

纳米压痕技术在页岩力学性质表征中的应用进展

王建丰^{1,2,3}, 杨超⁴, 柳宇柯⁵, 熊永强^{1,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 4. 中国科学院 广州能源研究所 天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510650; 5. 中国石油 勘探开发研究院, 北京, 100083)

摘要:近年来,随着力学测试技术的不断发展,微观材料科学研究中广泛应用的纳米压痕技术被引入到页岩研究领域,成为测试页岩表面微观力学性质的重要手段。从微观视角去研究页岩的力学性能已成为当下的研究热点之一。为此,梳理了页岩样品的制备方法和压痕试验制度对测试结果的影响,详细论述了纳米压痕技术在页岩中微观力学和蠕变性能表征方面的应用现状,对其应用的优势和存在的问题进行了分析和讨论,并对发展趋势进行了展望。研究结果表明:①纳米压痕技术可以精确表征页岩整体以及基质组成相的力学性能;②通过研究保载阶段的位移-时间曲线可以获得页岩微观尺度的蠕变特征,深入理解微观下页岩蠕变变形机制;③测试流体/页岩相互作用下力学性能的演变特征,可以为实际页岩水力压裂或超临界二氧化碳压裂提供基础的实验数据。该技术实现了对页岩更精细化的观测,有助于从根本上认识页岩的力学行为,为页岩气勘探开发提供更可靠的理论依据。

关键词:试验制度;微观力学性能;蠕变特征;流体/页岩相互作用;纳米压痕技术;储层压裂;页岩

中图分类号:TE19

文献标识码:A

Review on the application of nanoindentation to study of shale mechanical property

Wang Jianfeng^{1,2,3}, Yang Chao⁴, Liu Yuke⁵, Xiong Yongqiang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Excellence in Deep Earth Sciences, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 4. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou, Guangdong 510650, China; 5. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of mechanical testing technology in recent years, the nanoindentation, a technique widely recognized in micro-fabrication materials research, has been introduced into shale study, and become an important tool to test the micro-mechanical properties of shale. At present, it has been one of the hot research topics to study the mechanical properties of shale from the microscopic perspective. In this study, we summarize the influences of shale sample preparation methods and nanoindentation test system on test results, elaborate the application of nanoindentation technique in micro-mechanical and creep rupture characterization of shale. The advantages and existing problems of this technique are thereby analyzed and discussed, while looking to its development trend. The results are shown as follows. First, the technique can serve for precisely characterizing the mechanical properties of the bulk shale and its matrix phases. Second, the micro-creep rupture behavior of shale can be obtained by studying the displacement-time curve during the loading stage, which is of significance to having an in-depth understanding on the creep rupture deformation mechanism of shale in micro view. Third, testing the evolution characteristics of micro mechanical properties of fluid/shale interactions can provide basic experimental data for actual hydraulic fracturing or supercritical carbon dioxide fracturing of shale. In all, the nanoindentation technique serves to get an even finer understanding of shale in micro level, which is conducive to analyzing the mechanical behavior of shale in essence, and provide

收稿日期:2020-11-19;修订日期:2022-01-20。

第一作者简介:王建丰(1992—),男,博士研究生。页岩微观力学性能和地球化学。E-mail: wangjianfeng@gig.ac.cn。

通讯作者简介:熊永强(1967—),男,研究员、博士生导师。有机地球化学和页岩微观力学性能。E-mail: xiongyq@gig.ac.cn。

基金项目:中国科学院战略重点研究项目专项基金项目(XDA14010102);国家自然科学基金项目(41802165,42002158);中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(SKLOG202012)。

theoretical basis more reliable for the exploration and development of shale gas.

Key words: test system, micro mechanical property, creep rupture behavior, fluid/shale interaction, nanoindentation, reservoir fracturing, shale

引用格式:王建丰,杨超,柳宇柯,等. 纳米压痕技术在页岩力学性质表征中的应用进展[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(2): 477-488. DOI: 10. 11743/ogg20220219.

Wang Jianfeng, Yang Chao, Liu Yuke, et al. Review on the application of nanoindentation to study of shale mechanical property[J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(2): 477-488. DOI: 10. 11743/ogg20220219.

随着页岩气勘探开发步伐的加快,页岩的可压裂性成为学术界和工业界关注的重点,其关系到页岩气能否有效开发^[1-6]。页岩可压裂性评价依赖于对页岩力学性质的掌握程度。它可以为解决页岩气勘探开发过程中遇到的实际工程问题提供基础资料,有利于准确预测页岩气储量,指导页岩气的勘探和开发。因此,对于页岩力学性质的确定和有效预测十分重要。

页岩具有较强的非均质性和各向异性,非均质性在从区域到层位甚至到岩石样品的不同尺度上都有明显的表现。所以,与材料科学中常见的均质材料不同,页岩的宏观力学性质是一个综合指标,是多种因素复合叠加后的一个总体特征,较难预测^[1-2]。从微观组构上讲,页岩是由多种无机矿物(石英、长石、方解石、白云石和黄铁矿)、不同含量的有机质(沥青和干酪根)及孔隙和其他缺陷组成的^[7-9]。因而矿物或有机质自身的力学性质、含量以及矿物或有机质间的接触关系和空间排列方式等都会强烈影响页岩的宏观力学性质;另一方面,页岩形成时受到造岩矿物类型、沉降环境力学特性和沉降取向等因素的影响,产生粘土矿物的定向排列,并形成非球形孔隙、微裂隙和裂缝等^[10],导致其力学性质表现出明显的各向异性。页岩的这种非均质性和各向异性导致其宏观力学性能主要取决于微观各组分结构特征^[11-12],传统单轴和三轴应力变化等实验测试都不能得到页岩的微观尺度下力学性能,纳米压痕技术为上述问题的解决提供了一个重要的途径。

纳米压痕技术一开始只是应用在金属、涂层、薄膜、晶体和玻璃等均质材料上^[13-14],后逐渐被用于木材、骨骼、水泥基材料及岩石等多相非均质材料^[15-19]。自21世纪始,该技术开始应用于刻画富有机质页岩中矿物组分的力学特征^[19-25]、有机质组分的力学特征^[26-30]和页岩的蠕变行为^[7, 20, 31-36]。而且,纳米力学测试结果与宏观声学方法(声发射)测得的力学结果具有较好的一致性^[37]。因此,纳米压痕测得的页岩微观表面力学性质一定程度上可以为页岩宏观尺度的力学性质研究提供对比性。这对于粘土矿物含量高的页岩的

力学性质测试意义重大。本研究总结了页岩样品制备方法以及试验制度的选择,详细论述了国内外纳米压痕技术在页岩表征中的应用进展,并对相关问题进行了探讨和建议,希望使该技术能更高效地应用于页岩的力学性能研究。

1 纳米压痕的基本试验原理

纳米压痕原理是通过金刚石压头将小尺度的载荷(0.1~500.0 mN)施加到材料表面,根据测量的连续载荷与位移的变化得到荷载-位移曲线($P-h$ 曲线)并对其进行分析计算,直接获取材料的纳米硬度和弹性模量^[13]。图1a给出了一个典型的 $P-h$ 曲线,分为加载阶段、保载阶段和卸载阶段。图1b为纳米压痕示意图。

通过应用一个连续尺度力学模型,可以从 $P-h$ 曲线中得到材料的硬度 H 和等效弹性模量 E_r :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad (2)$$

式中: H 为硬度, GPa; E_r 为等效弹性模量, GPa; $P_{\max}$ 为最大载荷值, mN; A 为最大载荷处的接触面积, nm^2 ; S 为接触刚度, mN/nm; β 为压头校正系数, 无量纲。

对于常用的Berkovich压头, $\beta = 1.034$ 。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (3)$$

式中: E, v 分别为测试材料的弹性模量和泊松比, GPa和无量纲; E_i, v_i 分别为压头的弹性模量和泊松比, GPa和无量纲。

对于金刚石压头, $E_i = 1\ 141$ GPa, $v_i = 0.07$ 。对于页岩材料而言,泊松比为0.2~0.3,而当泊松比的不确定度为0.1,会导致测量的杨氏模量值约5%的不确定度^[39]。

通过改变实验加载制度,可以得到压入深度随时间变化关系,并计算出蠕变模量(C)^[7, 40],如公式(4)一

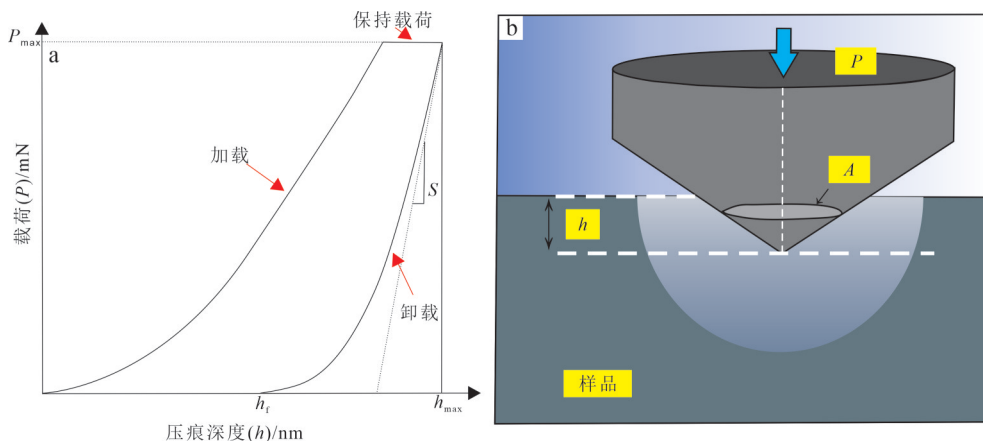


图1 典型的纳米压痕 P - h 曲线(a)和纳米压痕示意图(b)^[31,38]

Fig. 1 A typical nanoindentation P - h curve (a) and schematic representation of an indentation test (b)^[31,38]

P_{max} : 最大载荷值; h_{max} : 最大压痕深度; h_t : 完全卸载后的残余压痕深度; S : 接触刚度, 根据卸载曲线上部的斜率获得; A : 最大荷载处的接触面积

公式(8)所示:

$$h(t) = x_1 \ln \left(\frac{t}{x_2} + 1 \right) + x_3 t + x_4 \quad (4)$$

$$j_c(t) = \frac{2a}{P_{max}} h(t) \quad (5)$$

$$a = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (6)$$

式中: t 为时间, s; x_1 — x_4 为常数; $h(t)$ 为随时间变化的压入深度, nm; a 为接触面积的半径, nm; $j_c(t)$ 为计算的相应蠕变速率, GPa^{-1} 。

$h(t)$ 可以表达成 x_1/t , 则:

$$j_c(t) = \frac{I}{Ct} \quad (7)$$

$$C = \frac{P_{max}}{2ax_1} \quad (8)$$

式中: C 为蠕变模量, GPa 。

2 纳米力学测试影响因素

2.1 样品制备的影响

通常页岩样品制备主要过程是:①用切割机将页岩试样切割成合适的厚度(1~10 mm);②采用环氧树脂对切割好的样品进行真空固化;③采用不同型号(400, 600, 1 500 目)的碳化硅砂纸对样品表面进行打磨;④使用油基金刚石悬浮液(6, 3, 1 μm)对样品表面进行抛光;⑤对于压入深度小的样品再借助氩离子抛光技术进行精细抛光。

压痕前样品制备方法是十分重要的,尤其是对表面粗糙度的处理。Kim 等研究认为,样品粗糙度太大,不仅会增加压痕数据的离散性,还会引起力学参数的

降低^[41]。由于页岩中含大量对水等液体敏感的粘土矿物,一般采用机械抛光和氩离子抛光(表1)。图2a,b为试验样品经过机械抛光后的表面形貌,其中硬组分(石英、长石、黄铁矿和碳酸盐)表面非常平坦,容易被抛光;软组分(有机质和粘土矿物)不能同时聚焦,容易被拔出来。图2c,d显示了氩离子抛光后的试验样品表面,页岩基质中各相几乎是在同一平面高度。抛光后,可通过原子力显微镜(AFM)测试确定的均方根粗糙度(RMS)以表征页岩表面的粗糙程度。一般而言,粗糙度都在450 nm及以下(表1)。

2.2 试验制度的影响

页岩表现为多相非均质特性,这在纳米和微尺度上变得更加明显。因此,前人使用了网格压痕技术,而在运用该技术时,最大压痕深度(h_{max})或最大载荷(P_{max}),时间相关的蠕变和压痕间距都会对分析结果造成影响。压入的深度越深,压头与样品的接触面积就越大,所获得的页岩力学性质就会受到不同矿物相的影响,甚至还会受到页岩内部发育的微裂隙和微纳米孔隙的影响^[43];另外,不合适的压痕间距,也会导致压痕点与点之间的相互影响。

2.2.1 最大压痕深度

在研究页岩各组分的微观力学性能时,为确保实验结果不受任何特征长度的影响,应满足1/10经验法则^[11]: $d \ll h_{max} \ll D/10$ 。其中 d 为页岩最大非均质性特征尺寸,主要由孔隙的大小决定; D 为不同的矿物相或有机质相的颗粒大小,一般认为 D 为几十微米,但小者可小至几微米,大者可达几百微米^[8-9]。假设页岩材料仅由两种力学性质不同的相组成,当压痕深度远小

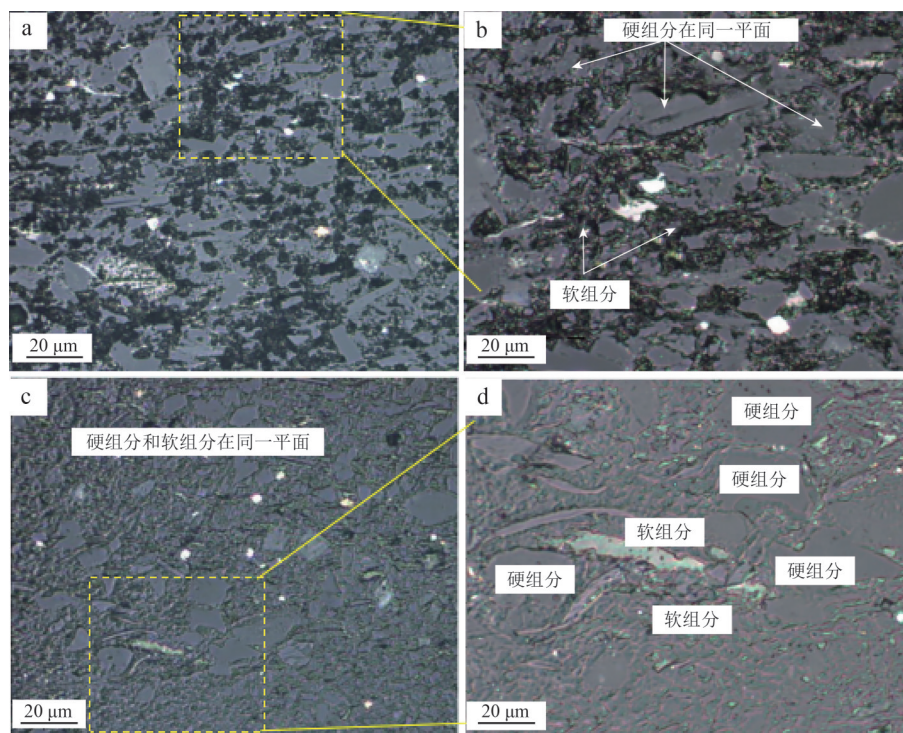


图2 机械抛光(a,b)和氩离子抛光(c,d)后的页岩切片在光学显微镜下的表面形态^[8]

Fig. 2 Surface morphology of shale rock slices under optical microscope after mechanical polishing (a,b) and Ar ion milling (c,d)^[8]
(四川盆地志留统龙马溪组页岩,岩心深度89 m,切片垂直于层理面方向。)

表1 页岩样品抛光条件及粗糙度

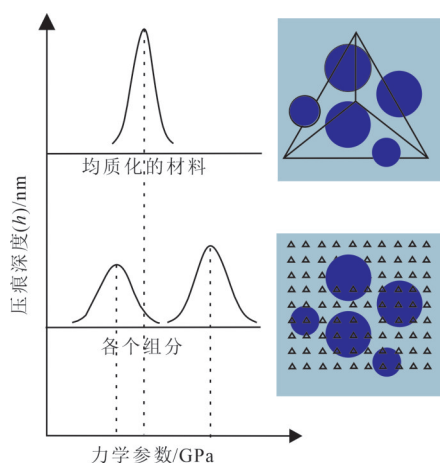
Table 1 Polishing methods and corresponding roughness of shale samples

抛光类型	砂纸/目	油基金刚石的粒度/ μm	其他	粗糙度/ nm	文献来源
机械抛光	400	—	9.00, 3.00, 1.00 μm 氧化铝	450	[42]
	400, 600, 1 500	6.00, 1.00, 0.04	—	—	[20]
	1 000, 4 000	1.00, 0.50, 0.10	0.02 μm 硅胶	—	[21]
	600, 1 200	5.00, 3.00, 1.00	—	—	[22]
	45	1.00	—	150 ~ 300	[11]
	—	—	0.30 μm 氧化铝, 0.05 μm 硅胶	—	[23]
	400	9.00, 1.00	—	30 ~ 150	[19]
	连续等级	—	0.05 μm 氧化铝	<200	[32]
离子抛光	3 000	—	—	100	[26, 31]
	60 ~ 3 000	—	—	—	[39]
	50 ~ 2 000	6.00, 1.00	—	—	[8]

注:“—”指文献中未列出来。

于相位的特征尺寸($h_{\max} \ll D$),单个压痕点获得的是单相的力学特性;相反,当压痕深度远大于相位的特征尺寸($h_{\max} \gg D$),即压痕作用在多相复合体上,得到的是复合材料整体的力学响应(图3);Ulm等结合前人研究认为可通过 $h_{\max}$ 小于 $\frac{1}{10}D$ 和 $h_{\max}$ 大于 $6D$ 来分别表征页岩中单相和整体的力学响应^[44]。另一方面,Bobko等研究认为压痕深度需大于 RMS 的3倍才能避免粗糙度的影响^[11]。

对于页岩样品,Zeszotarski等提出 $h_{\max}$ 小于400 nm来研究页岩中的干酪根弹性性能^[21]。Bobko等认为页岩测试的最佳 $h_{\max}$ 在500 ~ 3 000 nm^[11]。Bennett等使用 $h_{\max} = 200, 1\,000, 3\,000 \sim 5\,000$ nm分别刻画页岩中单一矿物相、有机质/粘土矿物复合体,以及页岩整体力学性能^[17]。Liu等通过 $h_{\max}$ 近似为500 nm来研究页岩单相力学性能^[45]。总体上,对于单相矿物或有机质,所采用的 $h_{\max}$ 大部分都处于200 ~ 500 nm。

图3 统计纳米压痕技术原则^[16]Fig. 3 Rules for statistical nanoindentation technique^[16]

2.2.2 加卸载制度

在进行试验时,位移控制模式对于力学性能高的矿物相(石英、黄铁矿和碳酸盐等),在达到同一深度时所需的载荷更大。而载荷控制模式对于力学性能高的矿物相所需的 $h_{\max}$ 更小;但在研究页岩表面力学性能时,更多地采用载荷控制模式。

在材料压痕中,蠕变会影响试验准确值的测量,尤其对于刚度较低的材料,其影响较为显著。故在加载至最大荷载处并保持一定时间是必要的。Miller等认为蠕变一般发生在保载阶段1~2 s内,而5 s的保载时间足以使材料完成大部分蠕变行为^[46]。因此,页岩的纳米测试保载时间建议为5 s。

2.2.3 压痕间距

国际标准ISO14577中明确提出,对于陶瓷和金属等均质材料,相邻压痕点的距离应大于或等于最大压痕点直径的10倍^[47],一般认为,Berkovich针尖作用的区域为直径是3~5倍 $h_{\max}$ 的半球体^[11,48]。因此,就页岩样品而言,对于压痕深度较小或者小载荷(<15 mN)的试验,选择的压痕间距一般为20 μm ^[7,25,49];而对于压痕深度大或者大载荷(200~500 mN)的试验,选择的压痕间距为50~100 μm ^[26-27,37,39]。

总之,在页岩纳米力学测试中,制样时的表面粗糙度,压痕测试所采用的压痕深度、加卸载制度以及点阵压痕时压痕间距的选择等都会影响力学性能测试的结果。因此,在测试前,根据研究者的实验目的和需求,借鉴均质材料的测试标准,选择合适的测试条件,确保页岩测试结果的精确性和可靠性。

3 纳米压痕在页岩力学性能研究方面的应用

3.1 页岩表面整体力学性能及影响因素

Kumar等对不同地区的144块富有机质页岩样品进行纳米压痕力学测试,发现它们的弹性模量主要集中在:伍德福德页岩(28~65 GPa)、巴奈特页岩(40~55 GPa)、奥陶纪页岩(50~60 GPa)、伊格尔福特页岩(32~58 GPa)、海恩斯维尔页岩(30~45 GPa)和基默里奇页岩(5~15 GPa)^[27]。Shukla等对沃尔夫坎普页岩测试,表明垂直层理面的弹性模量为11~74 GPa,平行层理面的弹性模量为30~84 GPa^[39]。Liu等研究发现巴肯页岩弹性模量为22.92~44.66 GPa,硬度为1.32~3.08 GPa^[45]。而对于中国区域的页岩,刘圣鑫等测得川南龙马溪组页岩弹性模量在27.17~66.72 GPa,硬度为3.64~0.69 GPa^[43]。时贤等也获得龙马溪组页岩平行层理面弹性模量为35.61~59.47 GPa,硬度为1.58~3.59 GPa^[38]。

综上所述,前人研究不同地区的页岩,其所获得的力学参数变化都比较大。Kumar等和Shukla等研究发现页岩的力学参数与石英含量、碳酸盐含量成正相关,与粘土含量、总有机碳含量(TOC)和孔隙度成负相关,其中最重要的因素是孔隙度和TOC^[26-27,39]。刘圣鑫等认为富含碎屑颗粒的纹层较富含有机质和粘土的纹层具有较大的力学性能^[43]。Abedi等^[42]、Ulm等^[17]和Bobko等^[11]则提出页岩的力学性能与粘土矿物颗粒堆积密度表现为正相关关系。另一方面,页岩弹性模量在平行层理面方向要大于垂直层理面方向^[11,20,39,45,50],Bennett等发现在平行层理方向上,伍德福德页岩的弹性模量和硬度分别增加30%和10%~15%^[20]。这种各向异性还体现在页岩的粘土矿物上^[11,17,19]。但是有关硬度的研究还有争议,既可表现为各向同性^[11,17];又能表现出各向异性^[20,42]。

3.2 矿物表面微观力学性能及影响因素

Deirieh等通过纳米压痕和波长色分光法(WDS),确定了页岩中的多孔粘土矿物的力学性能^[19]。Kumar等研究获取了页岩中石英、方解石和黄铁矿的杨氏模量^[27]。Alstadt等发现绿河油页岩矿物中,方解石和粘土的杨氏模量最低(60~80 GPa)^[21]。Bennett等确定了伍德福德页岩中硅酸盐、粘土矿物和粘土矿物/有机质的力学性能^[20]。此外,Zhu等计算了花岗闪长岩和

石英岩中石英和长石等矿物的力学性能^[18]。Veytskin等结合网格纳米压痕、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱仪(EDS)探讨了页岩中主要矿物的力学性能^[25]。时贤等研究龙马溪组页岩,发现石英和白云石的弹性模量最高,而粘土类矿物最低^[38]。Yang等进一步通过高分辨率显微镜和纳米动态力学分析(nano-DMA),进行矿物定位并测量了龙马溪组页岩各矿物的力学参数^[8]。不同学者所测得矿物的力学性能值比较相近,但也有所差异(表2),这与制样过程中表面粗糙度和相邻矿物的边界效应有关^[27],还与矿物的各向异性有关^[25],也有可能是由统计纳米压痕解卷积方法的局限性所致,同时还可能受矿物的晶格结构、缺陷和杂质等影响^[43]。Veytskin等所测得粘土矿物的力学参数变化范围较大,这主要与粘土孔隙空间取向的各向异性及相邻矿物的边界效应有关^[25]。

表2表明,整体上页岩微观矿物弹性模量关系为:粘土矿物/有机质<粘土矿物<方解石<长石<石英<白云石<黄铁矿;硬度关系:粘土矿物/有机质<粘土矿物<方解石和白云石<长石<石英<黄铁矿。其中碳酸盐矿物中方解石和白云石力学性质差异较大,主要是由晶体的结构不同所造成的^[8]。

3.3 有机质表面微观力学性能及影响因素

页岩中的有机质主要以干酪根和沥青为主,且两者力学性能差异明显。对于中、高热演化阶段的页岩,其基质中不仅含干酪根,还富含焦沥青^[51-53]。因此,对其测试必须明确有机质存在形式。Zeszotarski等^[23]和Ahmadov等^[54]分别获得伍德福德页岩和巴扎诺夫页岩中干酪根的力学性能参数(表3)。Alstadt等发现美国绿河页岩中干酪根力学值变化较大,并认为其变化主要与干酪根的化学组成和所处位置有关^[21]。Zargari等对不同深度的页岩进行水化热解实验,发现热解后产

生的沥青弹性模量(<2 GPa),低于干酪根的弹性模量(7~15 GPa)^[28]。总之,学者们研究不同地区页岩都发现其干酪根的杨氏模量比沥青的更大^[28,55-56],并认为这主要是由其内部化学结构的变化所控制的。

成熟度的变化会使页岩的结构发生改变,并会产生微裂缝和微孔隙^[57],导致页岩的力学性质发生改变。Zeszotarski等^[23]、Bennett等^[20]和Zargari等^[28]分别获得了未成熟的页岩干酪根、生油窗(镜质体反射率 $R_o < 1.0\%$)的干酪根和生气窗的干酪根的力学性能参数,还有学者较系统地对页岩有机质在不同成熟度下的力学性能进行研究(表3),但结论尚未统一。有人发现页岩有机质杨氏模量随成熟度增加而增加^[26,39,56],并认为这是由于随着页岩成熟度的增加,干酪根中的C-H键会不断减少,而芳构化程度变高,进而导致芳香族化合物增多,使得干酪根密度增加,最终导致其弹性性能的增加^[56,58]。也有人认为随着成熟度的增加,导致干酪根的孔隙度增加,从而使得干酪根的弹性性能降低^[28-29]。而硬度随成熟度的变化规律还有待研究。

Kumar等研究伍德福德页岩,发现低孔或无孔干酪根的力学参数值比孔隙发育的干酪根更高^[26];Shukla等^[39]进一步的研究也发现无孔干酪根的力学参数值比多孔干酪根的更高(表3)。因此,一定程度上,有机质的孔隙越发育,其相应的力学性能就越低。

综上所述,前人在探究页岩有机质微观表面的力学性能及影响因素方面取得了一定进展。然而,有机质在热演化过程中会发生有机质孔隙和化学组构等一系列物理化学性质的变化。尤其对于高-过成熟页岩而言,其基质中干酪根和固体沥青并存,两者之间力学性质的差异以及相对比例的变化都会影响有机质整体力学性质的表达。因而,结合纳米压痕技术明确页岩基质有机质组成、成熟度、孔隙、化学组构和力学性质的具体数量关系,特别是有机质力学性质热演变特征,

表2 纳米压痕技术测得的矿物力学参数值

Table 2 Mechanical parameters of different minerals as identified by nanoindentation

矿物组分	杨氏模量/GPa	硬度/GPa
粘土矿物/有机质	12.4~18.5 ^{※[20]}	0.59~0.60 ^[20]
粘土矿物	6.2~42.1 ^{※[25]} , 30 ^[8] , 55~62 ^[38] , 20.37~25.86 ^{※[20]}	0.05~1.69 ^[25] , 1.5 ^[8] , 1.60~1.80 ^[20]
方解石	70~75 ^[8] , 79~87 ^[27] , 79 ^[38]	2.00~3.00 ^[8] , 2.16~2.39 ^[25]
白云石	115~120 ^[8] , 115 ^[38]	7.00~8.00 ^[8]
黄铁矿	297 ^[27] , 224 ^{※[25]}	16.19 ^[25]
石英	50~108 ^{※[25]} , 105~110 ^[8] , 100~110 ^[18] , 100 ^[27] , 99 ^[38]	6.03~14.43 ^[25] , 12.00~14.00 ^[18] , 14.00~16.00 ^[8]
长石	75~85 ^[8] , 80~90 ^[18] , 72 ^[38]	9.00~10.00 ^[8] , 8.00~10.00 ^[18] , 4.51~4.81 ^[20]

注:“*”为等效弹性模量。

表3 有机质力学性能测试值(据参考文献[9]修改)
Table 3 Mechanical properties of organic matters (modified from reference[9])

成熟度参数	干酪根			沥青	文献依据
	有机质孔隙度	杨氏模量/GPa	硬度/GPa	杨氏模量/GPa	
—	—	10.0 ~ 15.0	—	—	[54]
未成熟: $T_{\max} = 421\text{ }^{\circ}\text{C}$	—	10.5 ~ 11.1*	0.55 ~ 0.57	—	[23]
生油窗: $R_o < 1.0\%$	—	6.2 ~ 10.7*	0.28 ~ 0.31	—	[20]
生气窗: $HI \sim 50\text{ mg/g}$	—	7.0 ~ 15.0	—	2.0	[28]
$R_o = 0.54\%$	11.8%	2.0 ± 0.2	0.14 ± 0.01	—	[26]
	0	8.7 ± 1.0	0.90 ± 0.10	—	
$R_o = 0.90\%$	0	6.9 ± 1.2	0.55 ± 0.08	—	
$R_o = 1.61\%$	低	7.6 ± 1.3	0.68 ± 0.14	—	
$R_o = 3.60\%$	5.8%	4.7 ± 2.4	0.39 ± 0.36	—	
$R_o = 6.36\%$	0	15.3 ± 1.5	2.00 ± 0.60	—	[39]
$R_o = 0.37\% \sim 0.53\%$	—	5.6	0.20	—	
	0	8.7	0.90	—	
$R_o = 0.54\%$	高	2.0	0.14	—	
$R_o = 1.61\%$	0	7.6	0.50	—	
生油窗: $HI = 633\text{ mg/g}$	—	15.0 ~ 20.0	—	—	[29]
生油高峰: $HI = 126 \sim 257\text{ mg/g}$	—	7.0 ~ 10.0	—	—	
生气窗: $HI = 6\text{ mg/g}$	—	7.0 ~ 12.0	—	—	
$R_o = 0.40\%$	—	6.1	—	—	[56]
$R_o = 0.82\%$	—	16.0	—	7.5	
$R_o = 1.25\%$	—	15.8	—	8.5 ~ 19.2	

注:“*”为等效弹性模量;“—”为无数据。

是值得进一步探究的。

3.4 页岩微观力学性能与宏观力学性能的关系

纳米力学技术应用于页岩微观力学性能的研究,其最终目的是为了能够更好地对比宏观力学性质并能对实际开采中页岩力学性能进行预测。Kumar等通过对比不同地区的61个页岩样品的宏观声学方法(声发射)测试的动态杨氏模量和纳米压痕测试的平均杨氏模量,发现两者相关系数高达0.97^[27](图4)。Li等通过对巴肯页岩微观尺度升级后、三轴力学实验(静态杨氏模量)和超声波测量(动态杨氏模量)的弹性模量进行对比,发现其三轴力学测试的值相对更低,而动态杨氏模量与升级后的杨氏模量比较接近^[50]。时贤等通过研究龙马溪组页岩,发现单轴力学参数比统计学弹性模量均值更低,但与组分力学升级模型的结果比较一致。认为这是页岩内部存在孔隙、裂隙和缺陷等导致不同尺度下页岩力学性质的不同^[38]。Liu等通过解卷积法,借助Mori-Tanaka模型进行弹性模量的均质化升级,发现均质化升级法与宏观压缩试验得到的弹性模量比较接近^[45]。总体上,由于宏观和微观力学测试在页岩之间存在巨大空间尺度差异,因而,对于它们之间的关系不能只是对各个尺度下获得的力学参数进行简

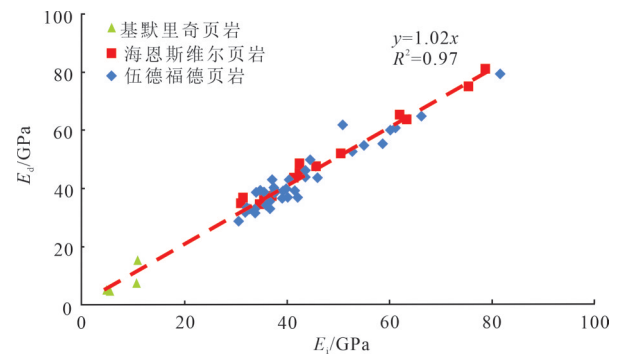


图4 宏观动态杨氏模量(E_d)和纳米力学测试的杨氏模量(E_i)的关系^[27]

Fig. 4 Dynamic Young modulus (E_d) vs. nanomechanically tested Young modulus (E_i)^[27]

单线性拟合和升级,未来不仅需考虑微观各组分对宏观物理行为的影响,还需考虑页岩中颗粒之间的接触关系和胶结作用的影响。

4 纳米压痕在页岩蠕变性能研究方面的应用

页岩与硬化程度良好的岩石不同,即使在低变形的情况下,也能表现出可衡量的蠕变^[7]。利用纳米压

痕技术能在短时间内(几分钟的保载时间)研究页岩发生的蠕变,从微观视角深入了解岩石蠕变变形机制及影响因素,进而定量评价页岩长期蠕变性能,最终达到改善其储层性能的目的。该技术应用到页岩的蠕变性能研究起步较晚。2015年,Wick等通过常规的单轴试验和纳米压痕测量比较了标准材料的蠕变行为,发现通过拟合稳态蠕变方程获得的应力指数都在相同范围内,因此认为纳米压痕测量对于确定页岩的蠕变行为也是可靠的^[33]。Mighani等指出其获得的蠕变参数可以有效地反映页岩基质组分内部微孔发育情况^[33]。Bennett等通过数值模拟推导了伍德福德页岩的蠕变应力-应变特性^[20]。Shi等则关注拟合蠕变曲线时所采用的粘弹性模型,通过Voigt, Burgers和双阻尼Kelvin等3种流变模型比较,发现其中双阻尼Kelvin模型拟合效果最好,但标准差较大,并且蠕变时间的增加会导致测得的页岩的杨氏模量和硬度值降低^[35]。而Liu等通过Burgers模型也很好地表征了页岩的蠕变行为^[49]。

影响页岩蠕变的因素包括围压、差异应力、温度、页岩各向异性以及页岩组分等^[7]。Mighani等发现平行层理方向上的压痕蠕变量要明显低于垂直层理方向上的蠕变量^[33]。Slim等认为室温下有机质加快了页岩的蠕变速率,而无机相矿物降低了蠕变速率,其蠕变速率几乎是各向同性的,并且证实了相关蠕变速率是由各向同性的组分、孔隙和有机质驱动的^[59]。Sharma等则发现,在高温下(200℃以上),由于粘土矿物内部结构水的流失,粘土矿物或粘土矿物与有机质之间的摩擦系数增大,颗粒重排和压实作为蠕变变形的基本机制,蠕变现象不再明显,表明了粘土结合水对页岩蠕变性质的重要影响^[34]。Mighani等对瓦卡姆尔塔页岩开展了纳米压痕和三轴蠕变实验,对比发现可以通过蠕变模量(C)去解释瞬时蠕变机制,其微观蠕变模量和杨氏模量都比三轴压缩实验的值更大,根据聚类分析将页岩分为3个组分,最软的组分可能是多孔多有机质的粘土组分($E < 10$ GPa, $H < 0.1$ GPa, $C < 100$ GPa),最硬的组分可能是黄铁矿、白云石、方解石或石英($E > 30$ GPa, $H > 1$ GPa, $C > 7\,000$ GPa),以及中间的组分为纯粘土基质(E, H 和 C 介于前两种组分之间)(图5);并认为,蠕变是由差应力和平均均衡应力共同驱动的^[7]。Gupta等通过对伊格尔福特、伍德福德和沃尔夫坎普页岩研究,发现蠕变位移与页岩的粘土含量、孔隙度和TOC呈正相关,与石英和碳酸盐含量成负相关,这与传统三轴压缩实验得到的结果相一致^[60];同时,伊格尔福特页岩较伍德福德和沃尔夫坎普页岩表现出更高的蠕变,推测伊格尔福特页岩的导流能力会随着时间的

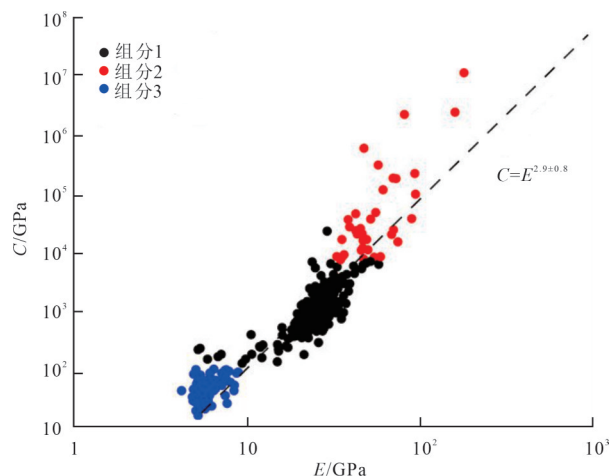


图5 瓦卡姆尔塔页岩的蠕变模量(C)与杨氏模量(E)的关系^[7]

Fig. 5 Creep modulus (C) vs. Young modulus (E) for the Vaca Muerta shale^[7]

推移更快地降低^[31]。

前人在探究页岩蠕变特征时取得了一定进展,然而,大部分学者都把研究重点放在页岩组成成分及蠕变机制上,没有考虑流体压力、温度和流体化学的影响,因此,所测定的页岩蠕变行为不能完全代表实际地质条件下的行为。另一方面,对页岩中的单一矿物相的蠕变机制,其微观结构与蠕变之间的关系还不明确,因此,微观尺度下流体、温度和单一矿物相对页岩微观蠕变的影响还有待探究。

5 纳米压痕在流体/页岩相互作用力学性能研究中的应用

页岩气储层改造技术有水力压裂和超临界二氧化碳压裂。压裂液的添加会影响微观结构与矿物成分的变化,进而导致页岩力学性能的改变。研究流体/页岩相互作用下的力学性能的演变特征,可以为实际页岩水力压裂或超临界二氧化碳压裂提供基础的实验数据,对井生产稳定性和后续重复压裂设计具有重要作用。Shi等对比了超临界二氧化碳(SC-CO₂)处理前后的四川盆地龙马溪组页岩的力学性能,发现SC-CO₂处理后的试样硬度和杨氏模量平均下降率分别为32.01%和11.75%,处理后的页岩富粘土区域力学参数显著降低;而富石英区域变化较小,且压痕点周围也产生了更多的微裂缝和空洞,并认为其下降和孔隙结构、矿物的变化有关^[61];富粘土区力学参数下降的主要原因是CO₂吸附,而富石英区则是少量溶蚀^[61]。Akrad等发现,在不同流体/页岩条件下,方解石、石英和富粘土组分的杨氏模量分别降低了30%~50%、

3%~30%和10%~30%,并提出用“软”和“硬”矿物来解释岩石的软化^[62]。Corapcioglu等进一步研究发现,压裂液引起的矿物反应是杨氏模量降低的主要原因^[63]。Yang等在室温下使水/页岩相互作用30 d,发现其杨氏模量和硬度分别降低了26.7%和47.8%,认为该软化主要发生在粘土基质中,并对页岩表面进行疏水涂层处理,指出疏水涂层能减缓页岩的软化,表现在与未处理的页岩对比,其硬度增加40%,杨氏模量增加25%^[64]。Lu等对天然页岩样品进行水热处理30 d后,也发现页岩整体和各矿物的杨氏模量都出现下降,其中粘土下降最为显著,并认为软化本质上是由渗透率控制的^[65]。总之,超临界二氧化碳和水都会使得页岩的力学性能下降,但具体的软化机制还需进一步地研究。

6 认识与展望

近年来随着力学测试技术逐渐向精细化发展,页岩研究的尺度也越来越小。纳米压痕技术在研究页岩及其各矿物相微观力学性能和蠕变性能等方面提供了全新的视角,使得在微观层面有了更深入的认识,从而能从根本上认识页岩的力学行为,并与页岩的宏微观力学性能建立了联系。但由于该技术在页岩表征中的应用起步相对较晚,还存在着一些问题和急需改进的方面。

6.1 页岩纳米力学测试的规范化

纳米压痕技术的测试在均质材料中已有明确的规范,但对于页岩这种多组分和非均质强的材料还缺乏具体化和规范化。在纳米力学的测试中,制样时表面粗糙度、最大压痕深度、压痕间距,以及加卸载制度的不同,都会使得测试结果存在差异。同时,页岩表面加工硬化问题等也会影响试验结果的准确性和可再现性。因此,需要开展纳米力学技术在页岩领域应用的标准化研究,统一规范制样标准和测试流程,确保实验结果的可对比性和可靠性。

6.2 统计纳米压痕技术分析的精确性和可靠性

统计纳米压痕技术使用的解卷积法要求明确区分页岩相态组成,而在压痕中可能会遇到不同的矿物相或有机质相的交界处,且该方法并未将页岩中的黄铁矿和有机质等考虑进去,可能会给分析测试结果带来一定误差。纳米压痕杨氏模量平均值法,在受压硬矿物出现开裂现象以及压痕点刚好位于大颗粒的硬矿物

上时,会增加分析结果的不确定性。因此,需要充分考虑不同矿物相的交界和硬矿物的压裂问题,深入开展页岩表面力学相关的理论和实验研究。另一方面,纳米压痕法所获得的页岩的蠕变特性和宏观尺度下的关系是未知的,未来可考虑在明确页岩各组分蠕变力学特征并建立考虑各向异性的蠕变本构模型,实现页岩蠕变性能从微观到宏观的尺度升级,预测页岩的长期蠕变行为。

6.3 页岩纳米力学测试的再定位

纳米力学测试技术常结合SEM和EDS等微观测试方法,来精确刻画页岩微观下的物理结构、化学特征及力学性能。但是,由于页岩微观结构非均质性很强,应用这些技术再次找到之前的压痕点十分困难。因此,迫切需要页岩压痕点的快速定位方法,或者研制新型纳米压痕仪,实现物理结构、化学元素和力学性能等的可视化原位分析。

6.4 页岩微观力学性能测试的扩展应用研究

纳米力学测试技术借助于荷载-位移曲线可获取页岩表面的弹性模量和硬度等,但对纳米尺度下的页岩弹塑性变形行为还有待研究。在这方面,可通过把压痕完整的应力-应变曲线与有限元模拟仿真相结合开展研究;同时把纳米压痕和原位SEM或透射电镜(TEM)、电子背散射衍射(EBSD)等相结合,深入系统地研究页岩材料的弹塑性变形行为,从微观角度揭示其变形机理。

参 考 文 献

- [1] 唐颖,邢云,李乐忠,等. 页岩储层可压裂性影响因素及评价方法[J]. 地学前缘(中国地质大学(北京):北京大学), 2012, 19(5): 356-363.
Tang Ying, Xing Yun, Li Lezhong, et al. Influence factors and evaluation methods of gas shale fracability [J]. Earth Science Frontiers (China University of Geoscience (Beijing): Peking University), 2012, 19(5): 356-363.
- [2] 袁俊亮,邓金根,张定宇,等. 页岩气储层可压裂性评价技术[J]. 石油学报, 2013, 34(3): 523-527.
Yuan Junliang, Deng Jingen, Zhang Dingyu, et al. Fracturing evaluation of shale gas reservoirs [J]. Acta petroleum Sinica, 2013, 34(3): 523-527.
- [3] 邹才能,杨智,朱如凯,等. 中国非常规油气勘探开发与理论技术进展[J]. 地质学报, 2015, 89(6): 979-1007.
Zou Caineng, Yang Zhi, Zhu Rukai, et al. Progress in China's unconventional oil and gas exploration and development and theoretical technologies [J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(6): 979-1007.

- [4] 王濡岳, 胡宗全, 董立, 等. 页岩气储层表征评价技术进展与思考[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1):54-65.
Wang Ruyue, Hu Zongquan, Dong Li, et al. Advancement and trends of shale gas reservoir characterization and evaluation [J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):54-65.
- [5] 蔡勋育, 赵培荣, 高波, 等. 中国石化页岩气“十三五”发展成果与展望[J]. 石油与天然气地质, 2021, 42(1):16-27.
Cai Xunyu, Zhao Peirong, Gao Bo, et al. Sinopec's shale gas development achievements during the "Thirteenth Five-Year Plan" period and outlook for the future[J]. Oil & Gas Geology, 2021, 42(1):16-27.
- [6] 马永生, 黎茂稳, 蔡勋育, 等. 中国海相深层油气富集机理与勘探开发:研究现状、关键技术瓶颈与基础科学问题[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(4):655-672.
Ma Yongsheng, Li Maowen, Cai Xunyu, et al. Mechanisms and exploitation of deep marine petroleum accumulations in China: Advances, technological bottlenecks and basic scientific problems [J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(4):655-672.
- [7] Mighani S, Bernabé Y, Boulouar A, et al. Creep deformation in vaca Muerta Shale from nanoindentation to triaxial experiments [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2019, 124(8): 7842-7868.
- [8] Yang C, Xiong Y Q, Wang J F, et al. Mechanical characterization of shale matrix minerals using phase-positioned nanoindentation and nano-dynamic mechanical analysis[J]. International Journal of Coal Geology, 2020, 229, 103571.
- [9] 柳宇柯. 高演化阶段页岩有机质纳米孔隙、化学结构与力学性能研究[D]. 广州:中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
Liu Yuke. Nanopore development, chemical structure and mechanical properties of organic matter in highly matured shale[D]. Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [10] Bandyopadhyay K. Seismic anisotropy: Geological causes and its implications to reservoir geophysics[D]. Palo Alto: Stanford University. 2009.
- [11] Bobko C, Ulm F-J. The nano-mechanical morphology of shale[J]. Mechanics of Materials, 2008, 40(4-5): 318-337.
- [12] Emmanuel S, Day-Stirrat R J. A framework for quantifying size dependent deformation of nano-scale pores in mudrocks[J]. Journal of Applied Geophysics, 2012, 86, 29-35.
- [13] 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, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [14] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1): 3-20.
- [15] 林兰英, 秦理哲, 傅峰. 微观力学表征技术的发展及其在木材科学领域中的应用[J]. 林业科学, 2015, 51(2): 121-8.
Lin Lanying, Qin Lizhe, Fu Feng. Development of micromechanical technology and application on wood science[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2015, 51(2): 121-8.
- [16] Constantinides G, Ulm F-J. The nanogranular nature of C-S-H [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2007, 55(1): 64-90.
- [17] Ulm F-J, Vandamme M, Bobko C, et al. Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(9): 2677-2692.
- [18] 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(11-12): 1189-1198.
- [19] Deirieh A, Ortega J A, Ulm F J, et al. Nanochemomechanical assessment of shale: A coupled WDS-indentation analysis[J]. Acta Geotechnica, 2012, 7(4): 271-295.
- [20] 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.
- [21] 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, 2015, 6(1): 04015003.
- [22] 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.
- [23] Zesotarski 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.
- [24] Sorelli L, Constantinides G, Ulm F-J, et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(12): 1447-1456.
- [25] Veytskin Y B, Tammina V K, Bobko C P, et al. Micromechanical characterization of shales through nanoindentation and energy dispersive x-ray spectrometry [J]. Geomechanics for Energy & the Environment, 2017, 9: 21-35.
- [26] Kumar V, Curtis M E, Gupta N, et al. Estimation of elastic properties of organic matter in Woodford Shale through nanoindentation measurement [C]//SPE Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary:SPE,2012: 162778.
- [27] Kumar V, Sondergeld C H, Rai C S. Nano to macro mechanical characterization of shale [C]//SPE annual technical conference and exhibition. San Antonin: SPE,2012: 159804.
- [28] Zargari S, Prasad M, Mba K C, et al. Organic maturity, elastic properties, and textural characteristics of self resourcing reservoirs [J]. Geophysics, 2013, 78(4):D223-D235.
- [29] Zargari S, Wilkinson T M, Packard C E, et al. Effect of thermal maturity on elastic properties of kerogen [J]. Geophysics, 2016, 81(2):M17-M22.

- [30] 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, 1-13.
- [31] Gupta I, Sondergeld C, Rai C. Applications of nanoIndentation for reservoir characterization in shales[C]//52nd US Rock Mechanics/ Geomechanics Symposium. OnePetro: 2018.
- [32] Liu K, Ostadhassan M, Bubach B, et al. Nano-dynamic mechanical analysis (nano-DMA) of creep behavior of shales: Bakken case study[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 53(6): 4417-4432.
- [33] Mighani S, Taneja S, Sondergeld C H, et al. Nanoindentation creep measurements on shale[C]//49th US Rock Mechanics/ Geomechanics Symposium. San Francisco: ARMA, 2015: 148.
- [34] 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.
- [35] Shi X, Jiang S, Yang L, et al. Modeling the viscoelasticity of shale by nanoindentation creep tests[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2020, 127, 104210.
- [36] Wang J, Liu Y, Yang C, et al. Modeling the viscoelastic behavior of quartz and clay minerals in shale by nanoindentation creep tests[J]. *Geofluids*, 2022, 2860077.
- [37] Kumar V, Sondergeld C, Rai C S. Effect of mineralogy and organic matter on mechanical properties of shale[J]. *Interpretation*, 2015, 3(3): SV9-SV15.
- [38] 时贤, 蒋恕, 卢双舫等. 利用纳米压痕实验研究层理性页岩岩石力学性质——以渝东南酉阳地区下志留统龙马溪组为例[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(1): 155-164.
- Shi Xian, Jiang Shu, Lu Shuangfang, 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): 155-164.
- [39] Shukla P, Kumar V, Curtis M, et al. Nanoindentation studies on shales [C]//47th Us Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. San Francisco: ARMA, 2013: 578.
- [40] Vandamme M, Ulm FJ. Nanogranular origin of concrete creep[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(26): 10552-10557.
- [41] Kim J-Y, Lee J-J, Lee Y-H, et al. Surface roughness effect in instrumented indentation: A simple contact depth model and its verification[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 21(12): 2975-2978.
- [42] 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.
- [43] 刘圣鑫, 王宗秀, 张林炎, 等. 基于纳米压痕的页岩微观力学性质分析[J]. *实验力学*, 2018, 33(6): 957-68.
- Liu Shengxin, Wang zongxiu, Zhang Linyan, et al. Micromechanics properties analysis of shale based on nano-indentation[J]. *Journal of Experimental mechanics*, 2018, 33(6): 957-12.
- [44] Ulm F J, Abousleiman Y. The nanogranular nature of shale[J]. *Acta Geotechnica*, 2006, 1(2): 77-88.
- [45] Liu K, Ostadhassan M, Bubach B, et al. Statistical grid nanoindentation analysis to estimate macro-mechanical properties of the Bakken Shale[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 53, 181-190.
- [46] Miller M, Bobko C, Vandamme M, et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(4): 467-476.
- [47] Institution B S. Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters-Part 1: Test method-verification and calibration of testing machines[S]. Geneva: ISO, 2002: 14577-1.
- [48] Larsson P L, Giannakopoulos A E, Sderlund E, et al. Analysis of Berkovich indentation[J]. *International Journal of Solids & Structures*, 1996, 33(2): 221-248.
- [49] Liu K, Ostadhassan M, Bubach B. Application of nanoindentation to characterize creep behavior of oil shales[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167, 729-736.
- [50] Li C, Ostadhassan M, Abarghani A, et al. Multi-scale evaluation of mechanical properties of the Bakken Shale [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 54(3): 2133-2151.
- [51] 曾庆辉, 钱玲, 刘德汉, 等. 富有机质的黑色页岩和油页岩的有机岩石学特征与生、排烃意义[J]. *沉积学报*, 2006, (1): 113-122.
- Zeng Qinghui, Qian Ling, Liu Dehan, et al. Organic petrological study on hydrocarbon generation and expulsion from organic rich black shale and oil shale[J]. *Acta sedimentologica sinica*, 2006, (1): 113-122.
- [52] Tian H, Pan L, Xiao X, et al. A preliminary study on the pore characterization of Lower Silurian black shales in the Chuandong thrust fold belt, southwestern China using low pressure N₂ adsorption and FE-SEM methods[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48, 8-19.
- [53] 王飞宇, 关晶, 冯伟平, 等. 过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(6): 764-768.
- Wang Feiyu, Guan Jing, Feng Weiping, et al. Evolution of over-mature marine shale porosity and implication to the free gas volume [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(6): 764-768.
- [54] Ahmadvov 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.
- [55] 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.
- [56] Emmanuel S, Eliyahu M, Day-Stirrat R J, et al. Impact of thermal maturation on nano-scale elastic properties of organic matter in shales[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 70, 175-84.
- [57] Prasad M, Mba K C, McEvoy T E, et al. Maturity and impedance analysis of organic-rich shales [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2011, 14(5): 533-543.

- [58] 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.
- [59] Slim M, Abedi S, Bryndzia L T, et al. Role of organic matter on nanoscale and microscale creep properties of source rocks [J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 2019, 145(1): 04018121.
- [60] Sone H, Zoback M D. Time-dependent deformation of shale gas reservoir rocks and its long-term effect on the in situ state of stress [J]. *International Journal of Rock Mechanics & Mining*, 2014, 69, 120-132.
- [61] Shi X, Jiang S, Wang Z, et al. Application of nanoindentation technology for characterizing the mechanical properties of shale before and after supercritical CO₂ fluid treatment[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 37, 158-172.
- [62] Akrad O, Miskimins J, Prasad M. The effects of fracturing fluids on shale rock mechanical properties and proppant embedment[C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver: SPE, 2011: 146658.
- [63] Corapcioglu H, Miskimins J L, Prasad M. Fracturing fluid effects on young's modulus and embedment in the niobrara formation[C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Amsterdam: SPE, 2014: 170835-MS.
- [64] Yang Z, Wang L, Chen Z, et al. Micromechanical characterization of fluid/shale interactions by means of nanoindentation [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2018, 21(2): 405-417.
- [65] Lu Y, Li Y, Wu Y, et al. Characterization of Shale Softening by Large Volume-Based Nanoindentation [J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2019, 53(3): 1393-409.

(编辑 梁 慧)

(上接第455页)

- [23] 马德波,赵一民,张银涛,等. 最大似然属性在断裂识别中的应用——以塔里木盆地哈拉哈塘地区热瓦普区块奥陶系走滑断裂的识别为例[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(6):817-825.
- Ma Debo, Zhao Yimin, Zhang Yintao, et al. Application of maximum likelihood attribute to fault identification; a case study of Rewapu block in Halahatang area, Tarim Basin, NW China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(6):817-825.
- [24] 于娅,边立恩,王国强,等. 最大似然法断层识别技术在秦皇岛28油田勘探中的应用[J]. *海洋地质前沿*, 2019, 35(8):67-72.
- Yu Ya, Bian Lien, Wang Guoqiang, et al. Application of fault recognition technique based on maximum likelihood in exploration of Qin Huangdao 28 oilfield[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2019, 35(8):67-72.
- [25] Hale Dave. Fault surfaces and fault throws from 3D seismic images [C]//Seg Technical Program Expanded Abstracts. U. S. : 2012: 205-220.
- [26] Muhammad U, Numair A S, Eduardo G, et al. 3-D seismic interpretation of stratigraphic and structural features in the Upper Jurassic to Lower Cretaceous sequence of the Gullfaks Field, Norwegian North Sea: A case study of reservoir development [J]. *Energy Geoscience*, 2021, 2(4): 287-297.
- [27] 林煜,李相文,陈康,等. 深层海相碳酸盐岩储层地震预测关键技术与效果——以四川盆地震旦系-寒武系与塔里木盆地奥陶系油气藏为例[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(3):717-727.
- Lin Yu, Li Xiangwen, Chen Kang, et al. Key seismic techniques for predicting deep marine carbonate reservoirs and the effect analysis: A case study on the Sinian-Cambrian reservoirs in the Sichuan Basin and the Ordovician reservoirs in the Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(3):717-727.
- [28] 杨柳,巫芙蓉,郭鸿喜,等. 川南YJ向斜区茅口组储层地震预测与主控因素分析[J]. *断块油气田*, 2021, 28(3):363-368.
- Yang Liu, Wu Furong, Guo Hongxi, et al. Reservoir seismic prediction and main controlling factors analysis of Maokou Formation in YJ Syncline area, South Sichuan Basin [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2021, 28(3):363-368.
- [29] 程洪,张杰,张文彪. 断溶体储层类型识别、预测及发育模式探讨——以塔里木盆地塔河十区TH10421单元为例[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(5):996-1003.
- Cheng Hong, Zhang Jie, Zhang Wenbiao. Discussion on identification, prediction and development pattern of faulted-karst carbonate reservoirs: A case study of TH10421 fracture-cavity unit in block 10 of Tahe oilfield, Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(5):996-1003.
- [30] 吕心瑞,孙建芳,邬兴威,等. 缝洞型碳酸盐岩油藏储层结构表征方法——以塔里木盆地塔河S67单元奥陶系油藏为例[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(3):728-737.
- Lyu Xinrui, Sun Jianfang, Wu Xingwei, et al. Internal architecture characterization of fractured-vuggy carbonate reservoirs: A case study on the Ordovician reservoirs, Tahe Unit S67, Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(3):728-737.
- [31] 李海英,洪才均,等. 顺北油田断溶体储层地震响应特征及描述技术[J]. *断块油气田*, 2020, 27(1):45-49.
- Wen Shanshi, Li Haiying, Hong Caijun, et al. Technology of seismic response characteristics and description of fault-karst reservoir in Shunbei Oilfield [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2020, 27(1):45-49.
- [32] 张远银,孙赞东,杨海军,等. 基于纯纵波地震资料的碳酸盐岩储集层识别[J]. *新疆石油地质*, 2020, 41(5):505-611.
- Zhang Yuanyin, Sun Zandong, Yang Haijun, et al. Carbonate reservoir identification based on pure P-wave data [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2020, 41(5):505-611.
- [33] 刘军,李伟,龚伟,等. 顺北地区超深断控储集体地震识别与描述[J]. *新疆石油地质*, 2021, 42(2):238-245.
- Liu Jun, Li Wei, Gong Wei, et al. Seismic Identification and Description of Ultra-Deep Fault-Controlled Reservoirs in Shunbei Area [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2021, 42(2):238-245.

(编辑 张亚雄)