

文章编号: 2095-4980(2020)05-0771-04

## 基于太赫兹光谱的页岩有机质定量分析

张 燕, 詹洪磊, 陈思同, 李新宇, 任泽伟, 陈 儒, 孟昭晖, 秦凡凯, 赵 昆\*

(中国石油大学(北京)石油和化工行业油气太赫兹波谱与光电检测重点实验室, 北京 102249)

**摘 要:** 页岩是油气储层的主要类型之一, 其微量有机质的准确表征是油气资源勘探中的一大热点和难点。利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)对不同原油含量(ppm 级)的页岩进行测试与分析, 结果表明, 太赫兹光谱响应与页岩有机质含量存在单调关系: 随着原油浓度增加, 单位厚度太赫兹时域光谱幅值衰减系数线性增加。结合有效介质理论, 确定了太赫兹介电常数与 200 ppm 以下原油含量之间的线性关系。研究表明, 太赫兹时域光谱技术可作为页岩中微量原油表征的有效方法, 对提高油气资源勘探效率具有重要意义。

**关键词:** 原油; 页岩; 太赫兹; 定量分析

**中图分类号:** TE622.3

**文献标志码:** A

**doi:** 10.11805/TKYDA2019236

## Quantitative analysis of shale organic matter based on terahertz spectrum

ZHANG Yan, ZHAN Honglei, CHEN Sitong, LI Xinyu, REN Zewei, CHEN Ru,  
MENG Zhaohui, QIN Fankai, ZHAO Kun\*

(Key Laboratory of Terahertz Spectrum and Photoelectric Detection for Petroleum and Chemical Industry,  
China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Shale is one of the main type of oil and gas reservoirs. The accurate characterization of trace organic matter is a hotspot and bottleneck in oil and gas exploration. Terahertz Time Domain Spectroscopy(THz-TDS) is employed to scan and analyze shale with different crude oil contents(ppm level). The results show that there is a monotonic relationship between THz parameter and the content of organic matter. With the increase of crude oil concentration, the attenuation coefficient of THz amplitude per unit thickness increases linearly. Combined with the theory of effective media, the linear relationship between THz dielectric constant and crude oil content below 200 ppm is determined. Therefore, THz-TDS can be used as an effective method for characterization of trace crude oil in shale, which is of great significance for the improvement of the exploration efficiency of oil and gas resources.

**Keywords:** crude oil; shale; terahertz; quantitative analysis

随着非常规油气资源重要性的不断增加, 页岩油气已成为石油地质学的研究热点。由于页岩的非均质性及其矿物、有机质组成的复杂性, 页岩的资源评价和储层预测具有一定难度, 特别是对于页岩中微量有机质的准确表征, 目前尚存在诸多问题, 影响了页岩资源的开发和利用<sup>[1-4]</sup>。利用地震解释等手段, 可计算某一区块富有机质页岩厚度, 利用富有机质页岩层段确定连通井段, 可研究其分布规律, 并利用页岩沉积过程中的区域沉积特征预测富有机质页岩的分布<sup>[5-7]</sup>。但低成本、便捷的微量有机质检测理论和技术仍是页岩储层评价的一大挑战, 发展新的页岩储层评价方法是传统方法的良好补充, 值得深入研究。

太赫兹光谱是波长位于远红外和毫米波之间的电磁波, 利用对极性有机分子具有强吸收等特点可对页岩中微量石油进行检测。同时, 由于太赫兹光子能量低, 在检测过程中对样本无损伤, 样本的原始性质得以在太赫兹光谱中准确体现<sup>[8]</sup>。目前, 太赫兹光谱技术作为非接触式检测手段, 在诸多领域具有非常重要的应用, 已发

收稿日期: 2019-07-02; 修回日期: 2019-08-19

基金项目: 北京自然科学基金资助项目(1184016); 中国石油大学(北京)研究生教育质量与创新工程重点资助项目(yjs2017029); 国家自然科学基金资助项目(11804392; 11574401); 中国石油大学(北京)青年拔尖人才资助项目(2462017YJRC029; 2462018BJC005)。

作者简介: 张 燕(1995-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为页岩的太赫兹光谱分析。email:1060675796@qq.com

\*通信作者: 赵 昆 email:zhk@cup.edu.cn

展成为油气光学探测技术的主要方法之一,在石油勘探领域具有广阔的应用前景<sup>[9-13]</sup>。本文采用太赫兹时域光谱技术,对不同含油量的页岩进行测试与定量分析,并结合热重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)和X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析,明确了页岩的基本物理性质。结果表明,页岩中的微量有机质对太赫兹波敏感,太赫兹光谱技术可对页岩有机质进行准确表征。

## 1 实验方法

本文采用的样本来自某地区埋藏深度为 1 500 m 的页岩。如图 1 所示。XRD 分析表明,页岩中主要含有二氧化硅和镁方解石。在 50~1 000 °C 范围内对氮气氛围中的页岩进行热重分析,加热速率为 20 °C/min。热重曲线大致可分为 3 个阶段: a) 30~250 °C,失重率约 0.5%, TG 曲线表现为下降缓慢,页岩中的自由水挥发和矿物间结晶水脱去; b) 250~630 °C,少量的黄铁矿分解<sup>[14]</sup>,导致质量损失为 2.5%; c) 630 °C 以上,为失重的主要阶段, TG 曲线下降迅速,页岩失重率约为 13.71%,矿物分解于 784 °C 处达到峰值,放出了最多的热量。镁方解石的分解主要发生在这个温度范围内,镁方解石分解生成二氧化碳,随着二氧化碳的析出,页岩的质量进一步降低。

图 2 为实验过程的示意图。将选定的 0.2 g 原油在丙酮中稀释 100 000 倍,得到原油浓度为 20 ppm 的混合溶液。将 0.5~5 g 溶液分别与 5 g 页岩在 50 mL 丙酮中混合,搅拌 5 min,放入 65 °C 烘箱中干燥 20 min,蒸发丙酮,然后冷却至室温,得到原油浓度为 0~200 ppm 的页岩-原油混合物。将混合好的粉末与聚乙烯粉末混合均匀后倒入压片机模具中,在 20 MPa 下保持 2 min,获得直径为 30 mm、厚度约为 2 mm 的含油微量原油的片状页岩。最后,使用透射式太赫兹时域光谱在室内条件(温度为 22 °C,湿度为 5%)下对页岩进行测试<sup>[8-10]</sup>。

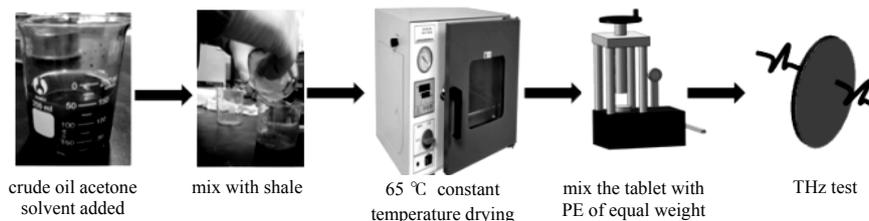


Fig.2 Schematic representation of the entire experimental process  
图 2 实验过程的示意图

## 2 结果与讨论

本研究中参考的太赫兹时域光谱为太赫兹波透过空气后的时域信号,样本的太赫兹时域光谱为太赫兹波透过含有微量原油的压片页岩后的时域信号。相比于参考信号,由于页岩及原油对太赫兹波的吸收,样本的太赫兹时域光谱信号峰值有所衰减,且岩石在太赫兹波段的折射率大于空气,峰值所对应的延迟时间明显增大。如图 3 所示,不同原油含量页岩的太赫兹时域光谱幅值存在不同程度的差异。相比于参考信号的峰值强度  $E_{PR}(=1.9206 \text{ V})$ ,页岩的峰值强度  $E_{PS}$  存在明显衰减。当原油浓度分别为 0, 60, 160 和 200 ppm 时,太赫兹时域光谱最大振幅分别为 0.9914 V, 0.0907 V, 0.08545 V, 0.08392 V。原油主要由烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃等多种液态烃组成,由于极性物质中的分子间相互作用对太赫兹波有很强的吸收<sup>[15-17]</sup>,太赫兹时域光谱信号随页岩中原油含量  $C$  的增加呈下降趋势。

为定量描述太赫兹光谱响应与页岩中原油含量的关系,定义单位厚度幅值衰减系数为:

$$\beta = (E_{PR} / E_{PS}) / d \quad (1)$$

式中  $d$  为样本在测试点处的厚度<sup>[18]</sup>。

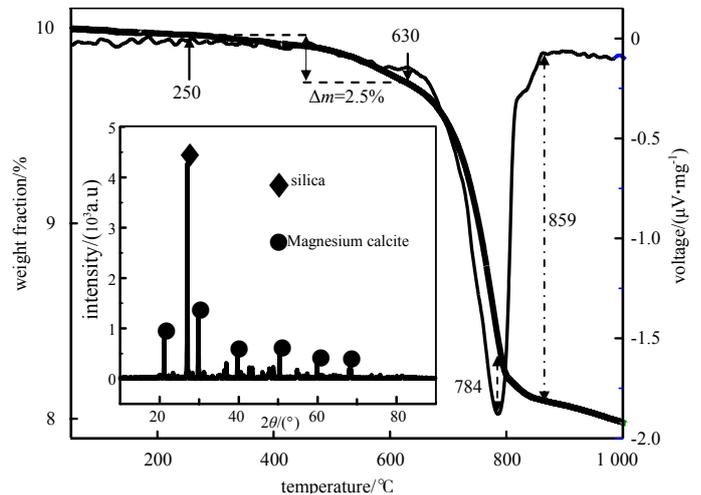


Fig.1 TGA curve and XRD pattern of shale  
图 1 页岩的 TGA 及 XRD 图谱

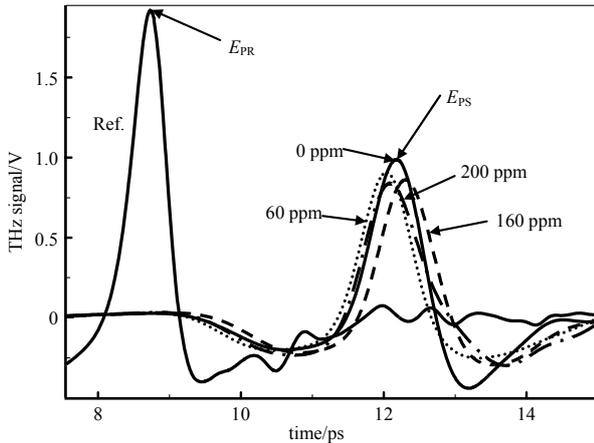


Fig.3 THz-TDS of selected shale-crude oil mixtures  
图 3 所选页岩-原油混合物的 THz-TDS 图

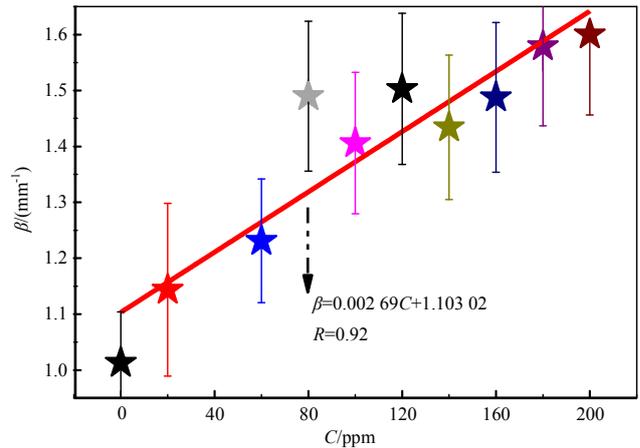


Fig.4 Linear relationship between  $\beta$  and concentration  $C$   
图 4  $\beta$  和浓度  $C$  之间的线性关系

由图4可知， $\beta$ 随浓度 $C$ 增大而增大，浓度由0增加到200 ppm时， $\beta$ 从1.051  $\text{mm}^{-1}$ 增加到1.603  $\text{mm}^{-1}$ 。线性拟合模型为 $\beta=0.00269C+1.10302$ ，相关系数 $R=0.92$ ，说明拟合模型可信度高，页岩的太赫兹光谱响应参数与原油浓度存在线性关系，这为页岩中微量有机质的直接检测提供了新方法，对储层精确评价具有重要参考意义。

太赫兹光谱响应与页岩中原油含量满足单调关系，因此，研究其检测机制时，可将样品看作原油与页岩的复合介质，复合材料的光学性能往往用有效介质理论来表征。太赫兹时域光谱系统对样本进行测试时，读取和保存的信号为样本的太赫兹时域谱数据。对太赫兹时域谱作快速傅里叶变换，得到太赫兹脉冲随频率变化的波形，即太赫兹频域幅值谱。以 $E_{PR}(\omega)$ 和 $E_{PS}(\omega)$ 分别代表参考和样品的频域谱数据，对于片状样本，根据Dorney和Duvillaret提出的太赫兹时域光谱技术提取光学常数的模型，可得到基于太赫兹频率的吸收系数和折射率谱。样品的折射率 $n$ 和吸收系数 $\alpha$ 分别由式(2)~式(3)计算：

$$n = \varphi(\omega)c/\omega d + 1 \quad (2)$$

$$\alpha = 2k\omega / c = -\lg[E_{PS}(\omega) / E_{PR}(\omega)] / d \quad (3)$$

样品的介电常数由式(4)计算：

$$\varepsilon = n^2 - k^2 \quad (4)$$

式(2)~(3)中： $d$ 为样品厚度； $c$ 为真空中光速； $\varphi(\omega)$ 为样品信号与参考信号比值的相位； $k$ 为消光系数<sup>[19]</sup>。

复合介质的有效介电函数可用式(5)表示：

$$fC(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})/(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}) = (C - 1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}})/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}) \quad (5)$$

式中： $f$ 为校正因子( $\sim 500$ )； $C$ 为页岩中原油含量； $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 分别为原油和页岩的介电常数； $\varepsilon_{\text{eff}}$ 为2种复合介质材料对应的有效介电函数。图5为实验测试样本得到的介电常数，根据太赫兹时域光谱技术测量结果，原油和页岩介电常数分别为10和2.389，代入式(5)，得到图5内嵌图中 $\varepsilon_{\text{eff}} \sim C$ 的计算介电常数拟合曲线。在低浓度区间，实验值与拟合值相近，介电常数与原油浓度呈线性关系。

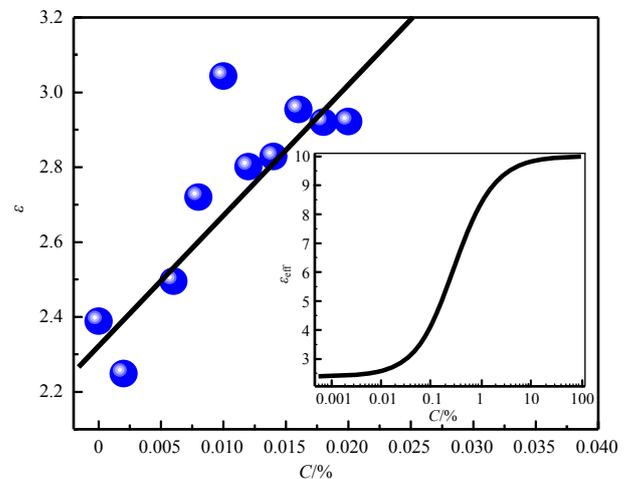


Fig.5 Experimental (symbols) dielectric constant  $\varepsilon$  and calculated (lines) dielectric constant  $\varepsilon_{\text{eff}}$  as a function of  $C$   
图 5 实验介电常数(实心点)和计算介电常数拟合图(实线)随页岩中原油含量  $C$  的变化

太赫兹时域光谱技术是油气光学工程中原油和可燃燃料定性定量检测的有效工具<sup>[8,10]</sup>。芳香族化合物和脂肪族化合物具有强的分子间相互作用，在太赫兹频段内存在明显的吸收作用。页岩中主要矿物为石英和方解石，这些矿物对太赫兹波的吸收较芳香烃、脂肪烃小。因此，对于微量有机质的页岩，有机质浓度是页岩对太赫兹波吸收强度不一的主要原因。基此，太赫兹时域光谱技术可作为精确表征页岩中痕量原油的一种新方法。

### 3 结论

研究表明，太赫兹时域光谱技术可用于页岩中不同含量原油的定量分析。单位厚度幅值衰减系数与页岩的含油量有关，随原油浓度的增加呈线性增加。本研究建立了原油浓度与太赫兹参数之间的线性模型，并结

合有效介质理论,在低浓度区间,介电常数实验值与拟合值相近,证实了太赫兹介电常数与200 ppm以下原油含量之间的线性关系。因此,太赫兹时域光谱技术是检测200 ppm以下原油的有效方法。

#### 参考文献:

- [ 1 ] TANG Xianglu,JIANG Shu,JIANG Zhenyue,et al. Heterogeneity of paleozoic Wufeng-Longmaxi formation shale and its effects on the shale gas accumulation in the Upper Yangtze Region,China[J]. Fuel, 2019(239):387-402.
- [ 2 ] 王淑玲,吴西顺,张炜,等. 全球页岩油气勘探开发进展及发展趋势[J]. 中国矿业, 2016,25(2):7-11. (WANG Shuling, WU Xishun,ZHANG Wei,et al. Progress and trend of global exploration and development for shale resources[J]. China Mining Magazine, 2016,25(2):7-11.)
- [ 3 ] 刘惠民,于炳松,谢忠怀,等. 陆相湖盆富有机质页岩微相特征及对页岩油富集的指示意义——以渤海湾盆地济阳坳陷为例[J]. 石油学报, 2018,39(12):1328-1343. (LIU Huimin,YU Bingsong,XIE Zhonghuai,et al. Characteristics and implications of micro-lithofacies in lacustrine-basin organic-rich shale:a case study of Jiyang depression,Bohai Bay Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018,39(12):1328-1343.)
- [ 4 ] ZHANG Tao,LI Xiaofang,YIN Ying,et al. The transport behaviors of oil in nanopores and nanoporous media of shale[J]. Fuel, 2019(242):305-315.
- [ 5 ] JARVIE D M,HILL R J,RUBLE T E,et al. Unconventional shale-gas systems:the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007,91(4):475-499.
- [ 6 ] 赵文智,李建忠,杨涛,等. 中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义[J]. 石油勘探与开发, 2016,43(4):499-510. (ZHAO Wenzhi,LI Jianzhong,YANG Tao,et al. Geological difference and its significance of marine shale gases in south China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016,43(4):499-510.)
- [ 7 ] JIANG Tao,JIN Zhijun,LIU Guangxiang,et al. Source analysis of siliceous minerals and uranium in early cambrian shales, south China:significance for shale gas exploration[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019(102):101-108.
- [ 8 ] MIAO Xinyang,ZHAN Honglei,ZHAO Kun. Application of THz technology in oil and gas optics[J]. Science China:Physics, Mechanics & Astronomy, 2017,60(2):88-90.
- [ 9 ] ZHAN Honglei,WU Shixing,BAO Rima,et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Fuel, 2015(143):189-193.
- [10] ZHAN Honglei,CHEN Mengxi,ZHAO Kun,et al. The mechanism of the terahertz spectroscopy for oil shale detection[J]. Energy, 2018(161):46-51.
- [11] 詹洪磊,王玉霞,王雪松,等. 煤炭标准物质的太赫兹光谱聚类分析[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2016,14(1):26-30. (ZHAN Honglei,WANG Yuxia,WANG Xuesong,et al. Cluster analysis concerning the terahertz spectroscopy of coal materials[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2016,14(1):26-30.)
- [12] 熊兆贤,黄金保,薛昊,等. 太赫兹时域光谱系统检测 MCT 陶瓷太赫兹性能[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2014, 12(5):663-666. (XIONG Zhaoxian,HUANG Jinbao,XUE Hao,et al. Terahertz time-domain spectroscopy for MCT ceramics[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2014,12(5):663-666.)
- [13] 王波,张岩. 太赫兹超材料和超表面器件的研发与应用[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015,13(1):1-12. (WANG Bo, ZHANG Yan. Design and applications of THz metamaterials and metasurfaces[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015,13(1):1-12.)
- [14] 李海燕,张世红. 黄铁矿加热过程中的矿相变化研究——基于磁化率随温度变化特征分析[J]. 地球物理学报, 2005, 48(6):1384-1391. (LI Haiyan,ZHANG Shihong. Detection of mineralogic change in pyrite using measurements of temperature-dependence susceptibilities[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2005,48(6):1384-1391.)
- [15] 徐和聆,马醒华,孙志明,等. 碳酸盐岩中磁性矿物及其在古地理研究中的作用[J]. 古地理学报, 2000,2(3):75-82. (XU Heling,MA Xinghua,SUN Zhiming,et al. Magnetic minerals in carbonate rocks and their role in palaeogeographic study[J]. Journal of Palaeogeography, 2000,2(3):75-82.)
- [16] LI Y Z,WU S X,YU X L,et al. Optimization of pyrolysis efficiency based on optical property of semicoke in terahertz region[J]. Energy, 2017(126):202-207.
- [17] ZHAN Honglei,ZHAO Kun,XIAO Lizhi. Spectral characterization of the key parameters and elements in coal using terahertz spectroscopy[J]. Energy, 2017(93):1140-1145.
- [18] ZHAN Honglei,CHEN Ru,MIAO Xinyang,et al. Size effect on microparticle detection[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2018,8(5):477-481.
- [19] DORNEY T D,BARANIUK R G,MITTLEMAN D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2001,18(7):1562-1571.