评述

非常规油气资源太赫兹技术表征与评价

祝静, 詹洪磊, 赵昆*, 孙为

中国石油大学(北京), 油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249

*联系人, E-mail: zhk@cup.edu.cn

收稿日期: 2016-01-20; 接受日期: 2016-02-23; 网络出版日期: 2016-07-08

国家重大科学仪器设备开发专项(编号: 2012YQ140005-10)和国家自然科学基金(编号: 11574401)资助项目

摘要 太赫兹技术在石油领域展现出重要的应用价值, 尤其是针对油气储层潜能的表征与评价, 已在岩石矿物演化、地壳构造、孔隙结构、岩性、应力、各向异性、吸附动力学等方面取得了重要进展. 非常规油气资源储层富含纳米尺寸的分子和结构单元, 目前, 太赫兹技术在纳米尺度晶体管成像、粒子存在性探测、移动载流子分布等领域的突破, 为非常规油气资源的太赫兹波谱表征奠定了基础. 本文详细介绍了油气储层潜能太赫兹技术表征与评价的研究进展, 总结了近几年太赫兹波谱在微纳结构表征方面的技术突破, 最后提出了未来太赫兹技术在非常规油气资源领域的发展方向 and 面临的主要挑战.

关键词 非常规油气, 微纳结构, 太赫兹技术

PACS: 32.30.Bv, 91.60.Mk, 91.65.-n, 93.85.Fg

1 引言

油气资源被誉为“工业的血液”, 在世界一次能源的消费中, 石油和天然气的比例分别为33.6%和24%, 二者之和超过了煤炭、水电、核能及可再生能源的总和, 油气资源在未来几十年内将继续保持消费主体的地位. 在能源供给上, 非常规油气资源展现了巨大的实力和潜力, 其储量大约是常规油气资源的4倍, 可将石油工业生命周期延长150年. 中国非常规油气资源丰富、发展潜力大^[1], 2013年油砂产油量突破20万吨, 2014年页岩油产量达到100万吨. 目前, 致密气和致密油是我国储量巨大且亟需开发的非常规油气资源, 同时, 煤层气与页岩气的开发利用也在逐渐开展. 中

国非常规油气在弥补常规油气产量短缺中扮演着日益重要的角色, 非常规油气资源的表征具有重要意义.

常规油气资源的孔隙尺寸以毫米、微米级为主, 非常规油气资源的孔隙尺寸主要在纳米量级. 一些表征常规油气储层孔隙结构的方法并不能完全适用于非常规储层. 非常规油气资源大面积连续分布, 开采加工难度大、生产费用高、经济效益差, 用传统技术无法获得自然工业稳定产量, 需用新技术改善储层渗透率或流体黏度等, 才能实现连续或准连续型聚集油气资源的经济开采.

为了全面认识非常规油气资源, 科研工作者们在常规方法的基础上, 结合材料科学、物理化学以及分析化学等学科多项测试方法, 在空间连通性等方面开

引用格式: 祝静, 詹洪磊, 赵昆, 等. 非常规油气资源太赫兹技术表征与评价. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 084201
Zhu J, Zhan H L, Zhao K, et al. Evaluating the characteristics of unconventional hydrocarbon resources with terahertz technology (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 084201, doi: 10.1360/SSPMA2016-00039

展了实验方法的探索,提高了致密储层微观孔喉结构的精度与准确性,为致密储层储集性能评价提供了依据. 比如,依据常规岩心压汞分析、核磁共振法表征致密储层的岩性和孔隙^[2,3],通过同步辐射小角X射线法、气体吸附法可以获取0.35–200 nm 范围孔喉分布信息,依据场发射扫描电镜图像则可以直接观测孔喉形貌^[4]. 多种测试方法综合使用,可全面表征致密储层纳米-微米级别的物质结构,获取样品颗粒形态、孔径分布等信息,形成微观结构和形态特征的研究技术和方法.

在非常规油气资源表征评价方面,各种参数和方法相互印证,有利于拓展和深化对非常规油气资源潜力的认识,使得非常规油气资源评价体系越来越丰富. 一些先进技术的引入能够帮助研究者实现非常规油气藏资源的勘探和开发,进一步丰富油气资源潜力评价体系. 光学方法以其不受电磁干扰、非接触、无损探测等优点在岩石表征中占有重要地位. 其中,太赫兹技术作为一项新兴的光学技术,在21世纪得到了快速高效发展,在生物、材料、化工、食品、农业、石油等领域的应用取得了初步成效^[5–8]. 太赫兹波泛指频率介于0.1–10 THz范围内的电子波谱,具有时间分辨率高、频带宽、辐射能量低、可实现相干测量等特点. 由于分子间的振动和转动特征频率位于太赫兹波段,当物质与太赫兹波相互作用时,分子间的相互作用力在太赫兹波段发生共振,引起特定频率太赫兹波的吸收. 因此,太赫兹光谱可以提供物质的指纹特征.

本文从宏观、微观两个角度综述了油气储层潜能太赫兹技术表征与评价的研究进展,总结了近几年太赫兹波谱在微纳结构表征方面的技术突破,提出了未来太赫兹技术在非常规油气资源领域的发展方向和面临的主要挑战.

2 油气储层潜能太赫兹波谱表征与评价

太赫兹技术作为石油产业中新兴的评价手段,无论是宏观尺度的岩石矿物演化和地壳构造,还是微观尺度的孔隙结构、烃源岩特性、岩性、应力各向异性、吸附等岩石参量的表征,都展现出重要的应用价值^[9–38].

在地质成岩成矿演化过程中,岩层在构造运动作用下,会发生一系列弯曲变形,即“褶皱”. 褶皱构

造是地壳中最广泛的构造形式之一,几乎“控制了”地球上大中型地貌的基本形态. 褶皱构造之下的滑脱断层或逆断层错动会引起褶皱地震. Rice大学的Dorney等人^[25,26]使用单周期循环太赫兹脉冲,模拟了地球物理勘探的数据采集和成像处理,基于克西霍夫(Kirchhoff)偏移原理模仿了地震勘测的多基地反射构造成像,精确重建了岩石褶皱的位置和形状. 太赫兹技术不仅提供了岩石褶皱的图像信息,而且基于太赫兹光谱的建模不像地震波建模那样需要很大的物理模型,整个模拟过程在单个实验平台上就可以快捷地实现. 根据褶皱的对称性,如果在褶皱的一翼发现矿床,并证明矿床先于褶皱形成,则可预测另一翼也应存在相应的矿床. 另一方面,流体包裹体的表征评价是研究宏观矿物和地质演化过程的重要手段之一. 温度是成岩环境的一个重要因素,通过测试包裹体在成岩过程中的温度影响,能够为矿物演化评价提供详细的信息. 宝日玛等人^[27]利用太赫兹时域光谱技术对石盐体系进行了检测,根据石盐矿物的太赫兹吸收系数随温度的变化关系(图1),总结出了石盐矿物的早成岩期、晚成岩期和近似变质阶段的演化过程.

非常规油气储层与常规油气储层的不同决定了储层中油气赋存状态、运移方式、流动机理以及含油气性等多个方面的差异. 这种差异内因之一是孔隙结构^[28]. 孔隙结构是指岩石所具有的孔隙和喉道的几何形状、大小、分布、相互连通情况,以及孔隙与喉道间的配置关系等,反映储层中各类孔隙与孔隙之间连

图1 不同温度石盐矿物样品在不同太赫兹波段的吸收系数^[27]

Figure 1 THz absorption coefficient at 0.8, 1.0, 1.2 and 1.4 THz ^[27].

通喉道的组合情况,是孔隙与喉道发育的总貌.非常规油气储层孔隙类型多样,既存在粒间溶蚀微孔、粒间原生微孔、粒内原生微孔,也存在有机质微孔与晶间微孔、微裂缝等.孔喉大小以纳米级为主,但也存在微米级、毫米级微孔或微裂缝.岩石孔隙结构特征是影响储层流体(油、气、水)的储集能力和开采油气资源的主要因素之一.因此,明确储集层岩石的孔隙结构特征是充分发挥油气产能和提高油气采收率的关键. Greeney等人^[29]基于太赫兹波矢量网络分析仪,以锥形介电波导作为探针,扫描了穿孔电路板,模拟岩石孔隙成像.由于连续的太赫兹波(0.04–0.30 THz)对变化的电场相位非常敏感,当快速扫描岩石表面时,可以得到空间分辨率为500 μm 以上的孔隙介电常数图像,进而清晰地观测到模拟岩石表面圆孔的外形特征^[30].

非常规油气着力研究“储集层是否含油气”这个永恒的课题.油气资源是由岩石中的有机质经过漫长的压缩加热和复杂的地质作用形成.干酪根是有机质的主体,约占总有机质的80%–90%.研究表明,80%以上的石油烃是由干酪根转化而来,不同来源的有机质形成的干酪根,在油气生成潜力方面差别很大.镜质体反射率($R_0\%$)即镜质体表面反射光与入射光的比率,是描述干酪根成熟度的有效指标.宝日玛等人通过太赫兹时域光谱技术研究了干酪根及其热解产物,对干酪根的油气生成点进行了判定,并与地球化学中表征干酪根成熟度的镜质体反射率做了对比.研究结果表明,太赫兹频率下干酪根的吸收系数能够指示干酪根演化过程中的油气生成点(图2)^[31,32].该结论对于石油地质中烃源岩的演化生烃机理的深入研究及干酪根油气生成点的判定具有较大的参考价值,对于油气勘探开发中原油和天然气的准确探测具有重要的实践意义.

中国非常规油气储层岩性复杂,既有砂岩、石灰岩,也有页岩、煤以及混积岩等多种岩石类型.各向异性是岩石物理力学的性质之一,即指岩石在不同的方向上具有不同的物理、力学性质.岩石由矿物颗粒的集合体组成,大部分矿物是结晶体,具有各种不同的结构,岩石的物理、力学性质随不同方向而异.应力各向异性评价,旨在沿着应力最小的方向水平井钻,用于储集层的改造,对油气资源的开采、探测具有重要的意义.其中最具代表性的属页岩.有机页岩

图2 (网络版彩图)与镜质体反射率 R_0 相关的不同成熟度干酪根的太赫兹吸收系数 α ^[32]

Figure 2 (Color online) The vitrinite reflectance dependence of the absorption coefficient at selected THz frequencies^[32].

在形成过程中具有层理、片理等结构,内部矿物结晶颗粒具有不同大小以及不同的组合方式,使得页岩中具有不同层次的结构构造和这些结构构造的定向排列,因而具有明显的强度和弹性各向异性.利用太赫兹近场扫描技术对页岩扫描,可得到页岩表面的介电图像,如图3,纵轴方向的相位保持稳定值,而横轴方向呈现非均匀变化,进而表征了岩石的各向异性^[29,30].

非常规油气分子的赋存状态以吸附为主,研究活性炭对水的吸附过程为研究油气分子的动力学过程提供了参考. Zhan等人^[33]利用太赫兹时域光谱仪研究了活性炭对水分子的吸附,如图4所示,在特定频率的吸收谱中展现了活性炭的吸附过程,并通过主成分方法分析了整个太赫兹范围内的吸收效应,证明了太赫兹技术能够有效地表征石油和环境领域的吸附动力学过程.

3 基于太赫兹波谱的微纳结构表征

通过利用太赫兹波谱探测纳米结构的物理特性来间接表征纳米结构是可行的. 2008年,德国马克斯·普朗克生物化学研究所课题组^[34]用2.5 THz气体激光器驱动自制的近场显微镜,记录了40 nm分辨率的太赫兹图像.移动载流子是提升晶体管性能的关键,如图5所示,通过比较65 nm技术晶体管的太赫兹和透射电子显微镜(TEM)图像发现,移动载流子集中于 1018 cm^{-3} (即每个移动载流子对应100000个硅原子).因此,可视且

量化导电载流子展现了太赫兹近场显微镜巨大的应用潜力. 太赫兹技术弥补了TEM图像表征移动载流子

图3 (网络版彩图) (a) 油页岩的光学扫描图像, 对角线标记为刀具削痕; (b) 不同颜色表示150 GHz太赫兹波通过油页岩不同位置时 z 方向对应的相位值^[29]

Figure 3 (Color online) Phase contrast map of oil shale. Shown here is the phase of EZ (at 150 GHz) transmitted through a rectangular piece of oil shale (b) and an optical scan of the oil shale sample (a). The diagonal markings on the optical scan are kerf marks from the cutting tool ^[29].

图4 (网络版彩图) 活性炭对水的吸光度在特定频率下随时间变化的关系^[33]

Figure 4 (Color online) The time dependence of absorbance at selected frequencies ^[33].

图5 (网络版彩图) (a) 单个晶体管TEM图像; (b) 单个晶体管红外图像($\lambda \approx 11 \mu\text{m}$); (c) 单个晶体管太赫兹图像^[34]

Figure 5 (Color online) (a) TEM image of a single transistor; (b) infrared image of the single transistor ($\lambda \approx 11 \mu\text{m}$); (c) high-resolution THz image of the single transistor showing all essential parts of the transistor: source, drain and gate ^[34].

分布的不足, 为更好地认识纳米结构提供了重要的依据. 太赫兹波对电导率的探测灵敏度比红外线高100倍, 在质量保证与半导体纳米器件缺陷分析中具有重要的应用前景.

Ma等人^[35]设计了一个整合 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 纳米连接点和太赫兹波产生、探测平台的系统, 借助于原子力显微镜(AFM)实现了单一分子成像. 其中 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 纳米连接点接受超快光辐射的频率分量, AFM定位成像目标并在接近分析物时提供两束相同相干光用于创建发射器和检测器(图6), 从而大大提高了灵敏度. 这项设计使得通过测量传输过程中的电压信号, 就可以确定粒子是否被捕获, 不仅实现了10 nm尺度上的分子探测, 而且解决了分子尺度上控制太赫兹辐射的问题, 创建了一个利用太赫兹光谱实现单个纳米粒子或分子控制的方法.

太赫兹技术不仅在空间分辨率上有实质性进展, 在时间分辨率方面也实现了重大突破. 加拿大阿尔伯特大学科研工作者将太赫兹波引入到扫描隧道显微技术中(THz-STM)^[36-38], 不仅不需要在STM和样品上做任何改进, 而且时间分辨率小于500 fs, 实现一个量级的突破(图7). 相比较而言, 空间分辨率只有2 nm. 目前, 限制THz-STM空间分辨率的物理因素本质上与传统的STM受限因素类似, 并且当高太赫兹场入射到样品表面时, 可能会产生大区域隧道电流, 这会进一步影响空间分辨率. THz-STM的瞬时分辨率主要受太赫兹脉冲本身持续时间、耦合天线的自身特性(如顶部材料、几何构造、太赫兹入射角度等)、隧道时间等因素限制, 还有很大的发展空间.

图6 (网络版彩图)(a) 双结测量实验装置; (b), (c) 电压差 ΔV_{ph} 对应的颜色标度图像; (d) 双结测量的时间分辨率信号; (e) 图(d)的快速傅里叶变换谱(FFT)^[35]

Figure 6 (Color online) (a) Experimental setup for double-junction measurement; (b), (c) the voltage difference ΔV_{ph} image with the color scale showing its amplitude; (d) time-resolved signal measured from the two devices; (e) fast Fourier transform (FFT) spectra of (d) [35].

图7 (网络版彩图)(a) 光泵浦THz-STM探测信号与时间延迟的函数曲线; (b) 光泵浦THz-STM探针平均五次扫描过不同的InAs纳米点获得信号与时间延迟的函数曲线^[36]

Figure 7 (Color online) (a) The optical pump/THz-STM-probe signal was measured as a function of pump-probe time delay; (b) an optical pump/THz-STM-probe scan obtained by averaging five scans over a different InAs nanodot [36].

太赫兹技术在纳米尺度上的突破, 无论是针对65 nm工业晶体管成像、10 nm粒子存在性探测、移动载

流子分布, 还是面向空间分辨率、时间分辨率都有了实质性的成果, 证明了太赫兹光谱表征纳米结构的潜

力. 非常规油气储层结构以纳米尺度为主, 利用太赫兹技术表征非常规油气储层潜力在理论上是可行的, 目前在相关领域已经有了一定的发展.

纳米结构孔隙是致密油和页岩气的主要吸附空间, 其中, 致密砂岩油气储层中纳米级孔隙以颗粒内孔、自生矿物晶间孔及微裂缝为主, 喉道呈席状、弯曲片状, 孔隙直径范围10–1000 nm, 主体为300–900 nm. 页岩气储层纳米级孔隙以有机质内孔、颗粒内孔及自生矿物晶间孔为主, 孔隙直径范围5–300 nm, 主体为80–200 nm. Ueno等人^[39]在硅酸盐(SBA-16)的纳米尺寸孔隙结构中掺入杂质分子, 使纳米孔隙分子结构发生轻微改变, 并利用太赫兹光谱技术探测到分子内和分子间氢键模式差异, 实现了太赫兹技术对有机物纳米孔隙的表征评价. Riley等人^[40]选用岩石中一种重要的元素单质——硅作为基底, 通过斜切角沉积法在硅片上沉积纳米尺寸的硅的凸起, 得到纳米级的孔隙. 由于表面性质不一, 不同孔隙度的样本具有不同的太赫兹响应, 通过延迟时间可计算样本的折射率, 从而推算出样本的孔隙率. 实验进一步证明太赫兹技术可作为有效的手段表征油气储层中纳米孔隙的性质.

4 太赫兹技术在非常规油气资源领域的机遇与挑战

非常规油气储层具有高致密、低孔隙度、低渗透率的特点. 其中, 传统的孔隙度-渗透率计算方法已经不再适用, 低孔隙度低渗透率岩石渗透率主要受控于孔隙结构, 渗透率大小与孔径尺寸大小及其相对应孔隙的比例高低紧密相关. 孔隙结构的复杂性给非常规油气储层研究带来巨大挑战. 以页岩为例, 页岩的孔径分布既含有大量的中孔(2–50 nm), 又含有一定量的微孔(小于2 nm)和大孔(大于50 nm); 孔径小于50 nm的微孔和中孔提供了大部分比表面积和孔体积, 是气体吸附和存储的主要场所; 页岩阈值非常高, 孔喉分选性好, 连通性差, 退汞效率低, 中孔对气体渗流起明显贡献作用, 微孔则主要起储集作用. 太赫兹表征纳米结构的技术突破, 在尺度上满足了表征非常规油气储层潜力的要求. 根据国内外油气资源勘探开发的趋势及研究前沿, 并紧密结合我国石油、石化领域战略发展面临的若干重大技术难题和关键科学理论问题, 未来的非常规油气资源太赫兹技术表征与评价研究

可围绕以下问题展开.

(1) 非常规油气资源勘探开发.

非常规油气资源包括致密气、致密油、页岩气、页岩油、煤层气和天然气水合物等, 其形成分布、储层形成机理、含油气性评价、流动机理与开发效益评价等是当前的主要研究内容. 我国非常规油气储层致密, 物性差, 岩性多样, 有效储层规模较小, 储层孔隙微观结构复杂, 孔喉多小于1 μm . 为准确表征非常规油气储层储集空间和储集性, 基于太赫兹波段的时域谱、频域谱、吸收谱、折射谱、介电谱等多参数特征融合表征包括深层油气藏、超低渗透油气藏在内的非常规油气储层, 探索研究非常规油气储层成岩机制、孔喉结构分布及流体流动规律、岩石物理响应机理与解释方法、微纳米尺度输运机理、含油气性评价方法、多尺度介质非线性渗流机理等, 为开发优化设计、投资效益优化、动态储量和产能预测等提供理论依据.

(2) 深层油气资源勘探开发.

深层油气勘探开发面临两大挑战: 一是深层油气成藏理论不够成熟, 二是深层油气勘探开发难度大, 投资回报率低. 该领域的研究包括深层油气资源勘探开发基础理论与关键技术等方面. 针对我国包括海相碳酸盐岩在内的深层油气资源存在高温、高压、高应力以及复杂地质环境的特点, 基于深层岩石及油气的太赫兹波谱与成像, 建立储层流体太赫兹波谱预测理论与方法, 开展油气储层及油气藏的形成机理、分布规律、表征与预测方法以及高温、高压、复杂多相流动及地层渗流规律等基础研究, 为深层油气资源的评价、勘探及开发提供理论依据.

(3) 超低渗透油气藏采收率提高.

该领域的研究包括超低渗透油气藏流体的赋存状态与分布、渗流规律及表征方法等方面. 针对超低渗透油气藏复杂储层特征和复杂渗流现象及采收率极低的特点, 基于高温高压油气水赋存状态的太赫兹波谱的表征与评价, 探索超低渗透储层环境对储层内油气水的赋存状态和分布特征的影响, 及微观尺度气驱的吸附、解吸、扩散、运移与传质机理, 明确孔隙结构、岩石和流体相互作用, 发展多孔介质非均质性表征的太赫兹波谱技术, 揭示超低渗透油气藏不同井型条件的多相流体渗流规律及流线分布, 建立基质-缝网系统中多场耦合多尺度非线性渗流理论, 为描述及

表征超低渗透油气藏流体的分布规律、发展超低渗透油藏开发、油藏工程理论和建立超低渗透油气藏有效提高采收率方法提供理论依据。

5 结论

非常规油气资源太赫兹技术表征与评价是一个

全新的研究方向,已经引起越来越多来自油气领域的研究人员的关注和重视. 本文对基于太赫兹技术的油气储层表征与评价的研究进展进行了较为全面的综述,总结归纳了太赫兹技术应用于非常规油气资源探测的研究热点和难点问题,并指出了今后可能的实际应用方向。

参考文献

- 1 Wang J L, Mohr S, Feng L Y, et al. Analysis of resource potential for China's unconventional gas and forecast for its long-term production growth. *Energ Policy*, 2016, 88: 389–401
- 2 Nooruddina H A, Hossain M E, Hasan A, et al. Comparison of permeability models using mercury injection capillary pressure data on carbonate rock samples. *Petrol Sci Eng*, 2014, 121: 9–22
- 3 Dada O M, Awojoyogbe O B, Ukoha A C. A computational analysis for quantitative evaluation of petrol-physical properties of rock fluids based on bloch NMR diffusion model for porous media. *J Petrol Sci Eng*, 2015, 127: 137–147
- 4 Cui J W, Zou C N, Zhu R K, et al. New advances in shale porosity research (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 2012, 12: 1319–1325 [崔景伟, 邹才能, 朱如凯, 等. 页岩孔隙研究新进展. *地球科学进展*, 2012, 12: 1319–1325]
- 5 Sun Y W, Zhong J L, Zuo J, et al. Principal component analysis of terahertz spectrum on hemagglutinin protein and its antibody (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 168701 [孙怡雯, 钟俊兰, 左剑, 等. 血凝素蛋白及抗体相互作用的太赫兹光谱主成分分析. *物理学报*, 2015, 64: 168701]
- 6 Meng Z R, Zhang W B, Du Y, et al. Terahertz spectrum and simulation of the phase transformation of FOX-7 (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 073302 [孟增睿, 张伟斌, 杜宇, 等. FOX-7转晶行为的太赫兹光谱及理论计算研究. *物理学报*, 2015, 64: 073302]
- 7 Xu Y H, Zhang X Q, Wang Q, et al. Near-field and far-field scanning terahertz spectroscopy based on photoconductive microprobe (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 036803 [许悦红, 张学迁, 王球, 等. 基于光导微探针的近场/远场可扫描太赫兹光谱技术. *物理学报*, 2016, 65: 036803]
- 8 Guo W J, Chen Z G, Cai L B, et al. Numerical studies on a 0.14 THz coaxial surface wave oscillator with double-ring metamaterial slow wave structure (in Chinese). *Acta Phys Sin* 2015, 64: 070702 [郭伟杰, 陈再高, 蔡利兵, 等. 0.14 THz双环超材料慢波结构表面波振荡器数值研究. *物理学报*, 2015, 64: 070702]
- 9 Al-Douseri F M, Chen Y Q, Zhang X C. THz wave sensing for petroleum industrial applications. *Int J Infrared Millim*, 2006, 27: 481–503
- 10 Jin Y S, Kim G J, Shon C H. J. Analysis of petroleum products and their mixtures by using terahertz time domain spectroscopy. *Korean Phys Soc*, 2008, 53: 1879–1885
- 11 Naftaly M, Foulds A P, Miles R E. Terahertz transmission spectroscopy of nonpolar materials and relationship with composition and properties. *Int J Infrared Millim*, 2006, 26: 55–64
- 12 Ikeda T, Matsushita A, Tatsuno M, et al. Investigation of inflammable liquids by terahertz spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 034105
- 13 Gorenflo S, Tauer U, Hinkov I. Dielectric properties of oil-water complexes using terahertz transmission spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2006, 421: 494–498
- 14 Tian L, Zhou Q L, Jin B, et al. Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 52: 1938–1943
- 15 Bao R M, Zhao K, Tian L, et al. Spectroscopy studies on the selected gasoline in the terahertz range (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2010, 40: 950–954 [宝日玛, 赵昆, 田璐, 等. 汽油的太赫兹时域光谱特性研究. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 950–954]
- 16 Zhao H, Zhao K, Tian L, et al. Spectrum features of commercial derv fuel oils in the terahertz region. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2012, 55: 195–198
- 17 Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. Applying terahertz time-domain spectroscopy to probe the evolution of kerogen in close pyrolysis systems. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 1603–1605
- 18 Qin F L, Li Q, Zhan H L, et al. Probing the sulfur content in gasoline quantitatively with terahertz time-domain spectroscopy. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 1404–1406
- 19 Jin W J, Zhao K, Yang C, et al. Experimental measurements of water content in crude oil emulsions by terahertz time-domain spectroscopy. *Appl Geophys*, 2013, 10: 506–509

- 20 Zhan H L, Wu S X, Bao R M, et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz time-domain spectroscopy. *Fuel*, 2015, 143: 189–193
- 21 Leng W X, Zhan H L, Ge L N, et al. Rapidly determining the principal components of natural gas distilled from shale with terahertz spectroscopy. *Fuel*, 2015, 159: 84–88
- 22 Ge L N, Zhan H L, Leng W, et al. Optical characterization of the principal hydrocarbon components in natural gas using terahertz spectroscopy. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1622–1627
- 23 Jiang C, Zhao K, Zhao L J, et al. Probing disaggregation of crude oil in a magnetic field with terahertz time-domain spectroscopy. *Energy Fuels*, 2014, 28: 483–487
- 24 Feng X, Wu S X, Zhao K, et al. Pattern transitions of oil-water two-phase flow with low water content in rectangular horizontal pipes probed by terahertz spectrum. *Opt Express*, 2015, 23: 1693–1699
- 25 Dorney T D, Rossow M J, Symes W W, et al. Single-cycle terahertz electromagnetic pulses: A new test bed for physical seismic modeling. *Geophysics*, 2003, 68: 308–313
- 26 Dorney T D, Johnson J L, Rudd J V, et al. Terahertz reflection imaging using Kirchhoff migration. *Opt Lett*, 2011, 36: 1513–1515
- 27 Bao R M, Meng Q, Wang C L, et al. Terahertz spectroscopic characteristics of the geological diagenetic and metallogenic evolution (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2015, 45: 084203 [宝日玛, 孟倩, 王春连, 等. 地质成岩成矿演化过程的太赫兹光谱研究. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2015, 45: 084203]
- 28 Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion. *Fuel*, 2013, 103: 606–616
- 29 Greeney N S, Scales J A. Dielectric microscopy with submillimeter resolution. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 222909
- 30 Greeney N S, Scales J A. Non-contacting characterization of the electrical and mechanical properties of rocks at submillimeter scales. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 124105
- 31 Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. Terahertz optical properties of kerogen in different evolution stages in semi-closed and semi-opened system (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2012, 42: 458–463 [宝日玛, 吴世祥, 赵昆, 等. 半封闭半开放体系下不同演化程度干酪根的太赫兹光谱特性. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2012, 42: 458–463]
- 32 Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. Applying terahertz time-domain spectroscopy to probe the evolution of kerogen in close pyrolysis systems. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 1603–1605
- 33 Zhan H L, Wu S X, Bao R M, et al. Water adsorption dynamics in active carbon probed by terahertz spectroscopy. *RSC Adv*, 2015, 5: 14389–14392
- 34 Huber A J, Keilmann F, Wittborn J, et al. Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices. *Nano Lett*, 2008, 8: 3766–3770
- 35 Ma Y J, Huang M C, Ryu S, et al. Broadband terahertz generation and detection at 10 nm scale. *Nano Lett*, 2013, 13: 2884–2888
- 36 Cocker T L, Jelic V, Gupta M, et al. An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. *Nat Photon*, 2013, 7: 620–625
- 37 Porte H P, Jepsen P U, Daghestani N, et al. Ultrafast release and capture of carriers in InGaAs/GaAs quantum dots observed by time-resolved terahertz spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 262104
- 38 Khusnatdinov N N, Nagle T J, Nunes J G. Ultrafast scanning tunneling microscopy with 1 nm resolution. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 4434–4436
- 39 Ueno Y, Ajito K. Terahertz time-domain spectra of aromatic carboxylic acids incorporated in nano-sized pores of mesoporous silicate. *Jpn Soc Analytical Chem*, 2007, 23: 803–807
- 40 Riley M, Redo-Sanchez A, Karampournotis P, et al. Nanostructured porous silicon films for terahertz optics. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 325–331

Evaluating the characteristics of unconventional hydrocarbon resources with terahertz technology

ZHU Jing, ZHAN HongLei, ZHAO Kun^{*} & SUN Wei

Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Unconventional hydrocarbon resources play an increasingly important role in our energy mix and we still need breakthrough of new technologies and methods in exploration and development. Terahertz (THz) technology can act as a non-destructive and contact-free tool for the research of the geological diagenetic and metallogenic evolutions. THz time-domain spectroscopy is a complementary method for composition and characteristic analysis of ore-forming fluids in geological diagenetic research. Simultaneously, as a test-bed for the exploration of new seismic processing methods involving complex model systems, the feasibility of the THz system was demonstrated. Moreover, evaluating the properties of unconventional resources with THz technology, including pore structure, adsorption, anisotropy and rock characteristics, gives guidance for the development on the reservoir potential. What's more, due to THz scattering at atomic force microscope tips ultra-resolving THz near-field microscopy achieved nanoscale resolution and imaged semiconductor transistors, which opens the door to quantitative studies of local carrier concentration and mobility at the nanometer scale. By measuring the transport properties, one can determine whether the particle is trapped or not, and subsequently perform broadband THz spectroscopy with and without the nanoparticle present. The breakthrough in nanoscale resolution is the basis of characterizing the unconventional hydrocarbon resources with THz technology. In addition, several future applications of THz technology in unconventional field were suggested.

unconventional hydrocarbon resources, micro-nano structure, terahertz technology

PACS: 32.30.Bv, 91.60.Mk, 91.65.-n, 93.85.Fg

doi: [10.1360/SSPMA2016-00039](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00039)