

지질학회지 제 54권 제 1호, p. 61-74, (2018년 2월) J. Geol. Soc. Korea, v. 54, no. 1, p. 61-74, (February 2018) DOI http://dx.doi.org/10.14770/jgsk.2018.54.1.61 ISSN 0435-4036 (Print) ISSN 2288-7377 (Online)

세일 가스 근원암/저류암의 열적 성숙도 평가 기법: 서캐나다 퇴적 분지 데본기 세일층에 관한 사례 연구

홍성경¹·최지영^{1,‡}·이현석¹·신영재² ¹한국지질자원연구원 석유해저연구본부

2한국지질자원연구원 전략기술연구본부

요 약

셰일층의 열적 성숙도는 다양한 기법으로 평가 가능하나 셰일층에 잔류하는 유기물 특성에 따라 평가 정확 도가 달라지기 때문에 열적 성숙도 평가 시 주의가 요구된다. Hon River 분지의 과성숙한 데본기 셰일층은 케 로젠의 함량이 매우 낮고 비트리나이트가 부재하여 일반적으로 사용되는 비트리나이트 반사도와 Rock-Eval 열분석 기법을 통해 열적 성숙도를 평가하기 어렵다. 셰일층에 다량 포함된 고형 비투멘(solid bitumen)의 반사 도는 열적 성숙도 평가의 대안으로 사용되어 왔으나 열적 성숙도 이외의 요인에 의해 영향을 받는 단점이 있다. Horn River 분지의 고형 비투멘 반사도에서 변환한 비트리나이트 반사도는 유기화합물 지시자(MPI-1)로부터 변환된 비트리나이트 반사도와 유사하다. 따라서 이 연구에서는 고형 비투멘 반사도를 Horn River 분지 데본기 셰일층의 열적 성숙도 평가 지시자로 활용하였다. Horn River 분지 데본기 셰일층의 변환된 비트리나이트 반 사도는 평균 1.9%로 가스 생성단계에 도달하였음을 지시한다. 총유기탄소(total organic carbon, TOC)의 함량 은 1.5-6.8(평균: 3.8) wt%로 높은 값을 보이며 TOC에 포함된 잔류 유기탄소(residual carbon, RC)의 비율이 90% 이상이다. 이는 대부분의 열분해 유기탄소(pyrolysable carbon, PC)가 탄화수소로 변환되었고 유기공극이 발달하였음을 지시한다. 따라서 Horn River 분지의 데본기 셰일층은 가스 생성 및 저장 잠재성이 높은 셰일가 스 근원암/저류암으로 판단된다.

주요어: 셰일가스, 열적 성숙도, Horn River 분지, 고형 비투멘

Sung Kyung Hong, Jiyoung Choi, Hyun Suk Lee and Young Jae Shinn, 2018, Methods for thermal maturity estimation in shale gas source/reservoir rocks: A case study of a Devonian shale in Western Canadian Sedimentary Basin. Journal of the Geological Society of Korea. v. 54, no. 1, p. 61-74

ABSTRACT: Thermal maturity has been estimated from various methods. Because residual organic matters in shales possibly cause erroneous maturity assessment, the methods need to be applied with caution. The Devonian shales in the Horn River Basin contain little vitrinite and show too low S2 value to obtain reliable Tmax. Thus, it is difficult to estimate reliable thermal maturity from the Rock-Eval pyrolysis and vitrinite reflectance analysis. These Devonian shales contain abundant solid bitumen. The reflectance of solid bitumen has been used as an alternative for maturity estimation, but it could be affected by other factors rather than thermal maturity. In this study, the vitrinite reflectance converted from the solid bitumen reflectance is in good agreement with the vitrinite reflectance of solid bitumen is alternative maturity indicator of the Devonian shales in the Horn River Basin. The converted vitrinite reflectance (av. 1.9%) shows that the shale samples are within the gas window. TOC (total organic carbon) values range from 1.5 to 6.8 (a.v. 3.8) wt% and RC (residual carbon) contents represent up to 90% of TOC. The results indicate that most of PCs (pyrolysable carbons) have already been converted to hydrocarbon and organic pores have been developed. Thus, the Devonian shales in the Horn River Basin would have good potential of gas generation and storage.

Key words: shale gas, thermal maturity, Horn River Basin, solid bitumen

(Sung Kyung Hong, Jiyoung Choi and Hyun Suk Lee, Petroleum and Marine Research Division, KIGAM, Daejeon 34132, Republic of Korea; Young Jae Shinn, Climate Change Mitigation and Sustainability Division, KIGAM, Daejeon 34132, Republic of Korea)

^{*} Corresponding author: +82-42-868-3252, E-mail: jychoi@kigam.re.kr

1. 서 론

셰일은 쪼개짐이 발달한 이암으로 유기물의 보존 이 우수하고 투수율이 낮아 전통적인 석유시스템 내 에서 탄화수소를 형성하는 근원암 및 저류암의 원유 유출을 막는 덮개암으로 평가되었다. 셰일에 포함된 유기물은 온도와 압력이 증가하면 원유를 생성하게 되고 일부는 유출되어 공극률과 투수율이 높은 저류 암에 저장된다(Jarvie et al., 2007). 계속적으로 온도와 압력이 증가하게 되면 잔류하는 케로젠은 가스로 변형 되고 잔류하는 원유는 2차 분해(secondary cracking) 에 의해 가스를 형성하게 된다(Jarvie et al., 2007). 저 류암으로 유출되지 못한 가스는 광물입자 사이나 균 열에 자유가스 상태로 분포하거나 유기공극이나 점토 광물에 흡착되어 근원암인 셰일층에 다량 잔류한다 (Romero-Sarmiento et al., 2013). 셰일층에 포함된 가 스는 낮은 투수성으로 인해 개발에 한계가 있었으나 수 평시추(horizontal drilling)와 수압파쇄기술(hydraulic fracturing)의 발달로 셰일층에 포함된 가스의 개발 이 활발하게 진행되면서 셰일층은 중요한 저류암으로 평가되고 있다(Curits, 2002; Jarvie et al., 2007; Hao et al., 2013).

유기물은 온도와 압력이 증가하면 다양한 탄화수 소 형태로 변화하게 되는데 이와 같은 변화를 유기 물의 열적 성숙이라 한다. 유기물의 열적 성숙도는 미 성숙(immature), 성숙(mature), 과성숙(overmature)으 로 구분된다(Peters and Cassa, 1994). 미성숙 단계의 온도는 80℃ 이하이며, 주로 생성되는 탄화수소는 생 물기원 메탄가스이다(Hartkopf-Froder *et al.*, 2015). 온도가 지속적으로 증가하면 원유를 생성하는 성숙 단계에 도달하고 이후에 열기원 메탄가스를 생성하 는 과성숙 단계가 된다(Hartkopf-Froder *et al.*, 2015). 가스가 생성되면 빠져나간 부분에 유기공극이 형성 된다(Jarvie *et al.*, 2007; Loucks *et al.*, 2009; Modica and Lapierre, 2012). 따라서 셰일층의 열적 성숙도 평가는 셰일 가스 생성 및 저장 잠재성 평가에 필수 적이다.

셰일층의 열적 성숙도는 일반적으로 비트리나이트 반사도와 Rock-Eval 열분석 기법을 통해서 평가된다 (Peters, 1986; Jarvie *et al.*, 2001; Dembicki, 2009). 그러나 셰일층이 식물 출현 이전에 퇴적되었거나 해양 에 퇴적되었을 경우 비트리나이트가 부재한 경우가 많 으며(Kenrick and Crane, 1997), 과성숙한 셰일층의 경우 Rock-Eval 열분석 기법 적용에 필수적인 유기물 이 대부분 가스로 변형되어 잔류하지 않는다. 따라서 과성숙하고 비트리나이트를 포함하지 않은 셰일층에 서 비트리나이트 반사도와 Rock-Eval 열분석 기법으 로 열적 성숙도를 평가하는데 한계가 있다(Clementz, 1979; Peters, 1986). 이러한 문제점을 해결하기 위하 여 비트리나이트와 유사한 특성을 갖는 유기물의 반 사도 평가 및 비투멘의 화학 분석 등 다양한 기법들이 제시되고 있다(Bertrand, 1990; Petersen *et al.*, 2013). 그러나 분석 기법별 장단점이 있으므로 정확한 열적 성숙도 평가를 위해서 셰일가스 근원암/저류암 특성 을 고려한 최적화된 분석기법이 적용되어야 한다.

이번 연구에서는 셰일가스 개발이 진행되고 있는 서 캐나다 퇴적 분지의 북서쪽에 위치하는 Horn River 분지에 분포하는 후기 데본기 셰일층을 중심으로 다 양한 기법을 적용하여 열적 성숙도를 평가하였다. 연 구지역의 셰일층은 심도에 따라 미성숙에서 과성숙 단계까지 다양한 열적 성숙도 범위를 보인다(Ross and Bustin, 2008). 셰일층의 심도별 시료를 확보하여 열 적 성숙도를 평가하고 적합한 분석 기법에 대하여 고 찰하였다. 또한 평가된 열적 성숙도를 바탕으로 셰일 층의 가스 생성 및 저장의 잠재성을 토의하였다.

2. 열적 성숙도 평가기법

2.1 유기물의 반사도 측정 기법

반사도 측정은 열적 성숙도 평가에 최적화된 기법 으로 오랜 기간 활용되어 왔다. 비트리나이트 반사도 (Vro) 기법은 식물의 목질 부분에서 기원되는 마세랄 (maceral)의 한 종류인 비트리나이트(vitrinite)의 온 도가 증가할수록 반사도가 일정하게 증가하는 특징 을 이용하여 열적 성숙도를 평가한다(Bostic, 1979). 일반적으로 비트리나이트 반사도가 0.6%이면 원유 가 생성되기 시작하고 1%에 이르면 가스가 생성되기 시작하여 2% 이상에서 주로 건성 가스가 생성되기 시작하여 2% 이상에서 주로 건성 가스가 생성되다 (Hartkopf-Froder *et al.,* 2015). 셰일가스 생산이 진 행되고 있는 북미 셰일가스 근원암/저류암의 평균 비 트리나이트 반사도는 1.5% 이상이다(Jarvie, 2012). 식물은 데본기 이후에 출현하였기 때문에 데본기 이 전에 퇴적된 셰일층이나 식물의 유입이 제한되고 재 거동되어 변질된 비트리나이트를 함유하는 해양기원 셰일층에서 비트리나이트 반사도 기법을 이용하여 열 적 성숙도를 평가하는데 한계가 있다(Dembicki, 2009; Cheshire *et al.*, 2017).

식물 파편이 부재한 셰일층의 열적 성숙도를 평가 하기 위해 주클래스트(zooclast)와 고형 비투멘(solid bitumen) 반사도 평가 기법이 제시되었다(Bertrand, 1990; Petersen et al., 2013). 주클래스트의 한 종류인 필석류(graptolite)는 비트리나이트와 유사한 광학적 특성을 가지며 다른 주클래스트에 비해서 발생 빈도 가 높아 비트리나이트가 부재한 해양기원 셰일 및 데 본기 이전에 퇴적된 셰일의 열적 성숙도 평가에 일반 적으로 활용되고 있다(Petersen et al., 2013; Hartkopf-Froder et al., 2015). 그러나 필석류 반사도는 과성숙 한 경우에 이방성을 갖기 때문에 실험자의 숙련도에 따라 차이를 보이며 열적 진화뿐만 아니라 퇴적환경, 퇴적율 등에 의해서 영향을 받는 단점이 있다(Cole, 1994). 고형 비투멘은 원유의 이차적인 변질 과정에 의 해서 형성된 흑색 고형 잔류물이다(Jarvie et al., 2007). 고형 비투멘은 공극이나 균열의 사이를 채우며 분포 한다(Taylor et al., 1998). 고형 비투멘 반사도는 비 트리나이트 반사도와 상관관계를 갖는다(Petersen et al., 2013). 고형 비투멘은 기원이 다양하고 표면 상 태에 따라 반사도 차이가 나타나기 때문에 고형 비투 멘 반사도를 이용하여 열적 성숙도 평가 시 주의가 요 구된다(Curiale, 1986; Sanei et al., 2015).

2.2 Rock-Eval 열분석 기법

Rock-Eval 열분석 기법은 저비용으로 단시간에 유 기물의 열적 성숙도, 유기물 함량 및 조성을 동시에 평가할 수 있는 장점 때문에 비트리나이트 반사도 기 법에 이어 일반적으로 사용되고 있다. Rock-Eval 열 분석은 온도를 일정하게 증가시키면서 S1(액상 탄 화수소), S2(케로젠), S3(케로젠의 열분해를 통해 형 성된 CO₂) 성분을 검출한다(Jarvie *et al.*, 2007). 이 러한 분석 결과를 이용하여 수소지수(hydrogen index, HI)와 산소지수(oxygen index, OI)는 아래 식 에 의해 평가된다.

HI=S2×100/TOC OI=S3×100/TOC

Tmax는 S2 피크의 온도를 지시하며 열적 성숙도

평가에 활용된다. 셰일층의 Tmax가 435℃ 이하이면 미성숙 상태로 원유 생성이 어렵다(Hartkopf-Froder *et al.*, 2015). 건성가스는 Tmax가 470℃ 이상에서 생 성된다(Hartkopf-Froder *et al.*, 2015). 케로젠의 종 류가 파악된 경우 HI와 OI 상관관계를 지시하는 도 표를 통해서 대략적인 열적 성숙도 평가가 가능하다 (Peter *et al.*, 2005). Tmax는 열적 성숙도뿐만 아니 라 유기물의 조성에 영향을 받기 때문에 Tmax에 의 해서 평가된 열적 성숙도는 비트리나이트 반사도 등 과 같은 다른 분석기법과의 비교를 통해 검증이 필 요하다(Peter *et al.*, 2005). 또한 유기물의 S2 함량이 낮은 경우는 정확한 열적 성숙도 평가가 어려운 단 점이 있다(Clementz, 1979; Peters, 1986).

2.3 유기화합물 활용 기법

유기물은 퇴적된 이후에 열을 받게 되면 불안정한 성분들은 제거되고 상대적으로 안정적인 구조로 재 배열된다. 이처럼 퇴적물 내에 쉽게 분해되지 않고 안 정적인 구조로 보존되어 있는 유기화합물을 이용하 여 열적 성숙도를 평가할 수 있다. 다환방향족탄화수 소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 일종인 페난트렌(phenanthrene, P)과 메틸페난트렌 (methylphenanthrene, MP)은 비트리나이트 반사도 0.6-2.0% 범위에 해당되는 열적 성숙도에서 영향을 받 는다(Peter *et al.*, 2005). 메틸페난트렌은 페난트렌에 메틸기가 결합된 것으로 결합된 구조에 따라 MP1, MP2, MP3, MP9로 구분한다. 페난트렌과 메틸페난 트렌을 이용한 열적 성숙도 지표는 메틸페난트렌 지 수(Methylphenantrene Index-1, MPI-1)로 명명하 며 아래의 수식을 이용하여 계산된다.

$$MPI-1 = \frac{1.5(MP3 + MP2)}{P + MP9 + MP1}$$

MPI-1은 비트리나이트 반사도 0.6-1.35% 범위에서 는 온도가 증가할수록 증가하고, 비트리나이트 반사 도 1.35-2.0% 범위에서는 온도가 증가할수록 감소하 는 특징을 보인다(Radke *et al.*, 1982; Szczerba and Rospondek, 2010). MPI-1의 열적 진화 원리에 대해 서는 아직 연구가 진행 중이나 비트리나이트 반사도와 상관관계를 보이기 때문에 열적 성숙도 평가에 활용되 고 있다(Radke and Welte, 1983; Polissar *et al.*, 2011). 셰일의 MPI-1 열적 성숙도는 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 함량이 1% 이상인 시료에서 정확하게 평가되는 것으로 알려져 있다(Radke and Welte, 1983).

3. 일반지질

서캐나다 퇴적 분지는 British Columbia에서 Alberta 를 걸쳐 Saskatchewan까지 분포하며 고생대 캠브 리아기에서 신생대 제3기에 이르는 퇴적암으로 구성 된다. Horn River 분지는 서캐나다 퇴적 분지의 북 동쪽에 위치하며 면적은 12,000 km²이다(Dong et al., 2015). Horn River 분지의 동쪽과 남쪽 경계는 Slave Point 탄산염 대지와 Presqu'ile Barrier에 접하고 있 으며 서쪽경계는 Bovie 단층에 의해서 Liard 분지와 구 분된다(Ross and Bustin, 2008)(그림 1a). Horn River 분지에 분포하는 후기 데본기 해양 퇴적층은 하부에 서 상부로 가면서 Horn River와 Muskwa 층으로 구 성된다. Horn River 층은 Evie와 Otterpark 층원으 로 구분된다(그림 1b). Horn River 층의 하부에는 하 부 Keg River 층이 놓이고 Muskwa 층 상부에 Fort Simpson 층이 덮고 있다. 후기 데본기 퇴적층은 분지 의 동쪽 부분에서 두껍게 발달하며 서쪽경계의 Bovie 단층으로 가면서 얇아진다. Evie와 Otterpark 층원은 Horn River 분지에 제한적으로 분포되나 Horn River 층을 덮고 있는 Muskwa 층은 Alberta 지역까지 연 장된다. Alberta 지역에 분포하는 Muskwa 층의 하 부에는 탄산염암이 놓여있다. 유기물의 함량이 높은 Muskwa 층의 광범위한 분포는 퇴적 당시 서캐나다 퇴적 분지에 급격한 해수면 상승 또는 해침을 지시한 다(Allan and Creaney, 1991). Horn River 분지에 분 포하는 Muskwa 층은 Alberta 지역에 퇴적된 Muskwa 층에 비해 깊은 심도에서 분포한다.

연구대상 시추공들은 Horn River 분지(Kiwigana B-14-D/94-O-7 시추공)와 Horn River 분지 인근 Alberta 지역(ATH Rainbow 4-33-108-05w5 시추 공)에 위치한다(그림 1a). Kiwigana 시추공의 Horn River 분지 셰일 퇴적체는 Evie와 Otterpark 층원과 Muskwa 층으로 구성된다(그림 2). Evie 층원(2,436-2,460 m)은 대부분 균질한 회색 셰일로 구성되며 상 부구간에 실트암이 간혹 협재한다(Hong et al., 2018). Ottperpark 층원(2,355-2,436 m)은 셰일과 실트암이 교호하며 상부 구간에 석회질 이암이 협재한다. Muskwa 층은 주로 균질한 회색 셰일이 우세하며 하부 구간 에 실트암이 협재한다(Hong et al., 2018). Evie 층원 과 Muskwa 층은 Otterpark 층원에 비해 수심이 깊은 환경에서 퇴적된 것으로 해석된다(Hong et al., 2018). Alberta 지역에 위치하는 ATH Rainbow 시추공의 Muskwa 층은 1,436-1,476 m 구간에 분포한다(그림 2). Horn River 분지의 Muskwa 층과 유사하게 간 혹 암회색의 엽층리가 관찰되는 균질한 회색 셰일로 구성되며 하부 구간에 탄산염질 실트암이 협재한다



Fig. 1. (a) Location map (modified after Dong *et al.*, 2015; Ross and Bustin, 2008) and (b) Middle and Upper Devonian stratigraphy of the Horn River Basin and adjacent area (modified after Fowler *et al.*, 2001).

(그림 2).

4. 연구방법

서캐나다 퇴적 분지 북서쪽에 분포하는 후기 데본 기 셰일층을 대상으로 심도가 다른 2개의 시추공을 선별하여 열적 성숙도를 평가하였다. Horn River 분 지에 위치하는 Kiwigana 시추공(심도: 2,320.5-2,450.4 m)과 Alberta 북동쪽에 위치하는 ATH Rainbow 시 추공(심도: 1,436-1,449 m)에서 각각 16개와 10개의 시 료를 채취하여 ATH Rainbow 시추공 시료에서 Rock-Eval 열분석을 수행하였으며, Kiwigana 시추공을 대 상으로 비투멘 반사도 분석을 수행하였다. Kiwigana 시추공에서 TOC 함량이 높은 10개의 시료를 추가



Fig. 2. Measured lithologic logs of the Kiwigana and ATH Rainbow wells (modified after Hong et al., 2018).

선별하여 유기화합물 분석을 수행하였다.

Rock-Eval 열분석은 한국지질자원연구원이 보유 한 프랑스 Vinci사의 Rock-Eval 6 Turbo 장비를 이 용하였고 Behar et al. (2001)의 방법에 따라 분석하 였다. 분말시료를 60-70 mg로 정량하여 분석을 실시 하였으며 Vinci사의 IFP 160,000을 표준물질로 사 용하였다. Rock-Eval 6 Turbo는 크게 열분해 부분 (pyrolysis method)과 산화 부분(oxidation method) 으로 구성된다. 열분해 부분에서는 주로 열분해 유기 탄소(pyrolysable carbon, PC)를 측정하고, 산화 부 분에서는 잔류 유기탄소(residual carbon, RC) 및 무 기탄소(inorganic carbon, IC)를 측정한다. S1 피크 는 오븐의 온도가 300℃일 때 암석 또는 퇴적물내의 액상 유리 탄화수소가 휘발되어 검출되고, S2 피크 는 300℃에서 650℃ 사이에서 케로젠이 열분해되어 검출된다. RC는 산화 부분에서 850℃ 이하에서 검출 되고, 이산화탄소는 400[℃] 이하에서 검출된다. TOC 는 PC와 RC 함량의 합이다.

유기화합물 분석을 위해서 셰일 시료를 분말화하 여 속살렛(soxhlet)에 넣고 디클로로메탄(dichloromethane)과 메탄올(methanol)을 일대일로 혼합한 용매를 사용하여 비투멘을 추출하였다. 추출된 비투 멘은 알루미나 컬럼(Alumina Column)을 이용하여 탄화수소 성분별로 분리하였다. 방향족 탄화수소는 헥산(Hexane)과 디클로로메탄을 칠 대 삼으로 혼합 한 용매를 사용하여 분리하였다. 유기화합물은 Agilent 7890A/5975 기체 크로마토그라피 질량분석기(GC-MS) 를 사용하여 SIM (selective ion monitoring) 모드로 분석하였다. 방향족 탄화수소 중 페난트렌과 메틸페 난트렌은 m/z 178, 192 fragment ion에서 각각 검 출하였다.

고형 비투멘 반사도 측정을 위해 셰일을 분쇄하여 에폭시 레진과 하드너를 섞어 굳힌 후 ASTM (2011) 을 참고하여 표면을 연마하였다. 고형 비투멘의 분포 양상 및 반사도 평가를 위해 캐나다 지질조사소 캘거 리 지부에 보유중인 Zeiss Axioimager II 반사현미 경을 사용하였다. 반사현미경은 Dikus-Fossil 시스템 과 연동되어 고형 비투멘 반사도를 측정하도록 고안 되었다. 반사도는 유침(oil immersion) 상태에서 측 정하였다. 반사도 측정면적은 0.08 μm²이다. 시료당 50-100개 사이의 반사도를 무작위로 측정하여 평균 반사도를 계산하였다.

5. 연구결과 및 토의

5.1 Rock-Eval 열분석 결과

ATH Rainbow 시추공과 Kiwigana 시추공 셰일 층의 Rock-Eval 열분석 결과는 표 1과 같다.

ATH Rainbow 시추공의 TOC 함량은 2.2-3.6(평 균: 3.0) wt%이다. S1와 S2의 함량은 1.5-3.5(평균: 2.4) mgHC/gRock 와 5.0-8.7(평균: 7.0) mgHC/gRock 의 범위를 보인다. HI는 210-245(평균: 228) mgHC/ gTOC이며 OI는 0-21(평균: 8.6) mgCO₂/gTOC로 평가된다. Tmax는 441-446(평균: 444)℃이다.

Kiwigana 시추공의 S1와 S2 험량은 1 mgHC/gRock 이하 값을 갖는다. TOC 함량은 1.5-6.8(평균: 3.8) wt% 범위를 보이며 TOC 함량의 90% 이상은 RC로 구성 되어있다. HI는 7-40(평균: 19.5) mgHC/gTOC이며 OI는 1-95(평균: 17.3) mgHC/gTOC로 평가된다. Tmax는 318-342(평균: 330)℃이다.

신뢰성 있는 Tmax 값을 얻기 위해서는 S2가 2 mgHC/ gRock 이상이며 그림 3의 표준물질처럼 S2 피크의 온도를 인지할 수 있어야한다. ATH Rainbow 시추 공 셰일의 S2 값은 4.9-8.7(평균: 7.0) mgHC/gRock이 며 S2 피크를 인지할 수 있다(그림 3). 그러나 Kiwigana 시추공 셰일의 S2는 1 mg HC/gRock 이하이며 S2 피 크를 정확히 구분하기 어렵다(그림 3). 따라서 Kiwigana 시추공에서 측정된 Tmax는 신뢰하기 어렵다.

시료 내에 S2의 함량이 낮은 것은 TOC의 함량이 매우 낮거나 또는 케로젠의 대부분이 탄화수소로 변 형된 경우이다. Kiwigana 시추공의 TOC는 1.5-6.8 (평균: 3.8) wt%으로 높은 값을 보이지만 TOC의 90% 이상이 RC로 형성되는 특징을 고려하면, 과성숙 단 계에 도달하여 케로젠의 대부분이 가스로 변형되어 현재 잔류하는 S2의 함량이 낮은 것으로 판단된다.

5.2 MPI-1 열적 성숙도 평가

Kiwigana 시추공 셰일층에서 페난트렌과 메틸페 난트렌의 분석 결과는 그림 4와 같다. m/z 178와 192 에서 각각 측정된 페난트렌과 메틸페난트렌의 면적 을 이용하여 MPI-1을 계산한 결과 MPI-1은 0.6-0.7 이다(표 2). 앞서 언급한 것처럼 MPI-1은 비트리나이 트 반사도(Vro)가 0.6-1.35% 범위에 있으면 양의 상 관관계(Vro = (0.60×MPI-1)+0.40)를 갖는 반면에 비 트리나이트 반사도가 1.35-2% 범위에 있으면 음의 상

Well name	No	Depth (m)	S1 (mgHC /gRock)	S2 (mgHC /gRock)	S3 (mgHC /gRock)	Tmax (°C)	HI (mgHC /gTOC)	OI (mgHC /gTOC)	TOC (wt%)	RC (wt%)	PC (wt%)	(RC/TOC) *100(%)
	S 1	2308.8	0.2	0.3	2.3	334	14.0	95.0	2.4	2.2	0.2	93
	S11	2320.5	0.4	0.5	0.2	336	15	6	3.1	3.0	0.1	97
	S18	2329.9	0.3	0.5	0.5	337	13	15	3.4	3.3	0.1	98
	S21	2333.9	0.8	1.0	0.0	337	24	1	4.2	4.1	0.2	96
	S25	2339.7	2.1	1.1	0.4	318	40	13	2.7	2.4	0.3	89
	S27	2342.2	1.0	0.6	0.1	318	28	2	2.2	2.0	0.1	94
Kiwigana*	S28	2343.3	0.8	0.8	1.0	325	21	27	3.7	3.5	0.2	95
	S57	2382.1	0.2	0.2	0.4	322	15	28	1.5	1.5	0.1	97
	S80	2412.3	0.3	0.6	0.2	340	9	3	6.8	6.7	0.1	98
	S103	2417.5	0.2	0.3	0.3	342	7	5	5.1	5.0	0.1	99
	S110	2445.8	1.3	1.3	0.3	324	28	7	4.8	4.5	0.2	95
	S112	2447.9	0.8	1.0	1.1	332	19	21	5.1	5.0	0.2	96
	S114	2450.4	0.7	1.0	0.1	328	21	2	4.8	4.7	0.1	97
ATH Rainbow	4-15	1449.0	2.4	7.5	0.2	444	231	7	3.2	2.4	0.8	74
	4-16	1445.5	3.2	8.1	0.2	444	245	6	3.3	2.3	1.0	71
	4-17	1445.2	3.5	8.7	0.1	444	245	1	3.6	2.5	1.0	71
	4-18	1443.9	2.1	4.9	0.4	441	225	19	2.2	1.6	0.6	72
	4-19	1441.8	2.7	7.7	0.0	444	224	0	3.4	2.6	0.9	74
	4-20	1439.4	1.9	7.2	0.2	446	227	7	3.2	2.4	0.8	75
	4-21	1439.2	2.3	7.7	0.2	445	227	6	3.4	2.5	0.9	75
	4-22	1437.9	1.7	5.2	0.3	444	210	12	2.5	1.9	0.6	76
	4-23	1437.5	2.4	7.9	0.2	443	229	7	3.4	2.6	0.9	75
	4-24	1436.2	1.6	5.0	0.5	443	218	21	2.3	1.7	0.6	75

Table 1. Rock-Eval data for shale samples in the Kiwigana and ATH Rianbow wells.

* Rock-Eval data of the Kiwigana well was published by Hong et al. (2018).

Table 2. Geochemical results from shales in the Kiwigana well.

Well name	No.	Depth (m)	MPI-1	Vitrinite reflectance converted from MPI-1 $(Vro)(\%)^{1}$
	S12	2321.8	0.7	1.9
Kiwigana	S15	2325.4	0.7	1.9
	S27	2342.2	0.7	1.9
	S78	2408.6	0.7	1.9
	S85	2417.5	0.6	1.9
	S100	2435.7	0.6	1.9
	S102	2437.4	0.7	1.9
	S105	2440.5	0.6	1.9
	S109	2444.5	0.7	1.9

¹⁾ Vro = $(-0.06 \times MPI-1)+2.3$

and Welte, 1983). Kiwigana 시추공 셰일은 S2가 대 로 음의 상관관계식을 이용하여 비트리나이트 반사

관관계(Vro = (-0.60×MPI-1)+2.30)를 갖는다(Radke 부분 소멸되어 잔류하지 못하는 과성숙한 상태이므

도를 계산하였다. 그 결과 MPI-1로부터 계산된 비트 리나이트 반사도는 평균 1.9%이다.

5.3 고형 비투멘 반사도 평가

Rock-Eval 열분석 기법을 통해서 열적 성숙도 평 가가 어려운 Kiwigana 시추공을 대상으로 유기 암 석학적 특성을 파악하였다. 비트리나이트와 필석류



Fig. 3. Pyrolysis results of organic compounds from standard and shale samples of the ATH Rainbow and Kiwigana wells.

조각이 관찰되나 매우 소량으로 정확한 반사도 측정 에는 한계가 있다. 반면에 Kiwigana 시추공 셰일에 는 다량의 고형 비투멘이 관찰된다. 고형 비투멘은 형성 과정 또는 분포 양상에 따라서 구분된다(Jacob, 1989; Sanei et al., 2015). 고형 비투멘의 분포 양상은 입자의 크기와 조성에 밀접한 연관성이 있으며 반사 도에 영향을 미친다. 이번 연구에서는 정확한 반사도 평가를 위해 분포 양상을 고려하여 셰일층의 고형 비 투멘을 세가지 타입으로 구분하였다; (1) 세립질 입 자들을 포함하는 고형 비투멘(그림 5a, 5b), (2) 탄산 염 광물사이의 공극에 분포하고 표면이 매끈한 고형 비투멘(그림 5c), (3) 미세균열에 분포하는 고형 비투 멘(그림 5d). 세립질 입자를 포함하는 고형 비투멘의 반사도는 미세공극과 산발적으로 분포하는 광물 입 자의 영향으로 저평가되는 경향이 있다(Sanei et al., 2015). 반면에 탄산염 광물 사이의 공극과 미세균열에 분포하는 고형 비투멘의 반사도는 미세공극 및 광물 입자에 의한 영향을 적게 받기 때문에 반사도 측정 에 적합하다(Sanei et al., 2015).

탄산염 광물 사이의 공극 또는 미세균열에 분포 하는 고형 비투멘을 대상으로 측정한 반사도 결과는 표 2와 같다. 대부분의 시료들은 single population reflectogram을 보인다(그림 6). 고형 비투멘의 평균 반사도(Bro)는 1.7-1.9(평균: 1.8)%의 범위를 갖는 다(그림 6). 이전 연구들은 고형 비투멘 반사도와 비 트리나이트 반사도 사이에 다양한 관계식을 제시하 였다. 고형 비투멘 반사도와 비트리나이트 반사도의 상관관계는 퇴적환경 및 암상에 따라 다양하기 때문



Fig. 4. Mass chromatograph of m/z 178 (phenanthrene) and m/z 192 (methylphenanthrenes) of shale samples (2,320.5 m) from the Kiwigana wells.

암, 석회암 등 다양한 암상에서의 비트리나이트 반사 도와 고형 비투멘 반사도의 상관관계를 제시하였다. Haeri-Ardakani *et al.* (2015)은 캐나다 Quebec지역 오르도비스기 셰일층의 고형 비투멘 반사도를 Bertrand (1990)의 관계식을 적용하여 비트리나이트 반사도 로 변환하였으며 주클래스트 반사도에서 변환된 비

에 관계식 선정에 주의가 필요하다(Bertrand, 1993). Jacob (1989)과 Landis and Castano (1995)은 탄산 염암에 분포하는 고형 비투멘과 비트리나이트 반사 도를 비교하여 관계식을 제시하였으며, Schoenherr *et al.* (2007)은 앞선 연구자들이 제시한 자료를 종합 한 관계식을 제시하였다. Bertrand (1990)은 셰일, 사



Fig. 5. Microphotographic images (white-light reflection and oil immersion) of shales in the Horn River Basin. (a, b) Solid bitumen with mineral matrix interference. (c) Solid bitumen within carbonate mineral. (d) Solid bitumen within micro fractures showing excellent visible surface quality.



Fig. 6. Reflectance histograms of shale samples in the Kiwigana well.

트리나이트 반사도와 유사한 값을 보이는 것을 확인 하였다. 이번 연구에서, Jacob (1989) 관계식으로 부 터 계산된 비트리나이트 반사도는 평균 1.5%로 가장 낮은 값을 보이는 반면에 Landis and Castano (1995) 와 Schoenherr et al. (2007)의 관계식으로부터 계산 된 비트리나이트 반사도는 평균 2.0%으로 높은 값을 보인다(표 3; 그림 7). Bertrand (1990)의 관계식으로 부터 계산된 비트리나이트 반사도는 평균 1.9%로 평 가되며 MPI-1으로부터 변환된 비트리나이트 반사도 와 유사한 값을 보인다(그림 7). MPI-1로부터 계산된

Well name	No.	Depth (m)	Bitumen reflectance (Bro)(%)	V	$\operatorname{Tmax}(^{\mathbb{C}})$			
				Jacob (1989) ¹⁾	Bertrand $(1990)^{2)}$	Landis and Castano (1995) ³⁾	Schoenherr <i>et al.</i> $(2007)^{4}$	Javie <i>et al.</i> $(2001)^{5}$
Kiwigana	S11	2320.5	1.7	1.5	1.8	1.9	1.9	498
	S18	2329.9	1.8	1.5	1.9	2.0	1.9	502
	S21	2333.9	1.8	1.5	1.9	2.0	1.9	501
	S25	2339.7	1.9	1.6	2.0	2.1	2.1	510
	S27	2342.2	1.8	1.5	1.9	2.0	1.9	502
	S28	2343.3	1.8	1.5	2.0	2.1	2.0	506
	S57	2382.1	1.9	1.6	2.0	2.1	2.1	511
	S80	2412.3	1.9	1.5	2.0	2.1	2.0	507
	S103	2417.5	1.8	1.5	1.9	2.0	2.0	505
	S110	2445.8	1.8	1.5	1.9	2.1	2.0	506
	S112	2447.9	1.8	1.5	1.9	2.0	2.0	505
	S114	2450.4	1.8	1.5	1.9	2.0	2.0	505

Table 3. Summary of maturity estimates of shale samples in the Kiwigiana well.

¹⁾ Vro=0.618×Bro +0.4 ²⁾ Vro=(Bro+0.03)/0.9 ³⁾ Vro=(Bro+0.41)/1.09 ⁴⁾ Vro=(Bro+0.2443)/1.0495

⁵⁾ Tmax=(Vro+7.16)/0.0180



Fig. 7. Solid bitumen reflectance (Bro) measured in the Kiwigana well and vitrinite reflectance converted from the solid bitumen reflectance, using equations of Jacob (1986), Bertrand (1990), Landis and Castano (1995) and Schoenherr et al. (2007). Red line represents range of vitrinite reflectance converted from MPI-1.

비트리나이트 반사도에 비해서 고형의 비투멘에서 계산된 비트리나이트 반사도는 더 넓은 범위에서 변 동한다. 이러한 원인은 고형 비투멘의 표면에 포함된 점토광물이나 미세공극에 의해서 반사도가 저평가되 었거나 인접한 황철석에서 비추는 빛에 의해서 비투멘 반사도가 과평가되었기 때문으로 판단된다(Synnott *et al.*, 2016).

5.4 셰일의 열적 성숙도 및 가스 생성/저장 잠재성

유기물의 종류와 Tmax를 고려하여 ATH Rainbow 시추공은 원유 생성 단계에 도달했음을 알 수 있다. 반면에 Kiwigana 시추공의 비트리나이트 반사도를 Jarvie (2001)의 관계식(Tmax=(Ro+7.16)/0.0180)을 이용하여 Tmax로 변환하면 498-510℃의 온도 범위 를 갖는다. 이는 Kiwigana 시추공의 열적 성숙도가 가스 생성 단계에 도달했음을 의미한다(표 3).

Tmax와 HI의 상관관계 그래프를 고려하면 ATH Rainbow 시추공의 유기물 조성은 Type II 케로젠이 우세한 반면에 Kiwigana 시추공은 Type III 케로젠 이 우세한 것으로 나타난다(그림 8). 그러나 육상 퇴 적물 유입이 한정되고 생산성이 높은 연구지역의 퇴 적환경을 고려하면 Kiwigiana 시추공 역시 Type II 케 로젠이 우세했을 것으로 판단된다(Jarvie, 2012; Hong *et al.*, 2018). Kiwigana 시추공에 Type III 케로젠이



Fig. 8. Hydrogen Index (HI) versus Tmax plot of shale samples from the ATH rainbow and Kiwigana wells. The calculated reflectance values are used to calculate Tmax for the Horn River shales (Jarvie *et al.*, 2001).

우세한 것처럼 나타나는 원인은 과성숙하여 S2의 대 부분이 탄화수소로 전환되면서 HI 값이 점차 낮아졌 기 때문이다.

TOC는 탄화수소를 생성할 수 있는 PC와 탄화수 소 생성 가능성이 매우 낮은 RC의 합으로 이루어진 다. 열적 성숙도가 증가할수록 PC는 감소하나 RC는 거의 변화하지 않는다. TOC내에 RC의 상대적인 비 율은 케로젠의 종류와 열적 성숙도에 따라 변화하게 된다. 열적 성숙도가 성숙단계에 해당하며 Type II 케 로젠으로 구성된 ATH Rainbow 시추공은 일정한 PC/RC 비율을 보인다(그림 9). ATH Rainbow 시추공과 유 사한 Type II 케로젠으로 구성된 Kiwigana 시추공은 TOC의 90% 이상이 RC로 구성된다. 이러한 결과는 Kiwigana 시추공이 성숙 단계에서 ATH Rainbow 시 추공에 비해서 PC가 높았으나 과성숙 단계에서 대부 분 가스로 변형되고 현재는 소량이 잔류하는 것을 지 시한다(그림 9). PC의 함량이 높을수록 가스의 생성 및 저장 잠재성은 높아진다(Jarvie et al., 2007; Loucks et al., 2009; Modica and Lapiere, 2012). 따라서 가 스 생성 단계에 도달하고 PC의 함량이 높았을 것으 로 추정되는 Kiwigana 시추공 셰일의 가스 생성/저 장 잠재성은 높을 것으로 판단된다.

6. 결 론

Rock-Eval 열분석은 다량의 시료를 단기간에 저 비용으로 평가할 수 있어 열적 성숙도 평가에 널리 활용되었다. 그러나 과성숙한 셰일층에서 S2가 매우



Fig. 9. Pyrolysable carbon (PC) versus and residual carbon (RC) plot of shale samples from the ATH Rainbow and Kiwigana wells.

낮게 측정되기 때문에 정확한 Tmax를 평가하는데 한 계가 있다. 비트리나이트 반사도는 가장 정확한 열 적 성숙도를 제시하는 기법으로 알려져 있으나 해양 기원 및 데본기 이전에 퇴적된 셰일층은 비트리나이 트가 부재하여 주클래스트와 고형 비투멘의 반사도 측정 기법이 대안으로 제시되고 있다. 사례 연구지역 인 Horn River 분지의 과성숙한 데본기 셰일층은 비트리나이트와 주클래스트를 포함하지 않으므로 이 들의 반사도로 열적 성숙도를 평가하기 어려운 상황 이다. 연구지역 셰일층은 다량의 고형 비투멘을 함 유하며 고형 비투멘 반사도에서 계산된 비트리나이 트 반사도와 유기화합물 지시자(MPI-1)로부터 계산 된 비트리나이트 반사도는 유사한 값을 보인다. 이 는 이들 분석 기법이 과성숙한 셰일층의 열적 성숙 도 평가에 적합함을 지시한다. 그러나 유기화합물을 이용한 열적 성숙도 평가 기법은 한정된 시료에 적용 될 수 있으며 복잡한 분석 과정이 필요하다. 따라서 단기간에 다수의 시료를 분석할 수 있으며 시료 선 정에 제한이 적은 고형 비투멘 반사도가 Horn River 분지의 과성숙한 셰일층의 열적 성숙도 평가에 적합 한 대안으로 판단된다. 고형 비투멘 반사도는 열적 성 숙도뿐만 아니라 외부요소(고형 비투멘 표면 상태, 황철석 분포 양상 등)에 의해서 영향을 받기 때문에 비투멘 반사도 평가 시에 주의가 요구된다.

Horn River 분지에서 시추된 Kiwigana 시추공의 데본기 셰일은 가스 형성단계에 도달하였으나 분지의 인근에서 시추된 ATH Rainbow 시추공의 데본기 셰 일은 원유 생성 단계에 도달하였다. Kiwigana 시추 공의 HI는 매우 낮은 값을 보이는데 이는 유기물의 조성 변화보다는 심도 증가에 따른 열적 성숙도 증가 의 영향으로 판단된다. Kiwigana 시추공은 유사한 유 기물 조성을 갖는 ATH Rainbow 시추공에 비해서 높은 RC 값을 보인다. 이러한 결과는 Kiwigana 시 추공은 성숙 단계에서 PC 함량이 높았으며 과성숙 단계에 도달하여 잔류하는 PC가 대부분 가스로 변 형되면서 유기공극이 발달하였음을 지시한다. 따라 서 Horn River 분지 데본기 셰일층은 가스의 생성/ 저장 잠재성이 높을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지

기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제 입니다(No. 20132510100060) (No. 20178510030880). 본 논문을 자세히 검토해주시고 유익한 조언을 해주신 박장준 교수님과 익명의 심사위원께 감사드립니다.

REFERENCES

- Allan, J. and Creaney, S., 1991, Oil families of the Western Canadian basin. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 39, 107-122.
- ASTM, 2011, Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected Light. ASTM International, West Conshohocken, PA (www.Astm.org).
- Behar, F., Beaumont, V. and de Penteado, H.L., 2001, Rock-Eval 6 technology: Performances and developments. Oil and Gas Science and Technology, 56, 11-134.
- Bertrand, R., 1990, Correlations among the reflectances of vitrinite, chitinozoans, graptolites and scolecodonts. Organic Geochemistry, 15, 565-574.
- Bertrand, R., 1993, Standardization of solid bitumen reflectance to vitrinite in some Paleozoic sequences of Canada. Energy Sources, 15, 269-287.
- Bostic, N.H., 1979, Microscopic measurement of the level of catagenesis of solid organic matter in sedimentary rocks to aid exploration for petroleum and to determine former buiral temperatures- a review. In: Schdle, P.A., and Schulger, P.R. (eds), Aspects of Diagenesis. Society for Sedimentary Geology, Houston, TX, 17-43.
- Cheshire, S., Craddock, R.R., Xu, G., Sauerer, B., Pomerantz, A.E., McCormick, D. and Abdallah, W., 2017, Assessing thermal maturity beyond the reaches of vitrinite reflectance and Rock-Eval pyrolysis: A case study from the Silurian Qusaiba Formation. International Journal of Coal Geology, 180, 29-45.
- Clementz, D.M., 1979, Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis. AAPG Bulletin, 63, 2227-2232.
- Cole, G.A., 1994, Graptolite-chitinozoan reflectance and its relationship to other geochemical maturity indicators in the Silurian Qusaiba Shale, Saudi Arabia. Energy & Fuel, 8, 1443-1459.
- Curiale, J.A., 1986, Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. Organic Geochemistry, 10, 559-580.
- Curtis, J.B., 2002, Fractured shale-gas systems. AAPG Bulletin, 86, 1921-1938.
- Dembicki, H., 2009, Three common source rock evaluation errors made b geologsits during prospect or play appraisals. AAPG Bulletin, 93, 341-356.
- Dong, T., Harris, N.B., Ayranci, K., Twemlow, C.E. and Nassichuk, B.R., 2015, Porosity characteristics of the

Devonian Horn River shale, Canada: Insights from lithofacies classification and shale composition. International Journal of Coal Geology, 141-142, 74-90.

- Fowler, M.G., Stasiuk, L.D., Hearn, M. and Obermajer, M., 2001, Devonian hydrocarbon source rocks and their derived oil in the Western Canadian Sedimentary Basin. Bulletin of Canada Petroleum Geology, 49, 117-148.
- Haeri-Ardakani, O., Sanei, H., Lavoie, D., Chen, Z. and Jiang, C., 2015, Geochemical and petrographic characterization of the Upper Ordovician Utica Shale, southern Quebec, Canada. International Journal of Coal Geology, 138, 83-94.
- Hao, F., Zou, H.Y. and Lu, Y.C., 2013, Mechanisms of shale gas storage: implications for shale gas exploration in China. AAPG Bulletin, 97, 1325-1346.
- Hartkopf-Froder, C., Konigshof, P., Littke, R. and Schwarzbauer, J., 2015, Optical thermal maturity parameters and organic geochemical alteration at low grade diagenesis to anchimetamorphism: A review. International Journal of Coal Geology, 150-151, 74-119.
- Hong, S.K., Shinn, Y.J., Choi, J.Y. and Lee, H.S., 2018, Estimation of original kerogen type and Hydrogen Index (HI) using inorganic geochemical proxies: Implications for assessing shale gas potential in the Devonian Horn River Formation of western Canada. AAPG Bulletin (accepted).
- Jacob, H., 1989, Classification, structure, genesis and practical importance of nature solid oil bitumen ("migrabitumen"). International Journal of Coal Geology, 11, 65-79.
- Jarvie, D.M., 2012, Shale resource systems for oil and gas: Part1- shale gas resource systems. in J.A. Breyer, ed., Shale reservoirs-giant resources for the 21st century, AAPG Memoir, 97, 69-87.
- Jarvie, D.M., Claxton, B.L., Henk, F. and Breyer, J.T., 2001, Oil and shale gas from the Barnett Shale. In: Ft. Worth Basin, Texas (abs), AAPG Annual Meeting Program with Abstracts, 10, p. A100.
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E. and Pollastro, R.M., 2007, Unconventional shale gas-systems: Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. AAPG Bulletin, 91, 523-533.
- Kenrick, P. and Crane, P.R., 1997, The origin and early evolution of plants on land. Nature, 389, 33-40.
- Landis, C.R. and Castano, J.R., 1995, Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. Organic Geochemistry, 22, 137-149.
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C. and Jarvie, D.M., 2009, Morphology, genesis, and distribution of nanometer scale pores in siliceous mudstone of the Mississippian

Barnett Shale. Journal of Sedimentary Research, 79, 848-861.

- Modica, C.I. and Lapierre, S.G., 2012, Estimation of kerogen porosity in source rocks as a function of thermal transformation; Example and the Mowry shale in the Powder River Basin of Wyoming. AAPG Bulletin, 96, 87-108.
- Peters, K.E., 1986, Guideline for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. AAPG Bulletin, 70, 318-329.
- Peters, K.E. and Cassa, M.R., 1994, Applied source rock geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G., The Petroleum System-From Source, AAPG Memoir, 60, 93-117.
- Peter, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005, The biomarker guide volume 1. Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge, New York, Melbourne, Cambridge University Press, 1132 pp.
- Petersen, H.I., Schovsbo, N.H. and Nielsen, A.T., 2013, Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance. International Journal of Coal Geology, 114, 1-18.
- Polissar, P.J., Savage, H.M. and Brodsky, E.E., 2011, Extractable organic material in fault zones as a tool to investigate frictional stress. Earth and Planetary Science Letter, 311, 439-447.
- Radke, M. and Welte, D.H., 1983, The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbon In Bjoroy, M *et al.* (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley, Chichester, 504-512.
- Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H., 1982, Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 1-10.
- Romero-Sarmiento, M., Ducros, M., Carpentier, B., Lorant, F., Cacas, M., Pegaz-Fiornet, S., Wolf, S., Rohais, S. and Moretti, I., 2013, Quantitative evaluation of TOC, organic porosity and gas retention distribution in a gas shale play using petroleum system modeling: Application to the Mississippian Barnett Shale. Marine and Petroleum Geology, 45, 315-330.
- Ross, D.J.K. and Bustin, R.M., 2008, Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation. AAPG Bulletin, 92, 87-125.
- Sanei, H., Haeri-Ardakani, O., Wood, J.M. and Curtis, M.E., 2015, Effects of nanoporosity and surface imperfections on solid bitumen reflectance (BRo) measurements in unconventional reservoirs. International Journal of Coal Geology, 138, 95-102.

- Schoenherr, J., Littke, R., Urai, J.L., Kukla, P.A. and Rawahi, Z., 2007, Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. Organic Geochemistry, 38, 1293-1318.
- Synnott, D.P., Sanei, H., Pedersen, P.K., Dewing, K., Ardakani, O.H., 2016, The effect of bacterial degradation on bituminite reflectance. International Journal of Coal Geology, 162, 34-38.
- Szczerba, M. and Rospondek, M., 2010, Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock

extracts: critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. Organic Geochemistry, 41, 1297-1311.

Taylor, G.H., Teichmuller, M., Davis, A.C.F.K., Diessel, C.F.K., Littke, R. and Robert, R., 1998, Organic petrology. Gebruder Borntraeger, Berlin, 704 pp.

Received	:	November	24,	2017
Revised	:	February	1,	2018
Accepted	:	February	1,	2018