰에 따른 변화를 유기물의 열적 진화과정 혹은 열적 성숙과정이라고 하며, 온도, 압력 그리고 시간에 의해서 변화의 진행이 조절된다.

퇴적물과 함께 퇴적 분지에 퇴적된 유기물이 생물권에서 암권으로 넘어가는 단계에서 일어나는 변화는 미생물 분해(microbial degradation), 다중 축합반응(polymerization, condensation), 불용화 작용(insolubilization)

Fig. 3. Sources of hydrocarbons in geological situations with regard to the evolution of organic matter(Tissot & Welte, 1984).

등이다. 퇴적 과정과 퇴적 직후 유기물은 미생물과 화학적 작용에 의하여 조성이 크게 변화된다. 매몰이 되면 대부분의 유기물은 미생물 분해와 다중 축합 반응에 의해서 복합산의 형태인 펄빅산(fulvic acid)과 이보다 커다란 분자량을 갖는 형태인 휴믹산(humic acid)이 되거나 불용화 작용에 의해서 이보다 분자량이 더 크고 유기 용매에 녹지 않는 성분인 휴민(humin)으로 변화한다. 유기물이 변화되어 만들어진 펄빅산, 휴믹산, 그리고 휴민을 지질학적 중합체(geopolymer)라고 하는데 이들 지질학적 중합체가 퇴적분지에서 매몰이 더욱 깊어지고 온도와 압력이 높아지면 불용성 유기물인 케로젠(kerogen)을 형성한다(Fig. 3, Tissot and Welte, 1984).

케로젠은 왁스를 의미하는 그리스어에서 유래한 용어로 퇴적물 내에 분산되어 있는 유기물 중 유기용매에 녹지 않는 퇴적유기물(Durand, 1980)로 정의하는데 셰일 근원암층내에서 석유와 가스를 생성하는 가장 중요한 근원물질이다. 셰일층내에 함유되어 있는 유기물은 케로젠과 비투멘으로 구분되지만 퇴적 유기물중에 케로젠의 함량이 대부분을(90%~99%) 차지하기 때문에 셰일층내에서의 탄화수소의 생성은 주로 케로젠에 의해서 이루어진다고 할 수 있다(Fig. 4). 케로젠은 분자량이 최대 10만 정도 되는 복합화합물인데 셰일층내의 석유와 가스의 생성은 주로 케로젠의 크래킹(cracking)에 의해서 이루어진다(Fig. 5). 케로젠의 크래킹은 분자량이 매우 높은 불용성 복합 화합물인 케로젠으로부터 석유 및 가스의 구성 성분인 탄화수소가 분리되어 나오는 과정이다. 케로젠의 크래킹은 이질적

Fig. 5. Variation of chemical composition of kerogen during the thermal maturation.

이고 깨지기 쉬운 카르보닐기(carbonyl) 혹은 카복실기(carboxyl)와 같은 성분으로부터 시작되어 온도와 압력이 높아짐에 따라서 탄소와 탄소 결합까지 크래킹되는 과정을 거치는데 케로젠으로부터 경질, 중질 석유와 가스가 직접 깨져 분리되는 과정을 일차 크래킹이라고 하고 셰일층의 온도가 더욱 증가하여 일차 크래킹에 의해서 생성된 탄화수소 성분이 다시 크래킹되어 가벼운 탄화수소 가스가 생성되는 과정을 이차 크래킹이라고 한다(Fig. 3). 케로젠의 일차 크래킹은 주석유생성 단계인 카타제네시스(catagenesi) 단계(60~175°C)에서 일어나고 셰일층 내에서 만들어진 석유가 가스로

Fig. 4. Composition of disseminated organic matter in the shale (Tissot and Welte, 1984).

변환되는 이차 크래킹은 카타제네시스 후기부터 메타제네시스(metagenesis) 단계 초기부터(150~175°C) 시작되는 것으로 알려져 있다. 석유의 이차 크래킹은 열증가율(heating rate)이 높은 경우에는 200°C 이상에서 시작되기도 한다(Waples, 2000). 셰일 가스는 셰일층에서 방대한 양의 가스가 생성되어야만 일부는 배출하고 남아있는 가스가 상업성이 있기에 이차 크래킹까지 진행된 지하 심부의 셰일층이 상업적으로 개발, 생산되는 것이 일반적이다. 미국의 바넷(Barnett) 셰일이 전형적인 이차 크래킹에 의한 열기원 건성가스 생성 시스템이다(Curtis, 2006; Jarvie *et al.*, 2007).

3. 셰일층의 지화학적 특성화

3.1. 탄화수소 생성 잠재력

셰일층 내 함유된 유기물의 양(TOC; Total organic

Fig. 6. Relationship between TOC and Total gas yield from the Chattanooga shale (Jarvie, 2004).

Fig. 7. Classification of organic matter in the shale formation (modified after Jarvie, 2004).

carbon)은 층내에서 생성되는 탄화수소의 양에 직접적인 영향을 주는 필수적인 요소로 셰일층을 탐사, 평가하는데 매우 중요한 의미를 갖는다. 셰일자원시스템의 다른 조건을 모두 만족하더라도 함유하고 있는 유기물이 양이 적다면 생성된 탄화수소의 양에 한계가 있어서 성공적인 셰일가스 개발을 기대할 수 없다. 일반적으로 셰일층 내의 유기물의 함량은 석유 및 가스의 생성량과 비례하여 나타난다(Fig. 6, Jarvie, 2004).

셰일층 내의 유기물은 다음과 같이 크게 세 가지로 구분된다. 첫 번째는 암석 내의 유리 가스(free gas, S_0) 및 비투멘(S_1)으로 유기물로부터 유래한 성분이거나 혹은 셰일층 내에서 생성된 탄화수소 성분이고 두 번째는 유기물중에서 탄화수소로 변환될 수 있는 유기탄소(convertible carbon, S_2), 그리고 세 번째는 탄화수소를 생성할 능력을 갖지 못하는 잔류 유기물(residual carbon, dead carbon, S_3)이다(Fig. 7; Jarvie *et al.*, 2007). 이 중에서 탄화수소 생성에 절대적인 영향을 미치는 유기물은 탄화수소로 변환될 수 있는 유기탄소 성분(S_2)으로 석유를 만들기 쉬운 유기탄소 성분(labile)과 가스를 생성하기 쉬운 유기탄소 성분(refractory)으로 세분된다(Fig. 8, Hunt, 1996). 위의

Fig. 8. Comparison between oil generating kerogen(labile) vs gas generating kerogen(refractory; Hunt, 1996).

세가지 유기물중에 케로젠은 S_2 와 S_3 를 합한 것으로 케로젠의 일부는 크래킹되어서 석유와 가스를 생성하고 일부는 잔류물로 남게 된다.

Table 1. Hydrocarbon generation potential of the organic matter in terms of the amount of organic matter (Peters & Cassa, 1994)

Petroleum potential	Organic Matter	
	TOC (wt.%)	Pyrolysis S_2
Poor	0-0.5	0-2.5
Fair	0.5-1	2.5-5
Good	1-2	5-10
Very Good	2-4	10-20
Excellent	>4	>20

Fig. 9. Rock-Eval pyrolysis data showing the composition of organic matter within shale formation.

근원암을 평가할 때 가장 일반적으로 사용되는 스크리닝 분석 기술이 유기물 함량(TOC) 측정이다. 석유/가스 탐사 시추공 혹은 야외 노두 시료에서 근원암 평가를 할 때 측정하는 유기물의 양은 현재 셰일층내에 포함되어 있는 유기물의 함량이다(TOC_{pd}). 셰일층내에 현재의 유기물 함량(TOC_{pd})이 0.5%내지 1%인 경우 탄화수소를 생성할 수 있는 최소한의 조건을 가지고 있다고 간주한다. 현재의 유기탄소 함량이 2-4%에 이르는 근원암은 석유 및 가스 생성 잠재력이 양호하고 4% 이상이면 잠재력이 높다고 할 수 있다(Table 1; Peters and Cassa, 1994).

셰일자원시스템의 탄화수소 생성량과 생성능력을 정확하게 계산하기 위해서는 층내에 함유되어 있는 유기물의 종류와 특성을 정확하게 파악해야 한다. 셰일층내의 유기물의 성분을 정확하게 구분하기 위해서는 Rock-Eval 열분석을 통해서 S_0 , S_1 , S_2 , S_3 의 값을 측정하는 방법이 가장 일반적으로 이용되고 있다 (Espitalie *et al.*, 1984; Fig. 9).

만일 다른 조건에 영향을 받지 않는다고 가정한다면 시료의 초기의 유기물(TOC_0)은 유기물은 매몰 심도가 깊어지고 열적인 성숙단계가 높아지면서 탄화수소 성분(S_0 , S_1)을 생성하고 탄화수소 생성 능력을 나타내는 S_2 는 감소하게 된다(Fig. 10). 따라서 셰일층내의 현재의 유기물량(TOC_{pd})은 초기 유기물(TOC_0)에서 생성된

Fig. 10. Variation of S_1 (bitumen) and S_2 (convertible organic carbon) with depth (Tissot & Welte, 1984).

탄화수소와 잔류 유기물 성분을 제외한 성분이다.

세일 시료의 Rock-Eval 열분석을 통해서 나온 결과를 통해서 현재의 유기물의 열적 진화단계와 유기물 성분의 특성을 파악할 수 있고 유기물의 특성에 따라서 향후에 생성될 탄화수소의 종류와 양도 계산할 수 있다. 하지만 세일 자원시스템에서 생성된 탄화수소의 양을 정확하게 평가하기 위해서는 초기 유기물의 양(TOC_o)을 정확하게 알아내는 것이 매우 중요하다. 세일층 가스의 경우 현재의 유기물 함량(TOC_{pd})이 1% 이상이고 초기 유기물 함량(TOC_o)이 2% 이상인 지층은 세일층 가스의 생성량은 상업적인 개발 가능성이 높다고 평가된다(Jarvie, 2004, 2012a; Jarvie *et al.*, 2007). 초기 유기물의 양을 알아내기 위해서 아래의 방법을 이용한다.

1) 초기 유기물의 양을 측정하는 가장 정확한 방법은 세일가스 시스템 내에서 같은 층위의 미성숙 시료를 확보하여 지화학 분석을 하는 것이다. 미성숙 시료의 분석을 통해서 초기의 유기물의 양을 알아내면 현재의 TOC 값과 비교하여 얼마나 많은 양의 케로젠이 탄화수소로 변환되었는가를 계산할 수 있다(Fig. 10).

2) 케로젠의 현미경 관찰 결과를 이용하여 초기의 유기물의 함량을 계산하는 계산식이 개발되었다(Eqs. 1 and 2; Fig. 11). 분석 기술은 세일층에서 케로젠을 추출하여 현미경 관찰을 통해서 케로젠 타입의 분포비를 정하여 초기 수소지수(HI_o)를 계산하고 변환지수(transform ratio, TR_{HI})를 이용해서 초기의 유기물의 양을 계산하는 것이다(Eqs. 1 and 2, Jarvie *et al.*, 2007). 이 수식에서 변환지수(transform ratio, TR_{HI})

는 세일층내에서 유기물이 탄화수소로 변환된 것으로 Rock-Eval 열분석을 통해서 구할 수 있다.

$$HI_o = \left(\frac{\%typeI}{100} \times 750 \right) + \left(\frac{\%typeII}{100} \times 450 \right) + \left(\frac{\%typeIII}{100} \times 125 \right) + \left(\frac{\%typeIV}{100} \times 50 \right) \quad (Eq. 1)$$

$$TOC_o = \frac{HI_{pd} \left(\frac{TOC_{pd}}{1+k} \right) (83.33)}{\left[HI_o (1-TR_{HI}) \left(83.33 - \left(\frac{TOC_{pd}}{1+k} \right) \right) \right] - \left[HI_{pd} \left(\frac{TOC_{pd}}{1+k} \right) \right]} \quad (Eq. 2)$$

TOC = total organic carbon (wt. %)

Cc = convertible organic carbon in kerogen

C_R = residual organic carbon (wt. %)

S₁ (mg HC/g rock) = free volatile hydrocarbons thermally flushed from a rock sample at 300°C

S₂ (mg HC/g rock) = products that crack during standard Rock-Eval pyrolysis temperatures (300-600°C)

S₃ (mg CO₂/g rock) = organic carbon dioxide released from rock samples between 300-390°C

HI (hydrogen index, mg HC/g TOC) = S₂/TOC × 100

PI (production index) = S₁/(S₁ + S₂)

TR_{HI} = transformation or conversion ratio calculated from HI_o and HI_{pd}

k = TR_{HI} × C_R

Type I Kerogen

Type II Kerogen

Type III Kerogen

Fig. 11. Classification of the kerogen types by using optical observation(Durand, 1980).

3) 케로젠의 현미경 관찰 자료가 없는 경우에는 초기의 수소 지수값을 알아내기 위해서는 전세계의 세일 분석치 데이터베이스를 참고하여 수치를 예측해야 한다. 세일층 가스 형성에 가장 적합한 것으로 알려져 있는 해성 세일의 경우 원래의 수소지수(HI_o) 값은 300-700 mg HC/g TOC으로 지역에 따른 데이터베이스를 활용해야 한다(Jarvie 2012a).

바넷 세일의 경우에는 오랫동안 탐사 및 개발을 거치면서 여러 가지 지화학적 분석과 평가를 하였고 초기의 유기물 함량과 세일층에서 배출된 탄화수소를 정량화 하여 다음과 같은 방법으로 생성된 탄화수소의 양을 계산하였다(Jarvie *et al.*, 2007).

시추공 자료와 주변의 미성숙 세일층의 분석을 통해서 구한 바넷 세일의 초기 유기물 함량(TOC_o)은

6.41%인데 이중에 탄화수소로 전환되는 탄화수소 전환 가능 탄소(C_c ; convertible carbon)는 2.32%이고 탄화수소로 변환되지 못하는 잔류 탄질 탄소(C_R ; residual organic carbon)은 4.09%이다. 시추공에서 생산된 탄화수소의 양과 종류를 케로젠의 타입을 고려하여 계산하면 탄화수소로 변환된 유기물 중에서 60%인 1.39%의 유기물(C_{cex} ; carbon expelled hydrocarbons)에서 생성된 탄화수소는 근원암에서 저류층으로 배출된 것으로 계산되었다. 케로젠의 타입 및 특성에 의하면 배출된 탄화수소는 70%는 석유이고 30%는 가스인 것으로 계산되어 생성된 탄화수소를 계산하면 배출된 탄화수소는 0.97%는 석유로 변환되어 256 bbl/ac-ft을 생성하였고 0.42%의 유기물은 658 mcf/ac-ft의 가스를 생성하여 배출한 것으로 계산되었다. 탄화수소로 변환되어 셰일층에 남아있는 0.93%의 유기물은 역시 석유 70%(0.65%), 가스 30%(0.28%) 비율로 남게되는데 0.28%의 유기물이 생성한 가스는 439 mcf/ac-ft 이고 0.65%의 석유는 바넷 셰일의 특성을 고려하면 약 47%만이 가스로 이차 크래킹이 되어 약 482 mcf/ac-ft를 추가로 생성하고 0.34%의 유기물은 이차 크래킹 후에 잔류 유기물로 남게 된다. 위의 계산을 통해서 바넷 셰일층내에 저장되어 있는 가스는 배출되지 않은 가스와 석유의 이차 크래킹에 의한 것을 합치면 약 921 mcf/ac-ft

의 탄화수소가 셰일층 내에 남아서 셰일가스로 회수되는 것이다(Fig. 12).

3.2. 탄화수소 생성 특성

셰일층 내의 케로젠 타입은 유기물의 양과 함께 탄화수소 생성 및 저류 잠재력을 평가하는데 매우 중요한 파라미터이다. 왜냐하면 유기물의 타입에 따라 탄화수소를 생성하는 능력이 다르기 때문이다. 케로젠 타입은 타입 I, II, III, IV등으로 구분되는데 타입 I은 호성 환경에서 퇴적된 유기물 위주로 주로 조류가 포함되고, 타입 II는 해성 환경의 퇴적 유기물로 무정형 유기물과 화분 및 포자를 포함한다(Fig. 11). 타입 III는 육성 퇴적 환경을 나타내며 주로 육상기원 고등 식물편 및 초본류 유기물이 이에 해당된다(Hunt, 1996; Selley, 1998; Bend, 2008). 타입 I과 II 케로젠은 수소가 많아서 석유생성 잠재력이 높은 유기물(labile)을 다량 포함하고 있기 때문에 셰일층 내에서 탄화수소 생성 잠재력은 케로젠 타입 I이 가장 높고 타입 II, III 순으로 줄어든다(Fig. 13). 셰일층 내의 가스의 생성을 케로젠 타입과 연관하여 살펴보면 타입 III 케로젠이 가스생성 잠재력이 높은 유기물을 가장 많이 함유하는 것은 사실이지만 석유 생성 유기물의 월등히 많은 타입 I, II의 경우에 셰일층

Fig. 12. Description of TOC components and values that result from thermal maturation of organic matter in Barnett Shale(Jarvie *et al.*, 2007).

내에서 생성된 석유가 다시 이차 크래킹에 의해서 가스로 변환되는 양이 절대적으로 많기 때문에 가스의 생성도 케로젠 I이 가장 많고 II, III 순이 된다. 케로젠 타입 IV는 탄화수소 생성 능력이 거의 없는 유기물로 열 성숙단계가 높아지면 이산화탄소를 일부 생성하고 잔류 유기물이 된다(Fig. 14).

케로젠의 타입은 케로젠을 직접 육안으로 관찰하는 광학 현미경 관찰, 케로젠의 화학분석, Rock-Eval 열분석 등에 의하여 결정할 수 있다. 광학 현미경에 의한 관찰은 케로젠을 직접 눈으로 관찰하여 케로젠의 타입에 따른 전체적인 구성비를 결정하는 것으로 셰일 가스층의 초기 수소 지수(HI₀) 및 초기의 유기물 함량(TOC₀)을 결정할 때 매우 중요한 파라미터로 활용될 수 있다(Fig. 11).

케로젠의 화학분석은 셰일층 내에서 케로젠 만을 분리, 추출하여 원소 분석을 통해서 탄소, 수소, 산소의 화학적 조성에 의하여 타입을 결정하는 방법이다(Fig. 14). Rock-Eval 열분석에 의한 케로젠 타입 결정은 Rock-Eval 열분석 결과인 수소지수(HI)와 산소지수(OI)를 이용해서 케로젠을 구분하는 것으로(Fig. 15). 케로젠의 화학분석과 Rock-Eval 열분석 방법은 케로젠

의 구성에는 상관없이 시료의 평균 원소 조성비를 나타내므로 2가지 이상의 종류의 케로젠이 혼합되어 있

Fig. 14. Classification of kerogen according to the chemical composition of Carbon, Oxygen and Hydrogen.

Fig. 13. Importance of type of organic matter: Differences in organic matter types by product distribution (Jarvie, 2004).

Fig. 15. Kerogen typing by Rock-Eval pyrolysis parameter, HI and Tmax(Tissot & Welte, 1984).

는 경우에는 케로젠의 타입을 정확하게 결정하기 어렵다. 따라서 세일 가스의 탐사 및 평가를 위한 케로젠 타입 결정은 광학 현미경에 의하여 케로젠을 관찰하여 구분하는 방법이 가장 유용하다. 광학 현미경에 의한 케로젠 관찰은 케로젠을 조류, 화분, 포자, 무정형 유기물, 목질기원 유기물 등으로 구분하고 이들의 조성비를 구하여 케로젠의 타입을 결정하는 방법이다(Table 2). 세일 가스 특성화에서 유기물의 타입 결정은 초기 유기물의 함량을 구하는데 결정적인 자료를 제공하고 생성된 탄화수소의 종류에 대한 정보를 제공하기 때문에 매우 중요한 파라메타이다(Eq. 1).

현재까지 미국에서 발견된 상업적인 세일 가스층은 대부분 타입 II의 해양성 유기물이 주종을 이루는 것으로 나타났고, 수소지수는 250-800 mg/g에 해당하는 것으로 나타났다(Jarvie, 2012a).

3.3. 유기물의 열 성숙 단계

유기물은 퇴적된 후에 매몰 심도가 증가함에 따라 지속적으로 물리 화학적 변화를 겪게 되는 데 이와 같이 매몰에 따른 물리 화학적인 변화를 유기물의 열적 진화 혹은 열적 성숙이라 하며, 변화를 지배하는 중요한 요인은 온도의 증가, 압력 그리고 유기물이 변화하는데 필요한 시간이다. 유기물이 매몰 심도의 증가에 따라 변화하는 것은 수소와 산소 함량의 감소, 탄소 함량의 증가, 지방족 화합물의 감소와 방향족화합물의 증가, 반사도의 증가 등이다. 유기물이 퇴적되고 매몰되면서 겪는 열적인 성숙 단계는 일반적으로 다이아제네시스(diagenesis), 카타제네시스(catagenesis), 메타제네시스(metagenesis)의 3 단계로 구분된다(Tissot and Welte, 1984; Fig. 16).

다이아제네시스는 매몰 심도 1,000 m 내외 이하의 비교적 얇은 심도의 퇴적물에서 일어나는 변화이며, 이 과정에서 퇴적물은 고화되고 탄소 산소 이중결합(C=O)기가 점진적으로 제거되며 산소 함량이 감소되고 탄소는 증가된다. 반크레블렌(Van Krevelen) 도표에서 수소/탄소(H/C) 원자비는 약간 감소하고, 산소/탄소(O/C) 원자비가 현저히 감소한다(Fig. 14). 다이아제네시스 단계에서 생물기원 중합체는 퇴적과정을 거치면서 미생물에 의하여 파괴되고, 케로젠이라는 새로운 지질학적인 다중축합 분자구조를 형성한다. 다이아제네시스 동안에 생성되는 탄화수소는 생물기원 메탄가스이다(Fig. 16).

유기물이 다이아제네시스를 거쳐 매몰 심도가 더 깊어지면 카타제네시스 단계에 도달하는데 이는 일반적으로 퇴적물이 3-4 Km 심도로 매몰될 때까지 일어나는 과정으로 석유 및 습성 가스가 생성되는 단계이며 현장의 온도는 60~175°C의 범위에 해당된다. 카타제네시스 동안 점토광물은 치밀화 작용으로 물이 빠져나가 공극률, 투과율이 감소하고 케로젠은 석유 및 습성가스를 생성하면서 수소/탄소(H/C) 원자비가 현저하게 감소한다(Fig. 14). 카타제네시스의 끝은 케로젠 내의 지방족 사슬이 완전히 없어지는 단계로 비트리나이트 반사도 2.0%에 해당한다(Tissot and Welte, 1984).

암석의 변성작용 바로 앞 단계인 초기 변성단계(early metamorphism)를 유기물의 열적 진화과정에서는 메타제네시스 단계라고 한다. 이 단계에서는 광물도 상당히 심한 변화가 일어나는데 점토광물은 층간수를 상실하고 결정도가 매우 높아지고 압력용해에 의한 재결정으로 규암이 형성되기도 한다. 수소는 느린 속도로 줄어들고 탄소가 케로젠의 2/3 이상을 차지한다.

Table 2. Classification of the kerogens (after Brooks, 1981)

Origin	Terminologies						
Aquatic	Liptinite	Type I	Algal	Amorphous	Amorphous debris	Exinite	
	Exinite		Amorphous (Sapropel)				
Terrestrial	Vitrinite	Type II	Herbaceous		Humic	Structured Plant Debris	Vitrinite
	Inertinite		TypeIII				
		Inertinite		TypeIV		Coaly	Inertinite

Fig. 16. The evolution of the hydrocarbon formation as function of burial of source rock.

카타제네시스 동안에는 건성 가스인 메탄가스가 생성되고 잔류 유기물의 탄소가 흑연화 되기 시작한다(Fig. 5).

셰일 가스 탐사시에 열적 성숙 단계를 판단하는 기준은 케로젠 현미경 관찰, 케로젠 화학분석(Fig. 14), 비트리나이트 반사도 측정, 비투멘의 화학분석 등이 있다. 유기물의 열적 진화 단계를 판단하는 지화학 분석 방법들은 모두 장단점이 있으므로 가능하면 상호 보완적인 두 가지 이상의 방법을 병용하는 것이 바람직하다.

셰일 가스의 평가 및 탐사 시 유기물의 열적 성숙 단계를 측정하는 방법으로 비트리나이트 반사도 측정이 자주 활용된다. 비트리나이트 반사도 측정은 유기물중 비트리나이트를 선별하여 연마편을 만들어서 입사된 빛의 양에 대한 반사된 빛의 양의 비율을 측정하는데 %Ro로 나타낸다. 비트리나이트 반사도 측정의 기본 원리는 유기물이 매몰되어 열적으로 진화됨에 따라서 불순물이 제거되고 분자구조의 배열이 판상을 이루는 원리를 이용하는 것이다(Fig. 17). 비트리나이트 반사도의 값이 높은 유기물일수록 열적으로 성숙이 진행된 것으로 유기물의 타입에 따라 다소간의 차이가 있으나 비트리나이트 반사도(VRo) 0.60%은 석유생성 단계 진입 단계이고 비트리나이트 반사도 1.00%은 습성가스 생성 단계에 도달한 것으로 해석된다. 비트리

Fig. 17. Basic concept of vitrinite reflectance measurement: reflectance increase during thermal maturation.

나이트 반사도 1.40%는 건성가스의 생성 초기 단계이고 2.10% 이상은 주로 건성 가스가 생성되는 단계로 셰일층에서 생성된 석유의 이차 크래킹에 의한 건성가스 생성도 이 단계에서 활발해 진다(Tissot and Welte, 1984; Hunt, 1996; Jarvie, 2004).

셰일층에서 열 기원 가스의 생성은 크게 일차 크래킹과 이차 크래킹에 의한 생성으로 나누어 생각할 수 있다. 일차 크래킹은 케로젠이나 비투멘이 크래킹되어 석유나 열기원 가스가 되는 과정이고 이차 크래킹은 근원암내에 생성된 석유와 비투멘이 크래킹되어 경질 석유나 열기원 가스를 만드는 과정을 일컫는다. 케로젠의 일차 크래킹은 60°C 정도에서부터 시작되고 유기물의 종류와 특성에 따라서 차이가 있지만 근원암은 현장 온도 130-145°C 정도의 열성숙 단계에 이르면 일차 크래킹을 통해서 50% 정도는 탄화수소로 변환된다(Jarvie and Lundell, 2001). 석유에서 가스로 변환되는 이차 크래킹은 온도 상승 조건에 따라 다르지만 대개 150°C에서 부터 시작되는 것으로 파악되었다(Waples, 2000).

셰일층에서 근원암의 열 성숙 단계는 석유 및 가스의 생성량과 밀접한 관계가 있다. 즉, 유기물의 열적 성숙 단계에 따라서 셰일층 내에 생성된 탄화수소의 종류와 양을 파악할 수 있다. 셰일가스의 경우에는 케로젠이 열적으로 진화하여 셰일층 내에 생성된 석유가

이차 크래킹을 받는 경우에 더욱 많은 가스의 생성 및 저장을 기대할 수 있다. 상업적인 셰일 가스가 생성되기 위해서는 비트리나이트 반사도를 기준으로 판단할 때 1.40 %Ro 이상의 열적 성숙 단계에 도달하는 것이 필요하다(Fig. 18; Jarvie 2004, 2012a).

4. 셰일층의 가스 저장

셰일층은 불투과층이라서 석유 및 가스가 이동하는 통로와 저장되는 공극의 발달이 매우 미약하다. 하지만 수평시추 및 수압 파쇄 등의 개발 기술의 발달로 셰일층에 분포하는 미세 공극은 막대한 양의 자유가스(free gas)를 저장하는 능력을 갖고 있다는 것이 밝혀졌다(Curtis, 2006).

셰일층 내의 공극의 유형은 1) 기질 공극(matrix porosity), 2) 균열 공극(fracture porosity) 3) 유기물 내부에 분포하는 유기 공극(organoporosity)으로 구분할 수 있다. 셰일층내에 분포하는 이런 다양한 공극 유형들 중에서 기질 공극과 균열 공극은 다른 암상에 서도 발견되는 일반적인 공극인데 반해 유기공극은 셰일층내의 퇴적 유기물인 케로젠에 만들어지는 공극으로 셰일층에서만 생성되는 특징을 갖는 공극이다. 즉, 케로젠이 열적으로 성숙되면서 탄화수소를 생성하면서 탄화수소로 변환된 부분에 생성되는 공극으로 셰일 가

Fig. 18. Level of thermal maturation of organic matter from various method of analysis.

스에서 가스의 저장 공간으로 매우 중요한 역할을 한다.(Loucks *et al.*, 2009; Slatt and O'Brien, 2011; Curtis *et al.*, 2012; Modica and Lapierre, 2012; Slatt *et al.*, 2012; Milliken *et al.*, 2013; Figs. 19, 20). Modica and Lapierre(2012)에 의하면 케로젠이 탄화수소를 생성하면서 만드는 미세 유기공극은 기존의 기질공극 혹은 균열공극과 밀접하게 연관성을 갖지는 않지만 셰일층에서 가스의 저장에 매우 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 와이오밍 파우더 리버(Powder River) 분지의 모우리(Mowry) 셰일층을 대상으로 실험을 한 결과 카타제네시스 동안에 형성되는 이 공극은 현지의 초기 유기물(TOCo)의 양과 비례하여 형성되는 것으로 나타났다. 즉, 2%의 초기 유기물은 갖는 셰일층의 경우 열적 진화단계에 따른 유기 공극은 1.68%가 생성될 수 있고 4%의 초기 유기물을 함유하는 경우에는 3.35%가 최대의 케로젠 공극이며 6%의 초기 유기물을 함유하는 셰일층은 열적 진화 단계를 거치면서 최대 5%의 케로젠 유기공극을 만들어 내는 것으로 밝혀졌다(Fig. 21).

바넷 셰일의 경우에는 미성숙 단계의 초기의 유기물

의 함량이 6.41%인데 비트리나이트 반사도 1.4% 이상의 건성 가스 생성 단계의 열적 진화 과정에서는 유기

Fig. 20. Qualitative categorization of OM-hosted pores, illustrated from secondary electron images(left) with interpreted line drawings(right; Milliken *et al.*, 2013).

Fig. 19. Scanning electron microscope images from argon ion beam-milled rock samples demonstrating porosity development within kerogen macerals as a function of thermal transformation (from Loucks *et al.*, 2009).

Fig. 21. Kerogen porosity(Φ_K) as a function of maturity(R_o) for different initial total organic carbon(TOCo).

물이 분해되고 압축되어 밀도가 1.35 g/cm^3 로 되서 약 4.3%의 공극이 유기물 분해에 의해서 새로이 생성되었다는 것이 밝혀졌다(Jarvie *et al.*, 2007).

3. 결 론

셰일층은 석유 및 가스를 생성하는 근원암 혹은 덮개암의 역할을 하는 것으로 인식하였다. 하지만 최근 북미를 중심으로 셰일층내에서 막대한 양의 가스가 발견되고 수평시추와 수압파쇄 등 기술 개발로 인해 가스의 상업적 생산에 성공하면서 셰일층은 가스를 저장하고 있는 매우 중요한 저류층의 역할을 한다는 것이 밝혀졌다.

셰일가스는 셰일층 내에서 생성, 이동 및 집적이 모두 이루어지는 시스템이기에 셰일층의 탄화수소 생성 및 저장 능력 평가가 개발 가능구간(sweet spot)을 찾아내는데 결정적인 단서를 제공한다. 셰일층의 탄화수소 생성 능력 평가는 지화학적 분석 및 기술을 통해 가능하고 퇴적 유기물인 케로젠이 열적 진화과정을 겪으면서 탄화수소를 생성하면서 케로젠 내에 만드는 유기공극은 셰일층 내의 가스를 저류할 수 있는 매우 중요한 공간을 제공한다.

셰일층의 지화학적 평가 및 특성화는 셰일 가스의 탐사 뿐 아니라 개발, 생산의 성공률을 높이는데 매우 중요한 역할을 한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 부처임무형 사업으로 수행하고 있는 “셰일가스 저류층 특성화 및 평가 기법 개발” 및 “인도네시아 석탄층 메탄가스 생산 및 평가기술개발” 사업의 지원을 받아 수행한 연구입니다. 바쁘신 중에도 논문을 자세히 심사해 주신 두 분의 이름의 심사자에게도 감사의 말씀을 올립니다.

참고문헌

- Baek, M. (2011) Unconventional Gas Resources & KOGAS's Projects Journal of Korean Society For Geosystem Engineering, v.48, n.4, p.524-538.
- Bend S. L. (2008) Petroleum Geology eTextbook. ver. 1.1, AAPG/Datapages
- Blatt, H. (1982) Sedimentary Petrology. Freeman, W. H. and Company, 564p.
- Coolles, G. P., Mackenzie, A. S. and Quigley, T. M. (1986) Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. Organic Geochemistry, v.10, p.235-245.
- Curtis, J. B. (2006) Fractured Shale-Gas Systems, American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v.86, n.11, p.1921-1938.
- Curtis, M. E., Carl H., Sondergeld, R., Ambrose, J. and Rai, C. S. (2012) Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging; AAPG Bulletin, v.96, p.665-677.
- Durand B. (1980) Kerogen, EDITIONS TECHNIP, 519p.
- Espitalie, J., Madec, M. and Tissot, B. (1984) Geochemical logging, in K. J. Voorhees, ed., Analytical pyrolysis: Techniques and applications: London, Butterworths, p.276-304.
- Gihm, Y.-S., Hwang, I.-G., Kim, H.-T., Lee, H.-S. and Lee D.-S. (2011) Geological Characteristics and Development Strategy of the Marcellus Shale, Journal of Korean Society For Geosystem Engineering, v.48, n.3, p.371-382.
- Huang, J., Zou, C., Li, J., Dong, D., Wang, S., Cheng, K. (2012) Shale gas generation and potential of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the South Sichuan Basin, China, Petroleum Exploration and Development, v.39, p.75-81.
- Hunt, J. M. (1996) Petroleum geochemistry and geology, second edition, Freeman, W. H. and Company, 741p.
- Hwang, S. and Jin, G. (2012) Unconventional Reservoirs: Review on Geophysical Well Logging for Shale Plays, Journal of Korean Society For Geosystem Engineering, v.49, p.248-260.
- Jarvie, D. M. (2004) Evaluation of hydrocarbon generation and storage in the Barnett shale, Ft. Worth Basin, Texas, Special BEG/PTTC presentation
- Jarvie, D. M. (2012a) Shale resource systems for oil and gas: Part 1. Shale-gas resource systems, in J. A. Breyer, ed., Shale reservoirs. Giant resources for the 21st century: AAPG Memoir 97, p.69-87.
- Jarvie, D. M. (2012b) Shale resource systems for oil and gas: Part 2. Shale-oil resource systems, in J. A. Breyer, ed., Shale reservoirs. Giant resources for the 21st century: AAPG Memoir 97, p.89-119.
- Jarvie, D. M. and Lundell, L. L. (2001) Amount, type, and kinetics of thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation, in Isaacs, C. M. and Rullkotter, J. eds., The Monterey Formation: From rocks to molecules: New York, Columbia University Press, p.268-295.
- Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E. and Pollastro, R. M. (2007) Unconventional Shale-Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale-Gas Assessment, American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v.91, p.475-499.
- Ko, J. (2007) Barnett Shale Gas System in the Fort Worth Basin, Texas, U. S. A., Journal of Korean Society For Geosystem Engineering, v.44, n.5, p.455-473.
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C. and Jarvie, D.M. (2009) Morphology, genesis, and distribution of nanometer scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale: Journal of Sedimentary Research, v.79, p.848-861.

- Mahlstedt, N. and Horsfield, B. (2012) Metagenetic methane generation in gas shales I. Screening protocols using immature samples, *Marine and Petroleum Geology*, v.31, p.27-42.
- Milliken, K. L., Rudnicki, M., Awwiller, D. N. and Zhang, T. (2013) Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation(Devonian), Pennsylvania; *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.97, p.177-200.
- Modica, C. J. and Lapierre, S. G. (2012) Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation; Example from the Mowry shale in the Powder River of Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.96, n.1, p.87-108.
- Peters, K. E., and Casa, M. R. (1994) Applied source rock geochemistry, in L. B. Magoon and W. G. Dow, eds., *The petroleum system: From source to trap*: AAPG Memoir v.60, p.93-117.
- Rodriguez, N. D. and Philp, R. P. (2010) Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas Norelis, *AAPG Bulletin*, v.94, p.1641-1656.
- Romero A. M. and Philp, R. P. (2012) Organic geochemistry of the Woodford Shale, southeastern Oklahoma: How variable can shales be. *AAPG Bulletin*, v.96, p.493-517.
- Selley, R. C. (1998) *Elements of petroleum geology*, second edition, Academic Press, 470p.
- Shin, C., Lee, S., Kwon, S., Park, D., and Lee, Y. (2012) A Classification and a Survey on the Core Technology for Shale Gas Development, *Journal of Korean Society For Geosystem Engineering*, v.49, n.3, p.395-410.
- Shurr, G. W. and Ridgley, J. L. (2002) Unconventional shallow biogenic gas systems, *AAPG Bulletin*, v.86, p.1939-1969.
- Slatt, R. M. and O'Brien, N. R. (2011) Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks: *AAPG Bulletin*, v.95, p.2017-2030.
- Slatt, R. M., Philp, R. P., Abousleiman, Y., Singh, P., Perez, R., Portas, R., Marfurt, K. J., Madrid-Arroyo, S., O'Brien, N., Eslinger, E. V. and Baruch, E. T. (2012) Pore-to-regional-scale integrated characterization work flow for unconventional gas shales, in Breyer, J. A. ed., *Shale reservoirs. Giant resources for the 21st century*: AAPG Memoir, v.97, p.127-150.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, 699p.
- Waples, D. W. (2000) The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation : Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics, *Organic Geochemistry*, v.31, p.553-575.
- Zou, C., Dong, D., Wang, S., Li, J., Li, X., Wang, Y., Li, D., Cheng, K. (2010) Geological characteristics and resource potential of shale gas in China, *Petroleum exploration and Development*, v.37, p.641-653.

2013년 6월 22일 원고접수, 2013년 7월 18일 1차수정,
2013년 8월 2일 게재승인