

基于划痕技术的 CO₂ - 水作用下页岩纹层强度软化规律

杨 柳^{1, 2}, 韩振川^{1, 2}, 左建平^{1, 2}, 刘 合³, 孟思炜³

(1. 中国矿业大学(北京) 隧道工程灾变防控与智能建养全国重点实验室, 北京 100083; 2. 中国矿业大学(北京) 力学与土木工程学院, 北京 100083; 3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 由于纹层厚度小, 基于标准圆柱样品的单三轴等传统实验方法, 难以反应纹层页岩强非均质性对力学性质的影响。选取青山口组纹层型页岩开展划痕和 CO₂ 浸泡实验, 分析不同浸泡时间下的不同纹层强度软化规律。结果表明, 随着浸泡时间的增加, 划痕区域周围出现诱导裂缝, 裂缝形状呈现“Y”字形。超临界 CO₂ - 水对富方解石层的影响最为显著。与原始页岩试样相比, 随着浸泡时间的增加(1, 2, 3 d), 抗压强度分别下降了 48.1%, 57.3% 和 60.3%, 弹性模量分别下降了 39.3%, 49.2% 和 50.5%。富黏土层的抗压强度和弹性模量随浸泡时间的增加先呈快速下降趋势, 而后保持不变。石英/方解石层的抗压强度和弹性模量先降低后略有升高。该研究为页岩在超临界 CO₂ - 水相互作用下的软化行为提供了新的视角。

关键词: 岩石力学; 页岩; 纹层厚度; 超临界 CO₂ - 水 - 岩相互作用; 划痕实验; 力学性质

中图分类号: TU 45

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 6915(2025)03 - 0557 - 15

Strength softening pattern of shale lamina under CO₂-water interaction based on scratch technique

YANG Liu^{1, 2}, HAN Zhenchuan^{1, 2}, ZUO Jianping^{1, 2}, LIU He³, MENG Siwei³

(1. State Key Laboratory for Tunnel Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China;

2. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Due to the small thickness of the laminae, traditional experimental methods such as single triaxial based on standard cylindrical samples are difficult to respond to the effect of strong inhomogeneity of the laminated shale on the mechanical properties. In this paper, the laminated shale of the Qingshankou Formation was selected to conduct scratch and CO₂ soaking experiments, and the softening pattern of different laminated strengths under different immersion times was analyzed. The results reveal that as the soaking time increases, induced cracks form around the scratched area, with the shape of a “Y”. Supercritical CO₂-water had the most significant effect on calcite-rich lamina. Compared with the original shale specimens, the compressive strength decreased by 48.1%, 57.3%, and 60.3%, and the elasticity modulus decreased by 39.3%, 49.2% and 50.5%, respectively, with the increase of the soaking time(1, 2, 3 d). The compressive strength and elasticity modulus of the clay-rich lamina first showed a rapid decreasing trend with increasing soaking time and then remained constant. The compressive strength and elastic modulus of the quartz/calcite lamina first decreased and then slightly increased. This study

收稿日期: 2024 - 06 - 13; **修回日期:** 2024 - 09 - 19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52374014)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 52374014)

作者简介: 杨 柳(1987 -), 男, 2016 年于中国石油大学(北京)获博士学位, 现任教授、博士生导师, 主要从事油气藏渗流理论、非常规油气储层力学性质表征等方面的教学与研究工作。E-mail: shidayangliu@126.com

DOI: 10.3724/1000-6915.jrme.2024.0460

provides a new perspective on the softening behavior of shale under supercritical CO₂-water interaction.

Key words: rock mechanics; shale; lamina thickness; supercritical CO₂-water-rock interaction; scratch test; mechanical properties

1 引言

页岩油已经发展成为非常规油气资源勘探和生产的重点领域,受到世界各国的重视^[1-2]。随着页岩油勘探开发的深入研究,纹层在页岩油的生成和分布中发挥重要作用。纹层是沉积岩中可区分的最小沉积单元,层厚一般不超过 10 mm^[3]。不同矿物组成形成不同的纹层,如泥页岩内部的粉砂质或砂质纹层、石英纹层、富黄铁矿纹层、富方解石纹层和富有机质纹层^[4]。纹层的厚度及差异性直接控制着岩石力学性质和裂缝扩展,是页岩压裂的关键。目前,页岩压裂主要采用水基压裂液。然而,由于二氧化碳在提高裂缝复杂度和帮助 CCUS 方面表现出诸多优势,二氧化碳压裂已成为一种前景广阔的压裂技术^[5-6]。因此,研究流体-岩石相互作用对岩石力学性能的影响具有重要意义。

由于裂缝中有大量的压裂液滞留并与岩石相互作用,进而影响页岩的各种物理力学性质。薛华庆等^[7]研究了页岩在水化作用下的微孔隙结构、水化作用引起的裂缝特征。曾凡辉等^[8]基于不同黏土矿物和无机阳离子对页岩水化性能进行了研究。Y. Pan 等^[9]认为,超临界 CO₂-页岩作用比亚临界 CO₂-页岩作用对改变页岩孔隙结构、提高孔隙度和渗透率的作用更显著,这是因为超临界状态的溶解度和膨胀性更大。同样,左罗等^[10]认为不同 CO₂ 相态会对页岩微观结构和力学性能产生影响。X. Shi 等^[11]研究了浸泡 CO₂ 处理后页岩微观力学性能的变化,发现富黏土土层弹性模量和硬度的降低比石英层更明显。S. H. Li 等^[12]描述了富碳酸盐页岩中 CO₂ 溶液的微观力学性能。Q. Lyu 等^[13]发现页岩在 CO₂ 饱和 10 d 后,其平行层和垂直层方向的单轴抗压强度均有所下降。汤积仁等^[14-15]研究了不同 CO₂ 饱和条件下页岩力学强度的变化规律。田时锋等^[16]通过巴西劈裂实验研究了干湿页岩在不同超临界 CO₂ 作用时间下抗拉强度及损伤特征的变化规律。Y. Zhang 等^[17]发现页岩在与超临界 CO₂ 发生作用后,页岩最大压应力下降,表明注入 CO₂ 会影响碳酸盐岩储层基质的力学强度。Q. An 等^[18]提出了岩石弱化系数,并根据动力学实验建立了超临界 CO₂ 注入对岩石力学破坏变化的动力学方程,分析了不同条件下岩石

力学破坏的规律。虽然已有很多关于 CO₂ 浸泡对页岩力学性能影响的研究,但对于不同纹层的强度软化规律研究较少。

而且青山口组储层特征复杂,页岩纹层的厚度很小,现有岩石力学方法基于单三轴、巴西劈裂等实验难以综合考虑页岩成分和结构双非均质特征对力学行为的影响。幸运的是,划痕技术的发展使得测量不同纹层的力学参数成为可能。由于其价格合理、使用简单、能够持续评估力学特性而越来越受到学术界的欢迎。使用划痕评价力学特性已有很长的历史。在 20 世纪 90 年代,学术界将抗划伤性作为材料分类的定性指标。迄今为止,划痕测试已用于各种学科和工程应用,例如评估陶瓷^[19]、涂层^[20-21]、黏附膜^[22-23]、金属^[24]、聚合物^[25]、岩石强度^[26-27]、硬化水泥膏体和水泥复合材料^[28-29]。在划痕实验中应用线弹性断裂力学和 J 积分原理,可以测量应变断裂韧性^[30]。最近,能量尺寸效应定律的发展修正了强度与断裂性能之间的关系,从而可以区分不同类型的划痕^[31]。

本文以松辽盆地青山口组页岩(3 种不同纹层)为研究目标,通过开展 CO₂ 浸泡实验,分析了不同浸泡时间条件下页岩强度软化规律。基于划痕技术对 CO₂-水作用下的不同页岩纹层力学特性进行了定量表征,基于划痕抗压强度曲线提出了定量表征页岩非均质性的方法,明确了非均质性随浸泡时间的变化规律,为深入了解无水压裂过程中页岩力学响应特征和 CO₂ 封存提供依据。

2 实验样品与方法

样品取自松辽盆地纹层型页岩。与北美海相页岩油藏相比,松辽盆地页岩油具有有机质成熟度高、原油黏度低、气油比高、压力系数高等特点,改变了陆相页岩油一般具有高密度、高黏度、低气油比的传统认识^[32]。而且页岩地层中存在丰富的纹层。不同的纹层通常以不同的矿物组成和不同的厚度(从几十微米到几毫米不等)来区分,这对岩石力学性质以及裂缝扩展有重要影响。首先采用线切割设备将岩心加工成立方体样品(见图 1)。将垂直层理方向的一个端面进行多次抛光,使样品表面满足划痕实验对粗糙度的要求。用 X 射线荧光光谱仪对页岩

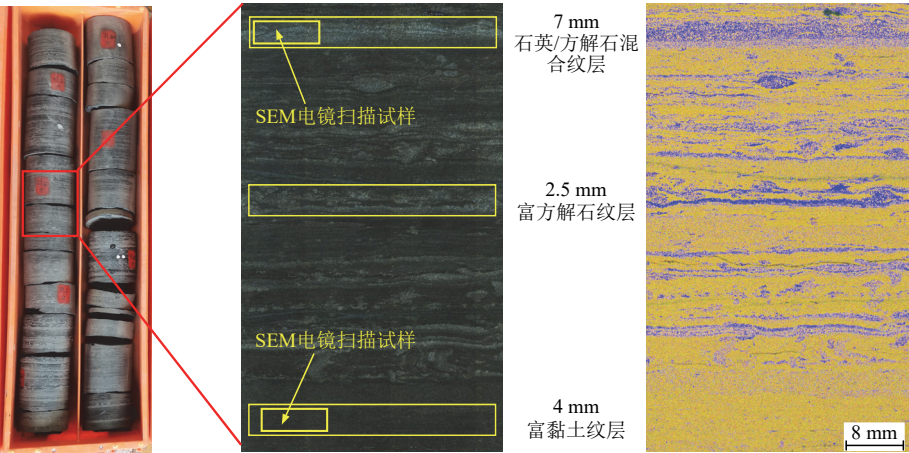


图 1 青山口组纹层页岩样品示意

Fig.1 Schematic diagram of a sample of laminated shale from the Qingshankou Formation

进行了研究，发现它主要由 5 种元素组成：Mg，Al，Si，K 和 Ca。本文研究重点为 3 个纹层，分别为富黏土层、富方解石层和石英/方解石混合层。纹层 I 是富黏土层，厚度为 4 mm。纹层 II 是富方解石层，厚度为 2.5 mm。纹层 III 为石英/方解石层，厚度为 7 mm。富黏土层通常为黑色，页理非常发育，元素分布相对均匀，微纳米孔和微裂缝也高度发育。富方解石层页岩呈现灰色 - 深灰色，陆源碎屑含量低，纹层厚度较小，纹层主要由 Ca 元素组成。石英/方解石纹层大都是灰黑色的，纹层的厚度较大。纹层主要由硅、铁、钙元素组成，而页岩层与混合质纹层是交替的，表面有着明显的不同纹层交互层现象，并且纹层中还发育有其他纹层条带。

如图 2 所示，实验分为 4 个部分：(1) 将页岩样品置于超临界 CO₂ - 水中；(2) X 射线荧光光谱大面积元素扫描分析；(3) 划痕实验；(4) 显微镜观察。所有的页岩样品都在密封袋中运输，以尽量减少储存过程中其他影响因素的干扰，并且保证样品在相同的条件下开展系列实验。

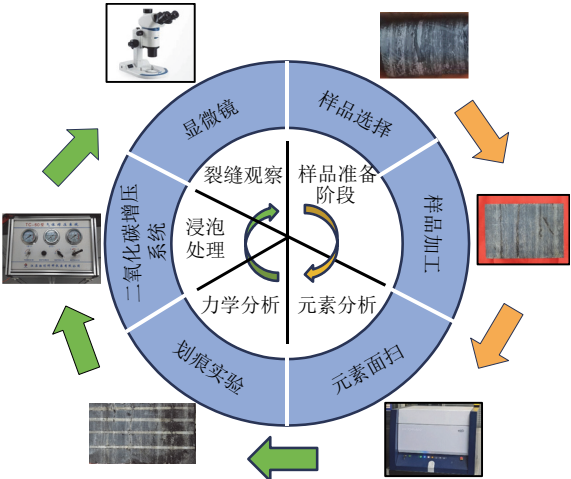


图 2 实验流程图

Fig.2 Flow chart of the experiment

2.1 超临界 CO₂ 浸泡流程

超临界 CO₂ - 水处理测试设置如图 3 所示。CO₂ 增压系统是自主研发的通过控制温度和压力将 CO₂ 转化为超临界状态的实验装置。该装置主要包括气源、中间容器、加热管、反应釜以及温度、压力传

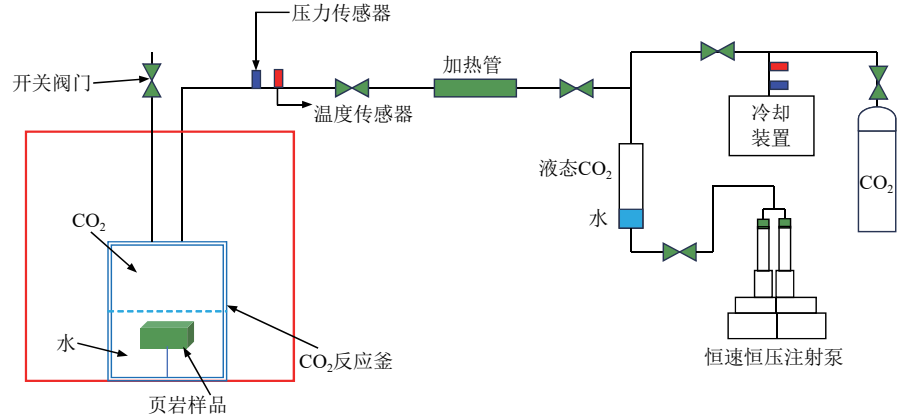


图 3 静态浸泡实验装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of the static soaking test setup

感器等部分。浸入温度为 65 °C，压力为 15 MPa。在此条件下，CO₂ 处于超临界状态。具体的实践步骤如下：

- (1) 超临界 CO₂ 处理前，对设备进行抽真空。
- (2) 将烘干的典型页岩试样置于超临界 CO₂ 处理室中。
- (3) 然后将 CO₂ 注入到一定的压力下，并控制温度，使 CO₂ 进入超临界状态。
- (4) 浸没槽必须有足够的密封，并保持 1, 2 和 3 d 的高温高压条件。
- (5) 处理后，对不同处理次数的试样进行划痕试验、显微实验和 X 射线荧光光谱分析。

2.2 划痕实验

为明确纹层页岩的力学特征，使用 HADJH-25/100-IV 型页岩划痕测量实验装置(见图 4)，测定页岩样品的力学性能纵向连续分布特征，系统研究纹层页岩储层特征以及强非均质性特征控制下的力学特性及破坏机制。在进行划痕实验之前，需要进行使表面平整的找平程序。然后，在切割深度恒定、速度恒定的条件下，沿岩心(方向垂直于层理)进

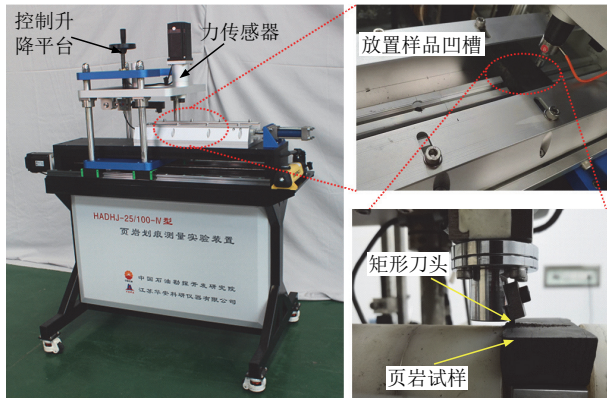


图 4 划痕实验仪器

Fig.4 Scratch test apparatus

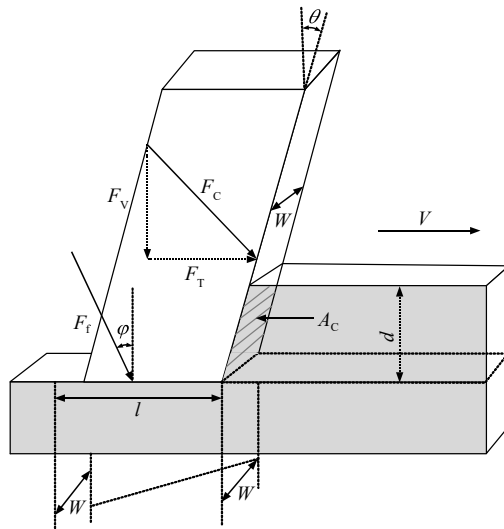
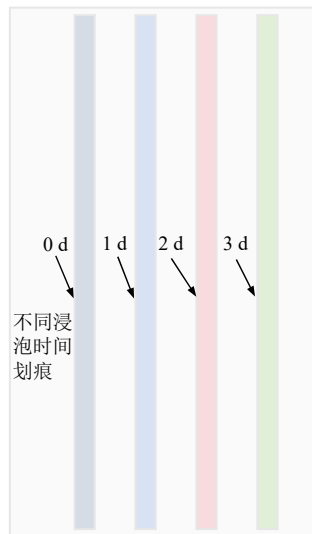


图 5 划痕示意图

Fig.5 Schematic diagram of scratches

行划痕实验。本文的切割深度为 0.5 mm。为了获得可靠的数据，划痕长度至少应等于几厘米。刀具宽度为 2 mm。划痕测试程序通常涵盖以下几个关键步骤：

- (1) 在岩样的组装过程中，首先要选择适当的划痕面，然后使用夹板将岩心固定牢固；
- (2) 在正式开始划痕之前，需要对岩心表面进行预先的划痕处理，通过多次反复划痕，确保刀片与岩心表面能够均匀接触；
- (3) 对岩石样品的强度进行评估，确定划痕的速度和深度，计算机实时地收集和记录刀片受到的水平切向力和垂向力等相关数据；
- (4) 确保划痕的起始点、表面、深度和速度保持不变，然后再进行两轮划痕测试；
- (5) 在完成划痕测试之后，取 3 次划痕数据的平均值，并对这些数据进行后续的处理和深入分析。

在划痕测试期间，预设切割深度和切割速度，然后记录作用在切割器上的力的大小。图 5 为划痕测试的示意图。其中 F_T 为作用在平面上的水平力， F_V 为作用在平面上的垂直力。水平力(F_T)与刀具速度平行，垂直力(F_V)与刀具速度垂直。内在比能 ε 是破碎单位体积岩石所需的能量， ε 被认为是一种与岩石无侧限抗压强度直接相关的性质特征。对于矩形刀具具有如下关系^[31]：

$$F_T = \varepsilon(1 - \mu\xi)wd + F_V \quad (1)$$

$$\mu = \tan \varphi \quad (2)$$

$$E = E_0 + \mu S \quad (3)$$

$$E_0 = \varepsilon(1 - \mu\xi) \quad (4)$$

$$E = \frac{F_T}{wd} \quad (5)$$

$$S = \frac{F_v}{wd} \quad (6)$$

式中: w 为切刀宽度, d 为刀具穿透深度, ξ 为作用在刀具端面上的平均力的倾斜度, μ 为磨损面/岩石界面的摩擦因数, φ 为岩石的内摩擦角, S 为刀具的钻削强度, E 为比能。

在某种程度上, 弹性模量和比能是相关的。假设划痕测试中力波动代表一系列类似于单轴测试的应力上升/下降, 那么预期力的导数的峰值与岩石的刚度密切相关。 L 为刀具沿岩石表面的位移, 有

$$\chi = \frac{dF_T}{dL} \quad (7)$$

页岩 dF_T/dL 曲线正峰的平均值与面积的比值和弹性模量模量有很好的相关性, 定义^[33]为

$$E = \frac{\frac{dF_T}{dL}}{wd} \quad (8)$$

3 实验结果分析

3.1 浸泡超临界 CO₂-水前后元素变化

图 6 显示了浸泡 CO₂-水前后页岩样品元素组成的变化情况。如图所示, 浸泡后会导致页岩中 Ca, Al, K 和 Mg 元素的减少。然而, Si 元素有所增加。由于 CO₂-水未与石英发生反应, 而部分矿物溶解, 因此页岩整体的质量降低, 最终导致石英比例增加。同时, 黏土矿物与 CO₂ 反应, 产生石英。在双重作用下, 石英的含量显著提高。

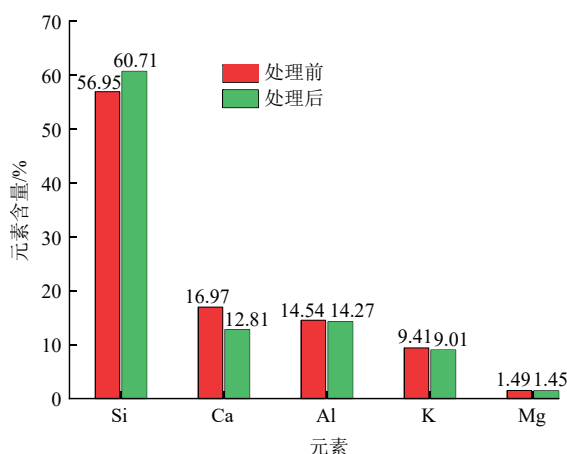
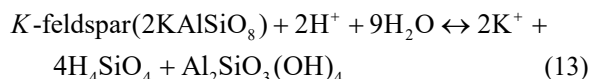
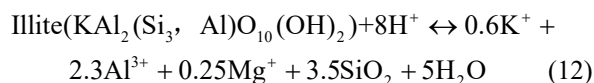
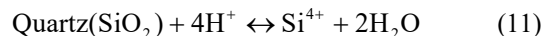
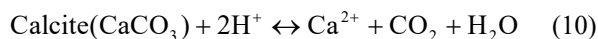
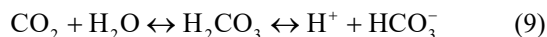


图 6 超临界 CO₂-水浸泡后页岩表面元素含量变化

Fig.6 Changes in surface elemental content of shale after supercritical CO₂-water soaking

矿物组分溶解能力的差异对应于超临界 CO₂-水和页岩的相互作用。当 CO₂ 溶解于水中生成碳酸

时, 该溶液与页岩矿物发生如下反应^[34]:



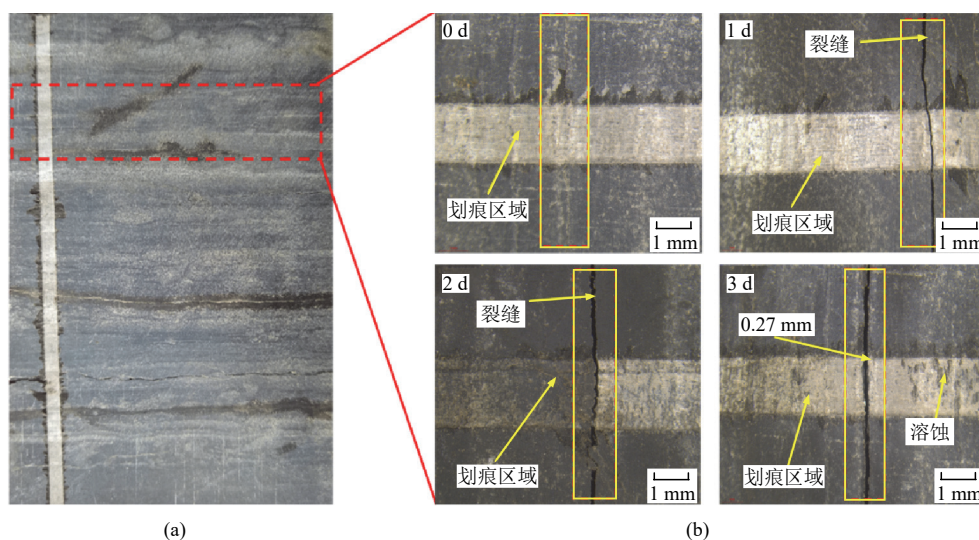
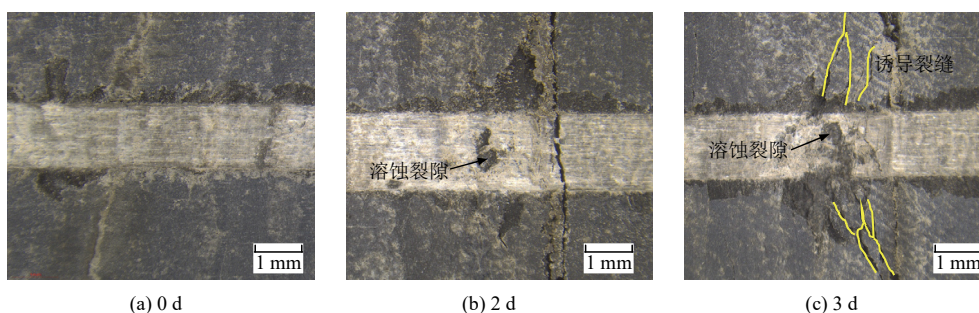
CO₂ 溶于水后会与岩石中的方解石、白云石、长石以及黏土等矿物发生溶解反应, 并生成石英、高岭石等次生矿物。由式(9)~(13)可知, CO₂ 加水会和方解石以及黏土矿物发生反应。这导致页岩中的矿物质溶解, 离子被释放到溶液中。方解石中的溶解导致 Ca²⁺ 的移动, 而特定黏土矿物的溶解与溶液中部分 Al³⁺ 的释放有关, K⁺ 的迁移与钾长石的溶解有关。此外, 矿物水解和离子交换也会影响页岩在酸性环境中元素迁移^[35]。水离子化后的氢离子和氢氧根离子会进入矿物晶格, 与自身的阳离子和阴离子发生反应, 导致矿物水解。此外, 黏土矿物中也可能发生离子交换, 例如游离的 Ca²⁺ 会与其自身的 Na⁺ 发生交换。

此外, 页岩基质表面的 CO₂ 会降低表面自由能, 导致基质膨胀和变形^[36]。浸泡时间增加时孔隙率增大。水可以在矿物表面形成一层水膜, 促进矿物溶解到 CO₂ 中, 提供离子交换所需的质子^[37]。使得矿物与 CO₂ 接触更易发生反应。CO₂ 使得页岩表面产生了更显著的溶蚀现象。

3.2 页岩表面损伤特征

对同一位置的页岩表面用显微镜进行了观察, 如图 7 所示。通过对比超临界 CO₂-水浸泡前后页岩表面的图像, 可以看出裂缝逐渐扩大, 这与碳酸盐矿物的溶蚀作用有关。浸泡 1 d 后, 裂缝内方解石溶蚀, 裂缝逐渐张开。浸泡 3 d 后, 显微镜图像上最大裂纹孔径增大至 0.27 mm。此外, 页岩表面由于溶蚀作用开始形成新的微型孔隙。内部压力会促进 CO₂ 在页岩纹层和孔隙中的吸附, 提高 CO₂ 的溶解能力。在卸载过程中, 内部的压力开始逐渐降低, 页岩内的 CO₂ 压力会发生变化。在内外压力差的影响下, CO₂ 发生变形膨胀, 导致裂缝的形成和进一步扩展。

当超临界 CO₂-水作用下, 页岩中的黏土矿物发生水化膨胀, 伊利石层发生断裂。结果出现明显的颗粒掉落、矿物发生晶层破坏以及诱导裂缝逐渐变大, 同时表面裂隙溶解增加。如图 8 所示, 超临界

图7 超临界 CO₂-水浸泡后原位裂缝变化Fig.7 In-situ crack changes after supercritical CO₂-water soaking图8 超临界 CO₂-水浸泡划痕破坏形态Fig.8 Supercritical CO₂-water soaking scratch damage pattern

CO₂-水在页岩中的吸附导致页岩膨胀变形。由于内外存在压力差, CO₂ 会通过渗透性较强的纹层进入页岩内部, 并吸附在黏土矿物颗粒表面。当膨胀应力超过其力学强度时, 就会形成诱导裂纹。在超临界 CO₂ 吸附浸泡 2 d 后, 划痕区域出现了溶解裂纹和狭窄的次生裂纹。浸泡 3 d 后, 裂缝张开明显, 划痕区域周围出现诱导裂缝, 矿物溶解增加。裂缝形状呈现“Y”字形。

对页岩中富黏土层和石英/方解石层进行了 SEM 电镜扫描。位置见图 1 中矩形区域。通过 SEM 观察了不同静态浸泡时间处理后的初始划痕位置和未破坏表面位置, 揭示了超临界 CO₂ 对页岩微观结构的影响。黏土层在浸泡之后的表面形貌如图 9 所示。浸泡初期, 划痕区域的部分矿物出现迁移现象, 产生一些新的孔隙。划痕处发生了初始的化学反应产生了絮状晶体, 伴有新的孔隙的产生。随着浸泡时间的增加, 划痕处化学反应加剧, 生成了颗粒状晶体, 伴有新的孔隙的产生, 并且新产生的矿物存在堵塞基质划痕处孔隙的现象。未破坏表面发生较

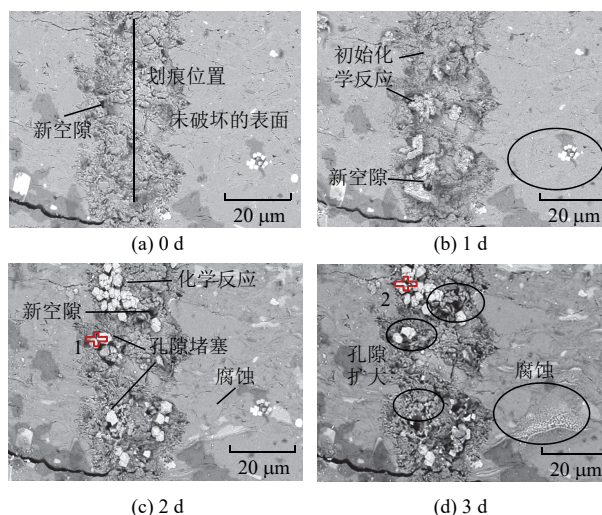


图9 不同浸泡时间的黏土层处同一划痕 SEM 图像

Fig.9 SEM images of the same scratch at the matrix for different soaking times

为剧烈的反应变化, 表面出现大量新矿物, 这些新矿物的产生可能是由于是表面浅层矿物溶蚀后表现的下一层矿物。划痕位置处的孔隙数量和孔径大小都大幅度增加。

纹层浸泡后的表面形貌如图 10 所示。浸泡初期, 划痕处的部分矿物在超临界 CO₂ 运移或溶蚀作用下消失, 未破坏表面没有明显变化。划痕位置处产生了轻微的化学反应, 未破坏表面衍生处大量浅显的微裂缝。随着浸泡时间的增加, 未破坏表面发生较为剧烈的反应变化, 表面开始出现矿物被溶蚀的现象, 进一步加剧微小裂缝的生成与扩展, 表面大量出现矿物被溶蚀的现象, 出现大量的微小裂缝, 划痕位置处的大量微小裂缝溶蚀贯通, 形成颗粒状条带。

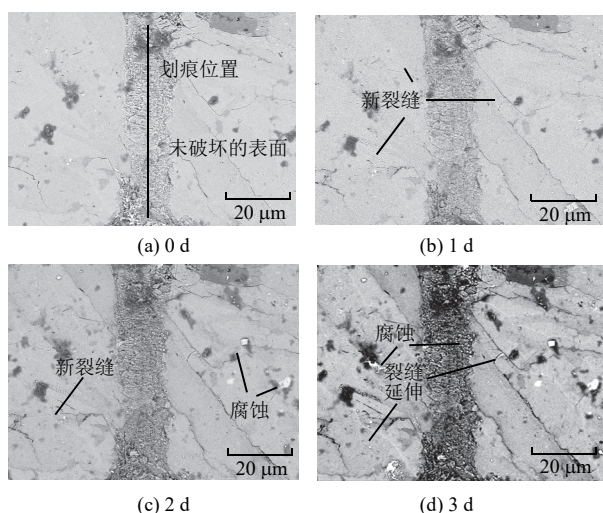


图 10 不同浸泡时间的纹层处同一划痕的 SEM 图像
Fig.10 SEM images of the same scratch at the lamina for different soaking times

3.3 划痕诱导裂缝宽度变化

为了揭示超临界 CO₂-水浸泡后的软化程度, 统计了试样表面划痕造成的裂缝宽度, 以量化不同浸泡时间下页岩的损伤程度。划痕损伤特征量化如图 11 所示。在超临界 CO₂-水浸泡前, 表面存在明显的划痕损伤特征。尤其在黏土含量高的地方,

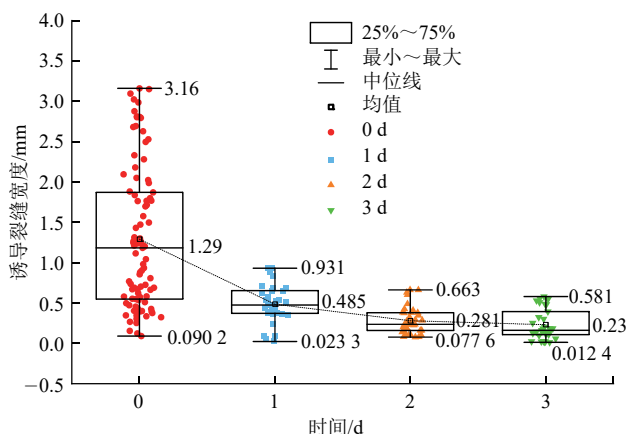
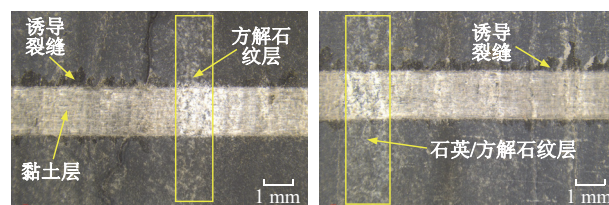


图 11 划痕诱导裂缝宽度统计

Fig.11 Scratch-induced crack width statistics

样品表面呈现明显的“丰”字形裂纹。诱导裂缝宽度最大处为 3.16 mm, 最小处为 0.09 mm。经过超临界 CO₂-水浸泡后, 试样表面基本保持光滑, 划痕诱导裂缝宽度明显减小。浸泡 3 d 后, 划痕诱导裂缝宽度最大值为 0.58 mm, 最小值为 0.01 mm, 诱导裂缝宽度平均值下降约为 80%。

如图 12 所示, 受矿物组构与页理弱面的相互影响, 页岩纹层力学特征划痕渐进破坏模式互不相同。浸泡超临界 CO₂-水之前, 对于富黏土层来说, 发现整段划痕表面均可见清晰高频薄互层结构特征, 划痕两侧出现大量破坏面, 形成“丰”字形结构。存在明显的划痕损伤特征。而对于纹层来说, 石英和方解石属于较硬的矿物, 划痕损伤不太明显, 导致样品表面更光滑。划痕引起的裂纹明显少于黏土层。页岩表面划伤程度表征与超临界 CO₂-水浸泡密切相关。不同纹层表现出不同的划伤损伤特征, 该研究有助于了解页岩裂缝扩展模式。



(a) 富黏土层和方解石纹层 (b) 富黏土层和石英/方解石纹层

图 12 划痕诱导裂缝宽度情况对比

Fig.12 Comparison of scratch-induced crack width cases

3.4 超临界 CO₂ 作用下纹层页岩力学响应规律

划痕实验能够连续测量和表征纹层页岩的宏观力学性能。定量评估岩石力学特性的不均匀分布特征, 识别力学弱面。为了研究浸泡过程中超临界 CO₂-水对不同纹层宏观力学性能的影响, 分析了浸泡前后划痕横向力的变化情况。图 13 为不同浸泡时间后划痕横向力的变化情况。如图所示, 随着浸泡时间的增加, 横向力整体出现下降的趋势。未浸

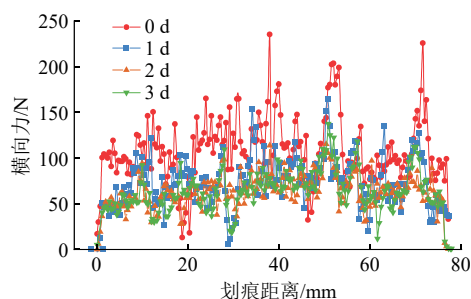


图 13 划痕力学信号随浸泡时间变化

Fig.13 Scratch mechanics signal variation with soaking time

泡超临界 CO_2 -水之前, 页岩横向力平均值分别为 107.07 N, 在浸泡超临界 CO_2 -水 1, 2, 3 d 以后, 横向力平均值分别变成 64.04, 65.32 和 73.03 N。最大下降程度在浸泡 1 d 以后, 最终浸泡 3 d 后, 横向力平均值下降 31.79%。

为了进一步探讨浸泡超临界 CO_2 -水对不同纹层结构力学性能的影响, 通过划痕实验分析了 3 种典型纹层的力学变化模式。

3.4.1 富黏土纹层划痕力学参数

从图 14 和 15 可以看出, 浸泡超临界 CO_2 -水后, 富黏土层的弹性模量和抗压强度明显下降。浸泡 1 d 后降幅最大, 分别下降 27.9% 和 46.9%。浸泡 3 d 后, 分别下降了 38.3% 和 46.3%。浸泡 2, 3 d 后, 弹性模量和抗压强度值基本保持不变。

同样可以看出, 原始页岩试样的抗压强度主要分布在 40~160 MPa 范围, 峰值为 102.27 MPa, 原始页岩试样的弹性模量主要分布在 0~50 GPa 范围, 峰值约为 16.9 GPa。从图 14 右侧可以看出, 富

黏土层的分布曲线随着超临界 CO_2 -水浸泡时间的增加而向左移动。浸泡 1 d 后, 抗压强度分布集中在 5~80 MPa 范围, 峰值为 54.32 MPa。浸泡 2 d 后, 抗压强度分布曲线峰值向左移动, 值为 53.30 MPa。同样从图 15 右侧可以明显看出, 弹性模量同样遵循相同的模式。浸泡 1 d 后, 弹性模量主要分布在 0~35 GPa 范围, 正态分布曲线峰值为 12.19 GPa。浸泡 2 和 3 d 后, 弹性模量的峰值分别为 11.56 和 10.42 GPa。

3.4.2 富方解石纹层划痕力学参数

图 16 和 17 的结果表明, 在浸泡超临界 CO_2 -水的过程中, 富方解石层的抗压强度和弹性模量均值随着浸泡时间的增加而降低。浸泡 2 d 后下降幅度最大。浸泡 1 d 后, 抗压强度和弹性模量值分别下降 48.1% 和 39.3%。浸泡 3 d 后, 抗压强度和弹性模量值分别下降了 60.3% 和 50.5%, 这与方解石的溶解有关。页岩初始试样的抗压强度主要分布在 45~250 MPa 范围, 峰值为 125.24 MPa。

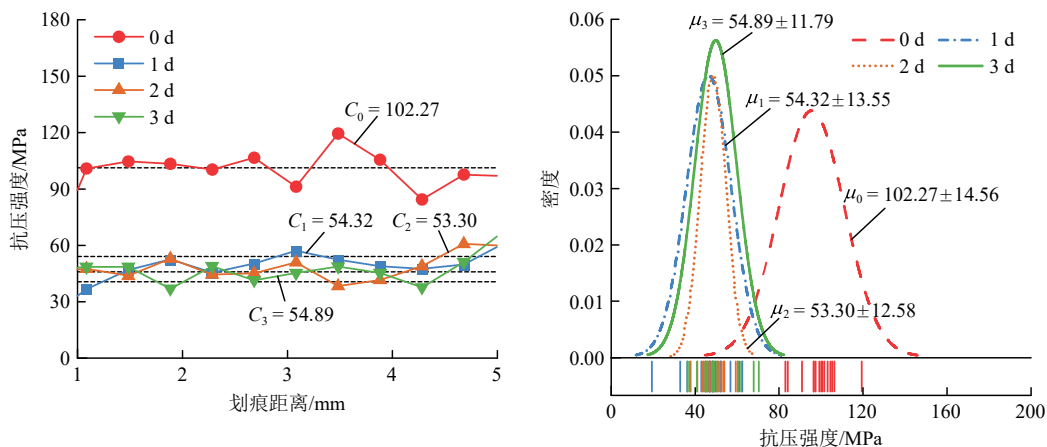


图 14 超临界 CO_2 -水浸泡后富黏土层的抗压强度变化

Fig.14 Changes in compressive strength of clay-rich lamina after supercritical CO_2 -water soaking

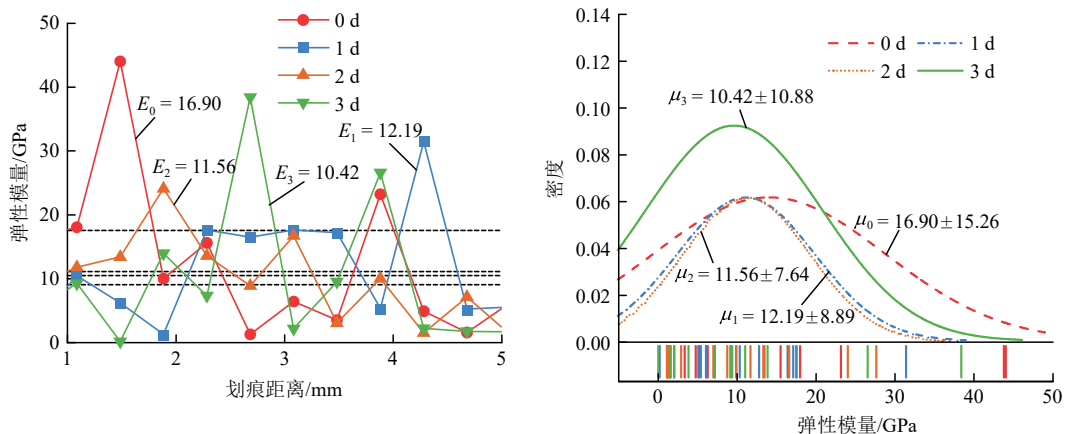
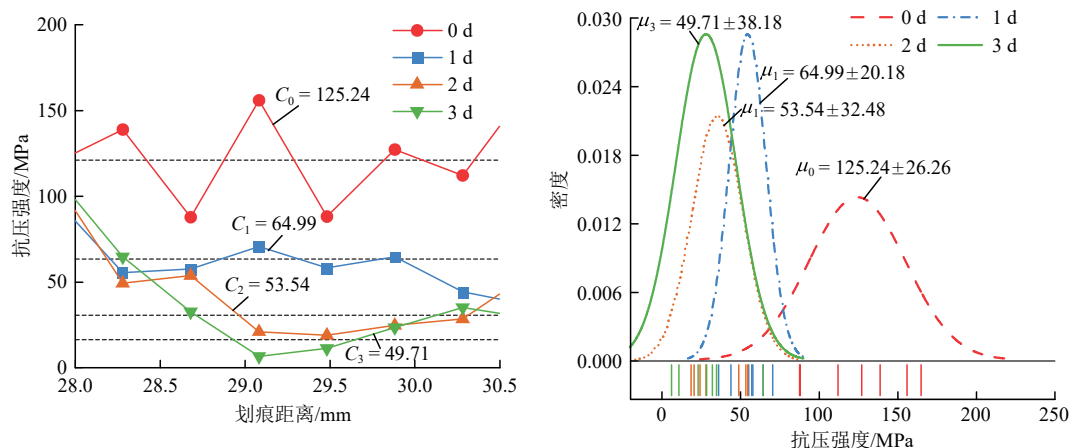
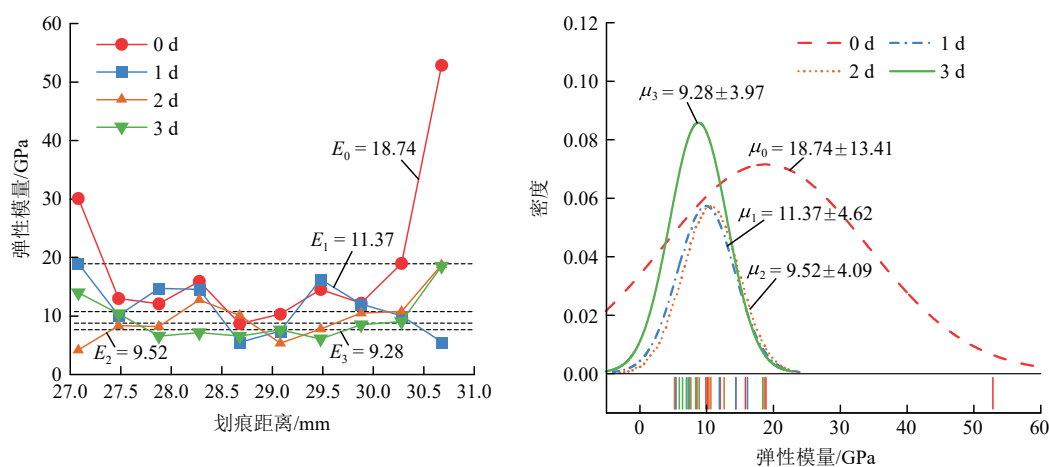


图 15 超临界 CO_2 -水浸泡后富黏土层的弹性模量变化

Fig.15 Change in elastic modulus of clay-rich lamina after supercritical CO_2 -water soaking

图 16 超临界 CO₂-水浸泡后富方解石纹层的抗压强度变化Fig.16 Changes in compressive strength of calcite-rich lamina after supercritical CO₂-water soaking图 17 超临界 CO₂-水浸泡后富方解石纹层的弹性模量变化Fig.17 Changes in elastic modulus of calcite-rich lamina after supercritical CO₂-water soaking

超临界 CO₂-水浸泡后,随着浸泡时间的延长,抗压强度和弹性模量分布曲线的峰值也向左移动。由于富方解石纹层型页岩内部存在大尺度溶蚀孔,对页岩原始骨架结构造成极大影响,因此强度下降幅度更加显著。从图 17 右侧看出,浸泡 1 d 后,弹性模量主要分布在 0~25 GPa 范围。峰值为 11.37 GPa。浸泡 2 d 后,弹性模量主要分布在 0~25 GPa 范围,峰值为 9.52 GPa。浸泡 3 d 后,弹性模量继续向左移动,但幅度明显减小。弹性模量峰值为 9.28 GPa。

3.4.3 石英/方解石混合纹层划痕力学参数

随着浸泡时间的延长,石英/方解石层的抗压强度和弹性模量呈现先降低后略微升高的趋势。但总体而言,趋势是下降的。如图 18 和 19 所示,随着浸泡时间的增加,试样的抗压强度峰值分别为 140.34, 78.68, 90.11 和 95.58 MPa,弹性模量峰值分别为 18.58, 11.74, 12.86 和 13.35 MPa。浸泡 1 d 后,抗压强度和弹性模量分别下降 43.9%和 36.8%。

浸泡 2 和 3 d 后,平均值略有上升,可能是由于超临界 CO₂-水与方解石发生反应和随后的沉淀所致。抗压强度和弹性模量最终分别下降 31.9%和 28.1%。

原始页岩试样的抗压强度分布在 0~250 MPa 范围内,如图 18 所示。浸泡 1 d 后,抗压强度主要分布在 0~150 MPa 范围。浸泡 2 d 后,峰值开始右移,抗压强度主要分布在 0~180 MPa 范围。浸泡 3 d 后,峰值继续向右移动,但幅度相对较小。同样,原始页岩试样的弹性模量也主要分布在 0~50 GPa 范围。浸泡 1 d 后,弹性模量主要分布在 0~20 GPa 范围。浸泡 2 d 后,弹性模量正态分布曲线的峰向右移动。弹性模量主要分布在 0~35 GPa 范围。浸泡 3 d 后,峰值继续向右移动。

3.4.4 不同纹层总体划痕力学参数

从图 20 可以看出,在未浸泡 CO₂-水之前,富黏土层的抗压强度和弹性模量的均值均明显小于富方解石层和石英/方解石层,石英/方解石层抗压强度

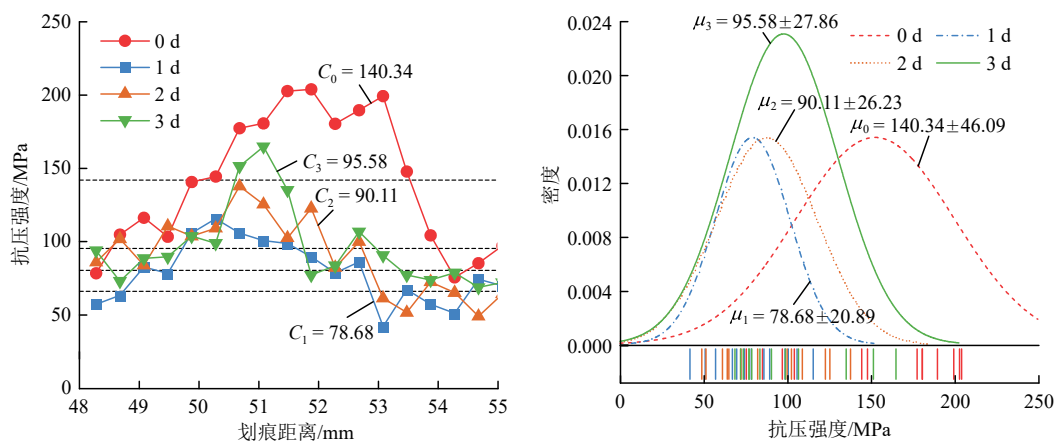
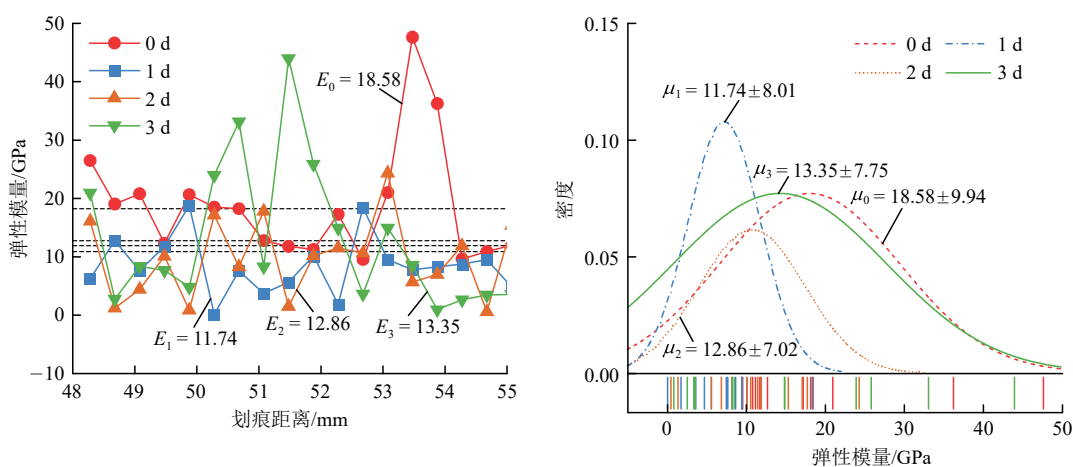
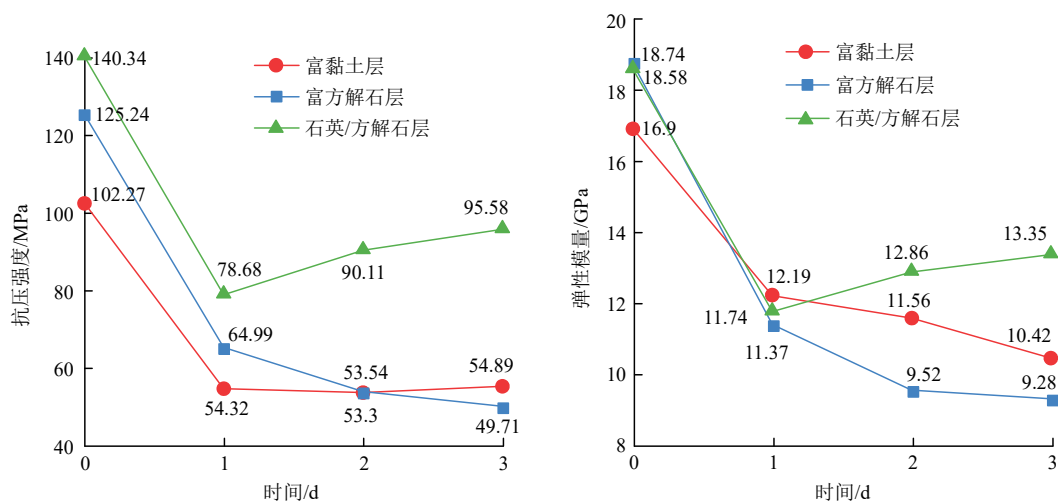
图 18 超临界 CO_2 -水浸泡后石英/方解石混合纹层的抗压强度变化Fig.18 Changes in compressive strength of quartz/calcite mixed lamina after supercritical CO_2 -water soaking图 19 超临界 CO_2 -水浸泡后石英/方解石混合纹层的弹性模量变化Fig.19 Change in elastic modulus of quartz/calcite mixed lamina after supercritical CO_2 -water soaking

图 20 3 种纹层随浸泡时间的总体变化趋势

Fig.20 Overall trends of the three laminae with soaking time

和弹性模量的均值最大,富方解石层次之。浸泡 1 d 后,富方解石层的抗压强度和弹性模量下降幅度最大,分别下降 48.1%和 39.3%。石英/方解石层抗压

强度和弹性模量分别下降 43.9%和 36.8%。浸泡 3 d 后,石英/方解石层的抗压强度和弹性模量均值均大于其他 2 种纹层的均值。

大庆油田古龙页岩部分地层前置 CO₂ 压裂效果不理想, 众多学者认为这是因为二氧化碳-水-页岩作用后引起页岩裂缝表面软化(即力学强度降低), 强化了支撑剂嵌入, 降低了压裂裂缝的导流能力。尽管 CO₂ 在增能、降黏及提高裂缝复杂度方面有较大优势, 但可能对部分页岩地层而言, 仍然无法抵消导流能力下降带来的负面效应。本文的研究成果很好的解释了现场前置 CO₂ 压裂施工后的效果, 对后期开发具有重要意义。

页岩受古沉积物来源、气候和水环境的影响, 纹层发育程度较高。主要矿物成分为石英、碳酸盐和黏土。不同地层矿物成分的差异会导致极端的非均质性, 进而导致力学性能的差异。在页岩勘探开发过程中, 页岩储层的非均质性一直受到人们的重视。厘米划痕实验的优势在于可以连续测量力学参数, 从而表征页岩的非均质性。因此, 提出利用划痕抗压强度曲线来计算参数 η 旨在来量化页岩中的非均质性, 有

$$\eta = \left(\frac{N_{\pm 1\sigma}}{N} + 2 \times \frac{N_{\pm 2\sigma}}{N} \right) b \quad (14)$$

式中: b 为曲线旋回次数(由图 21 导出), N 为划痕

表面抗压强度的样本总数; $N_{\pm 1\sigma}$, $N_{\pm 2\sigma}$ 分别为抗压强度超过 $\pm 1\sigma$ 和 $\pm 2\sigma$ 的次数。

如图 22 所示, 随着浸泡时间的延长, 页岩表面的非均匀性先降低后略有增加, 最终导致非均匀性整体降低。这种现象归因于页岩表面矿物的变化。浸泡 1, 2 d 后, 超临界 CO₂-水溶解了页岩表面的方解石。这大大降低了页岩非均质性。浸泡 3 d 后, 页岩样品中的方解石大部分溶解, 形成新的析出物。这个过程会导致非均质性的轻微增加。

4 讨 论

为了进一步推导页岩划痕实验过程中力学参数之间的具体联系, 有必要通过数值模拟方法分析其力学机制, 明确参数的影响以及非均质性的变化规律。基于三维的划痕实验模拟讨论了不同划入深度、划痕位移对应力传递和破坏模式的影响, 并分析了压头连续测量跨区域变化界面过渡区的曲线波动形态。

随着划入深度增加, 材料内的应力传递范围也随之扩大, 导致材料破坏程度加剧。因此, 在面对不同的材料时, 需要选择合适的划痕深度与应力,

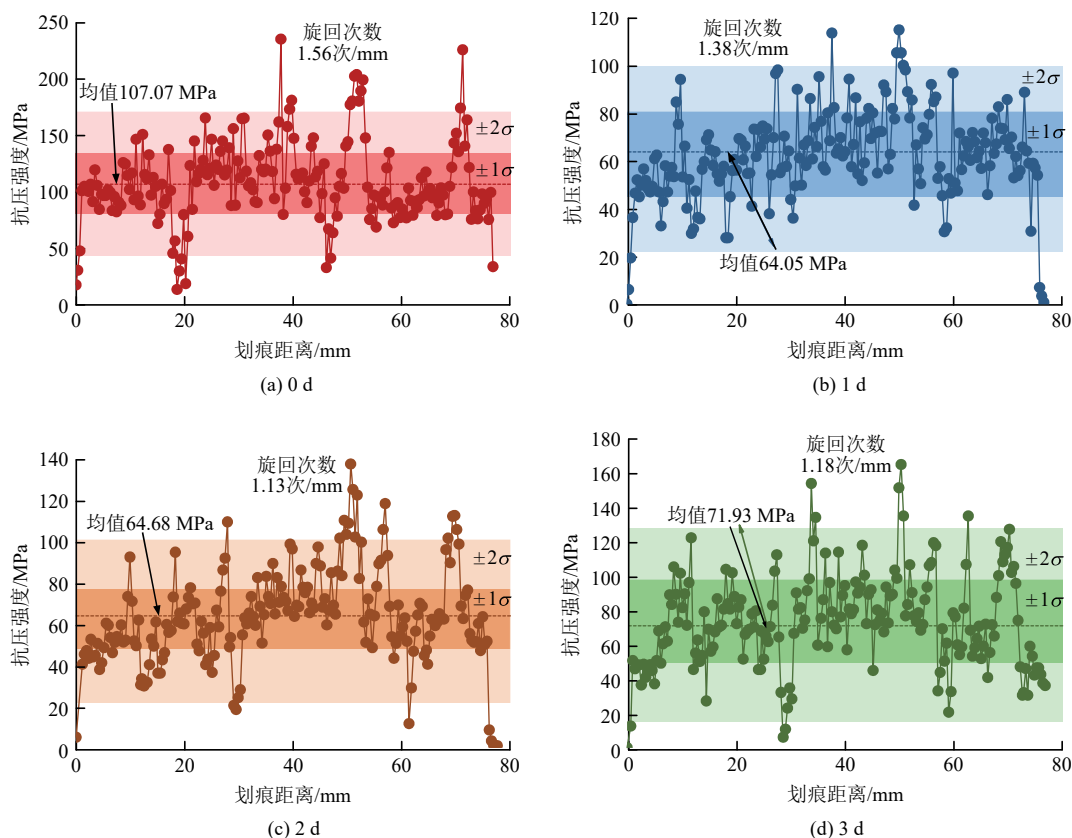


图 21 不同浸泡时间的划痕抗压强度曲线

Fig.21 Scratch compressive strength curves for different soaking times

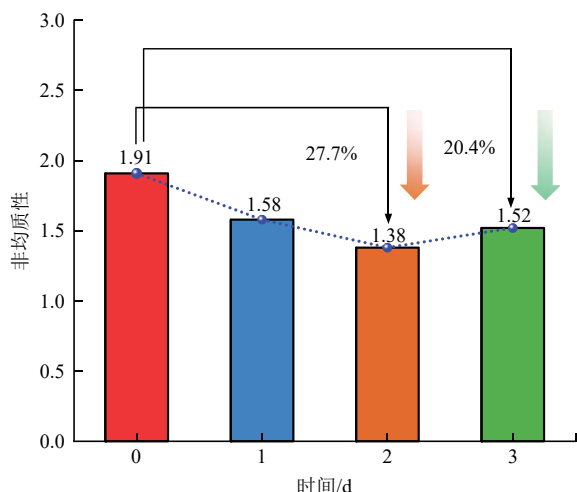


图 22 非均质性随浸泡时间的变化规律

Fig.22 Changing law of non-homogeneity with soaking time

以确保材料在承受应力时能够保持其稳定性。图 23 显示出了划入深度较小时有限元模型破坏形式。在划入深度为 3 000 nm 时,其应力扩散范围达到了 $190.71 \mu\text{m}$,与实际的白云石和磷灰石等韧性矿物的破坏模型较为接近。脆性矿物硬度较大,划入深度较小,材料不会在周围堆积,而是留下一条较浅的划痕路径。在压头划过矿物胶结强度较弱的区域,应变能释放迅速导致岩石碎片崩裂分离,造成破坏微观尺度岩石断裂。

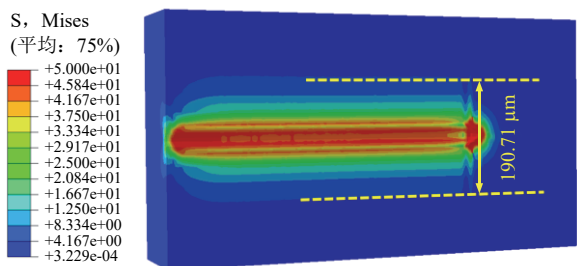


图 23 较浅划入深度时的破坏模式(单位: mN)

Fig.23 The failure mode at a smaller depth of penetration (unit: mN)

在划入深度为 5 000 nm 时,图 24 显示其应力扩散范围达到了 $245.44 \mu\text{m}$,与实际页岩塑性矿物的破坏模型较为接近。塑性矿物可以较好地吸收划痕实验过程中所产生的能量转化为体积变形,呈现出碎屑在两侧堆积的破坏模式。由于质地较软弱,划入深度较大,应力扩散范围较广。

图 25(a)显示出了不同划入深度时的切向应力和法向应力曲线,在划入深度为 3 000 nm 时,切向力在经过最初的增长阶段后稳定在 43.74 mN,法向应力最终稳定在 18.06 mN。由于在划痕实验过程中切向力主导了材料的破坏, F_T 曲线波动幅值相比

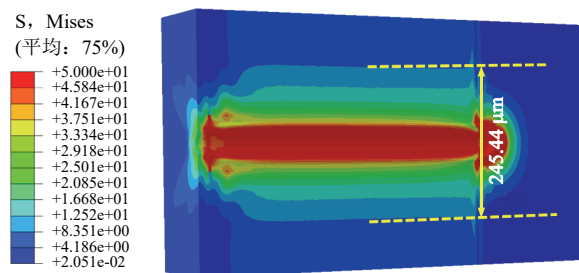
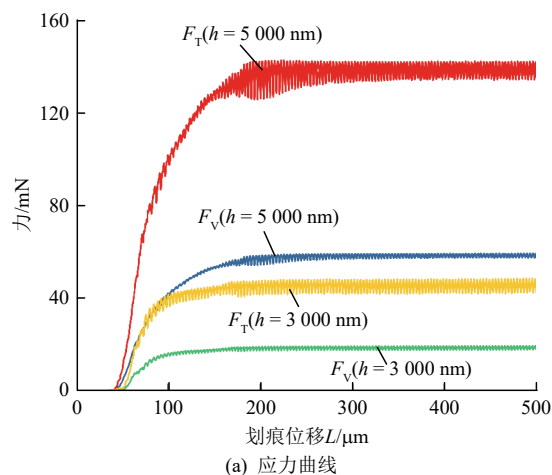
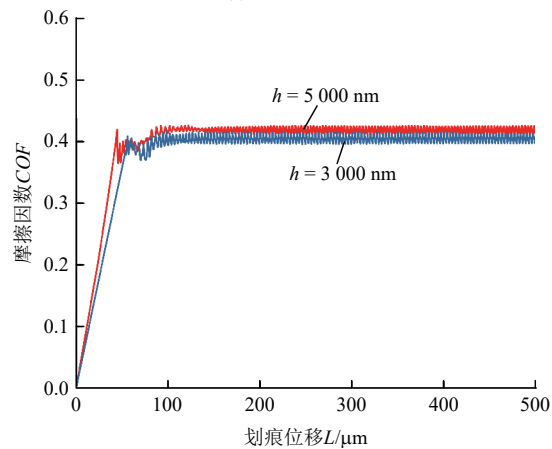


图 24 较深入入深度时的破坏模式(单位: mN)

Fig.24 The failure mode at larger depth of penetration (unit: mN)



(a) 应力曲线



(b) 摩擦因数曲线

图 25 不同压入深度的划痕曲线

Fig.25 Scratch curves with different indentation depths

于 F_V 曲线较大。划入深度为 5 000 nm 时,法向应力 F_V 稳定在 55.04 mN,而切向力 F_T 最终稳定在 130.79 mN。划痕过程中的应力随着划痕深度的增加而增大。图 25(b)显示了划入深度为 3 000 和 5 000 nm 时的摩擦因数曲线,较深的划入深度会导致摩擦因数曲线的初期斜率较大,速度更快的到达摩擦因数曲线的峰值。

异质矿物过渡区划痕过程中的划痕力分布如图 26 所示。在划入深度 $h = 3 000 \text{ nm}$ 时,脆性矿物和塑性矿物交界处的划痕力扩散范围较小,其中脆性矿物

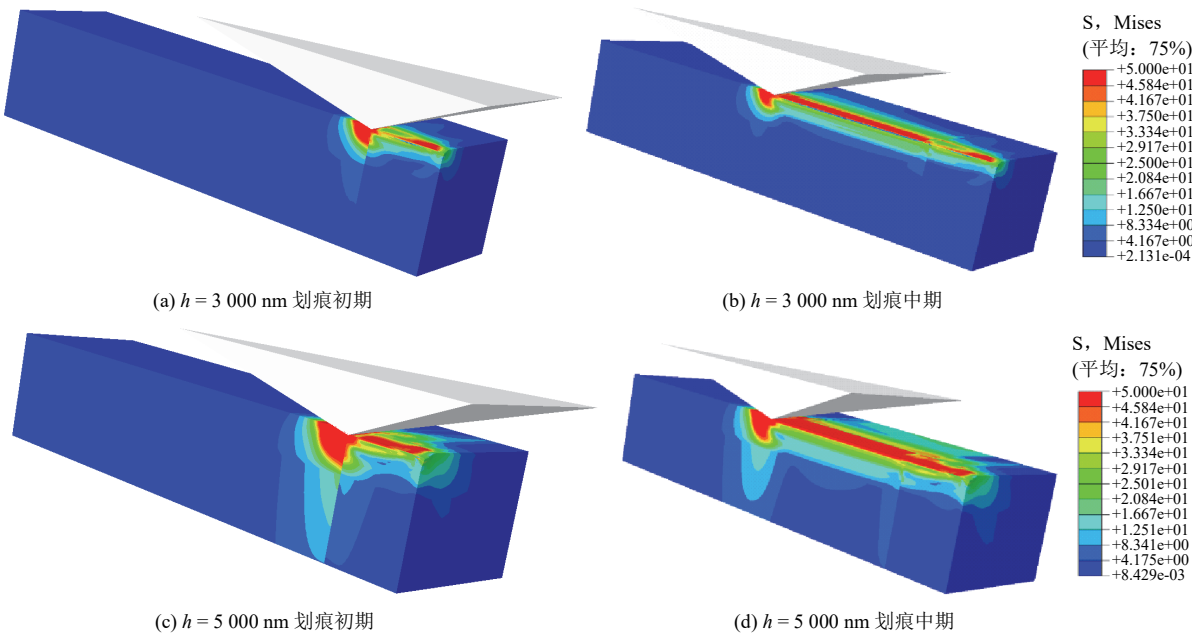


图 26 异质矿物过渡区划痕力分布(单位: mN)

Fig.26 Scratched force distribution in the transition zone of heterogeneous minerals(unit: mN)

产生的应力集中要比塑性矿物更为明显。在划痕实验中期阶段时，塑性矿物划痕路径上的残余划痕力明显小于脆性矿物。在划入深度 $h = 5\,000\text{ nm}$ 时，脆性矿物和塑性矿物交界处的划痕力扩散范围较大，脆性矿物的划痕力传递范围相比于 $3\,000\text{ nm}$ 划入深度时更大。在划痕实验中期阶段时，脆性矿物的平面应力传递范围几乎延伸到整个平面，而塑性矿物的划痕力传递仍然局限于某一特定范围。

页岩纹层界面过渡区等值线破坏云图如图 27 所示，在划入深度较浅时，材料在界面过渡区的连接处的材料没有发生完全变形，这意味着划痕实验过程中没有收集到完整的材料信息，从而导致不准确的力学性能评价。在划入深度较浅时，由于压头与界面过渡区的材料接触不充分，导致显示出“n”型的残余变形，而划入深度较大时，界面过渡区材料完全受力，呈现出“w”型的残余变形。

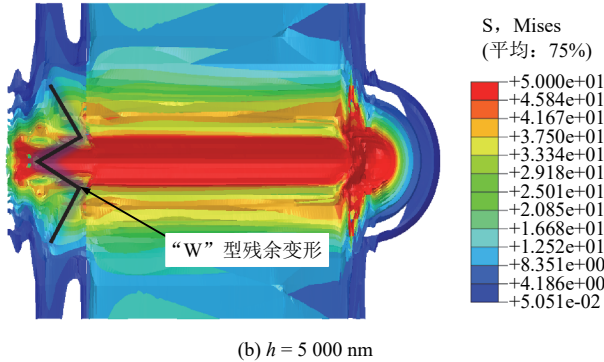
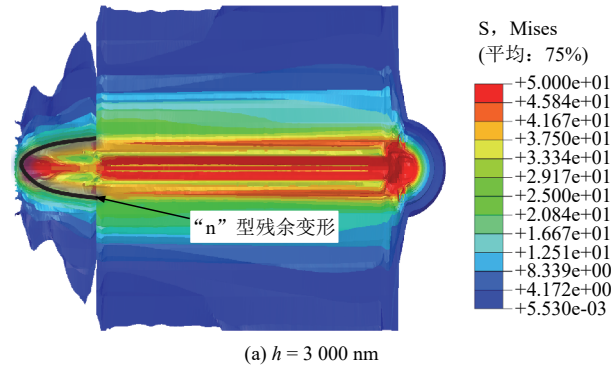


图 27 界面过渡区等值线破坏云图(单位: mN)

Fig.27 Cloud map of contour line failure in the transition zone of interface(unit: mN)

本研究作为 CO₂ 压裂技术的理论基础，在以下 3 个方向仍有待深入探讨：

(1) 目前数值模拟本身关于划痕实验的研究工作还比较少，本文在模拟过程中没有考虑到页岩不同纹层之间复杂矿物成分以及与流体的相互作用的影响，大部分模型都是均质化模型，模拟结果和实验结果可能存在一定的差异。

(2) 本文仅对不同浸泡时间的超临界 CO₂ - 水与页岩作用下的力学性质开展了研究。作为现在广泛使用的方法，CO₂ 压裂往往伴随着较为复杂的物理化学耦合作用。W. F. Espinoza 等^[38]发现，当温度从 20 ℃ 升至 300 ℃ 时，仅仅石英含量较高的页岩的弹性模量发生下降，而硬度变化不大。卢运虎等^[39]研究发现，温度是影响页岩水化的主要因素。同时李

宁等^[40]研究发现, 浸泡温度越高, CO₂ 对方解石及其它碳酸盐类矿物的溶解能力越强, 对表面细观孔隙结构的改变越明显。在浸泡温度分别为 60 °C 和 100 °C 时, 弹性模量分别为 60.55 和 49.57 GPa, 分别比原始样品下降了 8.7%, 25.2%; 同样硬度分别比原始样品下降了 13.8%, 26.2%。在浸泡压力分别为 10 和 30 MPa 时, 页岩弹性模量分别为 62.34 和 51.91 GPa, 分别比原始样品下降了 6.0%, 21.7%; 硬度分别比原始样品下降了 14.3%, 39.0%。但对于不同的流体类型, 温度以及压力对不同矿物成分的纹层的影响仍有待探索。

(3) 虽然本研究考虑了浸泡时间的影响, 但与复杂的地下实际情况仍有差别。在储层高温、高压、高地应力和复杂流体环境条件下, 由于页岩纹层发育程度高, 纹层与纹层之间会受到压实作用的影响, 导致 CO₂ 吸附膨胀行为受到抑制, 降低了页岩损伤程度。室内实验与储层条件下的研究结果对比还需进一步探索。

5 结 论

针对青山口组纹层状页岩样品采用静态浸泡和划痕实验相结合的方法, 研究了超临界 CO₂ - 水相互作用对页岩软化的影响。研究结果如下:

(1) 随着浸泡时间的增加, 划痕区域逐渐出现溶蚀裂隙, 同时出现了狭窄的次生裂纹和矿物溶解, 纹层状页岩损伤主要在富黏土层内部形成诱导裂缝, 诱导裂缝形状呈现“Y”字形。

(2) 浸泡后, 划痕诱导裂缝宽度明显减小, 浸泡 3 d 后, 划痕诱导裂缝宽度最大值为 0.58 mm, 最小值为 0.01 mm, 诱导裂缝宽度平均值下降约为 80%。

(3) 随着浸泡时间的增加(1, 2, 3 d), 富方解石层抗压强度分别下降了 48.1%, 57.3%和 60.3%, 弹性模量分别下降了 39.3%, 49.2%和 50.5%; 富黏土层呈现出先快速下降趋势, 而后保持不变; 石英/方解石层先降低后略有升高, 但总体呈下降趋势。

(4) 随着浸泡时间的增加, 页岩的非均质性呈现出先下降后增加的趋势, 但总体呈下降趋势。

参考文献(References):

[1] 邹才能, 杨 智, 何东博, 等. 常规 - 非常规天然气理论、技术及前景[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 575 - 587.(ZOU Caineng, YANG Zhi, HE Dongbo, et al. Theory, technology and prospects of conventional and unconventional natural gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 575 - 587.(in Chinese))

[2] 窦立荣, 李大伟, 温志新, 等. 全球油气资源评价历程及展望[J]. 石油学报, 2022, 43(8): 1 035 - 1 048.(DOU Lirong, LI Dawei, WEN Zhixin, et al. History and outlook of global oil and gas resources evaluation[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(8): 1 035 - 1 048.(in Chinese))

[3] 刘国恒, 黄志龙, 姜振学, 等. 鄂尔多斯盆地延长组湖相页岩纹层发育特征及储集意义[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 408 - 417. (LIU Guoheng, HUANG Zhilong, JIANG Zhenxue, et al. The characteristic and reservoir significance of lamina in shale from Yanchang Formation of Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 408 - 417.(in Chinese))

[4] 窦 伟, 孙丕臣, 欧阳哲远, 等. 纹层发育程度对页岩储层的影响——以渤海湾盆地东营凹陷沙四上—沙三下亚段页岩为例[J]. 东北石油大学学报, 2023, 47(4): 14 - 28.(DOU Wei, SUN Pichen, OUYANG Zheyuan, et al. Influence of the degree of grain layer development on shale reservoirs—A case study of shale in the Shasi—Shasanxia subsection of the Dongying Depression in the Bohai Bay Basin[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023, 47(4): 14 - 28.(in Chinese))

[5] 王海柱, 李根生, 郑 永, 等. 超临界 CO₂ 压裂技术现状与展望[J]. 石油学报, 2020, 41(1): 116 - 126.(WANG Haizhu, LI Gensheng, ZHENG Yong, et al. Research status and prospects of supercritical CO₂, fracturing technology[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 116 - 126. (in Chinese))

[6] 苏建政, 李凤霞, 周 彤. 页岩储层超临界二氧化碳压裂缝形态研究[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 616 - 625.(SU Jianzheng, LI Fengxia, ZHOU Tong. Study on fracture morphology of supercritical carbon dioxide fracturing in shale reservoirs[J]. Oil and Gas Geology, 2019, 40(3): 616 - 625.(in Chinese))

[7] 薛华庆, 周尚文, 蒋雅丽, 等. 水化作用对页岩微观结构与物性的影响[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(6): 1 075 - 1 081.(XUE Huaqing, ZHOU Shangwen, JIANG Yali, et al. Effects of hydration on the microstructure and physical properties of shale[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(6): 1 075 - 1 081.(in Chinese))

[8] 曾凡辉, 张 蕾, 郭建春, 等. 页岩水化及水锁解除机制[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 646 - 653.(ZENG Fanhui, ZHANG Qiang, GUO Jianchun, et al. Mechanisms of shale hydration and water block removal[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 646 - 653.(in Chinese))

[9] PAN Y, HUI D, LUO P, et al. Influences of subcritical and supercritical CO₂ treatment on the pore structure characteristics of marine and terrestrial shales[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 28: 152 - 167.

[10] 左 罗, 仲冠宇, 蒋廷学, 等. 页岩微观结构及力学特征变化规律研究[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2022, 44(5): 125 - 134. (ZUO Luo, ZHONG Guanyu, JIANG Tingxue, et al. A study on the law of microstructure changing and mechanical properties of shale[J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science and Technology, 2022, 44(5): 125 - 134.(in Chinese))

[11] SHI X, JIANG S, WANG Z X, 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.

[12] LI S H, ZHANG S C, XING H L, et al. CO₂-brine-rock interactions altering the mineralogical, physical, and mechanical properties of carbonate-rich shale oil reservoirs[J]. Energy, 2022, 256: 124608.

- [13] LYU Q, RANJITH P, LONG X, et al. Experimental investigation of mechanical properties of black shales after CO₂-Water-Rock interaction[J]. *Materials*, 2016, 9: 663.
- [14] 汤积仁, 卢义玉, 陈钰婷, 等. 超临界 CO₂ 作用下页岩力学特性损伤的试验研究[J]. *岩土力学*, 2018, 39(3): 797 - 802.(TANG Jiren, LU Yiyu, CHEN Yuting, et al. Experimental study of damage of shale mechanical properties under supercritical CO₂[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2018, 39(3): 797 - 802.(in Chinese))
- [15] 白 冰, 陈 勉, 金 衍. 超临界 CO₂ 吸附效应对页岩地层井壁稳定影响研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2023, 42(增 1): 3 508 - 3 518. (BAI Bing, CHEN Mian, JIN Yan. Study on the influence of supercritical carbon dioxide adsorption effect on wellbore stability of shale formation[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2023, 42(Supp.1): 3 508 - 3 518.(in Chinese))
- [16] 田时锋, 周军平, 鲜学福, 等. 超临界 CO₂ 作用下页岩抗拉强度的变化规律[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(7): 2 728 - 2 736.(TIAN Shifeng, ZHOU Junping, XIAN Xuefu, et al. Effect of supercritical CO₂ on alteration of tensile strength of shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(7): 2 728 - 2 736.(in Chinese))
- [17] ZHANG Y, ZAHNG Z, ARIF M, et al. Carbonate rock mechanical response to CO₂ flooding evaluated by a combined X-ray computed tomography-DEM method[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 84: 103675.
- [18] AN Q, ZHANG Q, LI X, et al. Experimental study on alteration kinetics for predicting rock mechanics damage caused by SC-CO₂[J]. *Energy*, 2022, 259: 125026.
- [19] AXEN N, KAHLMAN L, HUTCHINGS I M. Correlations between tangential force and damage mechanisms in the scratch testing of ceramics[J]. *Tribology International*, 1997, 30(7): 467 - 474.
- [20] CONSIGLIO R, RANDALL N X, BELLATON B, et al. The nano-scratch tester(NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332(1/2): 151 - 156.
- [21] BULL S J, BERASETEGUI E G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing[J]. *Tribology International*, 2006, 39(2): 99 - 114.
- [22] BULL S J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test[J]. *Tribology International*, 1997, 30(7): 491 - 498.
- [23] BEAKE B D, VISHNYAKOV V M, HARRIS A J. Nano-scratch testing of(Ti, Fe) Nx thin films on silicon[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 309: 671 - 679.
- [24] SÉRGIO GRAÇA, ROGÉRIO COLAÇO, RUI V. Micro-to-nano indentation and scratch hardness in the Ni-Co system: depth dependence and implications for tribological behavior[J]. *Tribology Letters*, 2008, 31(3): 177 - 185.
- [25] KOJIO K, KAJIWARA T, YAMAMOTO S, et al. Direct visualization of the molecular orientation and microstructure of glassy transparent polymers after the scratch test based on optical microscopy and X-ray scattering[J]. *Polymer*, 2019, 181, 121773.
- [26] AMAN M, ESPINOZAD N, ILGEN A G, et al. CO₂-induced chemo-mechanical alteration in reservoir rocks assessed via batch reaction experiments and scratch testing[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2018, 8, 133 - 149.
- [27] KABIR P, ULM F J, AKONO A T. Rate-independent fracture toughness of gray and black kerogen-rich shales[J]. *Acta Geotechnica*, 2017, 12(6): 1 207 - 1 227.
- [28] AKONO A T, ULM F J, BAZANT Z P. Discussion: Strength-to-fracture scaling in scratching[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2014, 119: 21 - 28.
- [29] AKONO A T, ULM F J. Microscopic toughness of viscous solids via scratching: from amorphous polymers to gas shale[J]. *Journal of Nano mechanics and Micromechanics*, 2017, 7(3): 04017009.
- [30] KATARUKA A, MENDU K, OKEOGHENE O, et al. Microscopic assessment of bone toughness using scratch tests[J]. *Bone Reports*, 2017, 6: 17 - 25.
- [31] AKONO A T. Energetic size effect law at the microscopic scale: application to progressive-load scratch testing[J]. *Journal of Nano Mechanics and Micromechanics*, 2016, 6(2): 04016001.
- [32] 刘 合, 孟思炜, 王素玲, 等. 古龙页岩力学特征与裂缝扩展机制[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(4): 820 - 828.(LIU He, MENG Siwei, WANG Suling, et al. Mechanical characteristics and fracture propagation mechanisms of the Gulong shale[J]. *Oil and Gas Geology*, 2023, 44(4): 820 - 828.(in Chinese))
- [33] SCHEI G, FJÆR E, DETOURNAY E, et al. The scratch test: an attractive technique for determining strength and elastic properties of sedimentary rocks[C]// *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. [S. l.]: [s. n.], 2000: 1 - 4.
- [34] QIN C, JIANG Y, ZHOU J, et al. Effect of supercritical CO₂ extraction on CO₂/CH₄ competitive adsorption in Yanchang shale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128701.
- [35] LUO X, REN X, WANG S. Supercritical CO₂-water-shale interactions and their effects on element mobilization and shale pore structure during stimulation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 202: 109 - 127.
- [36] 敖 翔, 卢义玉, 汤积仁, 等. 页岩吸附二氧化碳变形特性试验研究[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2 893 - 2 899.(AO Xiang, LU Yiyu, TANG Jiren, et al. Deformation properties of shale by sorbing carbon dioxide[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2 893 - 2 899.(in Chinese))
- [37] HARRISON A L, DIPPLE G M, POWER I M, et al. The impact of evolving mineral-water-gas interfacial areas on mineral-fluid reaction rates in unsaturated porous media[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 65 - 80.
- [38] ESPINOZA W F, ZHANG F S, DAI S. Impacts of temperature on the mechanical properties of Longmaxi shale outcrops using instrumented nanoindentation[J]. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 2022, 30: 100348.
- [39] 卢运虎, 杨典儒, 金 衍, 等. 深层龙马溪组页岩气藏黏土矿物水岩作用微观机制[J]. *地球化学*, 2020, 49(1): 76 - 83.(LU Yunhu, YANG Dianru, JIN Yan, et al. Micro-mechanism of water-rock interaction of clay minerals in a deep shale gas reservoir in the Longmaxi Formation[J]. *Geochimica*, 2020, 49(1): 76 - 83.(in Chinese))
- [40] 李 宁, 金之钧, 张士诚, 等. 水/超临界二氧化碳作用下的页岩微观力学特性[J]. *石油勘探与开发*, 2023, 50(4): 872 - 882.(LI Ning, JIN Zhijun, ZHANG Shicheng, et al. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2023, 50(4): 872 - 882.(in Chinese))