

# 基于 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用的页岩微观力学特性分析 ——以四川盆地龙马溪组露头页岩为例

康 瑛<sup>1,2</sup>, 宁正福<sup>1,2</sup>, 刘海峰<sup>3</sup>, 杨珊珊<sup>1,2</sup>, 吕方涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)石油工程学院,北京 102249; 3. 中国石油川庆钻探工程有限公司,四川 成都 610051)

**摘要:**超临界二氧化碳(ScCO<sub>2</sub>)技术具有高效压裂增产与有效保护储层等特点,成为页岩气绿色高效开发的优势方案。为研究 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用对页岩微观力学性质的影响,对四川盆地龙马溪组露头页岩进行干燥、水湿及 ScCO<sub>2</sub>—水耦合处理,应用纳米压痕连续刚度实验测试弹性模量与硬度;采用能量分析法与扫描电镜观测实验确定页岩断裂韧性,分析微观力学参数间的关系;应用 X 线衍射与扫描电镜实验,揭示矿物组分对力学特性的影响规律。结果表明:受水湿与 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用影响,页岩发生明显的弹性损伤,弹性模量、硬度与断裂韧性下降显著,降幅分别为 14.01%、20.99% 和 16.30%;弹性模量、硬度与断裂韧性的理论计算结果与实验结果拟合呈一致的线性正相关关系。龙马溪组页岩具有高脆性矿物含量比,由 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用引起的钙质与硅质矿物溶解沉淀,导致页岩基质损伤加剧、弹性指数下降、脆性指数增大。该结果为页岩微观力学性质表征及 CO<sub>2</sub> 提高采收率措施设计提供参考。

**关键词:**页岩;纳米压痕;超临界二氧化碳;ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用;微观力学参数;断裂韧性;龙马溪组;四川盆地  
**中图分类号:**TE121 **文献标识码:**A **文章编号:**2095-4107(2026)01-0098-11

## 0 引言

能源需求的增长推动页岩气等非常规油气资源的开发,页岩储层致密且自然产能低,需要借助人造诱导压裂构建复杂裂缝网络而实现经济开采<sup>[1-4]</sup>。在“双碳”背景下,超临界二氧化碳(ScCO<sub>2</sub>, 临界温度为 31.1 °C, 临界压力为 7.38 MPa)低水/无水压裂技术兼具高效增产与安全稳定碳封存双重优势。明确 ScCO<sub>2</sub>—水—页岩多相耦合作用对储层岩石力学性能的影响至关重要。单轴、三轴及巴西劈裂等传统岩石力学测试被广泛应用于表征岩石力学性能及岩石物理建模,但是难以揭示矿物组成、结构异质等对储层岩石力学性能多尺度、多方位的控制规律<sup>[5-6]</sup>。相较于需要大量岩样的传统地质力学方法,纳米压痕技术仅需随钻岩屑和侧壁岩心等微量、小尺度岩样,短时间内可获得岩石样品的机械性能数据集<sup>[7-8]</sup>,为建立岩石物理模型、量化岩石弹塑性变化及理解裂缝起裂和扩展过程提供新途径。

页岩储层 CO<sub>2</sub> 高效增产措施与地质封存安全性、可持续性评估需要考虑多重机制耦合效应。CO<sub>2</sub>—水—岩石矿化反应重构孔隙裂缝网络,增强储层非均质性<sup>[9]</sup>。张义祥等<sup>[10]</sup>认为页岩 ScCO<sub>2</sub> 压裂裂纹具有单向扩展宽度大、分散扩展密度高的优点。李宁等<sup>[11]</sup>发现 ScCO<sub>2</sub> 压裂使得页岩表面力学损伤更低,页岩力学参数的弱化可以降低压裂起始压裂阈值。吴华等<sup>[12]</sup>认为水对层理缝激活作用有限,ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用使得裂缝有效性增强。基于吉布斯假设<sup>[13]</sup>,具有更大化学势的 CO<sub>2</sub> 吸附可以降低岩石微裂缝的表面能,裂纹尖端新裂纹产生所需拉应力减小<sup>[14]</sup>。ScCO<sub>2</sub> 与液态 CO<sub>2</sub> 压裂介质显著降低页岩破裂压力<sup>[15]</sup>;经过 ScCO<sub>2</sub> 处理的页岩破裂纹数增加且形态多样化<sup>[16]</sup>。李一波等<sup>[17]</sup>发现经过 ScCO<sub>2</sub> 处理的页岩水湿性减弱,且受矿物组成含量及表面粗糙度等的影响。Zhou Junping 等<sup>[18]</sup>发现页岩石英含量随 CO<sub>2</sub> 压力的增大而增加,碳酸盐与黏土矿物含量随之降低。Li Ning 等<sup>[19]</sup>发现水/CO<sub>2</sub>—岩石相互作用导致的微观力学性能降低与浸泡流体类型、浸泡时间密切相关。

ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下的页岩微观力学参数的协同演化规律,以及页岩微观力学性能与矿物组分等

收稿日期:2025-05-06;编辑:蔡田田

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U19B6003-03-04);国家自然科学基金面上项目(51774298)

作者简介:康 瑛(1997—),男,博士研究生,主要从事岩石力学性能表征等方面的研究。

通信作者:宁正福,E-mail:ningzhengfu313@163.com

变化规律研究较少, ScCO<sub>2</sub>-水-页岩耦合作用的页岩裂纹扩展或缺陷失稳能力定量表征缺乏。以四川盆地龙马溪组页岩为研究对象,基于纳米压痕及扫描电镜观测实验,笔者获取页岩干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩表面残余压痕形貌、弹性模量和硬度;结合力-位移曲线与能量耗散分析,定量表征断裂韧性演化特征;分析页岩弹性模量、硬度与断裂韧性的关系;通过 X 线衍射与微区矿物分析,阐明 Sc-CO<sub>2</sub>-水耦合作用对页岩力学性质的控制,揭示矿物组分对力学特性的影响规律,为页岩储层裂缝扩展预测、储层改造设计与高效稳定碳地质封存协同优化研究提供依据。

## 1 区域地质概况

四川盆地位于中国南部上扬子台地的西南边缘,是一个整体呈北东向菱形展布、经历多期构造演化的大型叠合盆地。四川盆地下志留统龙马溪组页岩形成于晚奥陶世至早志留世特定的古地理格局。受加里东运动影响,盆地被川中、黔中及雪峰等古隆起围限,呈半封闭、低能、缺氧的深水陆棚沉积环境(见图 1(a))<sup>[20-21]</sup>,为下志留统龙马溪组富有机质黑色页岩的广泛沉积提供理想条件<sup>[22]</sup>。在地层序列上,龙马溪组自下而上呈现水体变浅、岩性变粗和氧化性增强的特征。整体具有埋藏深度浅(1 500~4 500 m)、单层厚度大(>20 m)的特征。岩性以硅质页岩、炭质页岩和黏土质页岩为主。下部龙马溪组由黑灰色页岩组成,上部龙马溪组以灰色粉砂页岩为主,夹层为粉砂岩<sup>[23]</sup>。

龙马溪组是研究区页岩气勘探的主力层系,其中龙马溪组一段一亚段(龙一<sub>1</sub>亚段)下部(见图 1(b))有机质丰度高(总有机碳质量分数  $w(\text{TOC})$  为 2.53%~2.61%),为龙马溪组富有机质层段。龙一<sub>1</sub>亚段页岩具有较高孔隙度(5.8%~7.2%,平均为 6.3%),层理发育,见黄铁矿团块与结核,富含笔石生物化石<sup>[24]</sup>。干酪根类型为 I-II 型,热演化程度适中(镜质体反射率  $R_o$  为 2.0%~3.5%),处于持续生气有利阶段<sup>[25]</sup>。岩样富含石英等脆性矿物(质量分数 >40.0%),具有良好的可压裂性<sup>[26]</sup>。这些典型的优质海相页岩特征,表明该层系是页岩气勘探开发的有利目标,优越的烃源条件与力学性质为储层改造与高效开发提供保障。

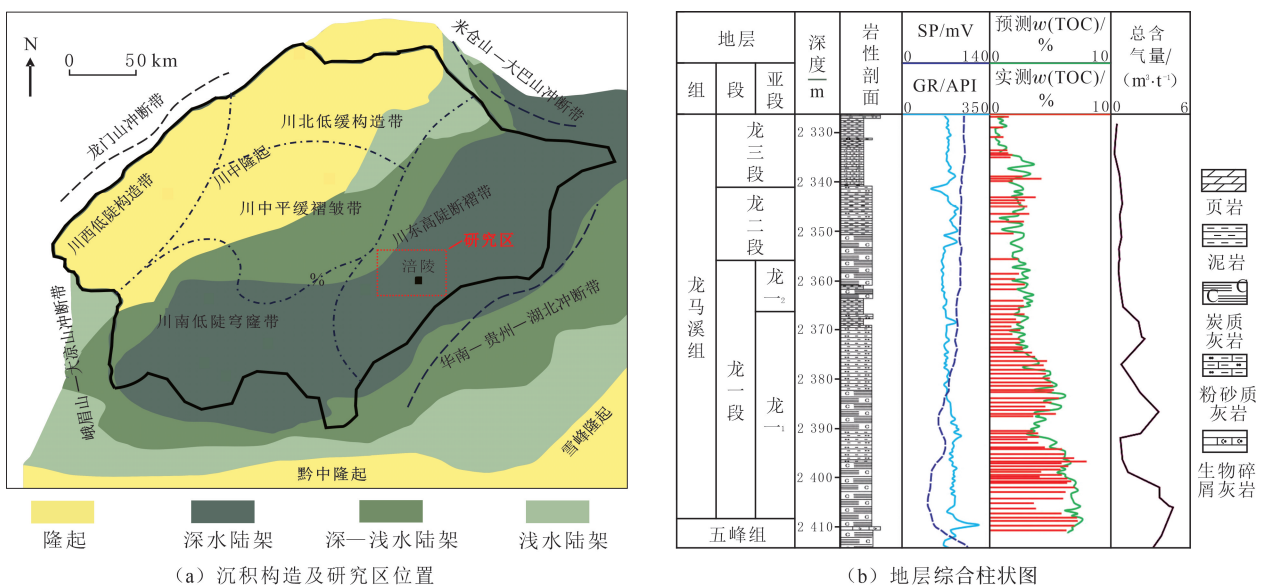


图 1 四川盆地沉积构造、研究区位置及龙马溪组综合柱状图

Fig. 1 The sedimentary structure of the Sichuan Basin, the location of the study area and the comprehensive column chart of the Longmaxi Formation

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

样品取自四川盆地龙马溪组黑色页岩露头。制备 2 种规格的实验样品:(1)研磨获取 4 份各 5 g 的粉

末样品(300目),用于X线衍射全岩矿物含量分析;(2)切制1个尺寸为12 mm×10 mm×2 mm的块状标准岩样薄片,用于岩样纳米压痕测试。岩样在60℃温度下持续烘干24 h,冷却至室温后,置于称量瓶与防尘盒待用(见图2)。

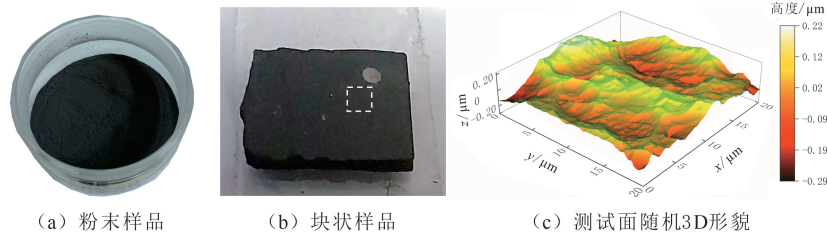


图2 实验样品制备与测试面表征

Fig. 2 Preparation of experimental samples and characterization of test surfaces

为避免表面形貌对压痕力学信号采集的干扰,将页岩薄片测试面先进行机械研磨抛光,再采用Leica EM RES 102离子减薄仪进行精细抛光。采用原子力显微镜(Cypher VRS-AFM)对测试面进行随机3D形貌成像(见图2(c)),根据均方根粗糙度( $R_q$ )对表面平整度进行评估,计算公式为

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (z_{i,j} - z_{\text{mean}})^2}, z_{\text{mean}} = \frac{1}{nm} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m z_{i,j}, \quad (1)$$

式中: $n$ 和 $m$ 为AFM图像像素; $z_{i,j}$ 为像素 $(i,j)$ 的高度; $z_{\text{mean}}$ 为3D形貌高度的平均值。计算岩样表面的 $R_q$ 为9.11 nm,远小于最大压痕深度(100 nm),岩样表面平整度满足实验要求<sup>[27]</sup>。

## 2.2 X线衍射

采用TTRⅢ型多功能X线衍射仪,根据SY/T 5163—2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》<sup>[28]</sup>,对300目的页岩粉末样品进行干燥及 $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的岩样无机矿物含量测试。扫描范围为 $5^\circ \sim 45^\circ$ ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。根据X线衍射图谱峰值与矿物标准X线衍射数据进行矿物定性与定量分析。

## 2.3 扫描电镜观测

采用Hitachi FE-SEM SU8010冷场扫描电镜,根据SY/T 5162—2021《岩石样品扫描电子显微镜分析方法》,观察岩样在干燥、水湿及 $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的形貌特征、微观构造等<sup>[29]</sup>。岩样经纳米压痕仪载荷加载后,原位观测对应条件下的残余压痕形态并进行分类。观测范围由 $600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ 细化至 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ,电压设置为15 kV,分辨率为1.0 nm。

## 2.4 $\text{ScCO}_2$ —水浸泡处理

根据GB/T 4632—2008《煤的最高内在水分测定方法》对岩样进行平衡水操作,恢复含水状态。水湿环境由真空干燥皿下部的过饱和硫酸钾溶液配合真空泵实现(相对湿度为98%,压力为 $-0.95 \text{ MPa}$ ,温度为 $20^\circ\text{C}$ )<sup>[30-31]</sup>。将平衡水岩样置于高温高压浸泡装置以实现 $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用处理。

## 2.5 网格纳米压痕测试

使用配备Berkovich三棱锥型金刚石压头的Nano Indenter G200型纳米压痕仪,进行岩样纳米压痕测试(见图3)。为满足岩样弹性模量及硬度的准确性(不受蠕变干扰),根据10%经验法则(最小压痕间距为压痕深度的10倍)<sup>[32-33]</sup>,设定压痕深度为3 000 nm,最小压痕间距为 $30 \mu\text{m}$ ,压痕网格为 $8 \times 8$ 。为消除测试过程中的应变滞干扰,保持阶段设置为10 s。根据加载—保持—卸载过程中的载荷与压入深度关系,得到载荷—位移曲线(见图3(c))。其中, $h_{\text{load}}$ 为加载阶段最终深度; $h_{\text{max}}$ 为最大压入深度; $h_f$ 为卸载残留深度。参数设定及试验操作等根据ASTM E2546-15(2023)《仪器化刻痕试验的标准实施规程》<sup>[34]</sup>。

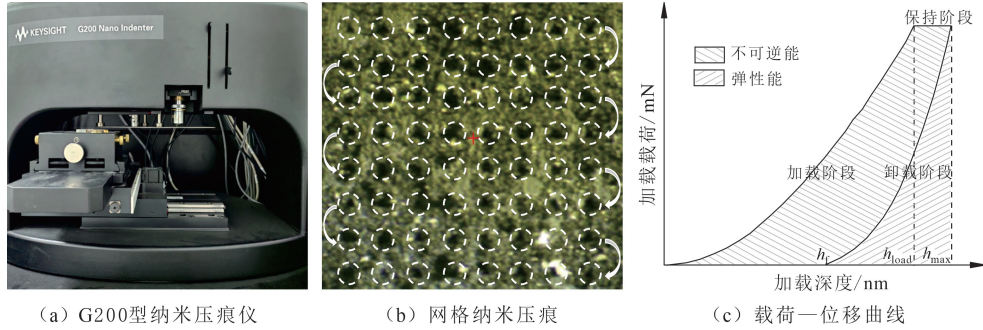
由纳米压痕仪加载控制与数据采集软件中的经典Oliver-Pharr方法,求取岩样弹性模量与硬度<sup>[33]</sup>。

(1)岩样弹性模量 $E$ 的计算公式为

$$E = E_r E_i (1 - \nu^2) / (E_i - E_r (1 - \nu_i^2)), E_r = S \sqrt{\pi} / (2\beta \sqrt{A}), S = dF/dh, \quad (2)$$

式中: $E_r$ 为折减模量; $E_i$ 为压头弹性模量; $\nu$ 为岩样泊松比; $\nu_i$ 为压头泊松比; $S$ 为岩样接触刚度; $\beta$ 为校正

因子(Berkovich 压头),  $\beta=1.05$ ;  $A$  为投影接触面积;  $F$  为载荷;  $h$  为压头接触深度。



(a) G200型纳米压痕仪

(b) 网格纳米压痕

(c) 载荷-位移曲线

图 3 基于网格纳米压痕的页岩微观力学性能测试

Fig. 3 Testing of micromechanical properties of shale based on grid nanoindentation

(2) 岩样硬度  $H$  的计算公式为

$$H = F_{\max} / (24.5(h_{\max} - \epsilon F_{\max} / S)^2), \quad (3)$$

式中:  $F_{\max}$  为压头最大加载载荷;  $\epsilon$  为压头几何参数(Berkovich 压头),  $\epsilon=0.75$ 。

断裂韧性是材料对外部载荷作用下裂缝扩展的抗性,可采用能量分析法求取。加载过程中的总能量 ( $U_t$ ) 包含弹性能 ( $U_e$ ) 和不可逆能 ( $U_{ir}$ ), 不可逆能由纯塑性能 ( $U_{pp}$ ) 和断裂能 ( $U_{crack}$ ) 组成。计算公式<sup>[35-36]</sup>为

$$U_t = U_e + U_{ir}, U_{ir} = U_{pp} + U_{crack}. \quad (4)$$

由图 3(c) 可知, 加载曲线与卸载曲线满足幂函数,  $U_t$ 、 $U_e$  计算公式分别为

$$U_t = \int_0^{h_{\text{load}}} F_{\text{load}} dh + F_{\max}(h_{\max} - h_{\text{load}}), \quad (5)$$

$$U_e = \int_{h_f}^{h_{\max}} F_{\text{unload}} dh, \quad (6)$$

式中:  $F_{\text{load}}$  和  $F_{\text{unload}}$  分别为加载载荷和卸载载荷。

$U_{pp}$  计算公式为

$$U_{pp} = (1 - (1 - 3(h_f/h_{\max})^2 + 2(h_f/h_{\max})^3) / (1 - (h_f/h_{\max})^2)) U_t. \quad (7)$$

将式(5-7)代入式(4), 可得  $U_{crack}$ 。断裂能与最大投影接触面积 ( $A_{\max}$ ) 的比值为临界能量释放率 ( $G_c$ )。断裂韧性 ( $K_c$ ) 由临界能量释放率 ( $G_c$ ) 与折减模量 ( $E_r$ ) 计算可得:

$$K_c = \sqrt{G_c E_r}, G_c = \partial U_{crack} / \partial A = U_{crack} / A_{\max}. \quad (8)$$

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 页岩力学特性

##### 3.1.1 弹性模量与硬度

经过干燥与  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的页岩网格纳米压痕 SEM 残余压痕形貌见图 4, 压痕点对应的页岩力学性质测试见图 5。实验过程中, 载荷随加载深度变化趋势符合典型的加载—保持—卸载过程, 残余压痕间具有相似的形状, 压痕点在测试面上的平面展布存在差异, 表现为页岩微观力学特性的各向异性及非均质特征。由图 5 可知, 加载深度为 1 500~2 500 nm 时, 页岩弹性模量与硬度较为稳定, 选取加载深度段的弹性模量与硬度平均值作为对应条件下页岩的纳米压痕测试结果。干燥、水湿与  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的页岩力学性质见图 6, 页岩微观力学性能具有分散性。干燥页岩弹性模量和硬度变化范围分别为 61.60~33.50、3.31~0.65 GPa, 平均分别为 45.47、1.62 GPa。水湿页岩弹性模量与硬度变化范围分别为 58.70~23.60、2.06~0.57 GPa, 平均分别为 40.92、1.36 GPa。对于含水页岩,  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的平均弹性模量及平均硬度分别减小至 39.10、1.28 GPa, 分布范围分别为 60.00~28.30、2.56~0.67 GPa。  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的页岩弹性模量和硬度降幅分别为 14.01%、20.99%, 高于水湿页岩的降幅

(分别为 10.01%、16.05%), ScCO<sub>2</sub> 对龙马溪组含水页岩储层机械性能劣化效果显著。

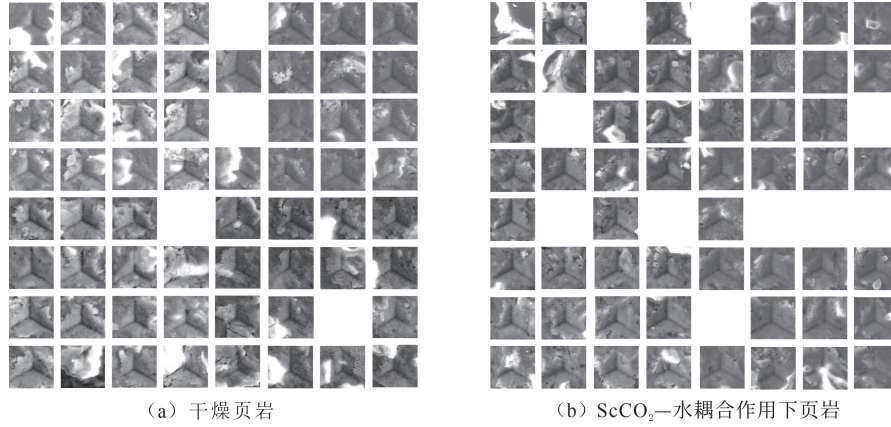


图 4 干燥与 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下页岩残余压痕形貌  
Fig. 4 Morphology of residual indentation of shale under drying and ScCO<sub>2</sub>-water coupling

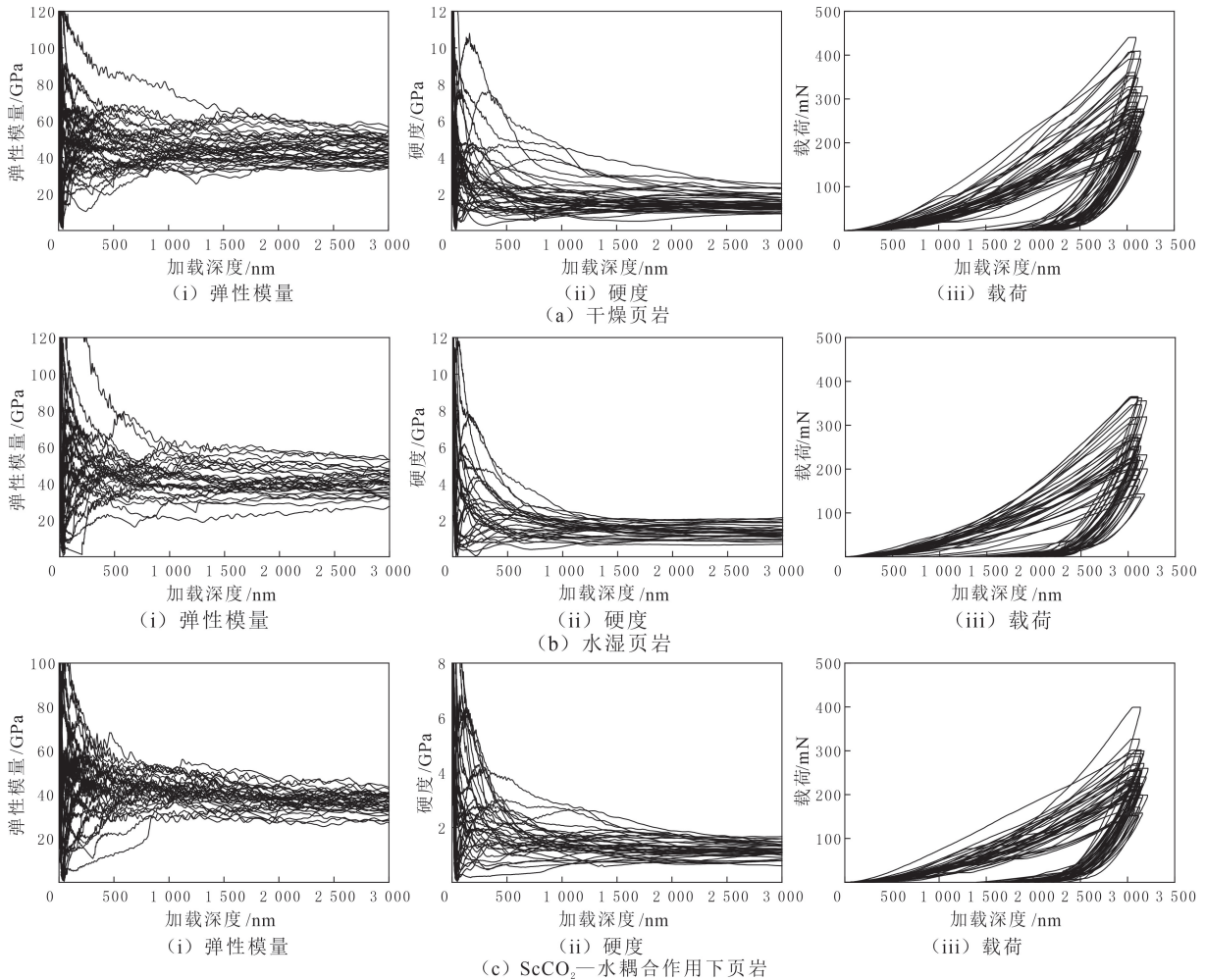


图 5 干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下页岩力学性质测试  
Fig. 5 Test of mechanical properties of shale under drying, water-wet and ScCO<sub>2</sub>-water coupling

采用损伤变量对页岩力学性能退化程度进行表征<sup>[37]</sup>。由水湿引起的页岩力学性能退化程度为 16.05%, ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用引起的页岩力学性能退化程度为 20.99%。加载深度为 3 000 nm 时, 平均最大加载载荷从干燥条件下的 274.04 mN 降至 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下的 229.83 mN, 分布范围分别为

179.54~440.55、151.57~326.76 mN(见图 5-6),验证 ScCO<sub>2</sub> 对含水页岩的显著软化效果。根据弹性指数计算公式<sup>[38]</sup>,ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩弹性指数从 0.036 降至 0.033,具有较低延展性页岩的不可逆变形抵抗力减弱。

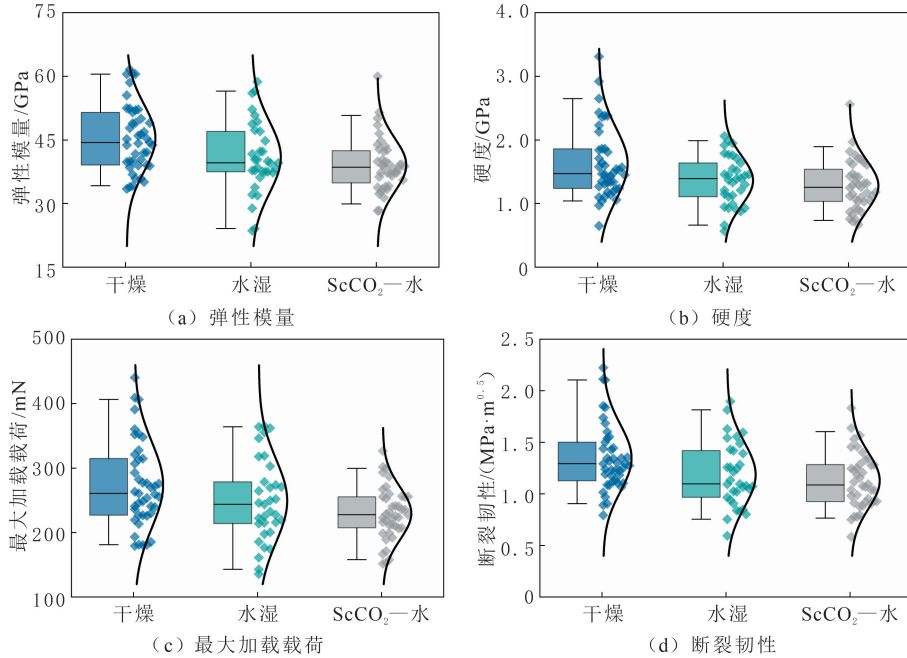


图 6 干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下页岩力学性质

Fig. 6 Shale mechanical properties under drying, water-wet and ScCO<sub>2</sub>-water coupling

### 3.1.2 断裂韧性

基于 SEM 对压痕形貌及尖端裂纹走向的观测,部分压痕呈复杂微裂缝等不规则形状,相较于基于裂纹长度的断裂韧性计算方法,能量分析法更适合页岩断裂韧性变化的表征<sup>[35-37]</sup>。干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩各能量分布见图 7。干燥页岩的  $U_i$ 、 $U_e$ 、 $U_{ir}$ 、 $U_{pp}$ 、 $U_{crack}$  分别为 (31.78、8.83、22.95、13.71、9.24) × 10<sup>4</sup> mN·nm,水湿页岩的  $U_i$ 、 $U_e$ 、 $U_{ir}$ 、 $U_{pp}$ 、 $U_{crack}$  分别为 (28.08、8.14、19.94、11.93、8.02) × 10<sup>4</sup> mN·nm,ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下页岩的  $U_i$ 、 $U_e$ 、 $U_{ir}$ 、 $U_{pp}$ 、 $U_{crack}$  分别为 (26.59、7.45、19.14、11.48、7.66) × 10<sup>4</sup> mN·nm。根据式(8)及  $U_{ir}$ 、 $U_{pp}$ 、 $U_{crack}$ ,计算对应条件下的  $K_c$ 。干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩断裂韧性分布范围分别为 0.79~2.22、0.59~2.38、0.58~1.83 MPa·m<sup>0.5</sup>,平均分别为 1.35、1.22、1.13 MPa·m<sup>0.5</sup>。

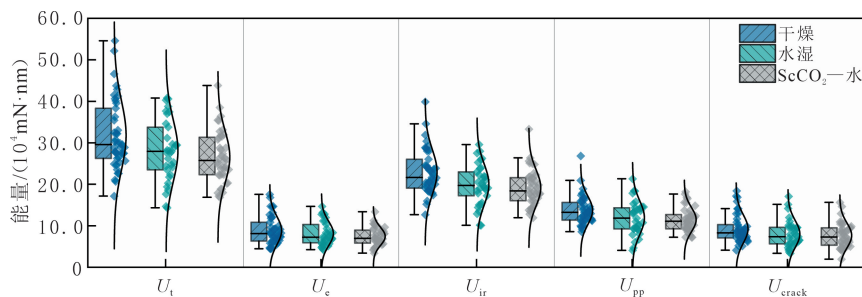


图 7 干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下页岩各能量分布

Fig. 7 Energy statistics for each energy of shale under drying, water-wet and ScCO<sub>2</sub>-water coupling

总体上,ScCO<sub>2</sub> 对水湿页岩各能量表现明显减弱的作用。其中,干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩不可逆占比分别为 72.22%、71.01%、71.98%,是 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩总能量降幅 (16.33%) 的主要影响因素。ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的页岩断裂能占比 ( $U_{crack}/U_{ir}$ ) 为 40.02%,降幅为

17.10%，断裂韧性降低16.30%。含水储层注入 ScCO<sub>2</sub> 可大幅降低页岩断裂韧性，增强页岩储层可压性。断裂韧性的降低反映起裂所需断裂能量低，有利于降低断裂击穿压力而产生复杂的裂缝网络。

### 3.2 页岩力学参数间关系

#### 3.2.1 弹性模量与硬度

根据式(2-3)及图5,分析不同条件下的页岩力学参数间的关系。相同加载深度的加载点间力学参数存在显著差异,不同条件下的页岩断裂韧性分布规律与弹性模量、硬度的具有相似性(见图6)。页岩弹性模量与硬度存在线性相关关系(见图8(a))。根据式(2-3)及式(9),得到页岩弹性模量与硬度的线性关系式为

$$E_r = E/(1 - \nu^2), H = F_{\max}/A \approx F_{\max}/(24.5h^2), \quad (9)$$

$$E = K_{E-H}H, \quad (10)$$

式(9-10)中:K<sub>E-H</sub>为斜率。K<sub>E-H</sub>与压头接触深度、Berkovich 压头和残余压痕几何参数相关,是实验测试线性拟合结果未过原点,以及理论推导相关因数(R<sup>2</sup>=0.424 5、0.771 9、0.422 4)比实验拟合相关因数略低的主要原因。页岩弹性模量与硬度相关关系的理论推导结果与实验拟合结果呈一致性。

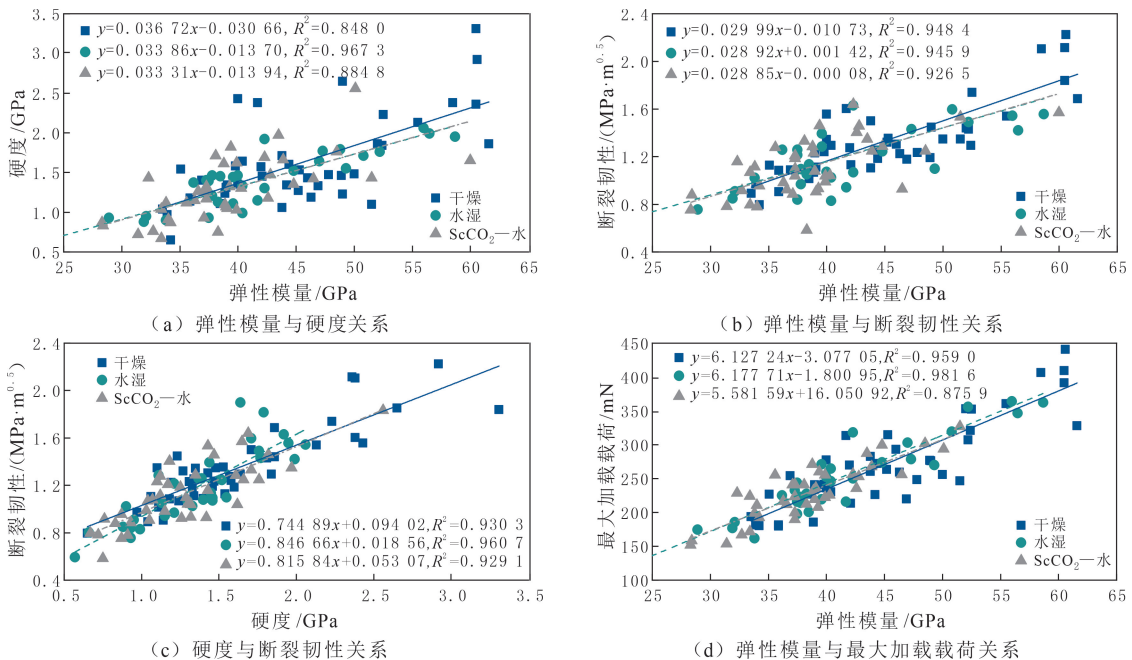


图8 干燥、水湿与 ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下页岩各力学性能拟合结果

Fig. 8 Fitting results of shale mechanical properties under drying, water-wet and ScCO<sub>2</sub>-water coupling

#### 3.2.2 断裂韧性与弹性模量和硬度

页岩断裂韧性与弹性模量、硬度具有良好的线性相关关系(见图8(b-c))。弹性模量的增加有助于极限断裂韧性的增强,即材料抗断裂能力增强<sup>[39]</sup>。干燥条件下的页岩断裂韧性与弹性模量和硬度的相关因数分别为0.948 4、0.930 3,水湿条件下的相关因数分别为0.945 9、0.960 7,ScCO<sub>2</sub>-水耦合作用下的相关因数分别为0.926 5、0.929 1。由图6和图8可知,页岩断裂韧性与弹性模量、硬度的线性关系不受作用条件影响,整体力学特性因作用条件而改变。页岩断裂韧性与弹性模量、硬度的理论推导简化关系式为

$$K_c = K_{K-E}E, K_c = K_{K-H}H, \quad (11)$$

式中:K<sub>K-E</sub>和K<sub>K-H</sub>为斜率,与压头接触深度、Berkovich 压头、残余压痕几何参数和F<sub>max</sub>有关。特定力学性质材料加载深度一定时,最大加载载荷为常数;多相杂糅混合页岩的加载深度确定,最大加载载荷各异。页岩弹性模量与最大加载载荷具有较大的相关因数(见图8(d)),表明最大加载载荷对断裂韧性具有显著影响。这是实验拟合结果与理论推导关系间存在差异且后者相关因数(干燥条件下的断裂韧性与弹性模量、硬度的相关因数分别为0.659 2、0.491 5,水湿条件下的相关因数分别为0.573 9、0.687 4,ScCO<sub>2</sub>-水

耦合作用下的相关因数分别为 0.446 9、0.439 9)略低的主要原因。页岩断裂韧性与弹性模量、硬度的相关关系理论推导结果与实验拟合结果呈一致性。

不同条件下的页岩力学性能及作用机制存在差异,但页岩断裂韧性与弹性模量、硬度存在明显的正线性相关关系,可根据页岩弹性模量、硬度等力学参数评估断裂韧性。由  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用导致的矿物溶解及吸附诱导的膨胀是页岩响应机制改变的主要因素,微纳米尺度下的页岩力学性能不影响机械参数与断裂韧性间的强正线性相关关系。

### 3.3 页岩矿物组分影响

#### 3.3.1 矿物组成

基于 XRD 实验,龙马溪组页岩干燥、水湿及  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的矿物组分见图 9。由图 9 可知,页岩矿物组成复杂多样,主要由石英(占比为 38.47%~44.50%)、方解石(占比为 22.90%~26.50%)、白云石(占比为 16.80%~21.10%)及黏土矿物(占比为 7.20%~12.90%)组成,含微量的钾长石(占比为 0.10%~0.30%)、斜长石(占比为 0.60%~1.30%)和黄铁矿(占比为 2.00%~2.20%)<sup>[27]</sup>。由硅酸盐、碳酸盐及黏土矿物占比可知,龙马溪组页岩属于硅质—钙质混合型。结合 SEM 页岩表面观测(见图 4)及微纳米尺度下的页岩矿物组分分布特征(见图 10),龙马溪组页岩各矿物组分相互嵌套且为非均质分布状态。 $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的页岩储层环境 pH 降低,促进部分原生矿物大幅溶解,产生次生硅质沉淀等矿物。石英占比由 41.90% 上升至 47.15%,方解石与白云石占比显著减小,降幅分别为 6.80% 和 2.23%。水湿页岩与  $\text{ScCO}_2$ —水耦合作用下的页岩矿物占比变化趋势相同,前者变化幅度弱于后者。龙马溪组页岩具有高脆性矿物占比。

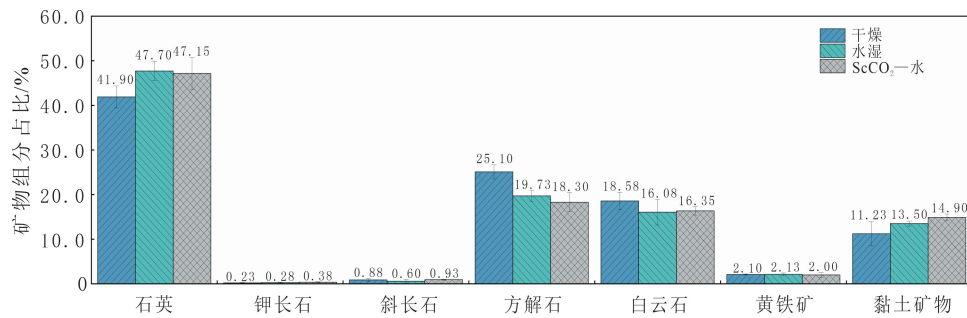
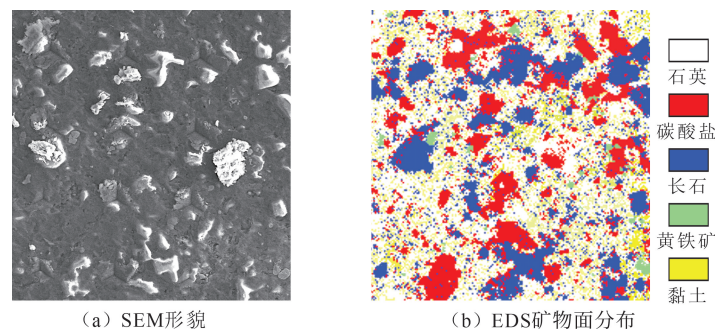


图 9 龙马溪组页岩矿物组分变化

Fig. 9 Changes in the mineral composition of shale in the Longmaxi Formation



(a) SEM形貌

(b) EDS矿物面分布

图 10 龙马溪组页岩矿物组分分布特征

Fig. 10 Distribution characteristics of shale mineral components in the Longmaxi Formation

#### 3.3.2 力学特性

页岩力学特性变化与矿物组分变化存在潜在的定量关系。采用多元线性回归模型(SPSS 数据分析软件),计算纳米压痕弹性模量与矿物组分含量的相关因数为 0.97,表明页岩弹性模量与矿物组分存在很强的线性相关关系。拟合误差在  $-0.61 \sim 1.72$  之间无规律波动,且弹性模量实测值接近预测值(见图 11),表明页岩弹性模量与矿物组分的相关关系稳定且可靠<sup>[40]</sup>。

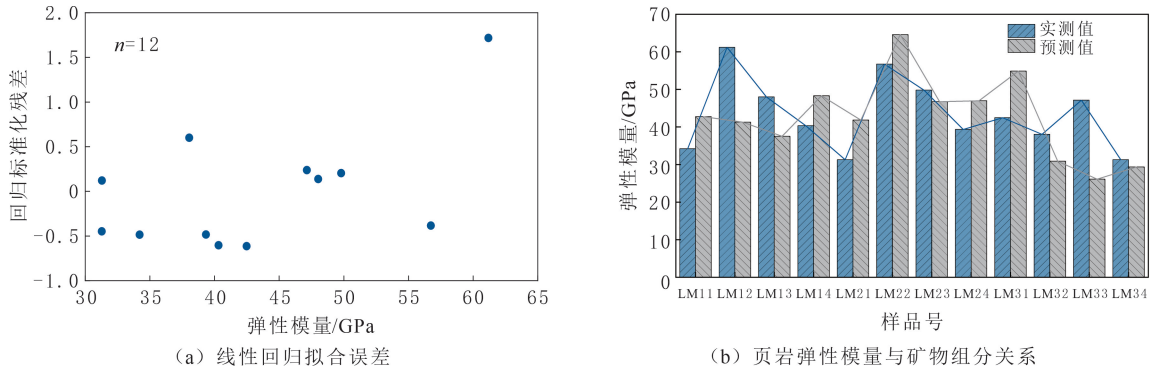


图 11 页岩弹性模量与矿物组分相关关系多元线性回归拟合

Fig. 11 Multiple linear regression fitting error of the correlation between shale elastic modulus and mineral composition

SEM 选区与纳米压痕测试可有效避免微观缺陷对岩石力学性质的影响,但浸水后成岩矿物的溶解、层状硅酸盐的水化膨胀及 ScCO<sub>2</sub>—水—页岩相互作用过程中的化学反应,是岩样微观力学性能明显退化的主要影响因素。其中,CO<sub>2</sub> 与水相互作用使得环境酸性增强,溶解碳酸盐、黏土矿物及长石等无机矿物,大幅降低页岩基质胶结强度,岩石颗粒间的内聚力下降<sup>[41]</sup>,损伤变量(退化程度)为 20.99%,弹性指数(延展性)降至 0.033。页岩以纯塑性能的形式进行能量耗散,能量占比( $U_{pp}/U_{ir}$ )达 59.98%。此外,ScCO<sub>2</sub>—水—页岩间的相互作用影响岩石颗粒骨架和孔隙结构,页岩内部 CO<sub>2</sub> 产生膨胀变形并诱导微裂缝产生及扩展<sup>[42]</sup>。由于水易与黏土矿物发生离子取代而发生水合作用(结晶膨胀),以及盐水浓度的降低导致页岩整体膨胀并诱导微结构变化,页岩形变能量阈值减小<sup>[43-44]</sup>。ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下的页岩断裂能占比( $U_{crack}/U_{ir}$ )达 40.02%,降幅高于水湿页岩的(17.10%);页岩断裂韧性降低 16.30%,脆性指数<sup>[45]</sup>持续减小,降幅为 4.44%。ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用诱导微观结构劣化并减少页岩机械性能,储层易形成更多复杂孔隙裂缝网络。

#### 4 结论

(1)应用纳米压痕实验分析干燥、水湿及 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用下龙马溪组页岩的力学特性。水湿及 ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用显著弱化页岩的弹性模量、硬度及断裂韧性。ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用的劣化效果更显著,页岩弹性模量、硬度及断裂韧性降幅分别为 14.01%、20.99%与 16.30%,复杂的化学反应对页岩力学性质具有强化损伤作用。

(2)页岩硬度与弹性模量之间、断裂韧性与弹性模量、硬度之间呈明显的正相关关系,且相关关系在不同作用条件下保持稳定,页岩微观力学参数间存在内在一致性,可根据页岩弹性模量与硬度有效预测断裂韧性。

(3)ScCO<sub>2</sub>—水耦合作用导致碳酸盐矿物溶解与硅质矿物相对富集,引起矿物组分变化。页岩弹性模量与矿物组分含量具有强线性相关关系。矿物溶解与微结构变化使得页岩损伤变量为 20.99%,弹性指数降至 0.033,脆性指数降幅为 4.44%。岩石胶结强度与内聚力降低,形变能量阈值减小,有利于在压裂过程中形成复杂裂缝网络。

#### 参考文献(References):

[1] 邹才能,杨智,张国生,等.非常规油气地质学理论技术及实践[J].地球科学,2023,48(6):2376-2397.  
Zou Caineng, Yang Zhi, Zhang Guosheng, et al. Technology and practice of unconventional petroleum geology[J]. Earth Science, 2023,48(6):2376-2397.

[2] Yang Kang, Zhou Junping, Xian Xuefu, et al. Changes of wettability of shale exposed to supercritical CO<sub>2</sub>-water and its alteration mechanism: implication for CO<sub>2</sub> geo-sequestration[J]. Fuel, 2024,357:129942.

[3] Cheng Peng, Zhang Chengpeng, Ma Zhaoyang, et al. Experimental study of micromechanical properties alterations of shale matrix

- treated by ScCO<sub>2</sub>-water saturation using nanoindentation tests[J]. *Energy*, 2022,242:122965.
- [4] 孙虎,苏伟东,王军闯,等.非常规油气藏二氧化碳压裂技术进展及展望[J].*钻采工艺*,2024,47(6):102-109.  
Sun Hu, Su Weidong, Wang Junchuang, et al. Progress and prospects of carbon dioxide fracturing technology for unconventional oil and gas reservoirs[J]. *Drilling and Production Technology*, 2024,47(6):102-109.
- [5] Ma Zhaoyang, Gamage R P, Zhang Chengpeng. Application of nanoindentation technology in rocks: a review[J]. *Geomechanics and Geophysics for Geo-energy and Geo-resources*, 2020,6:60.
- [6] 王奇生,王天宇,钟朋峻,等.龙马溪组页岩表面孔隙结构与微观力学特性研究[J].*石油科学通报*,2023,8(5):626-636.  
Wang Qisheng, Wang Tianyu, Zhong Pengjun, et al. Study of the surface pore structure and micromechanical properties of the Longmaxi shale[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2023,8(5):626-636.
- [7] Kong Lingyun, Hadavimoghaddam F, Li Chunxiao, et al. AFM vs. Nanoindentation: Nanomechanical properties of organic-rich shale [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021,132:105229.
- [8] 陈立超,张典坤,肖宇航,等.页岩微观力学纳米压痕表征及储层可压裂性评价[J].*煤炭学报*,2025,50(3):1659-1667.  
Chen Lichao, Zhang Diankun, Xiao Yuhang, et al. Nanoindentation characterization of shale micromechanics and fracturing ability evaluation of reservoir[J]. *Journal of China Coal Society*, 2025,50(3):1659-1667.
- [9] Lee J H, Cho J, Lee K S. Effects of aqueous solubility and geochemistry on CO<sub>2</sub> injection for shale gas reservoirs[J]. *Scientific Reports*, 2020,10:2071.
- [10] 张义祥,林冲,赫建明,等.页岩的超临界二氧化碳压裂机理及其优势分析[J].*工程地质学报*,2024,32(4):1301-1308.  
Zhang Yixiang, Lin Chong, He Jianming, et al. The supercritical CO<sub>2</sub> fracturing mechanism and advantages analysis of shale[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2024,32(4):1301-1308.
- [11] 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.
- [12] 吴华,王小琼,葛洪魁,等.超临界 CO<sub>2</sub> 对页岩断裂裂缝形态的影响[J].*石油机械*,2025,53(6):130-140.  
Wu Hua, Wang Xiaoqiong, Ge Hongkui, et al. Experimental study on the influence of supercritical CO<sub>2</sub> on shale fracture morphology[J]. *China Petroleum Machinery*, 2025,53(6):130-140.
- [13] Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances[J]. *American Journal of Science*, 1878,s3-16:441-458.
- [14] Gupta I, Sondergeld C, Rai C. Fracture toughness in shales using nano-indentation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020,191:107222.
- [15] 苏显衡.低渗储层页岩超临界二氧化碳致裂特性研究[D].大庆:东北石油大学,2024:5-10.  
Su Xianheng. Study on fracturing characteristics of low-permeability shale reservoirs under supercritical carbon dioxide injection[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2024:5-10.
- [16] 田时锋,周军平,鲜学福,等.超临界 CO<sub>2</sub> 作用下页岩抗拉强度的变化规律[J].*煤炭学报*,2023,48(7):2728-2736.  
Tian Shifeng, Zhou Junping, Xian Xuefu, et al. Effect of supercritical CO<sub>2</sub> on alteration of tensile strength of shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023,48(7):2728-2736.
- [17] 李一波,陈耀旺,赵金洲,等.超临界二氧化碳与页岩相互作用机制[J].*石油与天然气地质*,2024,45(4):1180-1194.  
Li Yibo, Chen Yaowang, Zhao Jinzhou, et al. Interaction mechanism between supercritical carbon dioxide and shale[J]. *Oil & Gas Geology*, 2024,45(4):1180-1194.
- [18] Zhou Junping, Yang Kang, Tian Shifeng, et al. CO<sub>2</sub>-water-shale interaction induced shale microstructural alteration[J]. *Fuel*, 2020,263:116642.
- [19] Li Ning, Jin Zhijun, Wang Haibo, et al. Investigation into shale softening induced by water/CO<sub>2</sub>-rock interaction[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2023,161:105299.
- [20] Shi Xuewen, Kang Shujuan, Luo Chao, et al. Shale gas exploration potential and reservoir conditions of the Longmaxi Formation in the Changning Area, Sichuan Basin, SW China: Evidence from mud gas isotope logging[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2022, 233:105239.
- [21] Chen Lei, Chen Xin, Tan Xiucheng, et al. Factors controlling organic matter accumulation in the Longmaxi Formation shale, Changning Area, South Sichuan Basin[J]. *Geomechanics and Geophysics for Geo-energy and Geo-resources*, 2023,9:89.
- [22] Li Yanfang, Zhang Tongwei, Ellis G S, et al. Depositional environment and organic matter accumulation of Upper Ordovician-Lower Silurian marine shale in the Upper Yangtze Platform, South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 466:252-264.
- [23] Xiao Xiao, Zhang Jizhen, Wang Jianguo, et al. Gas content and fracability in deep marine shales: insights from laminar heterogeneity and reservoir characteristics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025,13:117687.

- [24] 赵建华,于孟想,陈扬,等. 硅质成岩演化过程及其对页岩储层孔隙发育的控制作用:以四川盆地奥陶系五峰组和志留系龙马溪组为例[J]. 石油学报,2025,46(12):2273-2285.  
Zhao Jianhua, Yu Mengxiang, Chen Yang, et al. Silica diagenetic evolution and its control on pore development in shale reservoirs: a case study of the Ordovician Wufeng Formation and Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2025,46(12):2273-2285.
- [25] 郑马嘉,吴洪波,赵萌,等. 四川盆地筇竹寺组与龙马溪组页岩气地质条件及富集模式[J]. 东北石油大学学报,2025,49(5):45-60.  
Zheng Majia, Wu Hongbo, Zhao Meng, et al. Comparative study on geological conditions and models of shale gas enrichment in Qiongzhusi Formation and Longmaxi Formation in Sichuan Basin[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2025,49(5):45-60.
- [26] Kang Ying, Ning Zhengfu, Lyu Fangtao, et al. Evolution of surface adhesion property and surface charge of shale organic matter at the nanoscale: quantitative measurements by AFM and KPFM[J]. Applied Surface Science, 2025,695:162919.
- [27] Kang Ying, Ning Zhengfu, Lyu Fangtao, et al. Nanoscale profiling of the relationship between in-situ organic matter roughness, adhesion, and wettability under ScCO<sub>2</sub> based on contact mechanics[J]. Fuel, 2024,362:130833.
- [28] 国家能源局. 沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法:SY/T 5163—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018:1-36.  
National Energy Administration. Analytical method for clay minerals and common non-clay minerals in sedimentary rocks by X-ray diffraction: SY/T 5163-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018:1-36.
- [29] 国家能源局. 岩石样品扫描电子显微镜分析方法: SY/T 5162—2021[S]. 北京:中国标准出版社, 2021:1-13.  
National Energy Administration. Analytical method for rock samples by scanning electron microscope: SY/T 5162-2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021:1-13.
- [30] 顾可名,宁正福,王质鹏. 含水对页岩无机微孔结构影响:以龙马溪露头页岩为例[J]. 东北石油大学学报,2022,46(4):77-85.  
Gu Keming, Ning Zhengfu, Wang Zhipeng. Water influence on micro inorganic pore structure of Longmaxi outcrop shale[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2022,46(4):77-85.
- [31] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 煤的最高内在水分测定方法: GB/T 4632-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008:1-12.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of moisture-holding capacity of coal: GB/T 4632-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008:1-12.
- [32] Pharr G M, Oliver W C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992,7:1564-1583.
- [33] 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, 2004,19:3-20.
- [34] ASTM International. Standard practice for instrumented indentation testing: ASTM E2546-15(2015)[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2023:1-24.
- [35] 刘鹏,赵渝龙,聂百胜,等. 煤体微观力学特性的纳米压痕实验研究[J]. 煤炭学报,2024,49(8):3453-3467.  
Liu Peng, Zhao Yulong, Nie Baisheng, et al. Probing nano-mechanical behavior of coal using nanoindentation tests[J]. Journal of China Coal Society, 2024,49(8):3453-3467.
- [36] Gu Keming, Ning Zhengfu, Kang Ying. Research of water influence on macro and homogenized fracture toughness, brittleness and relationship between different mechanical properties of Longmaxi shale outcrop[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024,30:552-564.
- [37] Liu Ming, Chen Shuai. Micromechanical characterization of zirconia and silicon nitride ceramics using indentation and scratch methods [J]. Ceramics International, 2024,50:19982-20010.
- [38] Labonte D, Lenz A K, Oyen M L. On the relationship between indentation hardness and modulus, and the damage resistance of biological materials[J]. Acta Biomaterialia, 2017,57:373-383.
- [39] 陈显辉,程毅,谢欣玥,等. 基于纳米压痕试验的大理岩宏观微观力学参数关联性研究[J]. 岩土力学,2023,44(12):3551-3564.  
Chen Xianhui, Cheng Yi, Xie Xinyue, et al. Correlation between macro and micro mechanical parameters of marble based on nanoindentation experiment[J]. Rock and Soil Mechanics, 2023,44(12):3551-3564.
- [40] Li Lihui, Huang Beixiu, Tan Yufang, et al. Using micro-indentation to determine the elastic modulus of shale laminae and its implication: cross-scale correlation of elastic modulus of mineral and rock[J]. Marine and Petroleum Geology, 2022,143:105740.
- [41] Wang Yuepeng, Liu Xiangjun, Liang Lixi, et al. Experimental study on the damage of organic-rich shale during water-shale interaction[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020,74:103103.

(下转第 119 页)