

저류층 지화학의 응용

이 영주, 곽 영훈, 정 태진, 오 재호

한국자원연구소 석유·해저자원연구부, 대전광역시 유성구 가정동 30

1. 서론

현재까지 석유 탐사 및 개발에 있어 지화학의 역할은 주로 탐사의 목적으로 석유 근원암을 찾아내어 유기물의 특성을 밝히고 열적 성숙단계를 계산하여 석유의 생성 및 이동을 파악하고 생성된 석유의 타일과 양을 예측하는 것이었다. 하지만 1985년 이후에 석유 지화학의 응용 범주는 기존의 탐사 위주에서 개발과 연관된 부분으로 확장되는 추세에 있다 (Larter and Alpin, 1995). 저류층의 지화학적 연구가 그 한 예이다. 저류층은 광물, 물, 석유의 세 가지 요소가 상호 작용하는 곳이고 저류층 지화학 연구의 기본적인 목적은 저류층 내의 유체 및 비투멘을 분석하여 저류층 특성을 파악함으로써 석유 개발 계획을 효과적으로 세우고 회수율을 높이는 것이다.

저류층 유체의 특성 파악은 저류층 내의 석유, 물, 가스는 수직, 수평적으로 불균질적인 (heterogeneous) 분포를 이루고 있으므로 이들 성분의 분포와 기원을 밝혀서 석유 탐사 및 개발 계획에 이용하는 것이다 (Fig. 1). 즉, 저류층 석유의 분석을 통해 석유와 암석 그리고 물이 서로 어떻게 작용해서 석유의 습윤도 (wettability)와 점도 (viscosity)를 변화시키고, 저류층 내의 타르매트 (tar mat)와 같은 특정 성분의 생성 등이 가능한지를 밝히는 것이다. 또한 지화학적 분석 및 해석을 통해 저류층의 연결 여부와 석유가 근원암으로부터 저류층에 채워지는 방향을 알 수 있어 석유개발과 탐사에 꼭 필요한 정보를 얻을 수 있다.

열비투멘 (pyrobitumen)은 저류층 내의 석유가 열분해 (cracking) 될 때 주로 생성되는 것으로 알려져 있으나, 황산염이 열에 의해 환원 될 때 수반되는 탄화수소의 산화 작용에 의해 생성된다는 설도 있다. 저류층 비투멘은 물/석유, 석유/암석의 접촉부에 주로 형성되어 불투수층 역할을 하여 석유생산에 영향을 미치는 경우가 많다. 이들의 분포를 파악하고 생성 원인을 밝힘으로써 석유의 회수율 및 생산성을 높이는 개발 계획을 수립 할 수 있다.

2. 시료

저류층 지화학 연구에는 탐사 및 개발시 얻을 수 있는 거의 모든 시료가 이용 될 수 있다. 예컨대, 유정 평가시 (DST/RFT) 얻어진 가스, 석유, 물, 코아 그리고 암편 시료가 이용된다. 평가가 이상적으로 이루어지려면 10내지 20개의 유정 평가시 (DST/RFT) 채취된 석유와 5개 이상의 시추공에서 회수된 50-100개의 코아 시료를 대상으로 Iatroscan, Rock-Eval 등의 방법으로 스크리닝을 하고 이어서 GC, GC-MS등으로 분석을 하면 가장 적합한 분석 및 평가, 해석이 이루어질 수 있다. 또한 생산시 초기 지층수 시료는 생산 후에 저류층 조건의 변화가 있을 경우, 이에 대한 참고 시료로 이용 될 수 있으므로 매우 중요하다.

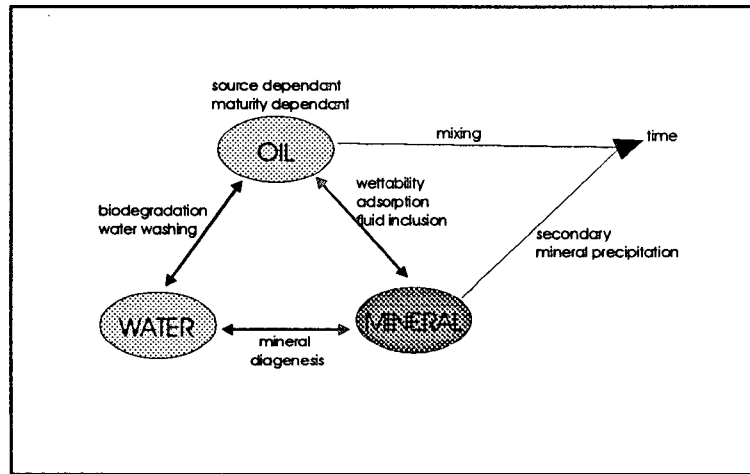


Figure 1. Three major phases in the reservoir

3. 분석 장비

저류층 유체 및 비투멘 분석은 주로 Rock-Eval 분석기, 가스크로마토그래피 (GC), 액체 크로마토 그래피 (LC), 가스크로마토그래피-매스스펙트로메트리 (GC-MS)를 통해서 이루어진다. 경질 탄화수소의 분석을 위해서는 일반 GC를 변형시켜서 원유를 분리시키지 않고 직접적으로 분석하는 장비 (예를 들면, DHA, Carburane)가 필요하다. 이밖에도 탄화수소의 성분 분석을 쉽게 할 수 있는 Thin layer chromatogaphy-flame ionization detector (TLC-FID) 인 Iatroscan, 지층수에 침전된 염분의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 동위원소 비를 신속히 분석 할 수 있는 잔류염분 분석기 (Residual salt analyzer; RSA) 등의 장비를 이용한다.

4. 연구 방법

저류층 지화학 연구는 크게 두갈래로 나뉘어 진다. 즉, 저류층 내의 유체 연구 및 비투멘 연구이다. 유체의 경우에는 저류층 내에서의 분포를 이해하고 저류층에 유체가 채워지는 방향 및 메카니즘에 대한 해석을 한다. 또한 저류층 유체 특성에 영향을 미치는 석유 근원암의 열적 성숙 단계 등의 석유 생성에 관련된 요인과 석유 집적 뒤에 일어나는 변화 (생물 분해, water washing, 상평형이 깨짐으로써 일어나는 deasphaltenes, PVT 조건의 변화, Thermo Sulfate Reduction)를 밝힌다. 저류층 유체의 특성을 규명하기 위한 방법으로 다음과 같은 것들이 주로 사용된다.

1) 경질 탄화수소에 의한 방법 (Light hydrocarbon method)

경질 탄화수소 ($\text{C}_7 - \text{C}_{15}$)의 성분비를 분석해서 저류층 유체의 특성을 파악하는 방법인데, 저류층의 유체를 따로 분리하지 않고 특수하게 고안된 GC (Carburane, DHA) 에 주입하여 분석하는 것이다 (Fig. 2). 유체가 너무 왁스분이 많으면 적당한 유기 용매에 녹여서 분석한다. 성분비의 차이를 통해서 저류층 유체의 특성을 파악하고 석유 집적 후의 변화를 알아내는 것이다. 이 방법의

장점은 경질 탄화수소가 각종 변화에 매우 민감하게 반응하므로 저류층 유체가 집적후 겪는 현상을 모두 반영하며, 분석이 비교적 용이한 점이다. 반면에 단점은 시료 채취 조건에 따라 분석 자료의 품질이 달라질 수 있고 경질 탄화수소를 주로 분석하므로 근원암에 대한 분석이 불가능하다는 것이다.

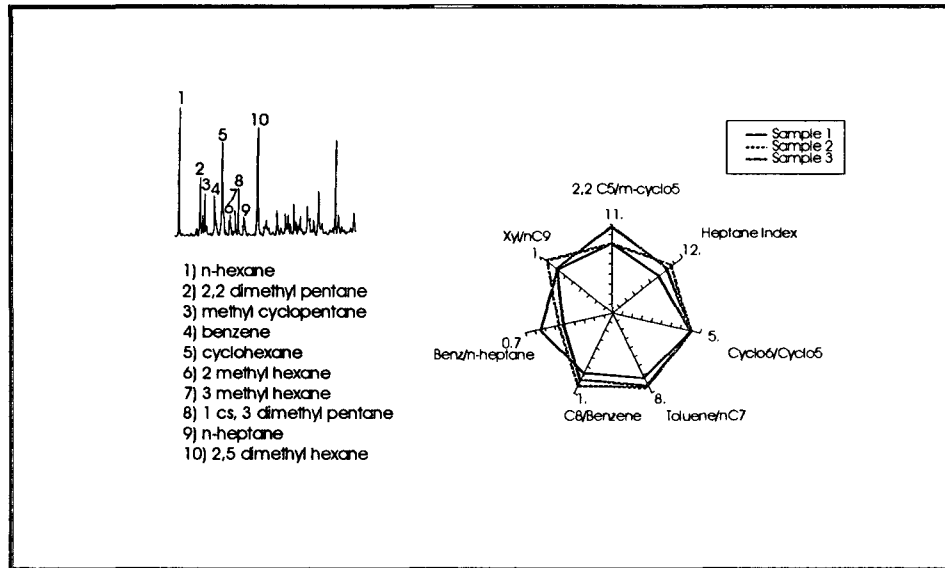


Figure 2. Reservoir fluid characterization by the analysis of light hydrocarbons.

2) 中質 탄화수소 (Medium range hydrocarbon) 방법

이 방법은 주로 쉘브론 (Chevron) 등 외국의 석유 회사에서 많이 이용하고 있는 방법으로 C₉-C₂₀의 중간 분자량을 갖는 탄화수소를 이용해서 저류층 유체의 특성을 파악하는 것이다. 노말 알칸 사이에 나타나는 특정 화합물의 피크 크기(intensity)를 비교하거나 노말 알칸 사이의 모든 피크를 비교해서 석유가 서로 같은 기원의 것인지 다른 것인지를 밝혀내는 두 가지 방법이 있다. Fig. 3 은 전자의 분석 방법으로 시료를 가스크로마토그래프로 분석을 해서 노말알칸 nC₉ 부터 nC₁₁ 사이의 성분을 비교하여 스타 다이어그램을 그려 특성을 밝히는 것이다. 이 방법의 장점은 경질 탄화수소 방법에 비해서 시료 채취 조건에 따른 차이가 적고 분석 및 해석이 비교적 용이한 것이고, 단점은 석유를 이용한 지문 검색 방법 (finger-printing) 은 가능하지만 구체적으로 영향을 준 요인 규명이 어려운 점이다.

3) 생물표기화합물에 의한 방법 (Biomarker method; Heavy HC method)

이는 기존의 생물 표기화합물 분석 방법을 저류층 지화학에 응용하는 방법이다. 즉, 저류층의 유체에 포함되어 있는 생물 표기화합물 성분을 분석하여 저류층 유체의 특성을 파악하거나 혹은 이 분석 결과와 근원암에서 추출한 비투멘의 분석 결과를 비교 해석함으로써 원유의 특성을 파악하는 방법이다 (Fig. 4). 이 방법의 장점은 근원암 추출물 (비투멘)의 분석이 가능한 것과 시료 채취 조건에 따른 분석치의 차이가 거의 없다는 것이다. 단점은 저류층 유체에 영향을 준 요인

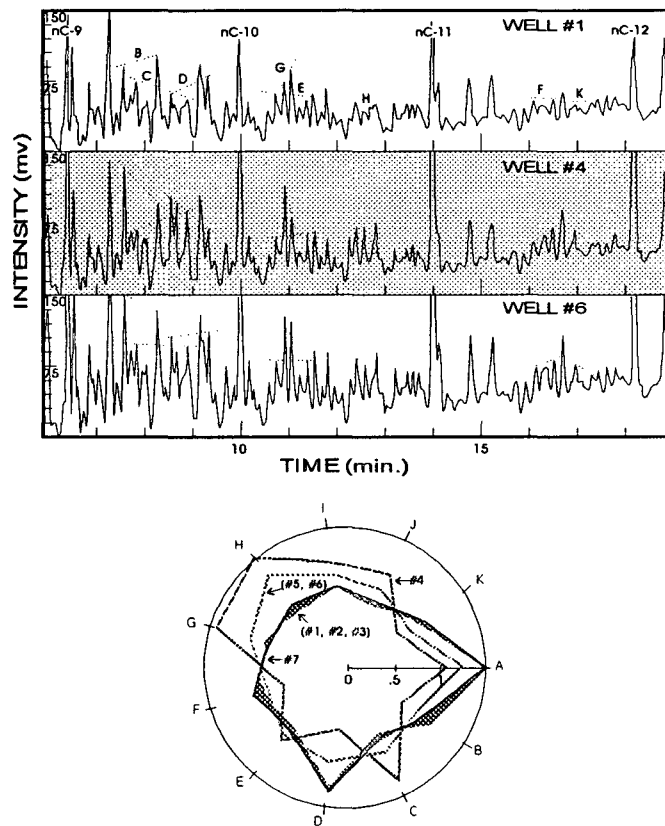


Figure 3. Reservoir fluid characterization by the analysis of medium range hydrocarbons.

에 의해 다른 화합물보다 덜 민감하게 영향을 받기 때문에 유체 특성 파악의 민감도가 떨어지고 분석이 비교적 어려우며 전 처리 과정에서 시간이 많이 소요된다는 점이다 (Brassel, 1992).

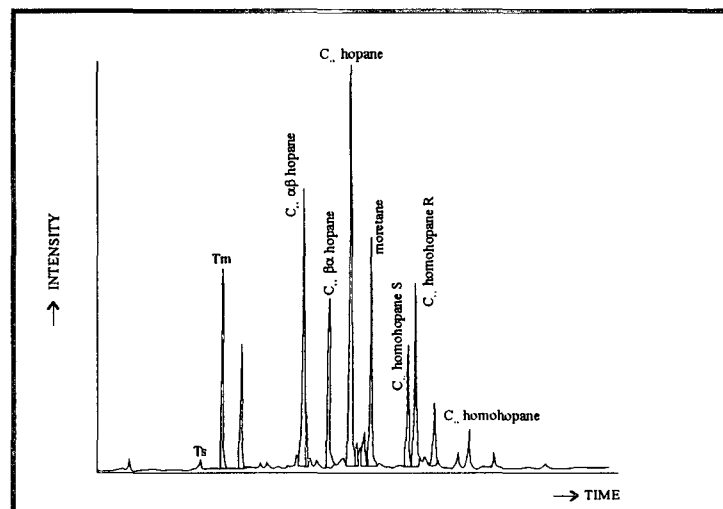


Figure 4. Distribution of biomarkers in the reservoir hydrocarbons.

위와 같은 저류층 유체 분석에 의해서 얻어진 자료는 통계적인 방법에 의해서 (geochemical multivariate data analysis, clustering, principle component analysis, student-t test, discriminant function analysis) 처리를 한 뒤 해석을 거쳐 석유 탐사 및 개발에 응용한다.

저류층 유체 외에 저류층에서 발견되는 반고체 내지 고체 상태의 유기화합물인 비투멘 및 열비투멘은 저류층 내의 특정 구간에 농집되어 타르 매트를 형성 하는 경우가 많다. 타르 매트는 저류층이 채워지는 시기나 혹은 채워지고 난 후에 형성되는 것으로 대부분의 경우에는 물-석유 접촉부나 투수율의 변화가 있는 지질학적인 불연속면에서 나타난다 (Chilingarian and Yen, 1978). 저류층 내의 타르 매트는 아래와 같이 Rock-Eval에 의한 분석, 전기 검출, 용매 추출법 (solvent extraction) 및 암석 물성 측정법을 이용해서 분석 및 확인이 가능하다.

1) Rock-Eval에 의한 분석법

Rock-Eval 분석법은 타르매트의 분포 확인 및 API 비중 예측 등의 저류층 지화학 연구에 있어 널리 활용되고 있다. 특히 Rock-Eval 6의 경우에는 장비 기능이 다양화 되어 타르 매트의 확인을 좀더 쉽게 할 수 있다. 저류층 내의 일반적인 석유의 경우 Rock-Eval 분석을 했을 때 Fig. 5 와 같이 S1피크가 매우 커다랗고 S2, 특히 CO, CO₂ 피크는 매우 작게 나타난다. 그러나 타르 매트의 경우에는 S2 피크가 두 개로 나타나고 (S2a, S2b) 산화에 의한 CO, CO₂ 피크도 매우 크게 나타난다 (Lafargue *et al*, 1996). 이렇게 분석 결과 피크가 다르게 나타나는 것은 케로젠과 비투멘의 성분 차이에서 생기는 결과이다.

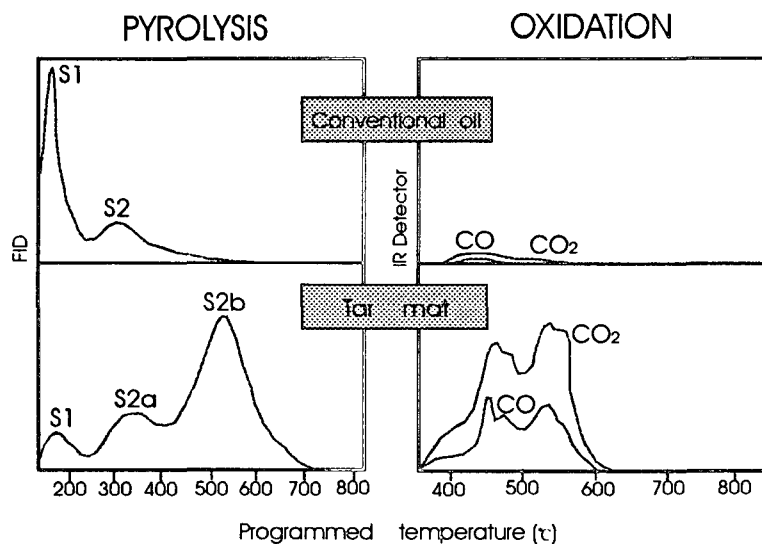


Figure 5. Use of Rock-Eval 6 in the reservoir geochemistry.

2) 용매 추출법 (solvent extraction)

이는 기존의 비투멘 추출 기법을 저류층 지화학 연구에 응용하는 것으로 저류층 내의 비투멘을 유기 용매를 사용하여 추출 한 뒤 추출된 양을 비교하여 타르 매트 구간을 확인하는 방법이다. 비투멘의 추출법에는 Soxtec, Soxhlet의 장비를 이용하는 방법과 자석 교반기 (Magnetic Stirrer)를 이용하는 방법이 있다.

3) 전기 검층에 의한 확인

저류층내의 타르 매트는 기존의 물리검층 방법으로는 잘 확인되지 않지만 전기 비저항 방법을 이용하여 확인 할 수 있다 (Fig 6; Dickey, 1979). Fig. 6 에서 B 층의 함유층준은 장거리 지향 검층 (LLD), 단거리 지향 검층 (LLS) 은 높게 나타나지만 미소 구형지향식 검층 (MSFL) 은 시추이수의 침투 (drilling mud filtrate)로 인해서 낮게 나타난다. 하지만 아스팔텐층은 (그림 , b 구간) 이수 침투가 없기 때문에 이 세 개의 검층 결과가 모두 높게 나타난다.

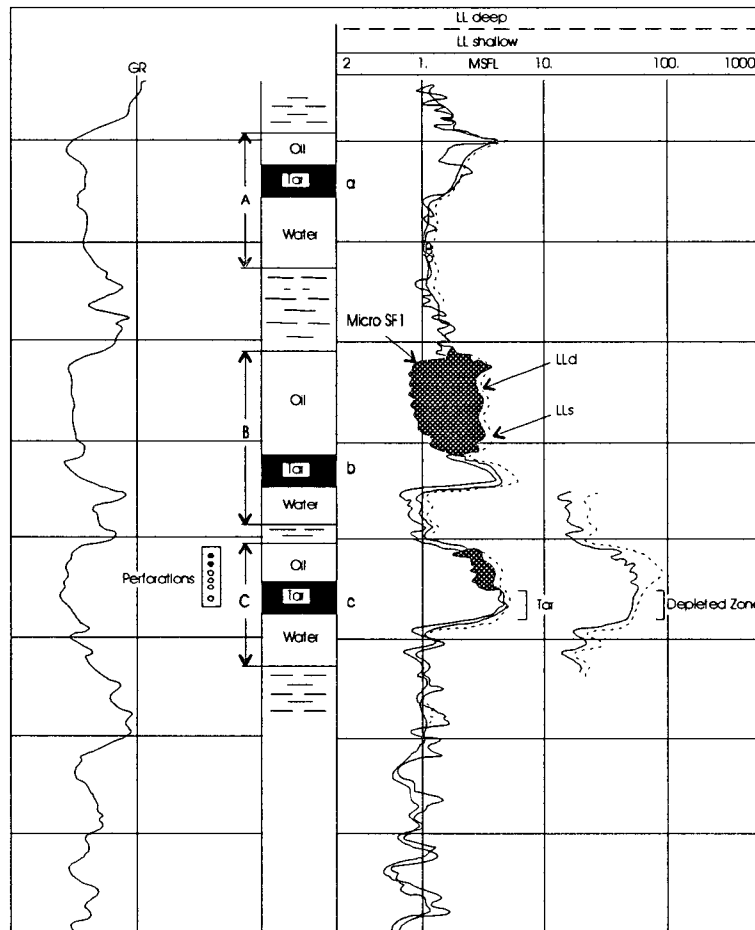


Figure 6. Tar mat is detected by wireline logging (after Dickey, 1979)

4) 암석 물성 측정법

저류층 내의 공극율과 투수율 등의 암석 물성 측정으로 타르 매트를 확인 할 수 있다. 저류층 내에 타르 매트가 존재하는 경우에는 공극율과 수평적인 투수율은 매우 높는데도 수직 투수율이 매우 떨어지므로 확인이 가능하다 (Fig. 7; Wilhelms and Larter, 1995).

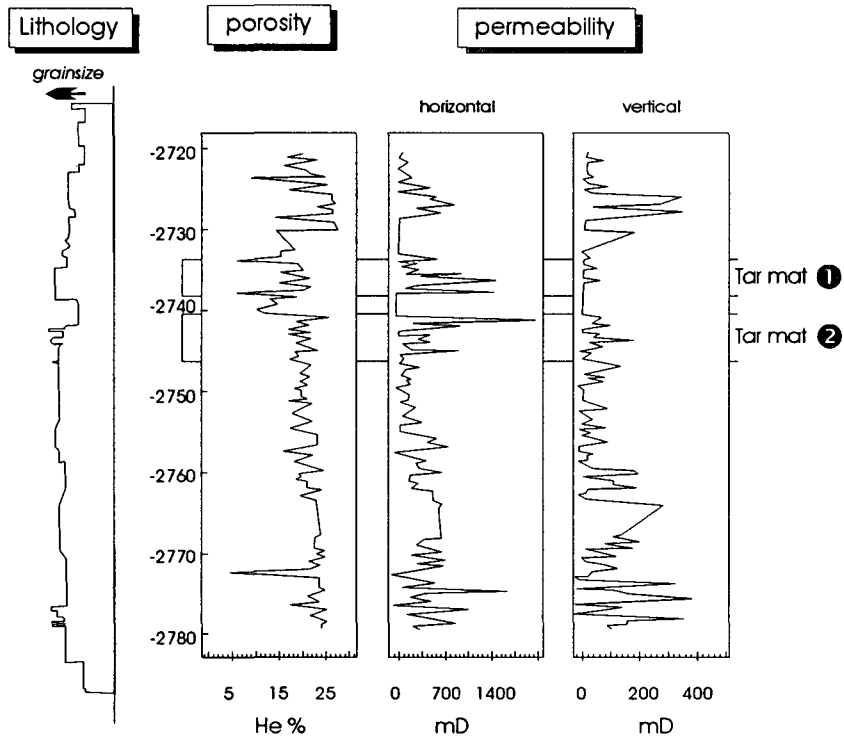


Figure 7. Tar mat horizon is detected by petrophysical analysis
(after Wilhelms and Larter, 1995).

5. 석유 탐사 및 개발에의 응용

지금까지 연구 방법에서 설명한 여러 가지 분석을 통해서 저류층 유체의 불균질성 및 타르매트의 분포를 밝힐 수 있고 이들의 형성 원인을 파악 할 수 있다. 이제 까지 밝혀진 불균질성과 타르매트의 형성 원인을 정리해 보면 다음과 같다.

1) 근원암의 차이 (source dependant)

저류층 내의 원유 성분의 차이는 기본적으로 근원암이 포함하는 유기물의 타입이 달라서 다르게 나타날 수 있다. 즉, 유기물의 성분에 따라서 생성되는 석유가 다르기 때문에 저류층 내의 원유가 두 가지 이상의 근원암으로부터 유래된 것이라면 같은 저류층 내에서도 성분의 차이를 보인다 (Larter and Alpin, 1995).

2) 열 성숙도 (maturity dependant)

근원암으로부터 원유 방출은 일시적으로 이루어지는 경우도 있고, 성숙도가 증가하면서 여러 차례 순차적으로 방출되는 경우도 있다 (Tissot and Welte, 1984). 후자의 경우와 같이 일단 낮은 성숙도에서 생성된 석유가 집적되고, 보다 높은 성숙도의 석유가 그 이후에 저류층 내로 유입되

는 경우에 동일 저류층 내에 열 성숙도가 서로 다른 석유가 존재하기도 한다. 이 경우에 공극율이 높은 곳에서부터 원유가 채워지기 때문에 성숙도가 낮은 원유가 공극율과 투수율이 높은 곳에 먼저 채워진다.

3) 생물 분해 (biodegradation)

원유가 박테리아 등의 미생물에 의해서 분해되면 重質油로 바뀌고 황의 함유량이 늘어나게 되어 석유 탐사 및 개발 계획에 커다란 지장을 초래하는 경우가 있다. 생물 분해는 저류층 내의 물이 (meteoric water) 이동하면서 박테리아와 산소를 동시에 공급하여 일어나는 경우가 많기 때문에 주로 석유-물의 접촉부에서 일어난다. 호기성 박테리아는 온도가 80°C 이하이고 H₂S 가스가 없는 조건에서 원유를 분해한다 (Waples, 1985). 생물표기화합물의 분석을 통해서 원유의 생물 분해 정도를 파악 할 수 있으며 향후 탐사 및 개발 계획에 중요한 지표로 이용 할 수 있다. 생물 분해를 받은 원유는 일반적으로 노말 알칸류의 감소가 두드러지게 나타난다 (Fig. 8). 생물 분해의 일반적인 특징은 다음과 같다 (Peters and Moldowan, 1993).

- ① 노말 알칸의 경우 분자량이 작은 것이 큰 것보다 생물분해에 더 약하다.
- ② 긴 이소프레노이드 (extended isoprenoids)는 생물분해를 받지 않고 프리스테인, 파이테인 그리고 다른 이소프레노이드는 다환식 생물표기화합물이 분해되기 이전에 완전히 분해된다.
- ③ 호판의 경우 분해는 C₂₇₋₃₂ > C₃₃ > C₃₄ > C₃₅ 호판순이고 스테란의 경우 αα20R, αββ20R > ααα20S, αββ20S, C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ 순으로 생물 분해를 받는다.
- ④ 다이아스터란의 경우 C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ 순으로 생물 분해를 받는다.

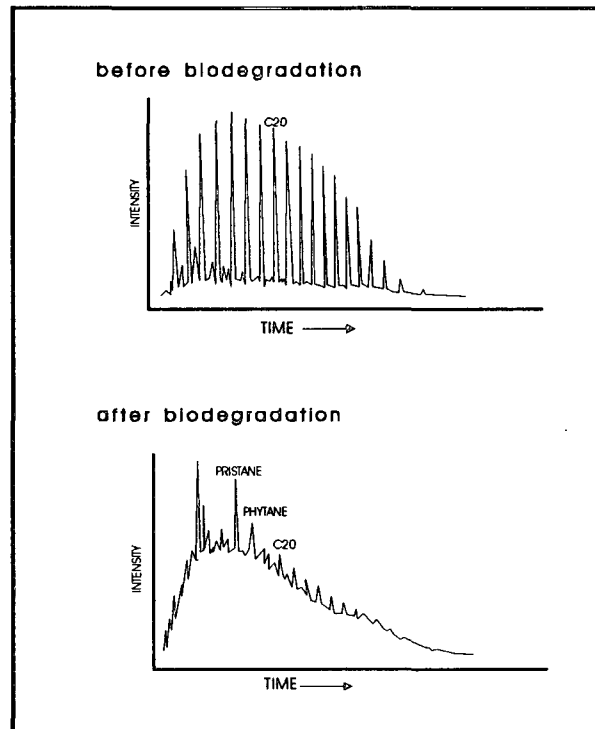


Figure 8. Effect of the biodegradation on the crude oil.

4) 물에 씻기기 (Water washing)

물에 씻기기 또한 저류층 내의 석유를 변질시키는 매우 커다란 요인중의 하나이다. 일반적인 경우에 경질 탄화수소 및 방향족 탄화수소는 물에 잘 용해된다. 물에 씻기기는 C15보다 작은 분자량을 갖는 원유에서 흔히 나타나는 현상으로 방향족 화합물, 노말 알칸 그리고 나프텐의 순서로 물에 잘 씻긴다 (Fig. 9; Lafargue and Barker, 1988). 최근에 Kuo (1994) 의 연구에 의하면 물에 씻긴 시료는 API 비중, 경질 방향족 탄화수소의 함량 (예를 들면 phenanthrene, dibenzothiophene등), 금속 및 황 성분, 경질 알칸 함량 등이 낮으며 NSO 성분의 동위원소 비가 낮고, C₃₀ 호판과 4-메틸 스테란에 비해서 C₂₇ 스테란의 비도 낮은 것으로 나타났다.

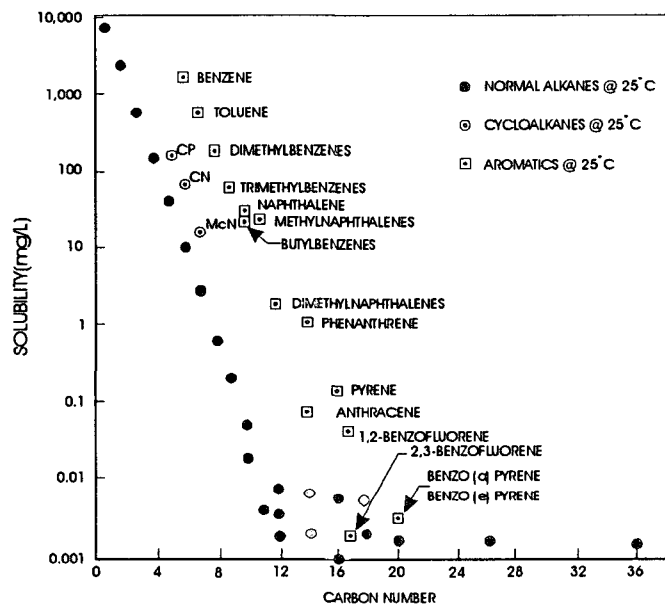


Figure 9. Solubilities of normal alkanes, aromatic hydrocarbons and cycloalkanes in water (Lafargue and Barker, 1988).

5) 타르 매트 (tar mat)

타르매트는 앞에서 언급한 바와 같이 저류층 내의 아스팔트 성분이 농집된 (20-60 wt%) 구간을 의미하는 것으로 원유중의 아스팔트가 침전되면서 형성되는데 상부의 원유와 성분의 차이로 경계가 뚜렷히 나타나는 것이 특징이다. Lomando (1992)는 저류층 내의 타르 매트를 형상 (morphotype)에 따라서 다섯 가지로 (droplet, carpets, peanut brittle, vesicular, digitate) 구분한 바 있다. 이제 까지 밝혀진 타르 매트 형성 원인은 다음과 같다.

- ① 비중 분리 (gravitational segregation)에 의한 침전
- ② 생물 분해에 의한 중질류화
- ③ 자연 상태에서 가스에 의한 아스팔트 침전 (deasphalting)
- ④ 저류층 압력이 감소하면서 형성되는 경우
- ⑤ 점토 광물에 아스팔텐이 흡착되어 형성되는 것
- ⑥ 액체 상태의 탄화수소가 파괴되어 가스화 하면서 축합도가 높은 방향족 화합물인 열비투멘

(pyrobitumen)을 형성하는 경우

⑦ 열 성숙도가 다른 원유의 혼합

⑧ 황산염이 열적으로 환원되는 과정에서 탄화수소의 산화가 일어나고 이에 수반되어 중질 탄화수소가 생성되는 경우 (Thermal sulfate reduction)

6. 결론

석유근원암을 알아내고 석유 생성 잠재력을 평가하는 등 주로 탐사에 국한되었던 석유 지화학의 역할이 최근에는 저류층 평가, 개발 그리고 생산에 이르는 분야로 확장되고 있다.

석유 저류층 내의 유체 특히 석유는 기본적으로 불균질성을 가지며 이러한 불균질성은 경우에 따라 석유생산에 큰 영향을 미친다. 저류층 내의 원유의 불균질성은 근원암의 차이, 석유 배출 당시의 근원암 열성숙 단계 차이등 석유 생성과 관련된 원인과 원유가 트랩에 유입된 후 겪게 되는 여러 가지 변화들, 즉 생물 분해, 물에 씻기기, 가스에 의한 아스팔트 침전, 열에 의한 원유의 파괴에 따른 열비투멘의 생성등이며 이러한 변화들은 대부분 원유의 중질화, 타르 매트에 의한 불투수층의 형성등 개발과 경제성에 영향을 미친다.

저류층 유체의 지화학적인 연구는 이들 유체의 불균질성을 알아내고 원유의 트랩내 유입 방향, 저류층 내의 장벽 존재 여부 등을 밝혀, 거의 석유 근원암에 관련 되어서만 이용되어 왔던 석유 지화학 응용 범위가 원유가 충전 될 수 있는 트랩의 예측과 같은 탐사는 물론 효율적인 개발, 생산 계획 수립에도 이용된다.

7. 참고 문헌

- Brassell, S. C, 1992, Biomarkers in sediments, sedimentary rocks and petroleum; Biological origins, geological fate and applications: *in* L. M. Pratt, ed., *Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks*, SEPM short course 27, SEPM, p. 29-72.
- Chilingarian, G.V., Yen, T.F., 1978, *Bitumens, asphalts and tar sands*, Elsevier Scientific Publishing, 331p.
- Dickey, P.A., 1979, *Petroleum development geology*, Pennwell Publishing Co., 398 p.
- Hunt, 1996, *Petroleum geochemistry and geology*: Freeman, New York, 743 p.
- Kuo, L., 1994, An experienced study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing. *Organic Geochemistry*, 21, 465-479.
- Lomando, A.J., 1992, The influence of solid reservoir bitumen on resevoir quality, *AAPG Bulletin*, 76, 1137-1152.

- Lafargue, E. and Barker C., 1988, Effect of water washing on crude oil composition, AAPG Bulletin, 72, 263-276.
- Lafargue, E., Espitalie, F., Marquis F. and Pillot D., 1996, Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and in soil contamination studies, Proceedings of the 5th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Cancun. 1-26.
- Larter, S.R., and Alpin, A.C., 1995, Reservoir geochemistry: method, applications and opportunities, in The geochemistry of reservoirs, edited by Cubitt, J.M. and England, W.A. The Geological Society London, 5-32.
- Peters, K. E., and J. M. Moldowan, 1993, The Biomarker Guide -interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments-: Prentice Hall, 363 p.
- Tissot, B. P., and D. H. Welte, 1984, Petroleum Formation and Occurrence 2nd ed.: Springer-Verlag, 538 p.
- Waples D. W., 1985, Geochemistry in Petroleum Exploration: D. Reidel Publishing Co. 232 p.
- Wilhelms, A. and Larter, S.R., 1995, Overview of the geochemistry of some tar mats from the North Sea and USA: implications for tar mat origin, in The geochemistry of reservoirs, edited by Cubitt, J.M. and England, W.A. The Geological Society London, 87-102.