



普通高等教育“十三五”规划教材

油气储层的 光学技术表征与评价

詹洪磊 赵 昆 韩革华 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

油气储层的光学技术 表征与评价

詹洪磊 赵 昆 韩革华 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要讨论光学新方法在油气资源和储层领域的应用研究。首先叙述了油气储层特别是非常规油气储层和勘探的研究现状；然后结合光学方法的优势特点，分别介绍了太赫兹光谱、斜入射光反射差等光学新技术的基本原理与测试方法以及在此基础上发展的一系列光谱分析技术，例举了太赫兹光谱分析方法在能源与环境领域的应用研究；讨论了碳酸盐岩、微米孔隙和吸附动力学的光学响应特征，建立了相关的物理模型与数学模型，阐明了致密岩芯的光学响应和介电分布特点；最后，将光学方法应用于某地区油田和气田的测井分析，系统阐述了测井结果与效率，论证了基于光学新技术的测井分析方法的有效性、适用性和简便性。

本书主要供从事油气资源勘探的地质工作者、地球物理工作者及开展光学方法应用研究的科研人员参考和使用，亦可作为相关专业和研究领域的研究生教材参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

油气储层的光学技术表征与评价 / 詹洪磊, 赵昆,
韩革华编著. —北京: 中国石化出版社, 2017. 3
ISBN 978-7-5114-4402-8

I. ①油… II. ①詹… ②赵… ③韩… III. ①储集层—
光学分析法 IV. ①P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 037705 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编: 100020 电话: (010) 59964500
发行部电话: (010) 59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京柏力行彩印有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 9 印张 211 千字
2017 年 3 月第 1 版 2017 年 3 月第 1 次印刷
定价: 28.00 元

前 言

油气资源是现代工业和社会发展过程中的主要能源之一，油气资源勘探开发源于油气储层的表征与评价。在油气资源已被开发利用到一定程度的今天，油气储层呈现出许多新的特点，适用于油气储层表征的新理论、新方法逐步成为该领域的研究热点。近来受到关注的太赫兹光谱技术、斜入射光反射差技术等光学新方法具有不受地球电磁干扰和可实现非接触式探测的特点，将其应用于油气储层的表征评价有助于油气资源勘探方式选择的多样性和高效性。

《油气储层的光学技术表征与评价》基于油气资源，特别是非常规油气资源勘探的新特点，介绍油气储层表征与评价的新方法、新模式和新模型。该书是基于笔者从事“油气储层潜能光学表征与评价”研究的经验总结，绝大部分内容来源于笔者本人的科研成果，同时对书中所有参考过的文献资料都进行了引用。本书采用了大量的图例，内容描述生动、脉络清晰、可读性强，通过认真阅读本书，读者可以快速了解光学新方法的原理及其在油气储层表征与评价中的应用。

本书共分为8章：第1章简要介绍油气资源的机遇与挑战以及本书的总体框架；第2章介绍光学新方法基础理论及光谱分析方法；第3章为光谱分析方法的应用举例；第4章为碳酸盐及碳酸盐岩的光学特性与岩性表征；第5章为孔隙形状的太赫兹光谱识别；第6章为吸附动力学过程的光谱特性分析；第7章为基于斜入射光反射差方法的致密岩芯介电特性分析；第8章为某地区实际油藏和气藏的光学测井分析。这样编排有利于读者在熟悉光学新方法的基础上，了解油气储层光学技术表征过程中所涉及的数学分析方法和物理模型，并学习实际油藏、气藏的光学测井原理和技术。

本书主要由詹洪磊负责各章的编写，赵昆负责第1章至第7章的统稿和审校工作，韩革华负责第8章的设计、统稿和审校工作。本书在写作过程中得到了来自于中国科学院物理研究所光物理重点实验室、首都师范大学太赫兹光电子学教育部重点实验室、中央民族大学、中国石油化工股份有限公司西北油田分公司、中国石油大学(北京)等单位的诸多专家学者的指导和支持，他们在本书的编校过程中给予了极大的帮助。

本书还得到了国家自然科学基金、国家重大科学仪器设备开发专项、

国家重点基础研究发展计划、中国石油和化学工业联合会科技指导计划等多项课题以及油气光学探测技术北京市重点实验室、全国石油和化工行业油气太赫兹波谱和光电检测重点实验室、中关村示范区重点产业开放实验室、首都科技创新券开放实验室、中国光学工程学会科技创新平台等多家研究机构的大力支持。

由于作者水平有限，书中疏漏与不足之处在所难免，恳请广大读者和同行批评指正。

赵 昆

油气光学探测技术北京市重点实验室

中国石油大学(北京)

2016 年 11 月 3 日

目 录

第1章 油气资源的机遇与挑战	(1)
1.1 非常规油气储层	(1)
1.2 非常规油气勘探	(3)
1.3 问题提出	(4)
1.4 本书框架	(4)
第2章 光学新方法基本理论	(6)
2.1 太赫兹时域光谱技术	(6)
2.2 傅里叶变换红外光谱技术	(15)
2.3 斜入射光反射差技术	(17)
2.4 光谱分析技术	(19)
2.4.1 线性回归	(20)
2.4.2 主成分分析	(20)
2.4.3 聚类分析	(22)
2.4.4 人工神经网络	(23)
2.4.5 支持向量机	(24)
2.4.6 二维相关光谱	(26)
2.5 小结	(28)
第3章 太赫兹光谱分析技术在能源及大气污染评价中的应用	(29)
3.1 油品的太赫兹光谱分析	(29)
3.1.1 原油油头识别	(29)
3.1.2 燃料油及其添加剂的光谱表征	(31)
3.1.3 正构烷烃的定量分析	(34)
3.1.4 地沟油的定性鉴别	(36)
3.2 干馏气体的太赫兹光谱检测	(39)
3.2.1 主要烷烃成分分析	(39)
3.2.2 主要含碳成分分析	(41)
3.3 煤炭的综合分析	(43)
3.3.1 煤炭与太赫兹波相互作用	(44)
3.3.2 煤质分析	(45)
3.4 PM _{2.5} 监测及来源识别	(47)

3.4.1 校园 PM2.5 阶段性监测..... (47)

3.4.2 扬尘环境下 PM2.5 的成分识别及定量表征..... (57)

3.5 小结 (62)

第 4 章 碳酸盐岩的太赫兹光谱分析 (63)

4.1 研究背景 (63)

4.2 碳酸盐的太赫兹光谱响应 (66)

4.3 碳酸盐岩的光谱分析和成像 (70)

4.4 碳酸盐岩的电子显微分析 (72)

4.5 小结 (73)

第 5 章 孔隙表征及其分辨率 (74)

5.1 研究背景 (74)

5.2 孔形识别及其分辨率 (76)

5.3 小结 (81)

第 6 章 吸附动力学过程的太赫兹光谱表征 (83)

6.1 研究背景 (83)

6.2 油气储层多孔隙结构的模拟 (85)

6.3 吸附动力学过程的模拟及表征 (87)

6.4 吸附动力学过程的验证 (92)

6.5 小结 (93)

第 7 章 岩芯表面介电性质的分布分析 (95)

7.1 研究背景 (95)

7.2 页岩岩芯的 OIRD 检测 (98)

7.3 砂岩岩芯的 OIRD 检测 (102)

7.4 致密岩芯的光学显微分析 (103)

7.5 致密岩芯的电子显微分析 (106)

7.6 小结 (110)

第 8 章 某油田油、气藏测井分析 (111)

8.1 研究背景 (111)

8.2 油田测井分析 (112)

8.2.1 基于随机选样的太赫兹测井分析 (114)

8.2.2 特定尺寸选样的太赫兹测井分析 (121)

8.2.3 油藏测井分析总结 (125)

8.3 气藏测井分析 (126)

8.4 小结 (130)

参考文献 (131)

第 1 章 油气资源的机遇与挑战

油气资源在演化和富集过程中发生了复杂的物理、化学变化，更经历了亿万年的漫长时光，一旦被过度开采，在相当长的历史时期都无法得到补充，因此储量是有限的，属于不可再生资源。而当今社会的正常运行与油气资源密不可分，油气资源既可作为能源直接服务于生产和生活，又可作为众多化工产品生产的基础原料。因此，油气资源是国家开展生产、发展社会经济、保障民生和增强国防的重要战略资源，成为了 21 世纪各国竞逐的对象。建国以来，我国的科技工作者在油气资源勘探开发等方面做出了巨大贡献，一批储量和产能较大的常规油田、气田相继得到发现和开发。但由于我国经济社会发展迅猛，我国现有的常规油气资源无法满足现实需求，而对非常规油气资源的潜力认识不清，导致开发技术的水平落后。一方面，我国需要对目前已探明的油气资源进行系统地潜力评估，科学地制订开采方案，避免因开采方案不当造成的油气资源损失、开采成本上升、开采地环境恶化等问题；另一方面，需要对未知区块进行高水平的油气资源潜力评价，用科学的理论指导和引领能源产业装备的发展，做好能源产业发展的长远战略部署。

我国的非常规油气资源储量十分丰富，特别是页岩气、致密气、致密油、油页岩、油砂、煤层气等非常规油气资源的开发利用潜力巨大。传统石油地质理论认为，毫米级和微米级的裂隙、溶隙与孔隙系统是油气储层中的主要储集空间和渗流通道。近年来，随着非常规油气勘探的不断深入，特别是近年来页岩油气、致密砂岩油气、煤层气等连续型油气藏勘探开发的快速发展，已突破了传统意义上的煤层、页岩等作为烃源岩或盖层的认识，发现致密的页岩中也可储集有丰富的非常规油气资源。由于非常规油气储层及勘探的地位越来越重要，下面就以非常规油气为例介绍非常规油气储层及其勘探的研究现状。

1.1 非常规油气储层

一般来讲，砂岩、碳酸盐岩是传统意义上的油气资源储层，存在溶蚀孔、缝的火成岩、变质岩亦可作为储层。根据储层孔隙尺寸，可将油气储层孔隙分为毫米级孔、微米级孔、纳米级孔三种类型。如表 1-1 所示，微米级和纳米级尺寸下的孔隙类型、油气聚集机理、分布位置及赋存状态、孔隙形状、孔隙度和观测手段等都与传统的毫米级孔隙有着很大的差别^[1]。

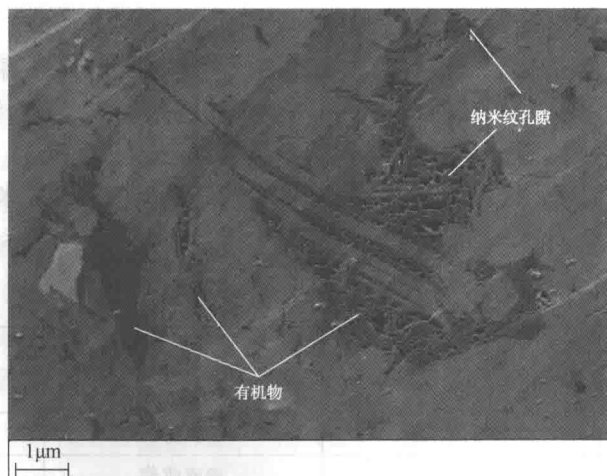
表 1-1 油气储层的孔隙类型及其对应特征

类型	毫米孔	微米孔	纳米孔
孔隙半径	>1mm	1 μ m~1mm	<1 μ m
孔隙类型	原、次生孔隙	原、次生孔隙	原生孔隙为主
聚集机理	管流成藏 服从达西定律	渗流成藏 基本服从达西定律	滞留成藏 非达西定律

续表

类型	毫米孔	微米孔	纳米孔
分布位置	粒间、粒内	粒内为主	晶间、粒内、粒间、有机质内
油气赋存状态	自由油气为主	游离气>吸附气	吸附气为主
孔隙形状	规则、条带状	不规则形	不规则形
比表面积	小		大, 达 $200\text{m}^2/\text{g}$
孔隙度	12%~30%		3%~12%
覆压基质渗透率	>0.1mD		$\leq 0.1\text{mD}$
观测手段	肉眼、放大镜	显微镜、常规 SEM 等	场发射 SEM、纳米 CT

传统石油地质理论认为, 毫米级和微米级的裂隙及孔隙是油气储层中的主要储集空间和渗流通道, 而在极低渗透性的致密砂岩、煤层和页岩等非常规储层中, 如何开采出有经济效益的油气, 是困扰非常规油气储层发展的关键问题。2007 年, 美国地质学家获取了全球第一张页岩有机质孔纳米图像, 首次发现了页岩气在纳米级孔隙中储集, 如图 1-1 所示。据统计, 加拿大博福特-麦肯齐盆地页岩气储集纳米级孔隙孔径 $7\sim 45\text{nm}$, 斯科舍盆地页岩气储层纳米级孔隙孔径 $8\sim 17\text{nm}$, 美国阿帕拉契亚盆地页岩气储层纳米级孔隙孔径 $7\sim 24\text{nm}$, 阿纳达科盆地页岩气储层纳米级孔隙孔径 $20\sim 160\text{nm}$, 沃斯堡盆地页岩气储层纳米级孔隙孔径 $5\sim 100\text{nm}$, 北美地区页岩气储层纳米级孔隙孔径主体为 $8\sim 100\text{nm}$ 。对于我国的非常规油气储层, 中国石油勘探开发研究院邹才能研究团队于 2010 年在我国发现的第一口页岩气井中, 首次直观获取了我国页岩气储层的纳米级孔隙图像, 证明我国页岩气储层孔隙直径为 $5\sim 200\text{nm}$, 其中, 致密灰岩油、砂岩油、砂岩气储层孔隙直径分别为 $40\sim 500\text{nm}$ 、 $50\sim 900\text{nm}$ 、 $40\sim 700\text{nm}$ 。以页岩气为例, 甲烷在页岩微孔中顺序填充, 在介孔中多层吸附至毛细管凝聚, 在大孔中以压缩或溶解态赋存。成藏中经过吸附、解吸、扩散等作用。有机质生气或油裂解成气, 天然气先在有机质孔内表面饱和吸附, 而后解吸扩散至基质孔中, 以吸附、游离相原位饱和聚集; 随后, 过饱和气初次移至上覆无机质页岩孔中; 气再饱和后, 二次运移形成气藏。

图 1-1 全球第一张页岩有机质纳米孔隙图像^[2]

我国非常油气勘探与开发已经迈入“纳米时代”，其研究重点将集中在纳米成藏理论及纳米孔隙油气开发方面。非常规油气储层纳米孔隙中的油气与有机质和黏土矿物分子间作用力较强，不易开采。鉴于非常规油气储层的基本特点，纳米技术、光学新技术将在油气开采中发挥重要的作用。

1.2 非常规油气勘探

非常规油气储层孔隙表征常规方法主要有薄片分析、气体吸附分析、压汞分析和扫描电镜分析等。由于受仪器分辨率的限制，薄片观察一般仅识别常规孔隙；气体吸附法可测定岩石的比表面积、孔径大小，但对孤立气孔难有效果，且对比表面积比较小的岩石测定误差较大；压汞法可测量孔隙率、孔隙直径、比表面积等，但仅对连通气孔有效；扫描电镜可直接观察孔隙结构的分布状况，计算面孔率、孔隙直径、喉道宽度、比表面积等参数^[3,4]，但所提供的是二维信息，只能得到岩石的表面结构，无法获得其内部的精细结构和孔径分布等信息。

高分辨率场发射扫描电子显微镜技术观测精度可达 0.04nm，最大特点是具备超高分辨扫描图像的观察能力，尤其是通过采用最新数字化图像处理技术，可以提供高倍数、高分辨率扫描图像，是油气储层微米-纳米级孔隙结构测试和形貌观察的最有效仪器，近年来已开始应用于非常规致密砂岩与页岩储层的纳米孔隙结构研究^[5]。通过 Nano-CT 三维无损扫描成像技术已发现致密砂岩纳米级孔隙的存在，其类型也包括杂基及颗粒纳米孔、自生矿物晶间隙及微裂缝三种主要类型(图 1-1)。三维扫描重构数据计算表明，与宏观孔隙、微米级孔隙相比，致密砂岩纳米级孔隙为主要连通性孔隙类型，孔隙占总孔隙类型 85% 以上。该特征可能是致密砂岩储层低孔-超低渗的本质特征，决定了其特殊油气成藏机理及油气藏特征。

应用场发射扫描电镜与 Nano-CT 等技术，在非常规储层中发现了纳米级孔隙新类型，与传统储层孔隙特征具有很大差异(表 1-1)，标志着油气储层纳米级孔隙研究的来临。该技术可有效表征油气储层内部纳米孔的变化规律、孔径大小、形状及孔隙率等，可为全面分析微观、超微观油气运聚机理、赋存状态、滞留的油气资源潜力等提供理论支持。储层纳米级孔径在 10~900nm 之间，而烃类分子、沥青质、环状构造、链烷烃和甲烷形成演化呈现一种连续谱的特征，其大小自沥青质的 10nm 变化到甲烷的 0.38nm，皆小于纳米级孔隙大小。纳米级孔的发现，真正开启了微观储层特征与烃类演化时空匹配关系的研究，探明致密储层中连续油气分布的滞留、扩散、运移、聚集等机理，对非常规油气资源评价与勘探开发具有重要的现实意义^[6]。

由于众多因素都对油气资源有不同程度的影响，建立健全油气资源潜力评价体系有利于全面、深刻地认识油气资源。将影响油气资源产生、富集、移运的成分、结构和理化作用纳入该体系并通过一定的技术手段进行测量表征，是全面深刻认识油气资源的要求，也是实现油气资源潜力评价的主要工作。从成分上讲，碳元素是油气资源潜力评价体系中处于中心地位的化学元素，碳原子与氢原子等其他原子通过各种共价键等连接，形成有机物的主体化学结构。了解碳元素的分布状况、碳原子的连接状况有助于获取烃类物质在地层中的分布，了解生油、生气能力；从结构上讲，尺度较小的微观结构和尺度较大的宏观结构都表现了储层的特征，但前者包括孔隙、裂缝分布、渗流性等特征，反映了岩石的细节与局部信息，是岩石特征个体性的体现，也是同类型岩层特性的具体化，后者包括岩性、沉积相等特征，反映

了岩层的特性,是岩石特征普遍性的体现,也是个体岩石特征的归纳总结。微观研究与宏观研究的有机结合,能够全面、深刻地认识岩石特性,在归纳认识普遍物理、化学、地质规律的基础上具体分析个案,深入研究特殊的结构特征,能够充实和完善油气资源的评价体系;从理化作用讲,渗透、吸附等过程影响了油气资源在储层结构中的分布状况,同时还会作用于油气资源的探测和开采阶段。研究这些物理、化学过程能够以发展的眼光分析油气资源的历史、现状和未来,预测油气资源随储层环境变化而发生的变化,对科学合理地制订开采方案提供依据。总之,油气储层岩石与油气资源相关的成分、结构和物化过程既相互独立又相互关联支撑,是实现油气资源潜力评价的主要研究对象。

近些年来,国内外学者基于现有技术在一定程度上实现了油气资源的评价,并取得了一定的成果。有学者指出有效烃源岩、产烃率、排烃系数、聚集系数等参数的研究和合理、客观的取值对实现页岩气资源的评价甚为关键,亦有学者指出生气能力、储气能力和易开采性应作为页岩气的潜力评价标准,还有学者认为干酪根的成熟程度应当成为重要的油气资源评价指标。这说明在油气资源潜力评价方面,各种参数和方法相互印证,有利于拓展和深化对油气资源潜力的认识,使得油气资源评级体系越来越丰富。一些先进技术的引入能够帮助研究者实现岩性地层油气藏资源的勘探和开发,但本身技术相对复杂,需要其他平行方法的引入作为对照和校正。从目前研究进展可看出,新技术的引入能够进一步丰富油气资源潜力评价体系,拓展和深化对油气资源潜力的认识。

1.3 问题提出

油气储层的光学技术表征与评价涉及到多个基础科学问题。其一是储层物质和结构的光学模型尚未建立。油气储层内部物质的官能团、分子结构决定了分子转动、振动的频率,进而影响储层物质的光学响应,例如,岩石和有机质的结构和排列形式会影响太赫兹波的反射和散射。因此,储层内部物质、结构是影响光学技术应用于储层潜能表征的重要因素,储层物质、结构光学模型的建立将为解释油气资源物化特性、结构特性奠定基础。其二是光学表征评价的计量方法。光学信号的解析是表征储层物性参数的关键步骤,准确的计量参数和计量方法对油气资源和致密岩石的评价至关重要,光学方法与数学统计分析的有机结合有利于促进油气光学测量技术的智能化、标准化和规范化。

解决上述基本问题,实现基于光学新方法的油气储层表征与评价,离不开如下两项工作:

- (1) 研究油气储层中关键成分、结构及动力学过程的光学响应机理,建立针对主要物性的光学模型。
- (2) 发展一系列适合于油气储层表征评价的数学分析方法,根据不同对象和不同用途选择相应的分析方法进行联用。同时,通过设计标准测试计量程序,编写和建立具有自主知识产权的软件和技术方案,实现非常规油气资源潜力的表征。

1.4 本书框架

本书针对油气储层,特别是非常规油气储层表征评价的新特点,采用太赫兹光谱技术、斜入射光反射差技术等光学新方法对油气储层进行表征与评价,发展了一系列光谱分析方

法,建立了储层相关成分、结构、动力学过程的光学模型,实现了油气储层的物性表征及测井分析。

第2章首先介绍了太赫兹光谱、斜入射光反射差等方法的测试原理、参数提取,最后简要介绍了一元线性回归、主成分分析等光谱分析方法的数学模型。

第3章主要以相关实例介绍了太赫兹光谱分析方法的应用,简要描述了太赫兹光谱分析技术对燃油、煤炭等能源问题及大气污染监测问题的表征与评价,在此基础上,说明了如何针对研究对象物性选择相应的光谱分析方法进行联用。

第4章首先讨论了碳酸钙及其相关反应物质的太赫兹光谱响应特征,在此基础上,对碳酸盐岩进行太赫兹光谱分析。最后,结合电镜分析结果,建立了碳酸盐岩的太赫兹光谱分析模型。

第5章主要讨论了微米级孔隙孔型的太赫兹光谱识别,通过结合主成分分析、神经网络等方法可区分小尺寸下不同的孔隙形状,提高了孔隙太赫兹光谱成像的分辨率。

第6章主要讨论了微米-纳米孔隙中分子吸附动力学过程的太赫兹光谱特点,建立了吸附过程追踪及关键临界点表征的太赫兹光谱模型。

第7章主要讨论了基于斜入射光反射差方法的致密岩芯的介电性质表征,根据岩芯表面的斜入射光反射差信号分布说明了页岩和砂岩的各向异性或各向同性特点,建立了致密岩芯的斜入射光反射差模型。

第8章主要讨论了某地区油藏和气藏沙样样本的太赫兹响应特点,在此基础上提取相关光学参数对油藏和气藏进行测井分析,最后评估了太赫兹光谱测井的准确率和效果。

第2章 光学新方法基本理论

基于光学新方法的油气储层表征与评价旨在利用近些年得到快速发展的光学技术对非常规油气储层潜力进行评估。本节将详细叙述相关的光学方法,包括太赫兹时域光谱、傅里叶变换红外光谱、斜入射光反射差技术的基本原理、测试方法和参数提取,介绍前期对相关仪器进行调试的操作过程和验证结果,并简要阐述相关光谱分析技术的基本原理。

2.1 太赫兹时域光谱技术

太赫兹(Terahertz, THz)波通常是指位于微波和红外线之间的电磁波辐射,这一频段的电磁波在历史上也常常被称为亚毫米波或远红外波。通常所说的太赫兹波的频率一般在 $0.1 \sim 10\text{THz}$ ($1\text{THz} = 10^{12}\text{Hz}$) 范围内。从长波方向看,它与微波毫米波有重叠;从短波方向看,它与红外光有重叠。同时,太赫兹波段也是电磁波谱上由电子学领域向光子学领域过渡的区域,对太赫兹波段的研究具有重要的科学研究价值和实际应用价值^[7-12]。历史上,无论是从低频的微波往高频方向发展,还是从高频的可见光往低频方向发展,在这一频段的辐射源和检测方法由于原理上或是技术上的困难而难以实现,所以很长一段时间内太赫兹波段的相关研究曾一度处于停滞不前的状态,并被称为太赫兹空隙。

太赫兹技术有许多引人关注的特点,这些特点源于太赫兹辐射本身的特性和物质在这一频段的独特的频率响应特征,从而使太赫兹技术在某些特定领域中具有不可替代的优势。与传统的电磁波相比,太赫兹辐射具有很多独特的性质:

(1) 穿透性:太赫兹波对于很多的非极性介电材料和非极性液体具有良好的穿透性。对如塑料袋、布料、纸箱等材料有很强的穿透能力,可以用来对包装的物品进行质量检测或者用于对危险品的安全检查。同时太赫兹波同时具有类似光波的方向性。因此,它可以和X射线成像和超声波成像技术相互补充,在无损检测和质量检测方面具有非常吸引力的应用前景。

(2) 安全性:太赫兹波的光子能量较低,频率 1THz 的光子对应的能量大约只有 4meV 。这个数值约为X射线光子能量的 $1/10^6$,因此太赫兹辐射的能量不会对生物组织产生有害的光电离和破坏,非常适合于对生物组织和生物活性物质如蛋白质、DNA 等进行检查。太赫兹辐射非常安全,不会对人体造成损害,可以应用于旅客安检的人体成像系统。

(3) 光谱特征吸收:太赫兹波段包含了丰富的光谱信息,大量的分子转动和振动(包括集体振动)的跃迁都发生在太赫兹波段。此外,凝聚态体系的声子吸收很多也位于太赫兹波段,自由电子对太赫兹波也有很强的吸收和散射。可以根据分子在太赫兹波段的特有光谱信息识别不同的分子,从而达到对不同分子的指纹识别。

宽带太赫兹脉冲辐射,特别是太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)产生的太赫兹脉冲辐射,不但具有以上所述的特点,其还具有如下特点:

(1) 瞬态性:太赫兹波的典型脉宽在亚皮秒量级($1\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$),可以实现亚皮秒、飞秒

时间分辨率的研究,而且通过相关测量技术,能够有效地抑制背景辐射噪声的干扰。目前,太赫兹时域光谱技术的辐射强度测量的信噪比已经可以大于 10^4 ,这个值远高于傅里叶变换红外光谱技术。

(2) 相干性:太赫兹时域光谱技术的相干测量机制使产生的太赫兹波具有相干性。基于相干测量技术的太赫兹时域光谱技术能够直接测量得到太赫兹波电场的振幅和相位,可以方便地提取待测对象复杂的物理和化学信息。

(3) 宽带性:一个太赫兹时域脉冲通常包含若干个周期的电磁振荡,典型的太赫兹脉冲的频带可以覆盖从GHz至几十个THz的范围,这样可以实现在大的频率范围里进行物质的太赫兹吸收光谱研究。

太赫兹时域光谱技术是20世纪80年代由Bell实验室和IBM公司T. J. Watson研究中心发展起来的,是一种利用飞秒激光技术获得宽波段太赫兹脉冲的技术。这种脉冲是单周期的电磁辐射脉冲,周期小于1ps,频谱范围从0.1GHz~5THz。典型的太赫兹时域光谱实验系统主要由超快脉冲激光器、太赫兹发射元件、太赫兹探测元件和时间延迟控制系统组成。太赫兹时域电场波形包含有太赫兹脉冲的强度、相位和时间等完整信息,通过傅里叶变换可同时得到被测样品的吸收和色散光谱。这种技术探测到的太赫兹脉冲峰值功率很高,脉宽在皮秒量级,能方便地进行时间分辨研究。同时,通过对测量频谱的分析和处理,还可以获得物质的折射率、介电常数、吸收系数和载流子浓度等参数。

与其他频段的光谱一样,太赫兹时域光谱的横轴代表时间,纵轴代表强度信息(通常为探测器响应的电压特性,反映了太赫兹波的幅值或强度信息)。太赫兹时域光谱可视为一条随时间上下波动的曲线(事实上,是一组首尾相连的斜率不断变化的折线段的顺次连接),和其他波段的光谱一样,同样有着一些值得关注的共性特征:

(1) 太赫兹时域光谱的峰值:反映了太赫兹信号达到最高时的信号强度,体现了物质对太赫兹波的吸收效应。

(2) 时域太赫兹光谱的波形:反映了太赫兹波经过物质后强度随时间变化的总体趋势。

(3) 太赫兹频域谱的吸收峰:反映了物质严重地吸收某一频率附近的太赫兹波。

太赫兹光谱分析所依据的时域波形峰值、时间等因素的准确测量,对系统的分辨能力提出了较高的需求,而提升分辨力除了改进光谱仪的硬件结构之外,改进算法也是重要的途径。算法的改进需要建立在一定的物理、数学模型上,改进算法提升光谱仪的分辨能力相对于改变硬件结构具有经济性的特点。

获得真实、可信的太赫兹光谱后,需要将光学信息翻译成研究者更关心的物质信息,比如岩石的主要成分和孔隙率等。为了量化关注的信息,须深入研究测量物质,建立有效的模型,设计算法提取有效信息,消除其他干扰带来的不利影响。这一过程需要其他方法的引入,以作为参考不断修正模型。

作为一种新兴的光谱分析检测手段,目前太赫兹时域光谱技术在油气资源领域的研究还处于早期发现和探索阶段^[13~29],因此尚存在一些困难和问题:在太赫兹光谱分析研究方面,目前还缺少化合物光谱数据的积累和对图谱分析的经验,因此解决和建立所观察到的太赫兹光谱和分子结构之间相对应的关系是当前众多研究者面临的一个普遍问题;在数据处理方面,提取样品参数的方法还不太成熟,处理过程中仍然有一些如散射问题等没有被考虑进去;太赫兹时域光谱技术对环境有一定的敏感性,如空气湿度、环境温度、样品的均匀性以

及制样过程等都可能对测试结果造成影响,因此需要控制好实验条件。目前,一般光导天线辐射的太赫兹光源有效频率较低,使得一些物质结构信息不能在谱图中得到充分的反映。另外,现有的太赫兹时域光谱及成像系统的设备还比较昂贵,信息处理过程也很复杂,有待进一步微型化和实用化。总的来说,太赫兹时域光谱技术的应用研究面临许多挑战,还有许多问题亟待解决,有大量的工作要做。

太赫兹时域光谱是一种相干探测技术,测试得到的光谱能反映太赫兹脉冲的振幅信息和相位信息。太赫兹时域光谱分为透射式和反射式两种,其区别在于探测器的位置,本书中所利用的系统为透射式太赫兹时域光谱系统。图 2-1 为中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室的太赫兹光谱装置 Z1 的实物图,系统安装了能够探测系统温度和湿度的探头,以便通过调节室内温度和控制氮气引入量获得所需的测试环境。Z1 系统的样品测试区空间相对较小,其光程较短,除该系统外,实验室还具有另一套长光程太赫兹时域光谱系统 Z2,两套系统的工作原理相同,光源来自于同一激光器,但其测试空间和用途有所差异。

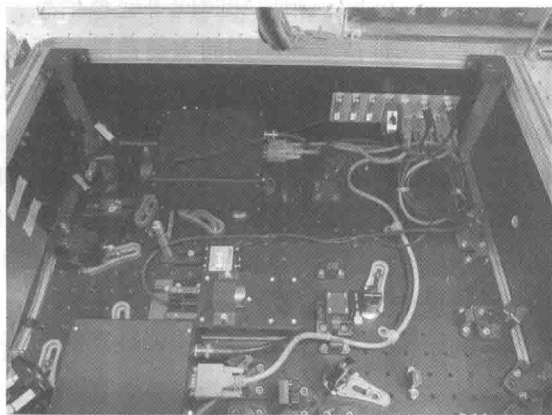


图 2-1 用于开展实验的太赫兹时域光谱系统实物图

如图 2-2 所示,太赫兹时域光谱的光源产生于美国光谱物理公司(Spectral Physics)的自锁模 Maitai 钛-蓝宝石激光器,该激光器的脉宽为 80fs,波长范围 710~990nm,重复频率为 80MHz,激光器工作时将飞秒脉冲的中心波长设置为 800nm。飞秒激光首先经过分光棱镜 PBS1,得到功率相同相互垂直的两束激光,第一束光作为 Z1 系统的光源,第二束光作为 Z2 系统的激光光源。由于所涉及的太赫兹光谱测试实验大部分由 Z1 完成,且 Z1、Z2 的工作原理相同,因此这里以 Z1 为例介绍该时域光谱系统的工作原理。第一束飞秒激光由反射镜 M1、M2 反射后,经过可调中性密度衰减片,衰减后得到平均功率约等于 100mW 的飞秒脉冲。此低功率脉冲激光经过分光棱镜 PBS2 后分成两束光,此处放置沃拉斯顿棱镜,使得该两束光功率不同,一束功率较大,作为泵浦光,另一束功率较小,作为探测光。泵浦光经过 M4 反射,再由透镜 L1 聚焦后入射到偏置电压为 100V 的低温生长 GaAs 晶体上,通过光电导天线机制产生电磁脉冲,该脉冲的持续时间在皮秒(ps)量级,频率为太赫兹量级,即太赫兹脉冲。发散的太赫兹脉冲由半球透镜聚焦到抛物面镜 PM1 上并反射到铟钛氧化物晶体(Indium titanian oxide)ITO1 上。为便于在实验中确认太赫兹光束的位置,此处设置了 LED 所产生的可见光红光,与太赫兹脉冲共线传播,随后被透镜 L2 聚焦到 M9 反射镜,光束经

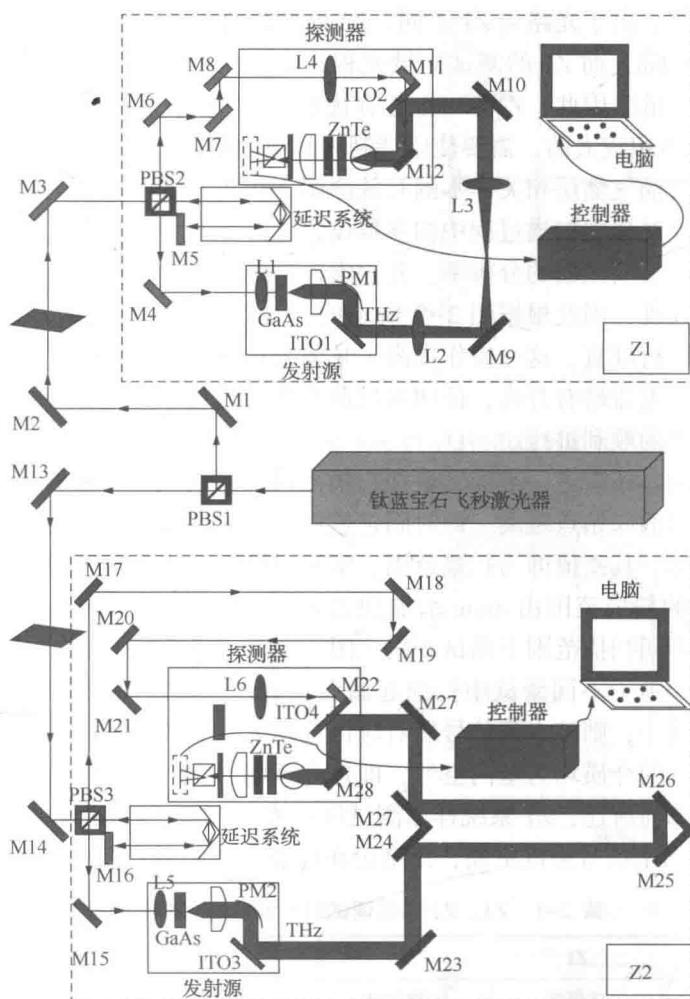


图 2-2 时域光谱系统 Z1 和 Z2 的光路及原理图

过用于放置样品的焦点位置后，到达透镜 L3，经聚焦后获得太赫兹平行脉冲，经 M10 反射后进入探测系统太赫兹探测器。上述的另一束光作为探测光，经过 PBS2 后进入延迟系统（时间延迟系统用来改变太赫兹脉冲与探测脉冲之间的时间延迟，从而探测到太赫兹电场随时间变化的时域光谱），经 M5、M6、M7、M8 反射和 L4 聚焦，由 M11 反射后达到 ITO2 晶体上。当太赫兹脉冲和探测激光共线经过超球透镜并聚焦到 ZnTe 晶体中传播时，太赫兹脉冲电场将改变 ZnTe 的折射率椭球，促使线偏振探测光经过 ZnTe 电光晶体后的偏振态发生变化，偏振态变化的探测脉冲经过四分之一波片和沃拉斯顿棱镜后，被分成偏振方向相互垂直的 s 偏振和 p 偏振，两束光通过硅材料的差分探测器后，探测到的光强差被转换为电流差，电流差正比于太赫兹脉冲电场^[30,31]。在 ZnTe 晶体后的 Al_2O_3 蓝宝石晶体用来延迟太赫兹脉冲经过多次反射后的时间，来减小多次反射对信号噪声的影响。利用锁相探测技术来提高信噪比，锁相及控制器件均集成在控制器中。控制器与电脑相连接，可通过电脑来控制控制器，从而进行设备参数的设定、信号的采集和存储。Z2 的太赫兹产生及探测原理与 Z1 系统相同，图中所示的镜片、控制器、电脑也均与 Z1 相同，其不同之处在于获得平行的太赫兹脉冲后并未放置透镜获得聚焦光，而是以平行光的形式由 M23 反射，并一直以平行光的形

式进入太赫兹探测器。由于光路与 Z1 不同, Z2 的样品放置区域更大,但也由于其光路变长(测试区域的光程为 1m,而 Z1 的测试区域光程约为 20cm),其信号比 Z1 小,信噪比也更小,光谱分辨率也更低。因此, Z1 和 Z2 各有优点, Z1 适合于测试体积不大的固体、液体样本, Z2 适合测试体积较大的、需要使用特制样品池的固体、液体样本或气体样本。

为了保证非常规油气储层相关样本的有效测试,在实验过程中首先对上述时域光谱系统进行了调试和优化,对样本扫描过程中的参数设置进行多次尝试,找出最佳的扫描条件,以提高仪器的信噪比,提高光谱的分辨率,并探索该系统的极限分辨率。由于激光光路准直与否直接影响了信号强度,因此根据图 2-2 所示的光路及原理,首先调试部分分光棱镜和反射镜,对激光光路进行准直,这一操作提高了泵浦光对发射源晶体的作用效果,在电脑软件可看出晶体上的发射电流略有升高,证明通过调整光路优化了整套系统的镜片角度和位置,保证了后续优化步骤的顺利进行。

光路优化完成后,还需进一步探索最佳扫描条件和系统的分辨率极限。在测试过程中,可根据需要设置扫描的起始点距离,即时间延迟系统中平移台在开始扫描时的位置坐标和扫描结束时的位置坐标,其差值即为扫描范围。实验中设置了一系列的扫描起始位置,具体参数详见表 2-1。Z1 的扫描范围由 4mm 增加到 28mm, Z2 的扫描范围由 5mm 增加到 28mm,分别在对应区间的不同扫描范围下测试 6 次。图 2-3 为 Z1、Z2 系统中空气在不同扫描参数下的太赫兹时域谱,由于不同测试中扫描起始点不同,太赫兹时域谱中信号的位置有所差异,扫描起始坐标越小,则该点到信号所对应位置越远,信号峰值的延迟时间也就越大,但由于太赫兹辐射所在的介质均为室内空气,即外在环境不变,因此时域谱中信号的峰值强度基本相等。同时,如前所述, Z1 系统样品测试区的光程较短, Z2 系统样品测试区的光程较长, Z1 与 Z2 相比, Z1 信号强度更高,该结论在图 2-3 的时域谱图中得到证明。

表 2-1 Z1、Z2 系统调试时所设置的扫描参数

单位: mm

序号	Z1			Z2		
	起始点	结束点	扫描长度	起始点	结束点	扫描长度
1	9.5	13.5	4	20	25	5
2	8.5	17.5	9	20	29	9
3	7.5	21.5	14	16	30	14
4	6.5	25.5	19	12	30	18
5	5.5	29.5	24	8	32	24
6	4.5	32.5	28	4	32	28

对太赫兹时域谱作快速傅里叶变换(将在本章第三节介绍),可得到不同扫描范围下空气在有效频段内的太赫兹频域谱,如图 2-4 所示。在有效频段内空气的频域幅值在多个频率处出现极小值,说明该频率处的水蒸气对太赫兹波具有特征吸收,即水蒸气在太赫兹波段具有特征吸收峰,这一论述已在大量文献中报道。为了进一步分析水蒸气的频域谱的光谱特征,随机提取了两个特征频率(Z1: 1.414THz; Z2: 1.166THz)处的半高宽(Full width at half maximum, FWHM),并将半高宽与对应的扫描范围对应起来。图 2-5 为频域半高宽随扫描范围的变化关系图,图中随着扫描范围增大,半高宽快速减小,并逐渐趋于平稳, Z1、Z2 系统虽光路有所差异,但半高宽随扫描范围的变化趋势极其类似。太赫兹光谱仪在初始搭建