

# 유기물 함량과 광물 조성이 셰일 내 메탄가스 흡착능력에 미치는 영향

김하영<sup>1</sup>, 장호창<sup>2</sup>, 최지영<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>한국수자원공사 한강유역본부 한강사업계획처, <sup>2</sup>강원대학교 에너지공학부 에너지자원융합공학전공, <sup>3</sup>한국지질자원연구원 석유해저연구본부 석유가스연구센터

## The effect of organic matter quantity and mineral composition on the adsorption capacity in the shales

Hayung Kim<sup>1</sup>, Hochang Jang<sup>2</sup>, Jiyoung Choi<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Hangang River Regional Head Office, Korea Water Resources Corporation

<sup>2</sup>Division of Energy Engineering, Kangwon National University

<sup>3</sup>Petroleum & Marine Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

### 요약

본 연구에서는 캐나다 수저리아드 분지(Liard Basin) 내 베사리버층(Besa River formation)의 엑쇼(Exshaw)와 패트리(Patry) 멤버에서 취득된 셰일 시료의 총유기탄소(total organic carbon, TOC), 주요 원소(major elements) 및 광물 함량에 따른 흡착 특성을 분석하기 위해 지화학 분석과 고압 메탄가스 흡착시험을 수행하였다. 대상 시료의 TOC는 3.18~9.86%로 나타났고, 주요 원소는 함량 순으로 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO이었으며, 광물은 석영(quartz), 백운모/일라이트(muscovite/illite), 방해석(calcite), 황철석(pyrite)으로 구성됨을 확인하였다. 기존에 알려진 셰일의 흡착 특성을 고려하여 0 psig부터 약 4,500 psig까지 압력에 따라 흡착시험을 수행하였으며, 그 결과 흡착 능력을 대표하는 랭뮤어 부피(Langmuir volume)와 압력(Langmuir pressure)은 각각 101.8~167.0 scf/ton, 97.5~881.3 psia로 나타났다. 또한, TOC, 주요 원소, 광물 함량과 셰일의 랭뮤어 부피의 상관관계를 분석하였으며, 랭뮤어 부피는 TOC와는 무관하지만 SiO<sub>2</sub> 및 석영의 함량과 반비례하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 비롯한 점토 광물의 함량과 비례하는 선형적인 관계를 나타냈다. 따라서 리아드 분지 셰일 시료의 흡착 능력과 지화학적 특성 간의 상관관계는 저류층 특성화(reservoir characterization)를 위한 주요 인자로 사용될 것으로 기대된다.

핵심어: 리아드분지, 셰일, 흡착성능, 총유기탄소, 광물조성

### ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the adsorption characteristics with major element and mineral contents of shale samples from Exshaw and Patry members in the Besa River Formation of the Liard Basin. Geochemistry analysis and high pressure methane adsorption test are carried out to analyze the adsorption characteristics of total organic carbon (TOC) and major element and mineral composition of the shales. The results show that total organic carbon of the samples is in the range of 3.18-9.86%, and the major elements are dominated by SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaO. The mineral composition of the samples are composed of quartz, muscovite/illite, calcite, and pyrite. Adsorption tests are performed from 0 psig to 4,500 psig considering the known characteristics of the shale. Langmuir volume is in the range of 101.8-167.0 scf/ton, and Langmuir pressure is in the range of 97.5-881.3 psia, respectively. In addition, the correlation between TOC, major elements, mineral contents, and the Langmuir volume are analyzed. Langmuir volume is not related with TOC but inversely proportional to the SiO<sub>2</sub> and quartz contents, and proportional to the clay content. Therefore, it is expected that the correlation between the adsorption capacity and the geochemical properties of shale samples in the Liard Basin is to be used as a major factor for reservoir characterization.

**Keywords:** Liard Basin, shale, adsorption capacity, TOC, mineralogy

## 1. 서론

셰일가스는 셰일에서 생산되는 천연가스로, 주로 흑색셰일(black shale)에 부존한다. 셰일은 수리전도도가 매우 낮고 치밀하여 과거에는 개발이 어려웠으나, 2000년대 이후로 수평정 시추(horizontal well drilling)와 수압파쇄(hydraulic fracturing)와 같은 기술이 발달함에 따라 전통가스와 더불어 셰일가스의 개발이 활성화되고 있다. 미국과 캐나다의 비전통가스(unconventional gas) 생산은 전 세계 자

원개발 산업에 큰 변화를 일으켰으며, 중국에서도 셰일가스 개발사업 추진과 관련된 기술을 확보하기 위하여 노력하고 있다(Shin *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2015a; Lee *et al.*, 2015b; Shin *et al.*, 2015; Son *et al.*, 2018). 미국의 경우, 2019년을 기준으로 전체 천연가스 생산량 중 셰일가스의 생산량이 약 75%를 차지한다(EIA, 2020).

셰일가스의 부존 형태에는 자유가스(free gas), 흡착가스(adsorbed gas), 용해가스(solution gas)가 있다(Fig. 1). 자유가스는 공극 내에 부존하는 가스이고, 흡착가스는 유기물과 점토질 표면에 흡착되어 있

Manuscript received November 20, 2019; Revised August 20, 2020; Accepted August 26, 2020.

\*Corresponding author: Jiyoung Choi, Tel: +82-42-868-3252, Fax: +82-42-868-3417, E-mail: jychoi@kigam.re.kr

© 2020 Korean Society of Petroleum and Sedimentary Geology

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 가스이며, 용해가스는 저류층 내의 물 또는 오일에 용해되어 있는 가스이다(Chen *et al.*, 2017). 일반적으로 부존량을 산정하는 경우 용해가스를 제외하고 자유가스와 흡착가스를 고려하며(Ambrose *et al.*, 2010), Curtis(2002)의 연구에 따르면 전체 셰일의 원시가스 부존량(Gas-In-Place; GIP) 중 자유가스와 흡착가스는 20%에서 85%정도로 상당량을 차지한다.

Fig. 2는 바넷(Barnett) 셰일의 랭뮤어 흡착등온선(Langmuir isotherm)을 나타낸다(Mengal and Wattenbarger, 2011). 그래프에서 가스 흡착량은 압력이 증가함에 따라 일정한 값에 수렴하는 경향을 보인다. 셰일 표면에 흡착될 수 있는 가스의 총량은 한정되어 있으며, 흡착가스의 최대치를 흡착용량(adsorption capacity)이라고 한다. 셰일의 흡착용량을 평가하기 위한 가장 널리 알려진 방법 중 하나로는 고압 메탄가스 흡착시험이 있다. 대부분의 셰일 저류층은 1,000 m 이하의 심부지층에 존재하는데, 이 경우 저류층의 압력은 27 MPa(약 3,900 psia)까지 올라갈 수 있다. 따라서 저류층 조건에서 흡착가스의 잠재성을 측정하기 위해서는 고압 메탄가스 흡착시험이 요구되며, 현재까지 셰일의 흡착특성을 분석하기 위하여 여러 지역의 셰일 시료를 대상으로 고압 메탄가스 흡착시험이 수행되어 왔다(Nuttall *et al.*, 2005; Beaton *et al.*, 2010a; Beaton *et al.*, 2010b; Jang *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2017).

일반적으로 셰일의 흡착용량은 주로 총유기탄소(total organic carbon, TOC)와 밀접한 관련이 있을 것으로 여겨지고 있지만, 최근 연구에 따르면 TOC 외에도 다양한 요인에 의해 영향을 받는다(Ross and Bustin, 2009; Gasparik *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015). Ross and Bustin (2007b)은 TOC와 수분 함량이 일정할 경우, 셰일 내 유기물의 성숙도(maturity)에 따라 흡착용량이 변하는 것을 확인하였다. Chalmers and Bustin (2008)은 성숙도가 높을수록 TOC 함량이 줄어들기 때문에 흡착용량을 감소시킨다고 주장하였다. 또한, 흡착용량은 점토광물의 함량에 비례하고 석영의 함량에 반비례하며, 점토광물의 종류에 따라 흡착용량이 달라진다(Gu *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017). Ji *et al.* (2012)의 연구에 의하면 점토광물 중 몬토릴로나이트(montmorillonite), 혼합층 일라이트/스멕타이트(interstratified

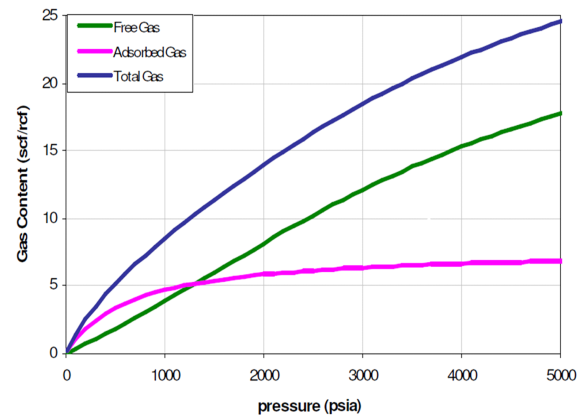


Fig. 2. Langmuir isotherms of free, adsorbed and total gas content (Mengal and Wattenbarger, 2011).

illite/smectite)가 고령석(kaolinite), 녹니석(chlorite), 일라이트보다 더 큰 흡착용량을 보인다. 공극의 특성 역시 흡착용량에 영향을 주는 주요 인자 중 하나이며, 미세공극 부피와 표면적이 증가할수록 흡착용량은 증가한다(Wang *et al.*, 2016). 셰일이 수분을 함유하는 경우 흡착용량은 건조시료에 비해 약 40%–60%까지 감소할 수 있으며, 메탄이 흡착되는 소요시간 또한 길어진다(Gasparik *et al.*, 2014).

이처럼 셰일의 흡착용량은 주로 TOC에 의존적이지만 유기물의 성숙도, 광물의 조성, 공극의 특성 등 다양한 요소에 영향을 받을 수 있다. 따라서 각 지역에 따라 셰일의 흡착특성이 달라질 수 있기 때문에 고압 메탄가스 흡착시험을 통하여 지역적 흡착특성을 도출하는 것이 요구된다. 본 연구에서는 리아드 분지(Liard Basin) 내 베사리버층(Besa River Formation)의 엑쇼(Exshaw)와 패트리(Patry) 멤버 셰일의 흡착특성을 분석하기 위하여 고압 메탄가스 흡착시험을 수행하였다. 0 psig부터 약 4,500 psig까지 압력에 따라 흡착시험을 수행하였으며, 각각의 압력에서의 메탄가스 흡착량을 계산하였다. 실험 데이터를 바탕으로 압력-흡착량에 대한 그래프를 근사하여 흡착용량을 도출한 뒤, 각각의 시료에 대하여 흡착용량과 TOC, 원소(major elements) 및 광물 함량 간의 상관관계를 도출하였다.

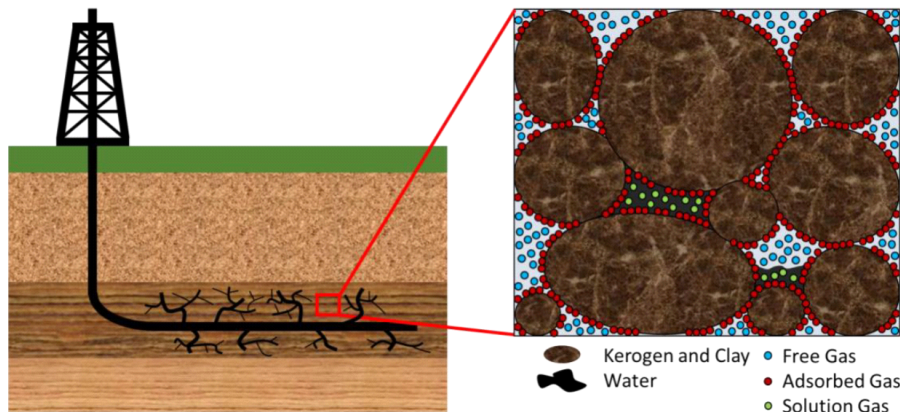


Fig. 1. Illustration of free gas, adsorbed gas, and solution gas in shale formations (Chen *et al.*, 2017).

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 랭뮤어 흡착등온선

등온상태에서 압력 증가에 따른 가스의 흡착은 International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)의 분류에 따라 Fig. 3과 같이 6가지의 형태로 일어난다(Sing, 1985). Type I는 미세공극(micropore)을 주로 가질 때, Type II는 미세공극이 거의 없을 때, Type III은 흡착질(adsorbate)이 약할 때, Type IV는 중공극(mesopore)을 주로 가지며 모세관응축(capillary condensation)이 나타날 때, Type V는 흡착질이 약하며 모세관응축이 나타날 때, Type VI은 흡착된 가스 표면에 다시 가스가 흡착되는 계층화(layering) 될 때의 흡착등온선을 나타낸다. 이 중 셰일가스의 흡착은 일반적으로 Type I인 랭뮤어 흡착등온선을 따른다. 랭뮤어 흡착등온선은 대개 미세공극을 가지는 암석에 적용되며, 가스 흡착량이 저압에서 빠르게 증가하는 형태를 보인다(Brunauer *et al.*, 1940). 랭뮤어 이론은 다음과 같은 가정을 바탕으로 한다(Langmuir, 1918).

1. 한 개의 흡착점에는 한 개의 기체 분자만 흡착되며 고정되어 있다.
2. 모든 흡착점은 에너지 상태가 동일하며, 흡착된 분자 간에는 상호작용이 없다.
3. 흡착은 흡착점과 기체 분자의 충돌에 의해 이루어진다.
4. 탈착속도는 흡착되어 있는 흡착점의 분율에 비례한다.

랭뮤어 이론에서 가스의 흡착량은 다음 식 (1)을 따른다.

$$V_P = \frac{V_L P}{P_L + P} \quad (1)$$

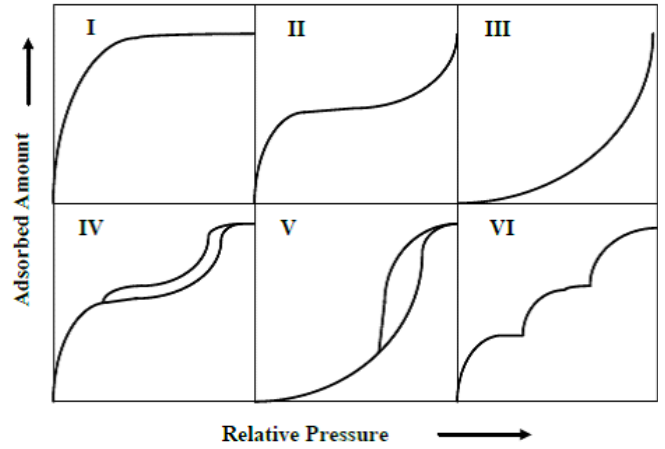


Fig. 3. The IUPAC classification of adsorption isotherms (Gas Adsorption Technology, 2019).

여기서,  $P$ 는 가스 압력(psia),  $V_P$ 는 압력  $P$ 에서의 흡착량(scf/psia),  $V_L$ 는 흡착용량(scf/psia),  $P_L$ 는 흡착용량의 1/2 지점에 대한 압력(psia)이다.

### 2.2. Gibbs Surface Excess(GSE)

Fig. 4(a)는 평형상태에서 흡착제(adsorbent)인 셰일의 표면에 흡착이 일어날 때 흡착질인 메탄가스의 농도를 셰일 표면으로부터의 거리에 따라 나타낸 것으로, Zone I, Zone II, Zone III의 세 영역으로 나눌 수 있다. Zone I은 셰일만 존재하는 영역으로 메탄가스는 전혀 존재하지 않는다. Zone II에서는 흡착이 일어나며, 이 영역에서 메탄가스의 농도는 셰일표면으로부터의 거리  $z$ 에 따른 함수  $c_a(z)$

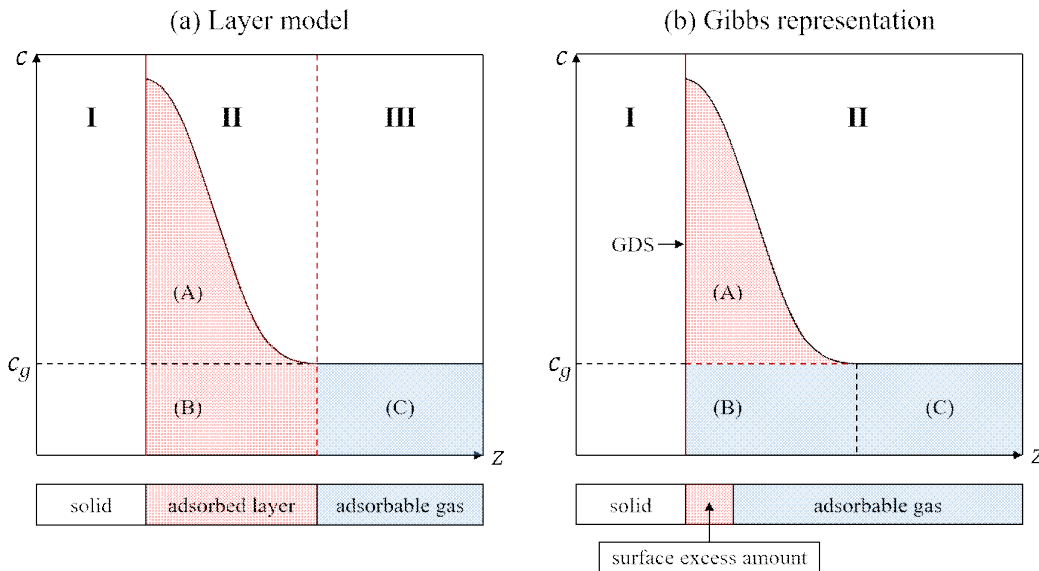


Fig. 4. Variation of the concentration of methane,  $c$ , with the distance from the shale surface,  $z$ . (a) adsorbed layer, (b) Gibbs representation (modified from Karim *et al.*, 2010).

를 가진다. 흡착이 발생하지 않는 영역인 Zone III에서 메탄가스의 농도는 상수  $c_g$ 로 표현되며, 압력과 온도에만 의존한다.

흡착이 일어나는 영역에 해당하는 Zone II에서 세일에 흡착된 메탄가스의 몰수( $n_{ads}$ )는 식 (2)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$n_{ads} = n_{total} - c_g V_g \quad (2)$$

여기서  $n_{total}$ 은 계(system) 내에 있는 가스의 총 몰수,  $c_g$ 는 Zone III에서의 가스 농도,  $V_g$ 는 Zone III에서 가스의 부피를 의미한다.

$n_{ads}$ 를 계산하기 위해서는 농도분포함수인  $c_a(z)$ 를 알거나, 가스의 부피  $V_g$ 와 총 몰수  $n_{total}$ 을 알아야 하지만, 정확한 측정에는 한계가 있다. 흡착이 발생함에 따라 Zone III에서 Zone II로 메탄가스가 이동하기 때문에  $c_a(z)$ 가 증가하고 압력이 감소하게 되지만, 가스농도  $c_g$ 는 일정하기 때문에 압력에 변화를 주지 않기 때문이다(Karim *et al.*, 2010). 이러한 문제를 해결하기 위하여 Gibbs(1961)는 Gibbs Surface Excess(GSE)의 개념을 제안하였다.

GSE에서는 초과 흡착량의 개념을 도입하여 실제 흡착량과 구분하며, 세일은 Gibbs Dividing Surface(GDS)를 기준으로 하여 메탄가스와 분리된다. 초과 흡착량은 Fig. 4(b)의 (A) 영역으로, 압력의 변화에 실질적인 영향을 주는 가스 분자만을 고려한 양이다. 흡착시험을 통하여 계산된 흡착량은 실제 흡착량이 아닌 초과 흡착량으로, 시험온도가 임계온도(critical temperature)보다 낮을 때 초과 흡착량과 실제 흡착량은 같은 값을 가진다(Ross and Bustin, 2007a; Li *et al.*, 2017). 시험온도가 임계온도보다 높을 때 초과 흡착량은 실제 흡착량과 차이를 보이며, 압력이 높아질수록 그 차이가 커진다. 따라서 이 경우에는 초과 흡착량을 실제 흡착량으로 변환할 필요성이 있다.

실제 흡착량을 계산하는 방법은 크게 세 가지가 있다(Heller and Zoback, 2014). 첫 번째는, 밀도의 계산을 위하여 반데르발스 상수  $b$ 를 이용하는 방법이다(Dubin, 1960). 두 번째는, 흡착질의 밀도

를 끓는점 바로 아래의 온도에서 액화된 액화가스(liquified gas)의 밀도로 가정하는 방법이다(Tsai *et al.*, 1985). 마지막으로, 밀도를 고화가스(solidified gas)의 밀도로 가정하는 방법이 있으나, 두 개 혹은 그 이상의 가정을 바탕으로 하는 단점이 있다(Menon, 1968).

본 연구에서는 흡착량 측정에 주로 사용되는 Dubinin(1960)이 제시한 방법을 사용하였다. 이 때 초과 흡착량과 실제 흡착량의 상관관계는 식 (3)과 같다.

$$V_{ex} = V_{ads} \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ads}} \right) \quad (3)$$

여기서  $V_{ex}$ 는 초과 흡착량(scft/psia),  $\rho_g$ 는 자유 메탄가스 밀도(g/cc),  $\rho_{ads}$ 는 흡착가스 밀도(g/cc)를 의미한다.

### 3. 연구방법

#### 3.1. 연구지역 및 시료설명

흡착시험은 캐나다 서부에 위치한 리아드 분지 내 베사리버층의 엑쇼와 패트리 세일을 대상으로 수행되었다. 리아드 분지는 캐나다 서부의 Northwest Territories(NWT), Yukon, British Columbia(B.C.) 세 개의 주가 접하는 곳에 위치한다(Fig. 5). 리아드 분지는 Bovie 단층을 경계로 동쪽의 혼리버(Horn River) 분지와 접해 있다(Fig. 6). 리아드 분지 내 베사리버층의 엑쇼와 패트리 멤버는 데본기 후기-석탄기 초기에 퇴적되었다. 엑쇼와 패트리 멤버는 유망한(prospective) 세일 층으로 이루어져 있으며, 상업적으로 생산이 가능한 천연가스 양은 약 217 Tcf(trillion cubic feet)로 보고되고 있다(National Energy Board, 2016).

Table 1은 베사리버층의 엑쇼와 패트리 멤버에서 취득한 세일 시료에 대한 정보이다. 엑쇼와 패트리 멤버에서 취득된 각각의 시료를

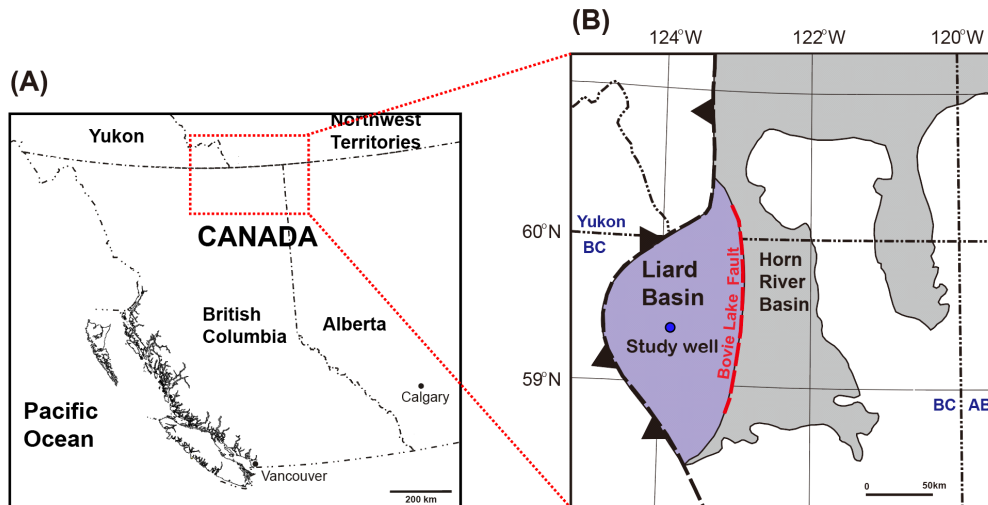


Fig. 5. Location of the study well in the Liard Basin, Canada (National Energy Board, 2016).



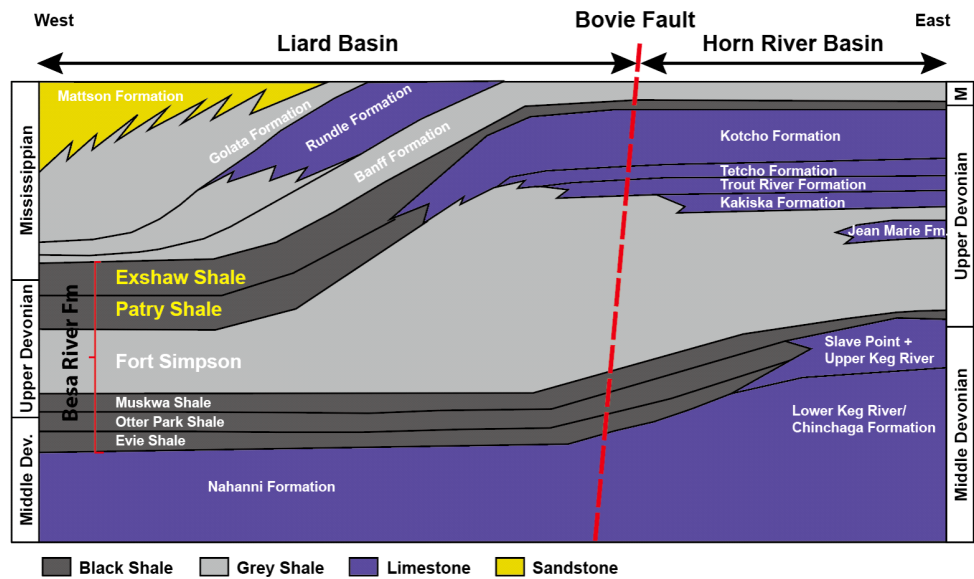


Fig. 6. Stratigraphic chart of the Besa River Formation in the Liard Basin (modified from Ferri *et al.*, 2016). The Exshaw and Patry shales in the Besa River Formation are the main study area in this study.

Table 1. Sample description.

| Classification | Exshaw A             | Exshaw B           | Exshaw C           | Patry A            | Patry B            |
|----------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Depth (m)      | 3,651.90             | 3,698.33           | 3,711.40           | 3,722.70           | 3,736.63           |
| Lithology      | Homogeneous mudstone | Laminated mudstone | Laminated mudstone | Laminated mudstone | Laminated mudstone |

이용하여 흡착시험을 수행하였다. 셰일 시료는 파 · 분쇄하여 10/20 메쉬(mesh)(2-0.841 mm)의 일정한 크기로 분급하였으며, 시험수행 전 시료를 105℃에서 3시간 건조하여 수분의 영향을 배제하였다.

3.2. 지화학 분석

TOC 분석은 Behar *et al.* (2001)의 방법에 따라 한국지질자원연구원에서 보유하고 있는 Rock-Eval6 Turbo를 사용하여 수행되었다. 분말 시료를 가열하여 유리 탄화수소, 케로젠 및 중질 탄화수소로 각각 분해되어 방출된 탄화수소 함량을 측정하였다. TOC는 열분해된 유기탄소 및 잔류 유기탄소의 합으로 계산되었다.

주요 원소와 광물 조성은 X-선 형광분석기(X-ray Fluorescence, XRF)와 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction, XRD)를 이용하여 각각 분석되었다. X-선 형광분석기와 X-선 회절분석기는 모두 한국지질자원연구원의 분석센터에서 보유하고 있는 장비를 이용하였다. X-선 형광분석기는 Shimadzu사의 MXF-2400 멀티 채널 분광계를 사용하였고, 점화 손실(loss on ignition, LOI)은 980 ± 20℃에서 1시간의 소성 전후에 무게를 측정하였다. X-선 회절분석에서 분석은 PANalytical사의 X'Pert MPD를 이용하였으며, 니켈필터를 이용한 구리파장의 X-선을 40 kV, 20 mA 조건에서 분석하였다. 측정된 회절 패턴에 대해 Rietveld 법에 기초한 정량분석 프로그램은

SIROQUANT™을 활용하여 구성광물의 정량분석을 수행하였다.

3.3. 고압 흡착시험 방법 및 장비구성

흡착가스의 부피를 측정하는 방법으로는 중량측정법(mass-based method)과 부피측정법(volumetric method)이 있다. 중량측정법은 질량이 작은 시료를 대상으로 흡착 전후의 질량을 직접 측정하여 흡착량을 구하는 방법이다. 이 방법은 높은 정확성을 가진다는 장점이 있으며, 재료공학 분야에서 널리 사용된다. 하지만 암석의 경우 불균질(heterogeneity)한 특성을 가지기 때문에 석유 · 가스 분야에서는 부피측정법을 선호한다(Heller and Zoback, 2014). 부피측정법은 보일의 법칙(Boyle's law)을 기반으로 하며, 일정 온도 하에서 압력과 부피의 변화를 이용하여 가스 흡착량을 산정하는 방법이다. 부피측정법에서는 실제 기체의 거동을 고려하여 압축계수(compressibility factor; Z-factor)를 사용한다. 본 연구에서는 부피측정법을 이용하였으며, 압축계수의 계산을 위하여 Dranchuk and Abou-Kassem Equation of State(DAK-EOS)(Dranchuk and Abou-Kassem, 1975)를 사용하였다.

흡착시험을 위한 장비의 구성은 Fig. 7과 같다. 시험 장비는 크게 가스를 저장하는 레퍼런스 셀, 시료를 장입하는 샘플 셀, 가스의 가압에 사용되는 이스코 펌프와 부스터 펌프, 압력 측정을 위한 압력 트랜

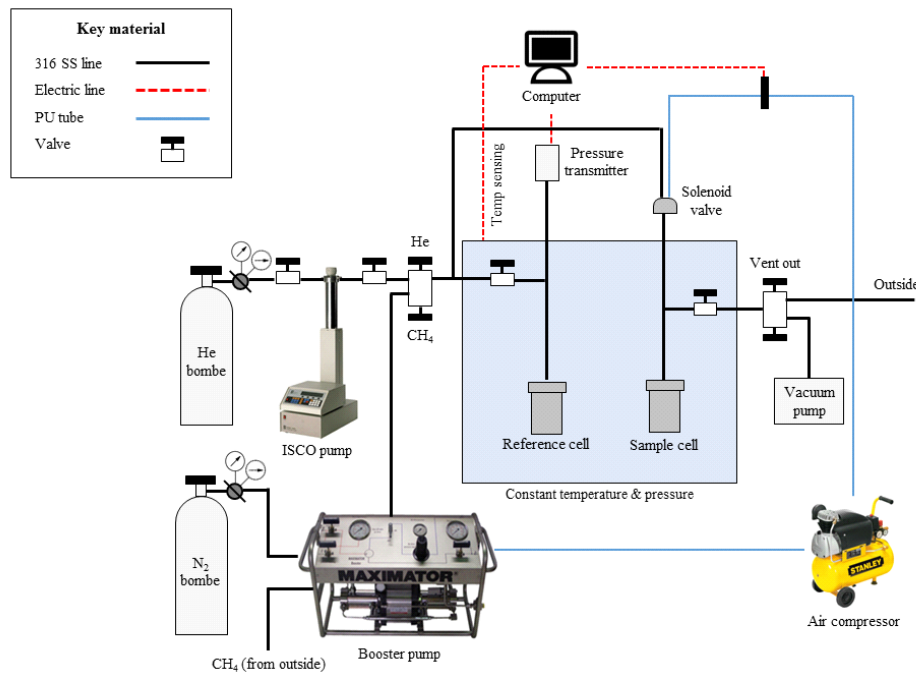


Fig. 7. Schematic diagram of adsorption test equipment.

스미터, 압력 자료 취득을 위한 컴퓨터로 구성되어 있으며, 흡착 시험 중에 항온을 유지하기 위해 주요 장비는 항온 챔버 내에 위치시켰다. 또한 솔레노이드 밸브를 셀 사이에 설치하여 실험 도중에 발생하는 외부 영향을 최소화하였다.

흡착시험을 수행하기 전 부피측정법을 바탕으로 비활성 가스(inert gas)인 헬륨가스를 이용하여 레퍼런스 셀과 샘플 셀 각각의 부피를 측정하였다. 이 때 측정된 레퍼런스 셀과 샘플 셀의 부피는 각각 91.5 cc, 95.4 cc이다. 이후 시료를 샘플 셀에 넣고 헬륨가스를 이용하여 시료를 제외한 나머지 영역의 공극 부피(void volume)를 측정한 뒤, 메탄가스를 이용하여 흡착시험을 수행하였다. 이 때 측정된 공극 부피를 바탕으로 각 세일 시료의 흡착량을 계산할 수 있다. 시험 수행을 위한 메탄가스의 초기압력은 최대 약 4,500 psia까지이며, 시험온도는 30℃이다.

### 3.4. 고압 시험 절차

흡착시험에 앞서 절차에 따라 시험을 수행하기 위하여 순서도를 구축하였다(Fig. 8). 먼저 목적에 따라 온도, 압력, 시료의 입자크기, 시료의 질량 등의 시험조건을 설정하고 시료를 준비한다. 이후 일정 온도에서 압력에 따라 흡착시험을 수행하고, 시험데이터를 바탕으로 흡착량을 계산한다. 압력에 따른 흡착량을 랭뮤어 흡착등온선에 근사하여 랭뮤어 상수  $V_L$ 와  $P_L$ 을 도출할 수 있다.

만약 압력에 따른 흡착량이 랭뮤어 흡착등온선을 따르지 않는 경우, 다양한 원인이 존재한다. 1) 랭뮤어 흡착등온선을 따르지 않으나 IUPAC 흡착등온선 분류 중의 하나를 따르는 경우, 2) 시료의 처리에 문제가 있는 경우, 3) 장비에서 누출(leak) 등의 문제가 발생하는

경우 등이 있다. 첫 번째 원인의 경우, 순서도 중 ‘랭뮤어 흡착등온선에 근사(Langmuir curve fitting)’하는 단계에서 조건에 부합하는 IUPAC 흡착등온선의 이론 중 조건에 부합하는 이론을 적용하여 시험데이터를 분석할 수 있다. 이외의 경우, 시료와 장비의 상태를 점검하고, 시험조건이 부합하지 않는 경우에는 조건을 수정한 뒤 일련의 과정을 반복한다. 최종적으로 압력에 따른 흡착량이 랭뮤어 흡착등온선을 따르는 경우에는 시험결과를 분석하고 흡착시험을 종료한다.

## 4. 연구결과

### 4.1. 지화학 분석 결과

파 · 분쇄가 완료된 세일 시료의 일부를 사용하여 지화학 분석을 수행하였으며, TOC 분석 결과는 Table 2와 같다. 측정된 TOC는 3.18–9.86%이고, 선별된 시료 내에서는 지질학적 층서 또는 심도에 따른 TOC 변화 양상이 나타나지 않았다.

Fig. 9는 XRF 분석 결과를 나타내고 있다. 리아드 분지 시료의 경우, 주성분이  $\text{SiO}_2$ (68.2–81.8%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.1–13.1%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.1–4.2%),  $\text{CaO}$ (0.3–5.6%) 순으로 나타났으며, 혼리버 분지의  $\text{SiO}_2$  함량(44.9%)과 비교할 때, 엑쇼와 패트리 시료에서  $\text{SiO}_2$  함량이 비교적 높은 것으로 확인되었다.

Fig. 10은 각 시료의 XRD 분석결과를 보여주고 있으며, 석영(quartz, 54.4–78.3%), 백운모/일라이트(muscovite/illite, 11.3–38.1%), 방해석(calcite, 0.0–7.7%), 황철석(pyrite, 2.9–8.0%) 등에 대한 함량을 나타내고 있다. 주 구성 광물은 석영과 백운모/일라이트이며, 황철석의 함량은 작지만 모든 시료에서 관찰되었다. 그러나

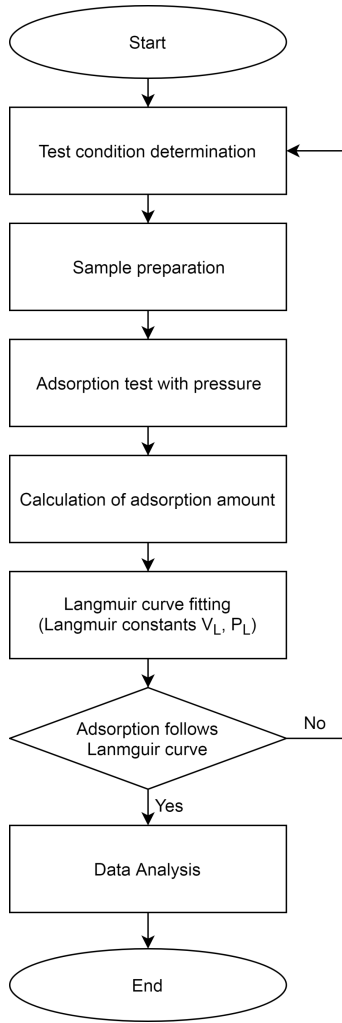


Fig. 8. Flowchart of adsorption test.

방해석은 Exshaw C와 Patry A에서만, 백운석(dolomite)는 Exshaw C, Patry A, B에서만 확인되었다. 또한 클로라이트(chlorite)는 가장 상부에서 시추된 Exshaw A 시료에서만 확인되었다. 연구시료에서 광물조성은 대부분 석영과 백운모/일라이트로 구성되어 있으며, 방해석, 백운석 및 클로라이트는 일부 시료에서 미량으로 관찰되었다.

#### 4.2. 고압 메탄가스 흡착시험

흡착시험에 앞서 각 시료의 질량과 공극 부피를 측정하였다. 공극 부피는 헬륨가스와 부피법을 이용해 측정했으며, 초기 압력은 약 200 psig로 각각의 시료에 대하여 3번씩 void volume을 측정하여 평균값을 사용하였다. 이후 10/20 mesh의 일정한 크기를 갖는 Exshaw C 시료를 대상으로 Fig. 8에 나타난 순서도에 따라 흡착시

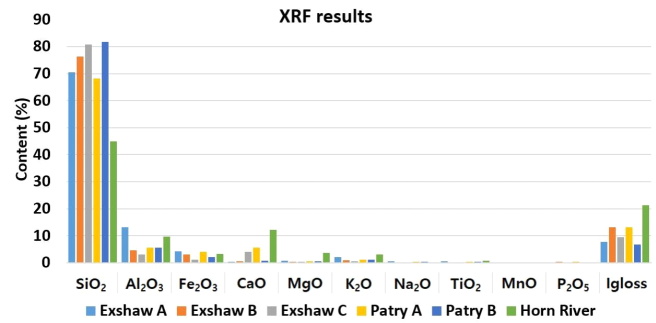


Fig. 9. XRF results of the shale samples from the Liard and Horn River Basins.

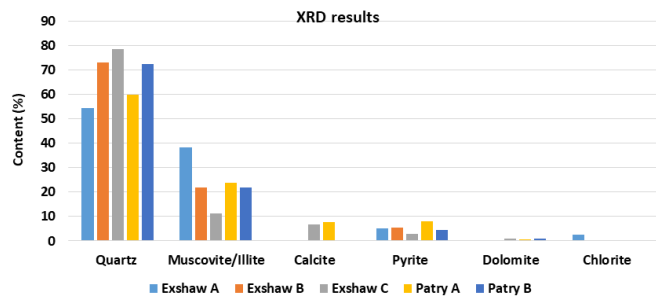


Fig. 10. XRD results of shale samples from the Liard Basin.

험을 진행하였으며, 평형 압력 증가에 따른 흡착량 결과는 Fig. 11과 같다. 실험을 통해 얻어진 평형압력을 이용하여 랭뮤어 흡착등온선에 근사한 결과, 랭뮤어 부피(Langmuir volume)와 압력(Langmuir pressure)은 각각 99.4 scf/ton, -24.4 psia 그리고 결정계수

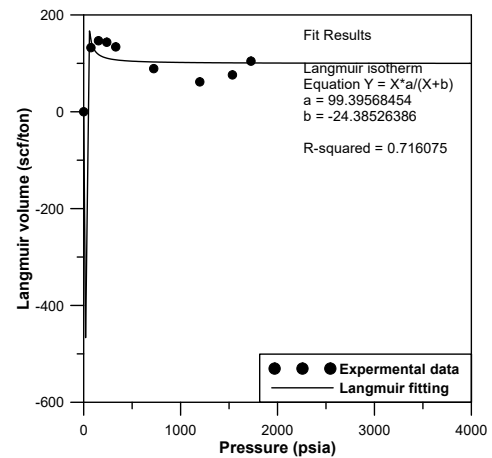


Fig. 11. Methane adsorption isotherm of Exshaw C (10/20 mesh).

Table 2. TOC of the shale samples.

| Classification | Exshaw A | Exshaw B | Exshaw C | Patry A | Patry B |
|----------------|----------|----------|----------|---------|---------|
| TOC (%)        | 3.18     | 9.86     | 5.38     | 6.42    | 3.54    |

(R-squared)는 0.72로 나타났다. 랭뮤어 흡착등온식의 가정에 따르면 변수 두 개 모두 음수를 보일 수 없고, 일반적인 흡착곡선을 따르지 않는 것을 확인할 수 있다. Ross and Bustin (2007a)의 연구에 따르면 과흡착이나 랭뮤어 흡착등온식의 변수가 음수를 나타내는 경우, 흡착등온선을 따르지 않는 이유는 헬륨과 메탄가스의 시료 사이즈 차이에서 기인하며, 이는 시료 사이즈를 변경함으로써 문제를 해결할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 세일 시료의 사이즈를 문제로 가정하였고 Fig. 8에서 시험조건을 설정하는 단계로 돌아가 시료의 크기를 20 메쉬 이상( $< 0.841$  mm)으로 증가시키고, 일련의 흡착시험을 다시 수행하였다.

Fig. 12(c)는 Exshaw C 시료 중 20 메쉬 이상의 입자만을 이용한

실험 결과를 보여준다. 랭뮤어 흡착등온선과 근사한 결과 결정계수가 약 0.98로 평형 압력에 따른 흡착 부피가 랭뮤어 흡착등온선과 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 동일한 방법으로 Exshaw A, B, Patry A, B 시료에 대한 흡착시험을 수행하였으며, 결과는 Fig. 12와 Table 3에 나타났다. 각 시료의 랭뮤어 부피는 101.8부터 167.0 scf/ton, 랭뮤어 압력은 97.5에서 881.3 psia로 확인되었으며, 저류층 심도나 각 멤버에 따른 변화도 뚜렷하게 구분되지 않는 것으로 확인되었다. 또한 대상 저류층과 인접한 혼리버 층에서 채취된 세일 시료의 랭뮤어 부피와 압력의 분포가 각각 50–150 scf/ton과 200–1,200 psia 인 걸 감안할 때 랭뮤어 부피와 랭뮤어 압력이 유사함을 확인할 수 있다(Kim *et al.*, 2017). 따라서 경제적 생산이 이뤄지고 있는 대부분

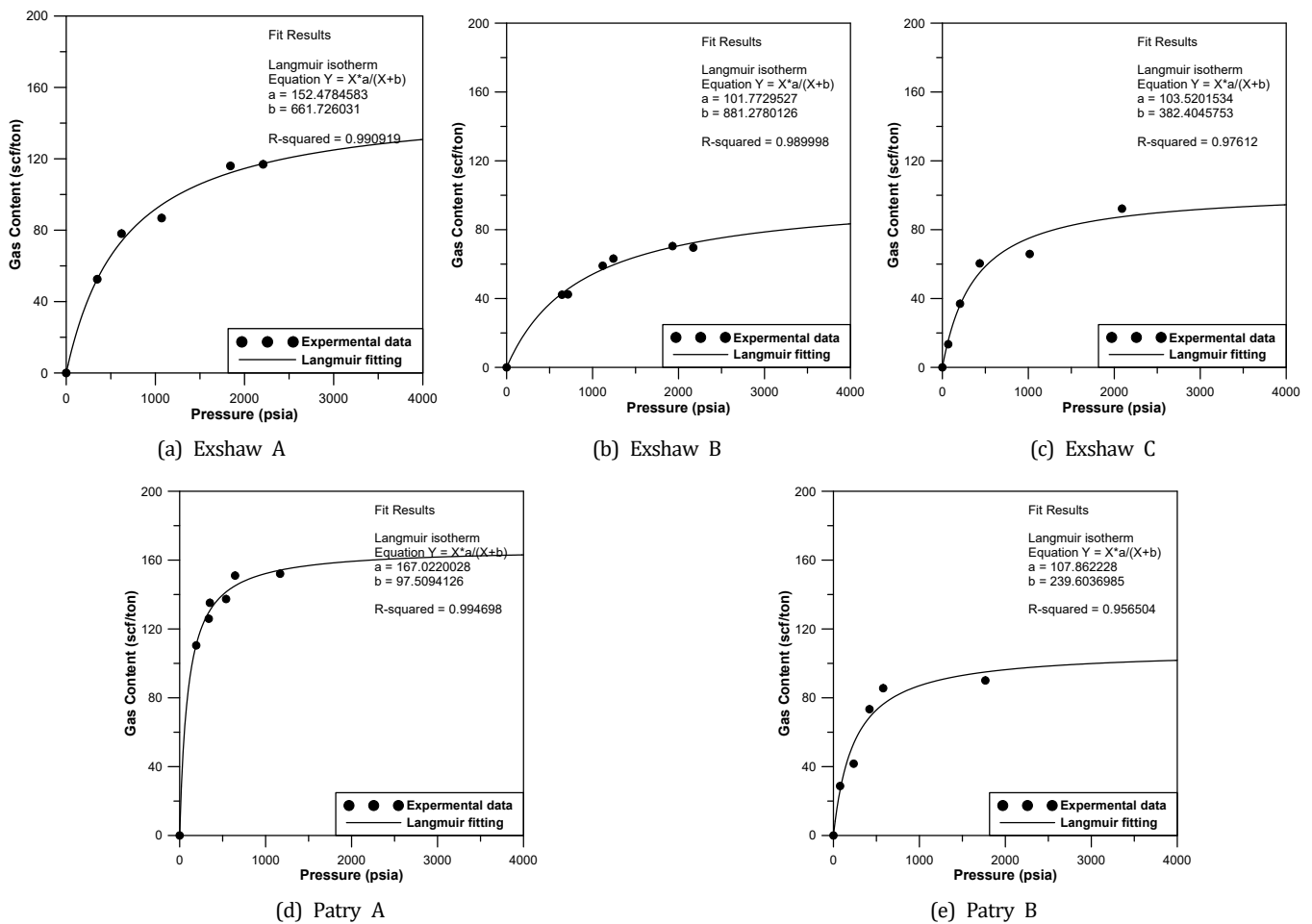


Fig. 12. Methane adsorption isotherm of shale samples from the Liard Basin.

Table 3. Langmuir parameters of the shale samples from the Liard Basin.

| Samples                   | Exshaw A | Exshaw B | Exshaw C | Patry A | Patry B |
|---------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|
| Langmuir volume (scf/ton) | 152.5    | 101.8    | 103.5    | 167.0   | 107.9   |
| Langmuir pressure (psia)  | 661.7    | 881.3    | 382.4    | 97.5    | 239.6   |



의 셰일 플레이에서의 생산가스가 자유가스인 것을 미루어 볼 때, 리아드 분지의 셰일 플레이 역시 자유가스를 주로 생산할 수 있을 것으로 판단할 수 있으며, 흡착가스를 생산하기 위해서는 충분한 압력 강하나 메탄가스보다 흡착 성향이 강한 CO<sub>2</sub> 가스 주입과 같은 가스회수증진 공법이 필요할 것으로 보인다.

### 4.3. TOC와의 상관관계

셰일 시료의 랭뮤어 흡착등온선을 도출하는 것은 매우 중요하지만, 대상층의 모든 시료를 대상으로 실험을 수행할 수 없기 때문에 저류층 특성화를 통한 저류층 해석 기술이 필요하다. 저류층 특성화를 위해서는 랭뮤어 부피, 압력과 밀접한 관계를 보이는 물성 간의 상관관계를 도출하는 것이 중요하며, 이는 대상 저류층의 지질학적, 지화학적 특성에 따라 달라질 수 있다. 본 연구에서는 TOC, 주요 원소 및 광물 함량이 흡착 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해서 최대가스 흡착량인 랭뮤어 부피와의 상관관계를 분석하였다. Fig. 13은 각 시료의 TOC 분석 결과와 랭뮤어 부피 간의 상관관계를 나타낸다. TOC는 최소 3.18%에서 최대 9.86%로 분포하며, Kim *et al.* (2017)의 TOC 대비 흡착량 측정 연구에서 셰일 가스의 잠재성이 있는 양질의 유기물 함량으로 약 4% 이상의 TOC를 제안하였음을 고려하면 본 연구에서 흡착 시험에 사용한 셰일 시료는 TOC 측면에서 봤을 때 양질의 시료라고 볼 수 있다. 일반적으로 랭뮤어 부피는 TOC와 비례관계를 보이지만, 연구시료에서는 선형적 관계를 보이지 않고 산발적으로 분포해 있는 것을 확인할 수 있었다. 이전 연구결과에 따르면 리아드분지의 베사리버 층에서 측정 및 계산된 비트리나이트 반사도는 2.39–3.25%로 열적으로 과성숙된 셰일임을 지시한다(Ferri *et al.*, 2012). 과성숙 셰일의 경우 흡착 능력을 잃어버리기 때문에 대부분의 가스는 공극에 존재하는 자유가스 형태로 존재하며, TOC와 흡착량과의 뚜렷한 상관관계가 관찰되기 어렵다(Zhou *et al.*, 2014). 따라서 리아드 분지 내 베사리버층의 셰일은 TOC가 흡착 능력을 잃어버린 상태일 것으로 판단된다. 결과적으로 리아드 분지 셰일 플레이는 단순히 TOC를 이용해 흡착 능력을 도출하는 것은 어려운 것으로 판

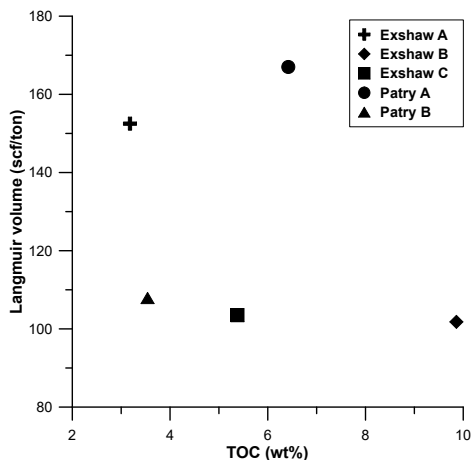


Fig. 13. Correlation between TOC and Langmuir volume in this study.

단된다.

### 4.4. 주요 원소 및 광물 함량과의 상관관계

셰일가스의 흡착 능력과 가장 밀접한 관계를 보이는 것으로 알려진 TOC 외에도 주요 원소나 점토광물의 함량에 의해 흡착량이 결정될 수도 있기 때문에, XRF와 XRD에 의해 도출된 주요 원소와 광물 함량에 대한 랭뮤어 부피와의 상관관계를 분석하였다. 이를 위해 셰일의 흡착 능력을 대표하는 랭뮤어 부피와 주요 원소 그리고 점토광물의 함량에 대하여 단순선형회귀분석을 수행하였다. Fig. 14는 랭뮤어 부피와 셰일 시료의 주요 성분인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO와의 상관관계를 나타낸다. 그림에서 랭뮤어 부피와 SiO<sub>2</sub> 함량의 분석결과, 결정계수가 약 0.84로 음의 선형관계가 뚜렷하게 나타났으며, 다른 4개의 주요 원소와는 비교적 비례하는 값을 보였다. 특히 많은 셰일 시료를 확보하여 추가적인 분석이 수행될 경우, 함량이 매우 낮은 CaO를 제외하고 SiO<sub>2</sub> 함량이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량과의 정량적 혹은 경험적 수식으로 나타냄으로써 원소 함량을 토대로 저류층 특성화에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

앞선 주요 원소와의 상관성 분석을 통해 석영의 주 구성원소인 SiO<sub>2</sub>, 그리고 점토광물의 주 구성 원소인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 랭뮤어 부피에 미치는 영향을 확인했기 때문에, 광물 함량 분석에서도 두 가지 광물이 선형관계를 보일 것으로 예상된다.

시료의 주요 광물은 석영과 일라이트로 나타났으며 랭뮤어 부피와의 상관관계 분석을 수행하였다. 석영의 경우, SiO<sub>2</sub>의 결과와 유사하게 높은 결정계수를 확인할 수 있었으며, 흡착량과 음의 선형관계를 보였다. 일라이트의 경우 비례하는 경향을 보였으나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 상관관계 분석 결과와 유사하게 결정계수가 비교적 낮게 나타났다. 이는 Patry A 시료에 대한 영향으로 확인되며, 향후 더 많은 시료를 확보하여 재분석할 필요가 있다(Fig. 15a, b). 과성숙된 셰일의 경우, 일라이트와 같은 점토 광물에 메탄가스가 흡착되기도 하며, 점토 광물의 함량에 따라 흡착 총량이 증가할 수 있다(Fan *et al.*, 2014). 리아드 분지 셰일 시료의 경우, 이미 기존 연구를 통해 리아드 분지의 셰일 시료가 과성숙된 상태임이 밝혀진 바 있으며(Ferri *et al.*, 2012), 점토 광물과 흡착 부피가 비례하는 관계를 나타냈다. 따라서 광물 함량을 기준으로 랭뮤어 부피에 대한 추정이 가능할 것으로 기대되며, 주요 원소 및 광물의 함량과 흡착 총량 간의 상관관계를 저류층 특성화에 활용할 수 있을 것으로 보인다.

## 5. 토의 및 결론

본 연구에서는 캐나다 리아드 분지에 위치한 베사리버층 내의 엑쇼와 패트리 멤버 셰일의 흡착특성을 분석하기 위하여 지화학 분석을 수행하고 고압 메탄가스 흡착시험을 통해 랭뮤어 부피와 압력을 도출하였으며, 결과는 다음과 같다.

1. 지화학 분석을 위해 TOC, 주요 원소 및 광물 함량을 도출하였으며, TOC는 3.18–9.86%, 주요 원소의 함량은 SiO<sub>2</sub>(68.2–81.8%),

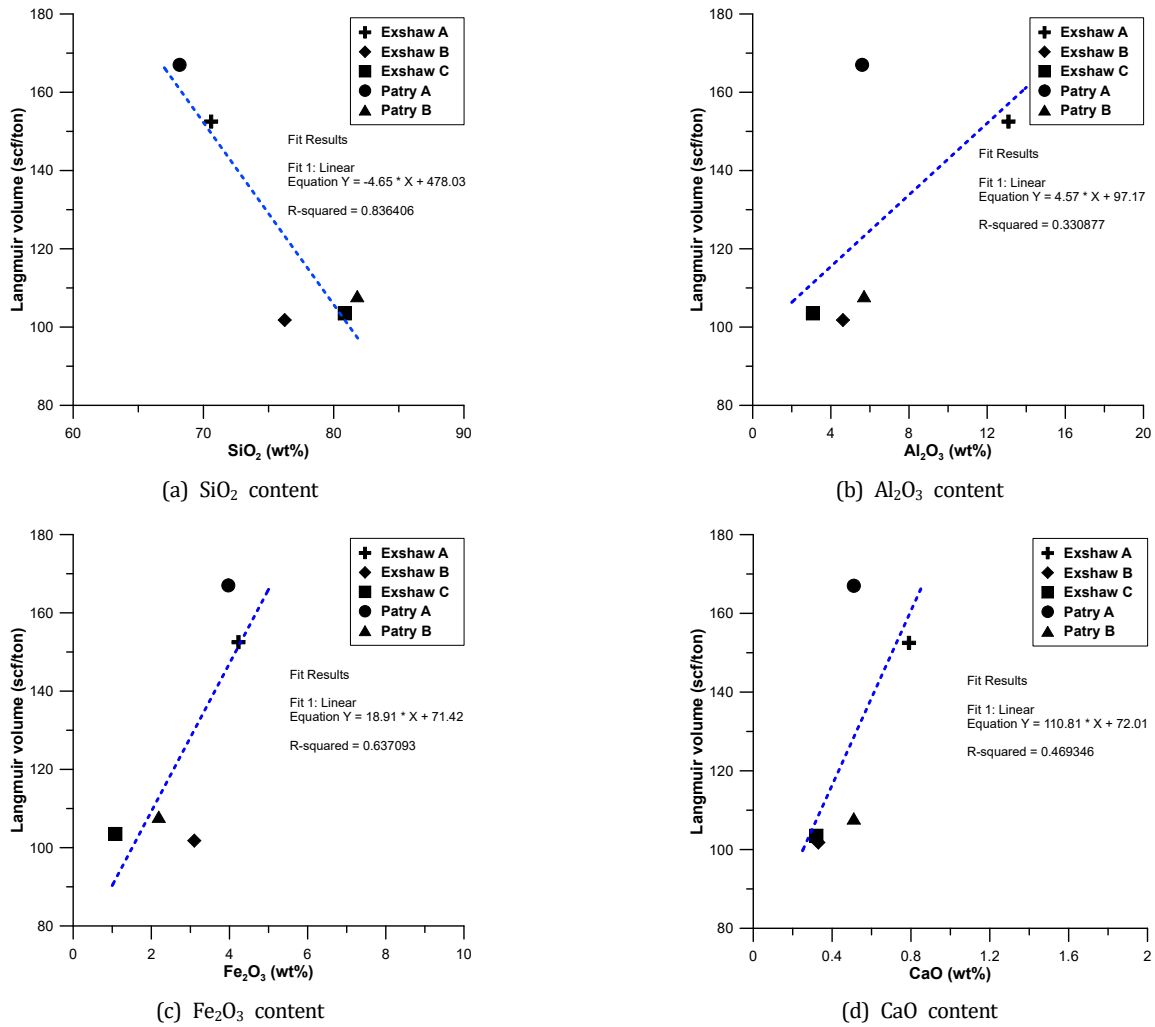


Fig. 14. Correlation between XRF results and Langmuir volume.

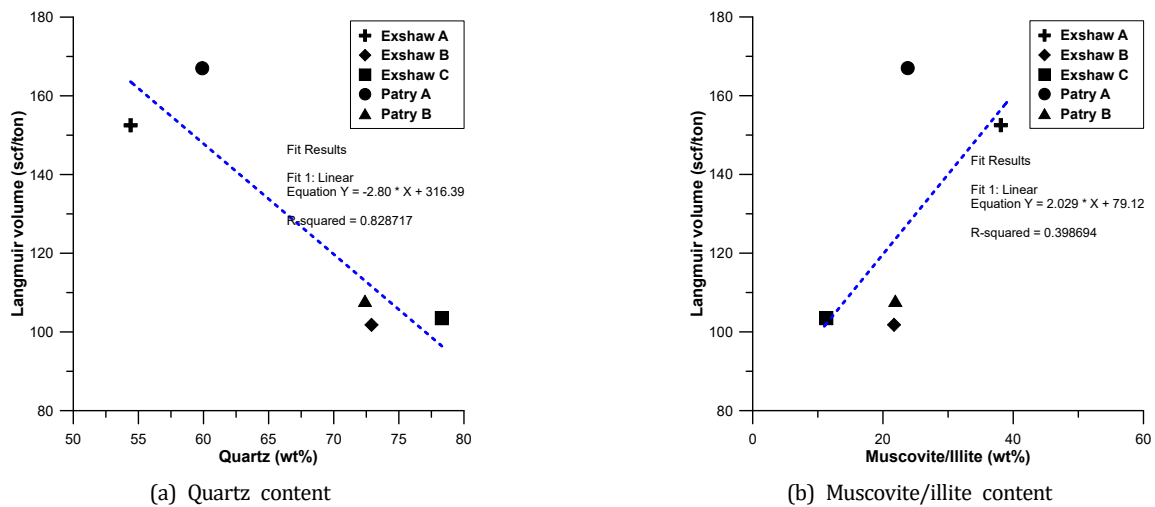


Fig. 15. Correlation between XRD results and Langmuir volume in this study.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.1—13.1%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.1—4.2%),  $\text{CaO}$ (0.3—5.6%), 광물의 함량은 석영(54.4—78.3%), 백운모/일라이트(11.3—38.1%), 방해석(0.0—7.7%), 황철석(2.9—8.0%) 등으로 나타났으며, 시료의 수집 위치에 따른 지화학 물성의 특징이 확인되지 않았다.

2. 고압 메탄가스 흡착시험 결과, 흡착 능력을 대표하는 랭뮤어 부피와 압력은 각각 101.8—167.0 scf/ton, 97.5—881.3 psia로 나타났다으며, 랭뮤어 압력이 비교적 낮아 흡착가스를 생산하기 위해서는 충분한 압력 강하나 가스회수증진법이 필요함을 확인하였다.

3. 지화학조성 및 광물조성 분석과 흡착시험 결과를 이용하여 셰일의 지화학조성과 흡착용량간 상관관계를 분석하였으며, 흡착 총량이  $\text{SiO}_2$  및 석영 광물의 함량과는 반비례, 점토 광물의 함량과는 비례하는 결과를 나타냈다. 따라서 추가적인 실험을 통해 주요 원소 및 광물의 함량과 흡착 총량 간의 상관관계를 정량화된 관계식으로 나타낸다면 저류층 특성화에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 사사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2017851003 0880). 논문에 사용된 자료를 제공해 주신 캐나다 하베스트사에 감사드립니다. 마지막으로 논문의 초고를 검토해 주신 두 분의 심사자에게 감사드립니다.

## References

- Ambrose, R.J., Hartman, R.C., Diaz-Campos, M., Akkutlu, I.Y. and Sondergeld, C., 2010, New pore-scale considerations for shale gas in place calculations. In: SPE 131772, presented at the Society of Petroleum Engineers Unconventional Gas Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, February 23–25, 17 p.
- Beaton, A.P., Pawlowicz, J.G., Anderson, S.D.A., Berhane, H. and Rokosh, C.D., 2010a, Rock eval, total organic carbon and adsorption isotherms of the Duvernay and Muskwa Formations in Alberta: Shale gas data release, Energy Resources Conservation Board. ERCB/AGS Open File Report 2010-04, 33 p.
- Beaton, A.P., Pawlowicz, J.G., Anderson, S.D.A., Berhane, H. and Rokosh, C.D., 2010b, Rock eval, total organic carbon and adsorption isotherms of the Montney Formation in Alberta: Shale gas data release, Energy Resources Conservation Board, ERCB/AGS Open File Report 2010-05, 37 p.
- Behar, F., Beaumont, V. and De B. Penteado, H. L., 2001, Rock-Eval 6 technology: Performances and developments. Oil & Gas Science and Technology, 56(2), 111–134.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. and Teller, E., 1940, On a theory of Vander Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, 62, 1723–1732.
- Chen, Y., Jiang, S., Zhang, D. and Liu, C., 2017, An adsorbed gas estimation model for shale gas reservoirs via statistical learning. Applied Energy, 197, 327–341.
- Curtis, J.B., 2002, Fractured shale-gas systems. AAPG Bull, 86, 11, 1921–1938.
- Dranchuk, P.M. and Abou-Kassem, J.H., 1975, Calculation of Z factors for natural gases using equations of state. Journal of Canadian Petroleum Technology, 14, 3, 34–36.
- Dubin, M.M., 1960, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chemical Reviews, 60, 2, 235–241.
- Fan, E., Tang, S., Zhang, C., Guo, Q. and Sun, C., 2014, Methane sorption capacity of organics and clays in high-over matured shale-gas systems. Energy Exploration & Exploitation, 32, 6, 927–942.
- Ferri, F., Hickin, A.S. and Reyers, J., 2012, Horn River Vasin-equivalent strata in Besa River Formation shale, Northeastern British Columbia (NTS 094K/15). In Geoscience Reports 2012, British Columbia Ministry of Energy and Mines, 1–15 p.
- Ferri, F., McMechan, M., Creaser, R. and Friedman, R., 2016, Depositional model for shale gas deposits of the Besa River Formation in Liard Basin, British Columbia, AAPG Search and Discovery Article, 1 p.
- Gas Adsorption Technology, 2019, <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/tag/adsorpti-on-isotherm-types/>
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, M.B. and Littke, R., 2014, Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. International Journal of Coal Geology, 123, 34–51.
- Gibbs, J.W., 1961, The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, vol. 1., Dover, New York(NY).
- Gu, Y., Ding, W., Yin, S., Yin, M. and Xiao, Z., 2017, Adsorption characteristics of clay minerals in shale. Petroleum Science and Technology, 36, 2, 108–114.
- Heller, R. and Zoback, M., 2014, Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 8, 14–24.
- Jang, H.C., Kim, C.J. and Lee, J.H., 2016, Adsorption characteristics of the shale matrix in Mancos and Eagle Ford

- Basins, USA. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 38, 16, 2336-2342.
- Ji, L., Zhang, T., Milliken, K.L., Qu, J. and Zhang, X., 2012, Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry*, 27 (12), 2533-2545.
- Karim, S., Andrea, V., Andrés, G.B. and Cecilia, S., 2010, Adsorption of methane in porous materials as the basis for the storage of natural gas, In: Primož Porocnik (Ed.), *Nature Gas*. IntechOpen, 205-244 p.
- Kim, J., Kim, D., Lee, W., Lee, Y. and Kim, H., 2017, Impact of total organic carbon and specific surface area on the adsorption capacity in Horn River shale. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 331-339.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 9, 1361-1403.
- Lee, J.Y., So, Y.S., Kim, Y.W., Lee, J.H. and Shin, C.H., 2015b, Geologic characteristics and development trend of South China shale gas basins. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 52, 2, 223-238.
- Lee, J.Y., So, Y.S., Park, D.J., Yoon, W.J. and Shin, C.H., 2015a, Geologic characteristics and development trend of North China shale gas basins. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 52, 2, 239-250 (in Korean with English abstract).
- Li, A., Wenlong, D., Xuehui, Z., Xiangyu, C., Min, Z., Fuquan, F. and En, C., 2017, Investigation of the methane adsorption characteristics of marine shale: A case study of lower Cambrian Qiongzhusi shale in Eastern Yunnan Province, South China. *Energy Fuels*, 31, 3, 2625-2635.
- Li, J., Yan, X., Wang, W., Zhang, Y., Yin, J., Lu, S., Chen, F., Meng, Y., Zhang, X., Chen, X., Yan, Y. and Zhu, J., 2015, Key factors controlling the gas adsorption capacity of shale: A study based on parallel experiments. *Applied Geochemistry*, 58, 88-96.
- Mengal, S.A. and Wattenbarger, R.A., 2011, Accounting for adsorbed gas in shale gas reservoirs. In: SPE 141085, presented at the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, September 25-28, 15 p.
- Menon, P.G., 1968, Adsorption at high pressures, *Chemical Reviews*, 68, 3, 277-294.
- National Energy Board, 2016, The unconventional gas resources of Mississippian-Devonian shales in the Liard Basin of British Columbia. The Northwest Territories, and Yukon-Energy, Briefing Note, 16 p.
- Nuttall, B.C., Eble, C.F., Drahovzal, J.A. and Bustin, R.M., 2005, Analysis of Devonian black shales in Kentucky for potential carbon dioxide sequestration and enhanced natural gas production. Kentucky Geological Survey Report DE-FC26-02NT41442.
- Ross, D.J.K. and Bustin, R.M., 2007a, Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs. *Fuel*, 86, 17-18, 2696-2706.
- Ross, D.J.K. and Bustin, R.M., 2007b, Shale gas potential of the lower Jurassic Gordondale member, northeastern British Columbia, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 55, 51-75.
- Ross, D.J.K. and Bustin, R.M., 2009, The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26, 6, 916-927.
- Shin, C.H., Lee, C.Y., Yoon, J.I. Kim, J.G. and Lee, S.M., 2015, Investigations on the development trends and prospects of China shale gas resources. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 52, 2, 251-262 (in Korean with English abstract).
- Shin, C.H., Lee, S.M., Kwon, S.I., Park, D.J. and Lee, Y.S., 2012, A classification and a survey on the core technology for shale gas development. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 49, 3, 395-410 (in Korean with English abstract).
- Sing, K.S.W., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57, 4, 603-619.
- Son, J.H., Lee, H.S. and Kwon, S.H., 2018, The effect of mineral composition and rock fabric on brittleness index: An example using the Montney Formation, Canada. *Journal of Petroleum and Sedimentary Geology*, 1, 1, 16-31.
- Tang, X., Ripepi, N., Luxbacher, K. and Pitcher, E., 2017, Adsorption models for methane in shales: Review, comparison, and application. *Energy Fuels*, 31, 10, 10787-10801.
- Tsai, M.C., Chen, W.N., Cen, P.L., Yang, R.T., Kornosky, R.M., Holcombe, N.T. and Strakey, J.P., 1985, Adsorption of gas mixture on activated carbon. *Carbon*, 23, 2, 167-173.
- U.S. Energy Information Administration (EIA), 2020, Annual



- Energy Outlook 2020, 49 p.
- Wang, Y., Zhu, Y., Liu, S. and Zhang, R., 2016, Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales. *Fuel*, 181, 227-237.
- Zhou, Q., Xiao, X., Tian, H. and Pan, L., 2014, Modeling free gas content of the Lower Paleozoic shales in the Weiyuan area of the Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 56, 87-96.