

# 页岩有机质纳米力学性质研究进展

王晓蕾, 司树杰, 阿窠

1. 吕梁学院矿业工程系, 吕梁 033000
2. 煤矿机械装备维护与检测试验吕梁市重点实验室, 吕梁 033000
3. 中国石油青海油田分公司采油二厂, 海西 817500

**摘要** 页岩有机质纳米尺度下的力学行为目前不够明确且利用常规实验仪器无法准确获得, 表征其纳米尺度下的力学性质, 对于搭建微观-宏观岩石力学模型和实现高效水力压裂是极具现实意义的。基于近年国内外关于页岩有机质纳米力学性质表征等方面所取得的研究进展, 总结了目前常用的表征技术、力学性质主要特征及主控因素。综合结果表明, 纳米压痕和原子力显微镜是目前表征纳米力学性质常用的技术与方法, 两者在精度、分辨率、设备技术等方面都存在各自的优势或缺陷; 目前有机质纳米力学性质的测定主要集中在弹性模量和硬度, 成熟度和温度在不同程度上改变着有机质的内部结构, 从而改变其力学性质; 提出了“多尺度”“多技术”“多角度”“多学科”等工作设想与建议。

**关键词** 页岩; 有机质; 纳米力学性质; 主控因素

页岩是一种由矿物颗粒(石英、长石、方解石)、黏土矿物聚集体和有机质等组成的天然多尺度非均质性复合体材料<sup>[1-4]</sup>。由于页岩本身特低孔和特低渗的性质<sup>[5-7]</sup>, 决定了其必须实施水力压裂等相关措施才能实现页岩气的增产<sup>[8-10]</sup>。然而, 压裂参数的选取与调整很大程度上取决于页岩的力学性质<sup>[11-13]</sup>, 如何准确测定地层条件下页岩这种非均质地学材料的力学性质是近年来实现页岩气高效开采的难题之一。

传统的单轴和三轴压缩实验、声波测井、地震属性的提取与反演等相关技术已经广泛用于评价

页岩的力学性质<sup>[14-16]</sup>, 对页岩的弹性模量、泊松比、脆性与韧性、抗压强度等相关参数进行了量化与表征<sup>[17-18]</sup>。页岩实际上是一种复杂的纳米复合材料, 科学合理的测定页岩力学性质取决于对页岩有机组分和无机组分的认识<sup>[19]</sup>。页岩内部组分的复杂性以及有机质的富集, 使得越来越多的研究者关注纳米尺度下物质的力学性质研究<sup>[20-21]</sup>, 特别是对于以干酪根等为代表的有机质, 其本身就具有削弱页岩弹性模量、破裂压力的作用<sup>[22]</sup>, 深刻影响着页岩整体的形变和破裂模式<sup>[23]</sup>, 对页岩整体的岩石力学性能的响应具有不容忽视的作用。

收稿日期: 2019-07-15; 修回日期: 2019-08-13

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2019L0954)

作者简介: 王晓蕾, 博士, 研究方向为煤矿安全与煤层气及页岩气地质, 电子信箱: 471371562@qq.com

引用格式: 王晓蕾, 司树杰, 阿窠. 页岩有机质纳米力学性质研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(12): 115-128; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2020.12.011

之前的大多研究将以干酪根为代表的有机质脱离岩石基质作为一个孤立的对象进行研究,往往忽视了脱离后其内部微观力学性能改变这一重要因素<sup>[24]</sup>,这是由于干酪根凭借自身活跃的化学性能,在不同热演化阶段中发生裂解转化成新的烃相,这一过程可改变其原有的有机成分、密度、硬度、弹性模量等<sup>[25-26]</sup>,同时干酪根在生烃和排烃过程中内部存在大量多尺度且极为分散不均匀的孔隙,在外部环境改变下容易产生变形<sup>[27-29]</sup>,一定程度上又加剧了干酪根本身力学性能的不稳定性,加上目前缺乏对分离后的有机质力学性质测试的相关高分辨率分析设备与技术<sup>[20]</sup>,因此有机质原位力学性质的测试和表征尤为重要。原位测试的微观机械仪器和设备的不断研发,为人类深入分析页岩纳米尺度下微观组分的物理性质提供了良好的机会。通过测试获取大量实验数据,建立和完善一个实质性、高效的有机质弹性模量数据库,一定程度上可以提高岩石力学物理模型的精度<sup>[20,30]</sup>,对于精细预测与刻画页岩力学性质具有实质性的意义。

## 1 页岩有机质纳米力学性质的研究意义

富有机质页岩的力学行为是否合理,取决于对无机组分和有机组分性质的认识,通过研究微观尺度下的基本成分,可以更为科学地了解页岩整体的宏观力学性质。

相对无机矿物而言,页岩有机质虽然作为次要组成部分,但在控制岩石的破裂方面具有不容忽视的作用,其主要原因体现在以下2个方面。(1) 在热成熟演化阶段中,由于有机质生烃与排烃作用产生局部高压,诱发各种微裂缝的萌生、演化,最终微裂缝相互之间发生联结交织,共同形成了内部复杂的微裂缝系统,岩石内部由此产生缺陷或不稳定性<sup>[31]</sup>。(2) 有机质的存在,与岩石较低的韧性或者较高的延展性高度相关,同等脆性矿物含量下,有机质较高的岩石具备较为明显的塑性屈服,岩石破坏时,表现为较大的应变、断裂延伸短且断裂面粗糙不平特征<sup>[32]</sup>。

因此,将有机质作为一个独立的整体来研究其独特的力学性质,综合考虑其在岩石组分中所起的作用,对于搭建有效的微观-宏观尺度下的力学模型,促进对页岩宏观尺度下的破裂机理的认识,具有极为关键的研究价值和现实意义。

## 2 页岩有机质纳米力学性质的核心测试技术

### 2.1 纳米压痕法

过去20年中,随着页岩气等非常规资源的勘探开发,纳米压痕技术的应用由原来的微电子、光电子、陶瓷、金属等材料领域拓宽到岩石材料领域,测试对象也由均质体拓展到非均质体<sup>[33-36]</sup>,逐渐着眼于研究岩石的变形和破裂,被广泛应用于测定页岩有机质微观的力学性质<sup>[20]</sup>。截至目前,大多科研工作者对页岩有机质的表征都依赖于纳米压痕技术,或者在此基础上发展而来的其他测试技术<sup>[2,37]</sup>。

纳米压痕法是目前测量有机质弹性模量( $E$ )和硬度( $H$ )等力学性质的理想技术<sup>[38]</sup>。纳米压痕主要利用已知几何形态和力学性能的压头尖端在特定模式下与样品表面进行接触(图1(a)<sup>[36-37]</sup>),样品中呈现一个与压头形状匹配的压痕(图1(b)<sup>[36-37]</sup>),记录压入样品表面的深度与所施加的载荷<sup>[2,39]</sup>。整个测试过程包括加载、保持载荷和卸载等3个阶段(图1(c)<sup>[36-37]</sup>)。在加载阶段中,随着载荷的增加,压头压入样品的深度增加,为弹性变形和塑性变形的组合阶段;在卸载阶段中,样品的应变只恢复弹性变形部分,剩下的应变部分则为塑性变形,而塑性变形则形成压痕<sup>[36-37]</sup>。基于3个阶段的应力应变曲线,可通过推导计算相应有机质的弹性模量(压痕模量)和硬度。

纳米压痕通过对测试对象施加载荷使其产生破坏而达到测试目的,该技术凭借操作简易、力学参数求解方便、性价比高等优势,应用领域和范围较广。虽然该技术在一定程度上测定了有机质弹性模量的极限值<sup>[12]</sup>,但测试范围仅限一定区域内的离散点,所表征的仅为微米级而非真纳米级的力学性质,即存在分辨率低的问题<sup>[20]</sup>,不仅如此,纳米压

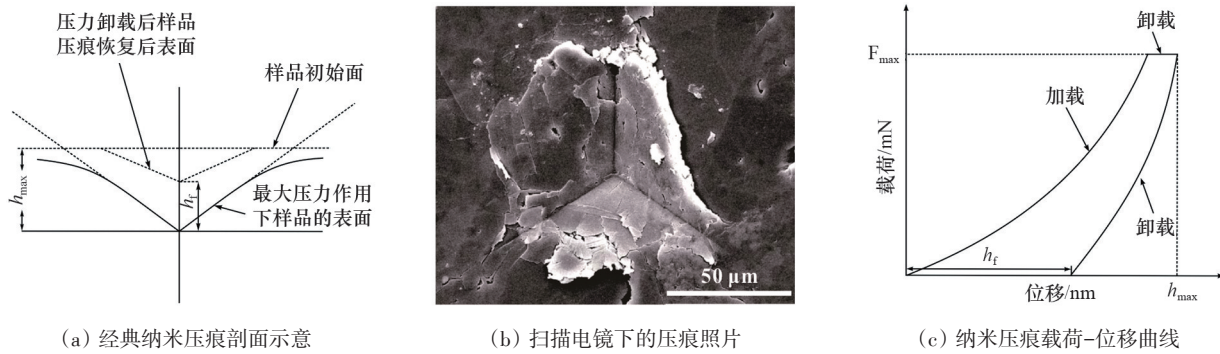


图1 纳米压痕法示意

痕测试得到的结果只有载荷-位移曲线, 据其推导和计算的力学参数, 目前大多仅限于弹性模量和硬度<sup>[37,40]</sup>, 并不能全面体现测试对象的力学性质。

## 2.2 原子力显微镜法

自20世纪80年代以来, 原子力显微镜法(AFM)兴起于电子、生物、水泥、医学、纤维、化学等领域<sup>[41-43]</sup>, 起初未在石油地质和油藏工程等领域中采用, 随着非常规页岩气藏的勘探开发与研究中对其技术的要求, AFM在油气领域逐渐开辟了微观尺度研究的新领域, 凭借非破坏性、高分辨率等优势<sup>[12]</sup>, 成为研究页岩中纳米级孔隙结构、干酪根等有机物、矿物及微裂缝的最佳选择<sup>[44-46]</sup>。

AFM主要由激光系统、悬臂系统、探测传感系统、信息反馈系统及压电驱动系统等组成(图2(a)<sup>[12]</sup>)。工作模式主要分为3种: 接触模式、非接触模式、轻敲模式(PeakForce)。其中轻敲模式是

AFM中的高级映射模式<sup>[20]</sup>, 该模式中悬臂以非常低的振荡频率(1 kHz或2 kHz)对样品表面进行敲击, 通过记录悬臂的偏转量来测量样品表面形貌特征, 并获取每个像素点的力-距离曲线, 并且通过Derjaguin-Muller-Toporov(DMT)模型拟合出降低的弹性模量<sup>[12,47-48]</sup>(图2(b)<sup>[12]</sup>)。

与纳米压痕法相比, AFM的PeakForce模式不仅能对单个组分进行高精度、针对性的弹性模量测试, 而且测试过程中探针的变形程度和受损程度非常小<sup>[12,20]</sup>。AFM在揭示页岩纳米级全方位的连续性力学性质方面能够表现出巨大的潜力, 如弹性模量、抗断裂性、粘接性、疲劳强度、塑性应变、各向异性等<sup>[49]</sup>。该技术在PeakForce模式中的每次扫描下, 都可以在较小的区域内产生超过26万个单独的力学响应点, 能够提供出色的高分辨率弹性模量色谱图(图3<sup>[12,30]</sup>)。而AFM法目前仍存在着技术上

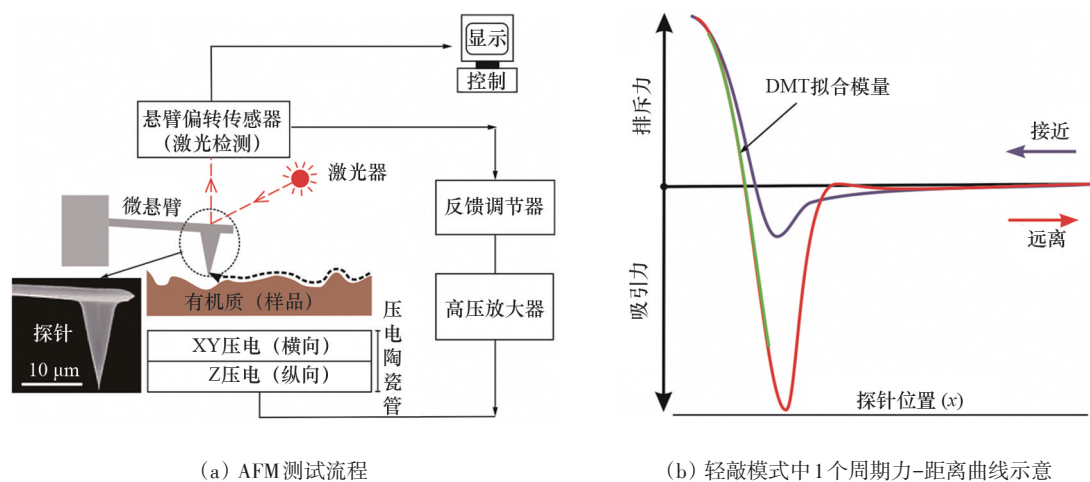
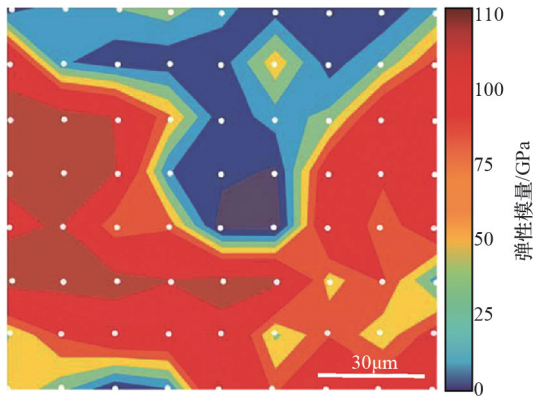


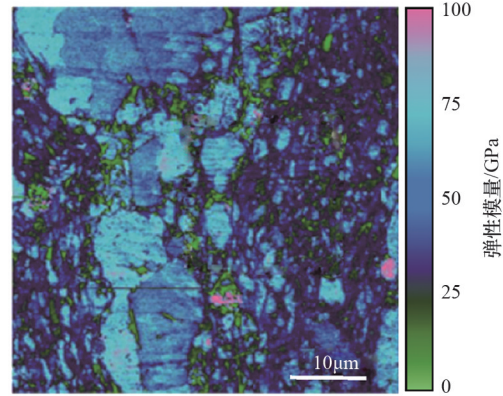
图2 AFM法原理示意

的缺陷:(1) AFM虽然也配备了光学显微镜,但在定位有机物等组分过程中所呈现的影像特征并不明显且识别度低,因此需要额外借助扫描电镜(SEM)对测试组分进行精准定位<sup>[12,39]</sup>;(2) 由于页

岩内部高度的非均质性,意味着组分之间的力学性能具有较大的差异,对AFM悬臂的要求也相应较高,需要针对不同组分选择合适模量的悬臂(不同悬臂所能测量的模量范围不同)<sup>[12,20]</sup>。



(a) 纳米压痕法测试 Bazhenov 组页岩有机质弹性模量,测试区域面积为  $120\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$



(b) AFM 测试美国侏罗系页岩有机质弹性模量,测试区域面积为  $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$

图3 纳米压痕法与AFM弹性模量图的分辨率对比

### 3 页岩有机质纳米力学性质主要特征

目前,大多数页岩纳米力学性质的研究工作中,主要针对页岩有机质的弹性模量和硬度进行测试,且测试的对象以不同成熟度下的干酪根和沥青为主,以下将针对国内外利用纳米压痕和AFM这两种测试方法对有机质力学性质的测试结果分别展开论述。

#### 3.1 纳米压痕法

关于有机质弹性模量的测试,国内外学者做了大量的研究工作,取得了较为显著的成果(表1<sup>[12,20,26,30,37,49-55]</sup>)。其中Zargari等<sup>[50]</sup>对4种不同成熟度和有机质含量的Bakken页岩样品进行了平均3次微观的连续性压痕分析测试,实验结果表明,高成熟度的干酪根弹性模量为7~12 GPa,低成熟度的干酪根弹性模量为15~20 GPa。Li等<sup>[20]</sup>采用AFM中的轻敲模式对Bakken页岩中不同成熟度的干酪根弹性模量进行了高分辨率的精准测试,测试结果表明,成熟度为0.32%的干酪根弹性模量为1.46~9.69 GPa,成熟度为1.04%的干酪根弹性模量为4.99~22.34 GPa。Zeszotarski等<sup>[51]</sup>对Woodford页岩

干酪根进行了纳米压痕测试,其低成熟度的干酪根弹性模量的结果较为接近,而高成熟度干酪根的弹性模量呈现出一个较高的水平。此外Emmanuel等<sup>[26]</sup>在北美白垩系页岩干酪根的研究工作中也取得了较为一致的结论。

综合调研的测试结果分析,一方面,干酪根的弹性模量大部分测试结果低于30 GPa,而有文献记载的干酪根弹性模量值最高可达39 GPa<sup>[12]</sup>;另一方面,干酪根的弹性模量与其本身的成熟度存在着非常密切的联系,下文将对此展开论述。

另外,大多学者对页岩有机质力学性质的测试不仅仅局限于干酪根,沥青也成为一部分研究者重点分析测试的对象<sup>[12,20,26]</sup>。干酪根热演化过程中所产生的沥青往往赋存在相邻的孔隙中,在AFM高分辨率成像中呈现为绿色的影像,这意味着弹性模量处于一个较低的水平。进一步的测试结果表明,随着成熟度的增加,其弹性模量也呈现增加的趋势<sup>[12,20]</sup>。Emmanuel等<sup>[26]</sup>所测试的白垩系页岩样品中,沥青弹性模量所记录的最高值为17.1 GPa,同等条件下,远低于干酪根的弹性模量值(图4<sup>[26]</sup>)。

表1 国内外关于页岩有机质弹性模量的测试结果对比

区域	地层	有机质类型	弹性模量/GPa	测试方法
北美	Bakken	低成熟度干酪根	15~20	纳米压痕
		高成熟度干酪根	7~12	
		干酪根 ( $R_o=0.32\%$ )	1.46~9.69	AFM
		干酪根 ( $R_o=1.04\%$ )	4.99~22.34	AFM
		沥青	7~23	
		干酪根	7~20	/
	Woodford	沥青	2.5~10	纳米压痕
		低成熟度干酪根	9.8~11.2	纳米压痕
		低成熟度干酪根	6.1~10.6	纳米压痕
		低成熟度干酪根	6~9	纳米压痕
	高成熟度干酪根	15~16		
	上侏罗统	干酪根 ( $R_o=2.1\%$ )	15	AFM
		沥青	2	
	白垩系	低成熟度干酪根	3.2~8.7	AFM
		高成熟度干酪根	9.3~29.9	
沥青 ( $R_o=0.82\%$ )		7.5		
沥青 ( $R_o=1.25\%$ )		8.5~19.2		
干酪根		39.0		
Eagle Ford	干酪根	2.61~6.86	纳米压痕	
英国	Kimmeridge	干酪根	5~6	纳米压痕
俄罗斯	Bazhenov	干酪根	10~15	纳米压痕
	Lokatong	干酪根	11.7	纳米压痕
中国	油柑窝组	沥青 ( $2.23\% < R_o < 4.59\%$ )	2.7~8.8	AFM

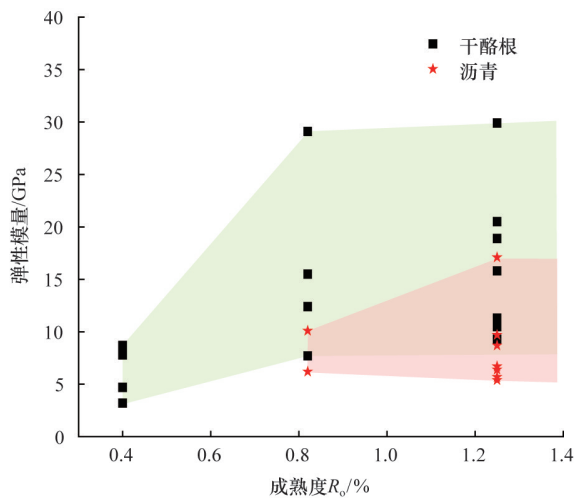


图4 不同成熟度的干酪根与沥青弹性模量对比

### 3.2 硬度

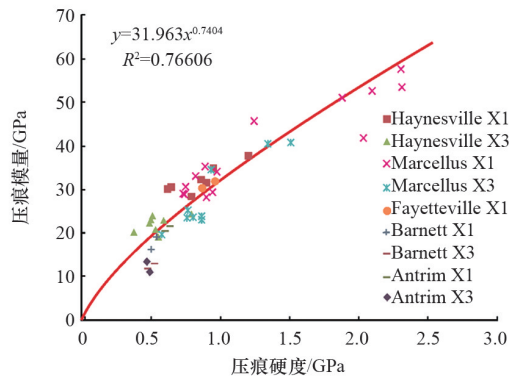
有机质的硬度目前主要基于纳米压痕法测试获得,表2<sup>[12,49,51,52,56]</sup>显示了国外部分不同页岩的有机质

表2 国外关于页岩有机质硬度的测试结果对比

地区	地层	有机质类型	硬度/GPa
英国	Kimmeridge	干酪根	0.2
	Woodford	干酪根	0.2
	Woodford	干酪根	0.57
	Eagle Ford	干酪根	0.77~0.98
北美	Haynesville	干酪根 (25℃)	0.43~0.75
		干酪根 (300℃)	1.17~1.23
	白垩纪	沥青 ( $R_o=0.82\%$ 、25℃)	14.1
		沥青 ( $R_o=0.82\%$ 、150℃)	3.9
		沥青 ( $R_o=1.25\%$ 、25℃)	6.3
Haynesville	沥青 ( $R_o=1.25\%$ 、225℃)	0.8	
Haynesville	高成熟度干酪根	0.38~1.2	
Marcellus	高成熟度干酪根	0.57~2.3	
Fayetteville	高成熟度干酪根	0.86~0.96	
Barnett	低成熟度干酪根	0.48~0.54	
Antrim	低成熟度干酪根	0.46~0.63	

压痕硬度测试结果。从这些结果显示来看,低成熟度的干酪根硬度较低,普遍低于2.0 GPa<sup>[53-56]</sup>,而同一页岩中处于高成熟的个别干酪根硬度则达到了2.3 GPa;沥青随温度的升高,出现软化,即硬度呈现明显的降低<sup>[12]</sup>。综合测试结果表明,有机质的硬度深受成熟度和温度的影响,其中干酪根和沥青对温度的敏感性有所差异,下文将对此展开进一步论述。

经理论的推导和实验的证实<sup>[57-59]</sup>,压痕硬度升



高,其压痕模量随之升高,当压痕硬度增加到一定范围后,压痕模量增加幅度减小,升高趋势变缓,在一定范围内的富有机质页岩的压痕模量和相应的压痕硬度具有良好的正相关关系(图5<sup>[49,56]</sup>),而且高成熟度的页岩压痕模量和压痕硬度都处于一个较高的水平,与上述所分析的结果具有相似之处。目前普遍认为,页岩这种行为特征强烈依赖于干酪根的含量和力学性质<sup>[20]</sup>。

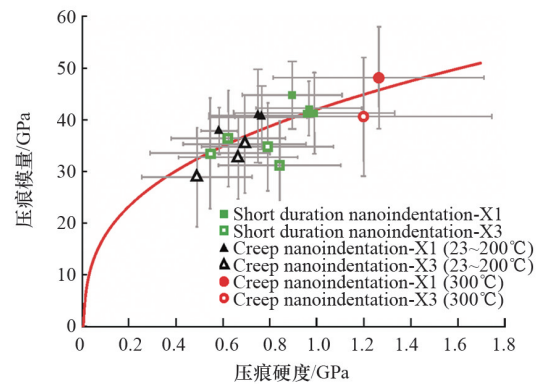


图5 富有机质页岩压痕模量与硬度关系

## 4 影响页岩有机质纳米力学性质的主要因素

### 4.1 成熟度

越来越多的研究工作发现,有机质的热成熟演化过程,是化学结构、力学性质的演化过程,探索有机质化学结构变化与纳米力学性质之间的联系有助于建立起宏观尺度下的岩石物理模型<sup>[57]</sup>。

Okiongbo 等<sup>[24]</sup>在对 Kimmeridge 页岩的研究中发现,页岩干酪根由低成熟度到高成熟度演化过程中,密度由原来的 1.18~1.28 g/cm<sup>3</sup>升至 1.35 g/cm<sup>3</sup>,主要原因在于干酪根中杂原子(N、S和O)和脂族C—H键比

例降低,相应的C/H比升高,残留物为贫氢的化合物,逐渐由芳碳化合物所主导,而且随着热演化的进行,芳香化合物内部分子结构发生物理重新取向和排列,在一定程度上减少了整体的缺陷,增强了稳定性。Li 等<sup>[20]</sup>在对广东茂名油柑窝组页岩沥青的研究表明,固体沥青的演化表现为2个阶段:湿气阶段中(1.85% < R<sub>o</sub> < 2.64%),C/H比和芳碳化合物含量增加,平均杨氏模量由 2.7±0.6 GPa升至 3.0±0.6 GPa;当成熟度到达干气阶段后(2.46% < R<sub>o</sub> < 4.59%),沥青内部分子结构变化程度变小,但总体硬度增加,主要受结构冷凝作用的影响,而且杨氏模量迅速升至 7.2±1.1 GPa,最高达 8.8±1.4 GPa(图6<sup>[37]</sup>)。

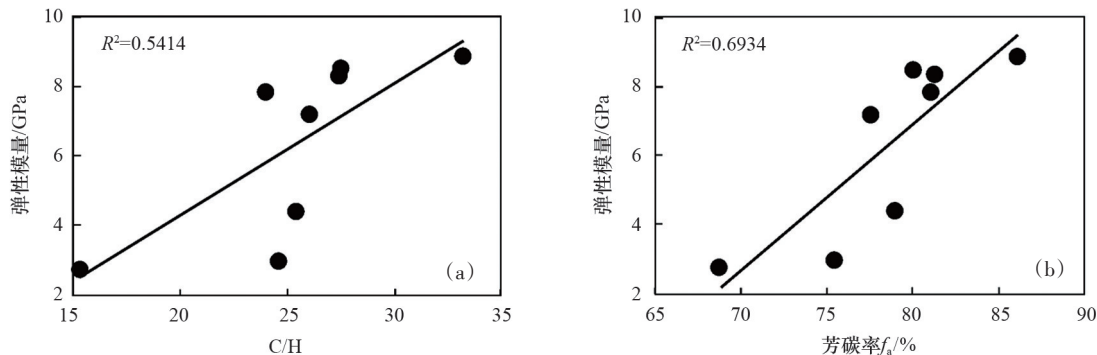


图6 固体沥青弹性模量与C/H和芳碳率相关性分析

页岩气能够被“幽禁”在页岩层内,很大程度取决于有机质生烃与排烃过程中所产生的孔隙<sup>[60-61]</sup>。高成熟度下的干酪根内部发育大量的多种孔径孔隙(图7<sup>[62-64]</sup>),这些孔隙往往被后期生成

的水、沥青、油或气体所充填,不仅孔隙具有削弱干酪根整体弹性模量的能力,而且内部的充填物其本身就具有较低的弹性模量值<sup>[50]</sup>。

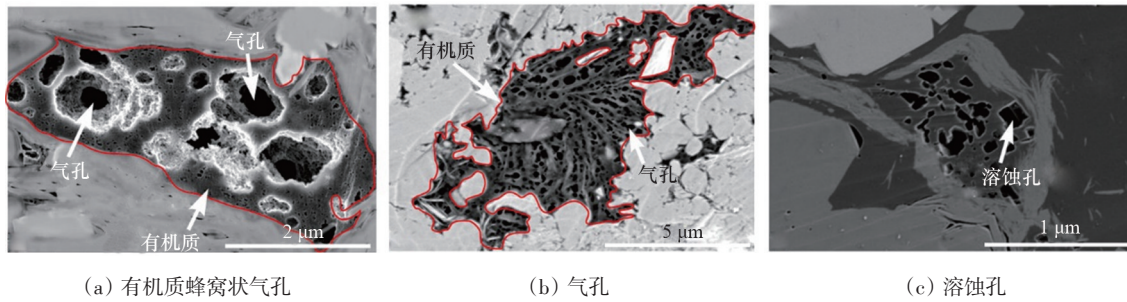


图7 高成熟度页岩有机质内部发育的孔隙

除此之外,Eliyahu等<sup>[12]</sup>依据弹性模量分布规律对有机质进行了内部的结构划分,认为在成熟演化过程中,由于有机质内部的冷凝作用,使得有机质内部出现结构上的差异硬化,其体现在有机质由一个硬壳(厚度约50~100 nm,弹性模量高)和一个软核(弹性模量低)所组成(图8<sup>[12]</sup>)。Curtis等<sup>[65]</sup>认为有机质在成熟演化过程中,会产生部分次生有机质对原生有机质体进行包裹,该次生有机质在扫描电子显微镜(SEM)图像中呈现为较亮的区域,与AFM

弹性模量色谱图中弹性模量高的区域(较硬的区域)具有较好的对应关系。有学者在对页岩进行加热过程中针对这一现象进行了假设,认为有机质内可能发生了相变,或者干酪根内有软质沥青包裹体<sup>[26]</sup>。关于此类结论和推断目前尚欠缺完善的系统性研究,有待进一步证实,但对于有机质硬度非均质性的表征,在一定程度上丰富了人们对干酪根热演化理论的认识。

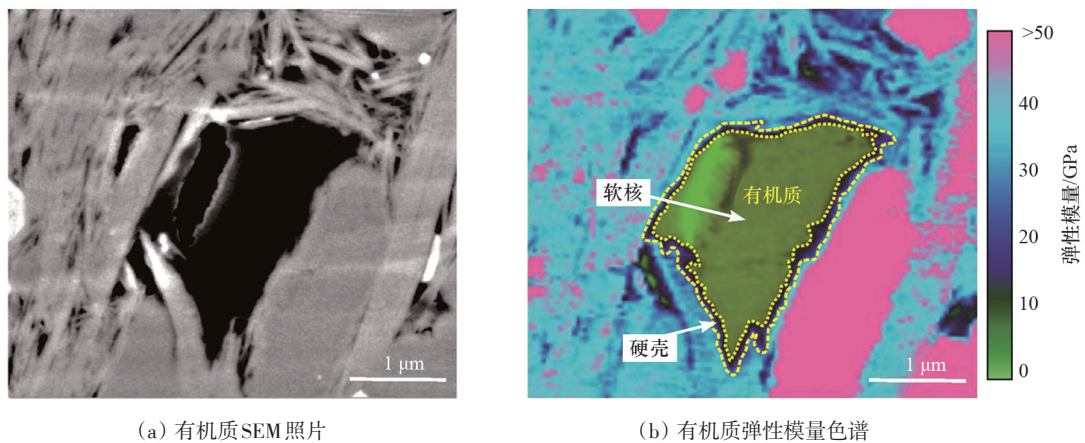


图8 SEM和AFM下有机质弹性模量色谱

#### 4.2 温度

地层条件下的有机质深受地层温度的影响<sup>[56]</sup>。Emmanuel等<sup>[26]</sup>模拟不同地层条件下的温度对干酪根和沥青一起进行加热试验,通过AFM显微镜扫描显示(图9<sup>[26]</sup>),温度由25℃升高至150℃,

沥青内部呈现明显的软化,弹性模量降低,且周围的弹性模量值仍然保持不变,即存在上文提及到的“硬壳”,表明沥青随温度的升高,力学性质呈现非均质性变化,同时也在一定程度上证实了有机质本身也是一种非均质性材料。另外,干酪根在弹性模

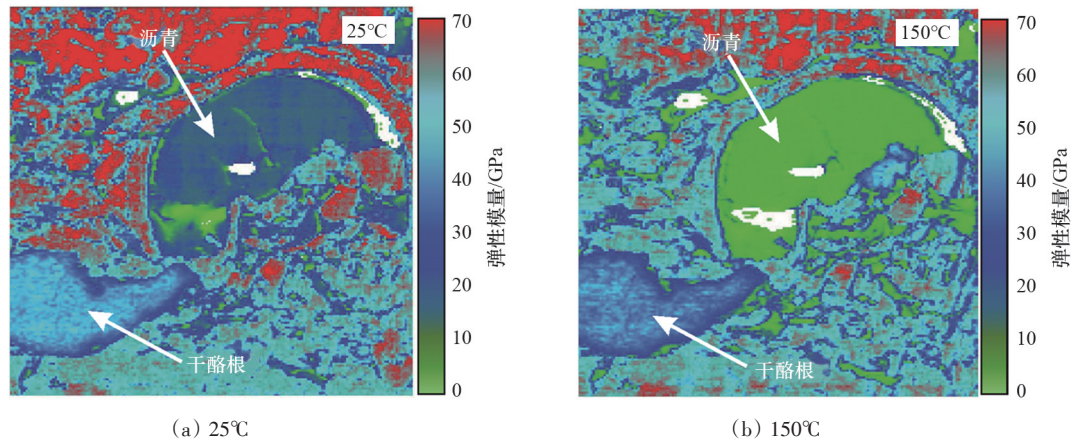


图9 有机质( $R_o=0.82\%$ )在不同温度下弹性模量的色谱

量色谱图中改变程度不大,对该区间的温度敏感性较差,周缘同样存在弹性模量值较低的“硬壳”。

进一步分析结果表明,成熟度( $R_o$ )为0.82%的沥青最初在25°C时弹性模量为14.1 GPa,在150°C时降至3.9 GPa(图10<sup>[26]</sup>),成熟度( $R_o$ )为1.25%的沥青在25°C时弹性模量为6.3 GPa,在225°C时降至0.8 GPa,而干酪根的弹性模量值在加热实验过程

中保持着相对稳定的39 GPa(表1)。通过模拟地层条件下的加热实验,建立起干酪根和沥青不同温度下弹性模量变化的岩石物理模型。如果已知储层温度,则可在一定程度上对标准温度下干酪根所测量的力学性质进行校准。同时,干酪根和沥青对温度的敏感性在一定条件下也可作为其鉴别这两者额外的参考指标<sup>[12,56]</sup>。

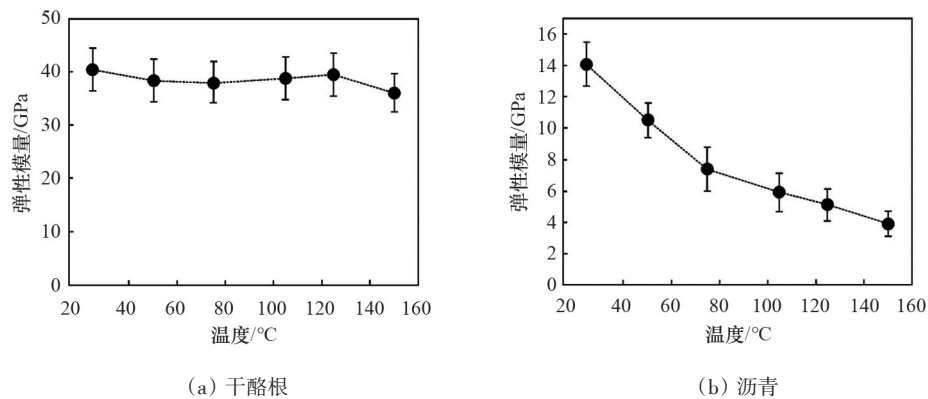


图10 加热试验过程中干酪根和沥青弹性模量的变化趋势

## 5 中国页岩有机质纳米力学性质表征的建议

相对于北美而言,中国页岩气的勘探开发历程起步较晚,相关研究经验和理论的认识不足。据大量文献记载,微观尺度下力学性质表征的相关技术和设备在国外页岩的研究工作中发挥了至关重要的作用,并取得了阶段性成果,然而中国在这方面

的研究工作以及对研究成果的发表严重欠缺,特别是目前针对页岩微观尺度下力学性质的表征工作仍然存在极大缺口。如何科学合理地表征页岩有机质纳米力学性质,建立微观与宏观的多种高效的、适用于复杂地质条件下的岩石力学物理模型,对于促进中国页岩气的高效开采意义重大,同时也是目前亟待解决的现实问题。对此提出以下设想与建议。

### 5.1 多尺度联合表征与加强数值模型的建立

岩石的破裂,从本质上为一个多尺度结构下的激活过程,有机质本身特殊的延展性,是富有机质页岩断裂行为的驱动机制,页岩破坏后受到的阻力是不同尺度下组分的韧性或者延展性累积的某种特殊函数(图 11<sup>[66]</sup>)。有机质原位力学性质的表征技术,为我们提供了直接探测纳米尺度下组分的物理力学性质机会,由此,有必要发展多尺度结构

模型的思想。通过各种微观机械模型组合的建立,推进分析宏观尺度下页岩复杂的力学性能。

对有机质进行“多尺度”的联合表征,需要深化有机质纳米力学变化规律、影响因素、应变-应变机理等方面的认识,搭建相对有效的与岩石物理宏观-微观多尺度力学相关的数值模型,对于钻井、地震勘探、压裂等许多工作的成功与高效实施至关重要。

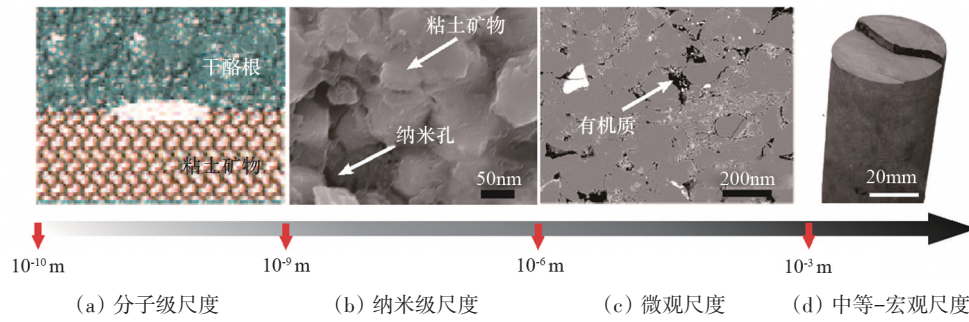


图 11 富有机质页岩多尺度结构

### 5.2 多技术联合投入与加强核心技术的创新

目前绝大多数研究工作针对不同课题研究的目的,为了达到预期的实验测试效果,往往需要借助额外的实验设备和仪器进行前期样品的分析和处理,整个实验测试是一个“多技术”联合投入使用的过程,测试步骤与流程主要分为以下三大部分(图 12):准备工作、精准定位、核心测试体系。结合目前研究工作的需要,前期的准备工作以页岩成熟度检测<sup>[20]</sup>和矿物学分析<sup>[12,20]</sup>为主,首先针对不同成熟度和矿物组分的页岩进行分类以备测试;其次需要确定样品中测试“靶点”的位置,即识别和定位页岩样品中的有机物,因此需要采用 SEM<sup>[12,67]</sup>、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)<sup>[68]</sup>、激光扫描共聚焦显微镜(confocal laser

scanning microscope, CLSM)<sup>[30]</sup>等具有视觉功能的仪器对样品的有机质进行精准定位;最后依据精度的需要,采用 AFM 或纳米压痕测试等核心测试系统进行纳米力学性质的表征。

页岩有机质纳米力学性质深受地质背景的控制,其复杂程度决定了对仪器的耐受性、适用性等方面的要求越来越高。加强核心技术的创新,逐渐形成多功能一体化测试系统,完善测试仪器之间功能的衔接性与可调性,提高加热与冷却、扫描与定位等功能的精度,增强测试体系的智能自动化,减少外界环境或人为所带来的不确定因素。

### 5.3 多角度联合分析与加强各向异性的研究

页岩是一种具备强烈“各向异性”特征的异质体材料,目前普遍证实,沿不同层理方向施加载荷而获取的岩石力学参数呈现明显的差异(图 13)。实际上,在页岩的形成过程中,经过上覆地层的压实以及岩石物理与化学,内部的黏土和有机质聚集体逐渐形成具有一定方向性的层状介质,这种层状介质在决定富有机质页岩不同方向的弹性、硬度、抗压强度、脆性、韧性等力学性质方面起着至关重要的作用<sup>[69-71]</sup>。将岩石的各向异性和岩石力学与

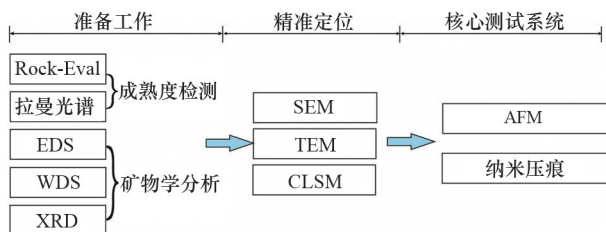


图 12 页岩纳米力学表征技术与流程

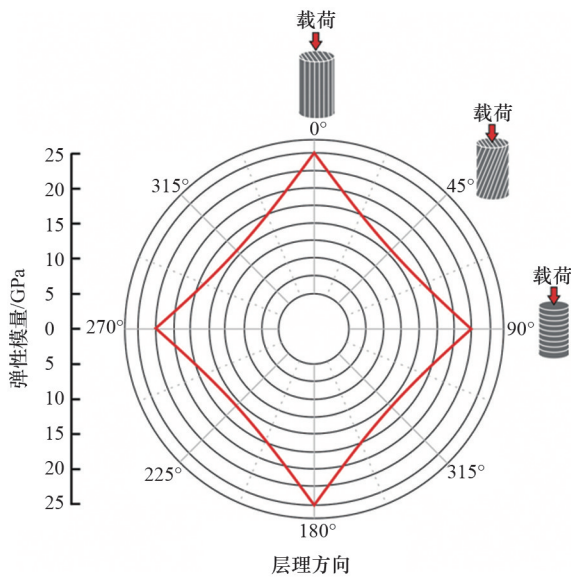


图13 沿页岩不同层理方向施加载荷及弹性模量示意

地球物理数据联系起来,可有效用于校准页岩储层的矿物学、密度、孔隙度、P波和S波等各项地球物理参数<sup>[72-73]</sup>。

因此,对有机质进行“多角度”的联合表征,加强沉积地质学、岩石力学、岩石物理与地球物理学等相关学科的基础理论研究,深化有机质纳米力学变化规律、影响因素、应变-应变机理等方面的认识,搭建相对有效的岩石物理宏观-微观各向异性力学模型,对于钻井、地震勘探、压裂等许多工作的成功与高效实施至关重要。

#### 5.4 多学科联合攻关与加强相关领域的合作

随着纳米压痕与AFM以及相关技术与方法在油气地质领域中的应用,在分析微观尺度下力学性质的过程中,暴露出许多运用单一学科所解决不了的问题,如探讨成熟度、温度等对有机质弹性、硬度影响的研究中,虽然结合了SEM提供的有机质高分辨率的影像,但没有提供有关有机质的类型、化学组分等有机地球化学方面的关键信息<sup>[74]</sup>,单纯运用微观纳米力学测试技术并不能完全刻画和反映控制有机质内在力学性质的地质因素,分析不同温度、成熟度条件下有机质化学成分与组构的变化,需要相关有机地球化学理论的支撑。

加强沉积地质学、岩石力学、岩石物理与地球物理学等相关学科的基础理论研究,特别是充分运

用页岩有机地球化学和地质力学等多学科相关理论与技术联合攻克表征纳米力学性质过程中存在的问题,加强不同学科领域之间的合作,对于建立强大的地质模型以获取非常规资源和提高油气生产效率,具有一定指导实践的意义。

## 6 结论

1) 目前表征纳米力学性质的核心测试方法主要包括纳米压痕和AFM,纳米压痕操作简易、力学参数求解方便、性价比高,但存在分辨率低、精度低、力学参数局限等缺陷;AFM精度高,可提供分辨率较高的力学参数色谱图,力学参数求解方面具备多样性、连续性等优势,但对硬件设备要求较高。

2) 目前有机质纳米力学性质的研究以不同成熟度下的干酪根和沥青为主要研究对象,主要从弹性模量和硬度两方面开展研究工作。

3) 页岩有机质纳米力学性质深受其本身的成熟度以及地层温度的影响,通过改变有机质内部的结构进而影响其力学性质。

4) 针对中国目前页岩微观纳米力学性质表征工作存在不足的情况,提出“多尺度”“多技术”“多角度”“多学科”等工作设想与建议。同时,建议在纳米力学表征工作中加强数值模型的建立,加强核心技术的创新,加强各向异性的研究,加强相关领域的合作等。

## 参考文献 (References)

- [1] Ulm F J, Abousleiman Y. The nanogranular nature of shale[J]. *Acta Geotechnica*, 2006, 1(2): 77-88.
- [2] Bobko C, Ulm F J. The nano-mechanical morphology of shale[J]. *Mechanics of Materials*, 2008, 40(4): 318-337.
- [3] Abousleiman Y N, Hull K L, Han Y, et al. The granular and polymer composite nature of kerogen-rich shale[J]. *Acta Geotechnica*, 2016, 11(3): 573-594.
- [4] Goodarzi M, Rouainia M, Aplin A C, et al. Predicting the elastic response of organic-rich shale using nanoscale measurements and homogenisation methods[J]. *Geophysical Prospecting*, 2017, 65(6): 1597-1614.

- [5] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79(11/12): 848–861.
- [6] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(6): 916–927.
- [7] Javadpour F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone)[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2009, 48(8): 16–21.
- [8] Larsen B, Gudmundsson A. Linking of fractures in layered rocks: Implications for permeability[J]. *Tectonophysics*, 2010, 492(1/2/3/4): 108–120.
- [9] Ghani I, Koehn D, Toussaint R, et al. Dynamic development of hydrofracture[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 2013, 170(11): 1685–1703.
- [10] Jin L, Hawthorne S, Sorensen J, et al. Advancing CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery and storage in unconventional oil play: Experimental studies on Bakken shales[J]. *Applied Energy*, 2017, 208: 171–183.
- [11] Vernik L, Milovac J. Rock physics of organic shales[J]. *The Leading Edge*, 2011, 30(3): 318–323.
- [12] Eliyahu M, Emmanuel S, Day–Stirrat R J, et al. Mechanical properties of organic matter in shales mapped at the nanometer scale[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 294–304.
- [13] Lynk J M, Papandrea R, Collamore A, et al. Hydraulic fracture completion optimization in fayetteville shale: Case study[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2017, 17(2): 14.
- [14] Tarasov B, Potvin Y. Universal criteria for rock brittleness estimation under triaxial compression[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2013, 59: 57–69.
- [15] Hu R, Vernik L, Nayvelt L, et al. Seismic inversion for organic richness and fracture gradient in unconventional reservoirs: Eagle ford shale, Texas[J]. *The Leading Edge*, 2014, 34(1): 80–84.
- [16] Herrmann J, Rybacki E, Sone H, et al. Deformation experiments on bowland and posidonia shale Part I: Strength and Young's modulus at ambient and in situ  $p$ - $T$  conditions[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2018, 51(12): 3645–3666.
- [17] Rybacki E, Reinicke A, Meier T, et al. What controls the mechanical properties of shale rocks? Part I: Strength and Young's modulus[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 135: 702–722.
- [18] Rybacki E, Meier T, Dresen G. What controls the mechanical properties of shale rocks? Part II: Brittleness [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 144: 39–58.
- [19] Alstadt K N, Katti K S, Katti D R. Nanoscale morphology of kerogen and in situ nanomechanical properties of Green River oil shale[J]. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2016, 6(1): 401–405.
- [20] Li C, Ostadhassan M, Gentzis T, et al. Nanomechanical characterization of organic matter in the Bakken formation by microscopy-based method[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 96: 128–138.
- [21] Hu C, Li Z. A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 90: 80–90.
- [22] Ougier-Simonin A, Renard F, Boehm C, et al. Microfracturing and microporosity in shales[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 162: 198–226.
- [23] Thomas J J, Valenza J J, Craddock P R, et al. The neutron scattering length density of kerogen and coal as determined by CH<sub>3</sub>OH/CD<sub>3</sub>OH exchange[J]. *Fuel*, 2014, 117: 801–808.
- [24] Okiongbo K S, Aplin A C, Larter S R. Changes in type II kerogen density as a function of maturity: Evidence from the Kimmeridge Clay Formation[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(6): 2495–2499.
- [25] Ungerer P, Collell J, Yiannourakou M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.
- [26] Emmanuel S, Eliyahu M, Macaulay C I, et al. Softening of organic matter in shales at reservoir temperatures[J]. *Petroleum Geoscience*, 2016, 23(2): 262–269.
- [27] Ju Y W, Sun Y, Tan J Q, et al. The composition, pore structure characterization and deformation mechanism of coal-bearing shales from tectonically altered coalfields in eastern China[J]. *Fuel*, 2018, 234: 626–642.
- [28] Zhu H J, Ju Y W, Huang C, et al. Pore structure variations across structural deformation of Silurian Longmaxi Shale: An example from the Chuandong Thrust-Fold Belt [J]. *Fuel*, 2019, 241: 914–932.
- [29] Hasan M R, Reza M T. Hydrothermal deformation of Marcellus shale: Effects of subcritical water temperature

- and holding time on shale porosity and surface morphology[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 172: 383–390.
- [30] Ahmadov R, Vanorio T, Mavko G. Confocal laser scanning and atomic-force microscopy in estimation of elastic properties of the organic-rich Bazhenov Formation [J]. *The Leading Edge*, 2009, 28(1): 18–23.
- [31] Panahi Hamed, Kobchenko Maya, Meakin Paul, et al. Fluid expulsion and microfracturing during the pyrolysis of an organic rich shale[J]. *Fuel*, 2019, 235: 1–16.
- [32] Manjunath G L, Jha B. Geomechanical characterization of gondwana shale across nano-micro-meso scales[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2019, 119: 35–45.
- [33] Cheng Y T, Cheng C M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, 44(4): 91–149.
- [34] Zhu W, Hughes J J, Bicanic N, et al. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(11): 1189–1198.
- [35] Fan M, Jin Y, Chen M, et al. Mechanical characterization of shale through instrumented indentation test[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 607–616.
- [36] Shi X, Jiang S, Lu S, et al. Investigation of mechanical properties of bedded shale by nanoindentation tests: A case study on Lower Silurian Longmaxi Formation of Youyang area in southeast Chongqing, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(1): 163–172.
- [37] Liu K, Ostadhassan M, Bubach B. Applications of nano-indentation methods to estimate nanoscale mechanical properties of shale reservoir rocks[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 1310–1319.
- [38] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 7(6): 1564–1583.
- [39] Zhao J, Zhang D, Wu T, et al. Multiscale approach for mechanical characterization of organic-rich shale and its application[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2019, 19(1): 04018180.
- [40] Han Q, Chen P, Ma T. Influencing factor analysis of shale micro-indentation measurement[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 641–650.
- [41] Wang D, Liang X, Russell T P, et al. Visualization and quantification of the chemical and physical properties at a diffusion-induced interface using AFM nanomechanical mapping[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(11): 3761–3765.
- [42] Niu Y F, Yang Y, Gao S, et al. Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: Interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure[J]. *Polymer Testing*, 2016, 55: 257–260.
- [43] Asgari H, Ramezani-pour A A, Butt H J. Nano-mechanical behavior of calcium silicate hydrate and calcium hydroxide in cement paste: Elevated Peak-Force study[J]. *International Journal of Civil Engineering*, 2018, 16(3): 273–280.
- [44] Javadpour F, Moravvej F M, Amrein M. Atomic-force microscopy: A new tool for gas-shale characterization[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2012, 51(4): 236–243.
- [45] Tian S C, Dong X X, Wang T Y, et al. Surface properties of organic kerogen in continental and marine shale [J]. *Langmuir*, 2018, 34(46): 13882–13887.
- [46] Kumar S, Das S, Bastia R, et al. Mineralogical and morphological characterization of Older Cambay Shale from North Cambay Basin, India: Implication for shale oil/gas development[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 97: 339–354.
- [47] Trtik P, Kaufmann J, Volz U. On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 215–221.
- [48] Pittenger B, Erina N, Su C. Mechanical property mapping at the nanoscale using PeakForce QNM scanning probe technique[J]. *Solid Mechanics and its Applications*, 2014, 203: 31–51.
- [49] Abedi S, Slim M, Hofmann R, et al. Nanochemo-mechanical signature of organic-rich shales: A coupled indentation-EDX analysis[J]. *Acta Geotechnica*, 2016, 11(3): 559–572.
- [50] Zargari S, Wilkinson T M, Packard C E, et al. Effect of thermal maturity on elastic properties of kerogen[J]. *Geophysics*, 2016, 81(2): M1–M6.
- [51] Zeszotarski J C, Chromik R R, Vinci R P, et al. Imaging and mechanical property measurements of kerogen via nanoindentation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

- 2004, 68(20): 4113–4119.
- [52] Kumar V, Curtis M E, Gupta N, et al. Estimation of elastic properties of organic matter in woodford shale through nanoindentation measurements[C]//SPE Canadian Unconventional Resources Conference. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2012: 11.
- [53] Kumar V, Sondergeld C H, Rai C S. Nano to macro mechanical characterization of shale[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2012: 23.
- [54] Bennett K C, Berla L A, Nix W D, et al. Instrumented nanoindentation and 3D mechanistic modeling of a shale at multiple scales[J]. *Acta Geotechnica*, 2015, 10(1): 1–14.
- [55] Abedi S, Slim M, Ulm F J. Nanomechanics of organic-rich shales: The role of thermal maturity and organic matter content on texture[J]. *Acta Geotechnica*, 2016, 11(4): 775–787.
- [56] Sharma P, Prakash R, Abedi S. Effect of temperature on nano- and microscale creep properties of organic-rich shales[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 175: 375–388.
- [57] Bao Y W, Wang W, Zhou Y C. Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(18): 5397–5404.
- [58] Chen P, Han Q, Ma T, et al. The mechanical properties of shale based on micro-indentation test[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(5): 723–732.
- [59] Qin X, Han D H, Zhao L. Rock physics modeling of organic-rich shales with different maturity levels[C]//SEG Technical Program Expanded Abstracts 2014. Tulsa: Society of Exploration Geophysicists, 2014: 2952–2957.
- [60] Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(2): 177–200.
- [61] Ko L T, Ruppel S C, Loucks R G, et al. Pore-types and pore-network evolution in Upper Devonian–Lower Mississippian Woodford and Mississippian Barnett mudstones: Insights from laboratory thermal maturation and organic petrology[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 190: 3–28.
- [62] Nie H, Sun C, Liu G, et al. Dissolution pore types of the Wufeng Formation and the Longmaxi Formation in the Sichuan Basin, south China: Implications for shale gas enrichment[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 101: 243–251.
- [63] Ji W, Song Y, Rui Z, et al. Pore characterization of isolated organic matter from high matured gas shale reservoir[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 174: 31–40.
- [64] Wu C, Tuo J, Zhang L, et al. Pore characteristics differences between clay-rich and clay-poor shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Northern Guizhou area, and insights into shale gas storage mechanisms[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 178: 13–25.
- [65] Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 103: 26–31.
- [66] Akono A T, Kabir P. Influence of geochemistry on toughening behavior of organic-rich shale[J]. *Acta Geotechnica*, 2019, 14(4): 1129–1142.
- [67] Hull K L, Abousleiman Y N, Han Y, et al. Nanomechanical characterization of the tensile modulus of rupture for kerogen-rich shale[J]. *SPE Journal*, 2017, 22(4): 1024–1033.
- [68] Zhu H J, Ju Y W, Lu W D, et al. The characteristics and evolution of micro-nano scale pores in shales and coals[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(9): 6124–6138.
- [69] Chandler M R, Meredith P G, Brantut N, et al. Fracture toughness anisotropy in shale[J]. *Journal Of Geophysical Research–Solid Earth*, 2016, 121(3): 1706–1729.
- [70] Sayers C M. The effect of kerogen on the elastic anisotropy of organic-rich shales[J]. *Geophysics*, 2013, 78(2): D65–D74.
- [71] Wang Q, Wang Y, Guo S G, et al. The effect of shale properties on the anisotropic brittleness criterion index from laboratory study[J]. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2015, 12(5): 866–874.
- [72] Carcione J M, Helle H B, Avseth P. Source-rock seismic-velocity models: Gassmann versus Backus[J]. *Geophysics*, 2011, 76(5): N37–N45.
- [73] Yang L, Wu X Y, Chapman M. Impacts of kerogen content and fracture properties on the anisotropic seismic reflectivity of shales with orthorhombic symmetry[J]. *Interpretation– A Journal of Subsurface Characterization*, 2015, 3(3): ST1–ST7.
- [74] Yang J, Hatcherian J, Hackley P C, et al. Nanoscale geochemical and geomechanical characterization of organic matter in shale[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 2179.

## Progress in characterization of nanoscale mechanical properties of organic matter in shale

WANG Xiaolei, SI Shujie, A Dou

1. Department of Mining Engineering, Lüliang University, Lüliang 033000, China
2. Key of Laboratory of Maintenance and Inspection of Coal Mine Mechanical Equipment of Lüliang City, Lüliang 033000, China
3. Second Oil Production Plant in Qinghai Oilfield Company, PetroChina, Haixi 817500, China

**Abstract** At present the mechanical behavior of shale organic matter at nanometer scale is neither clear nor able to be accurately obtained by conventional experimental instruments. It is of great practical significance to characterize the mechanical properties at nanometer scale for building a micro-macro rock mechanics model and realizing high efficiency hydraulic fracturing. Based on the recent advances in characterization of nanoscale mechanical properties of organic matter in shale at home and abroad, commonly used characterization techniques, main characteristics and main controlling factors of mechanical properties are reviewed and summarized in this paper. It is shown that nano-indentation and atomic force microscope are the commonly used techniques and methods to characterize nano mechanical properties at present, both of which have their own advantages or defects in precision, resolution, equipment technology and so on. At present, determination of nanomechanical properties of organic matter mainly focuses on elastic modulus and hardness. Maturity and temperature change the internal structure of organic matter to varying degrees, thus changing its mechanical properties. In the end, the paper puts forward some ideas and suggestions for the exploration and development of shale gas in China.

**Keywords** shale; organic matter; nanoscale mechanical properties; main controlling factors ●



(责任编辑 王志敏)