

DOI: 10.16285/j.rsm.2017.0071

超临界 CO₂ 岩石致裂机制分析

王海柱¹, 李根生¹, 贺振国², 沈忠厚¹, 李小江¹, 张祯祥¹,
王 猛¹, 杨 兵¹, 郑 永¹, 石鲁杰¹

(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. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘 要: 超临界 CO₂ 是一种介于气体和液体之间的特殊状态的 CO₂ 流体, 具有低黏、高扩散性和零表面张力等独特的性质。利用超临界 CO₂ 作为压裂液, 有助于裂缝的起裂和扩展, 同时可避免储层伤害。通过研究超临界 CO₂ 射流破岩和压裂特性, 分析得到了超临界 CO₂ 岩石致裂机制。研究表明, 超临界 CO₂ 低黏等特性使其更容易进入岩石微孔和微缝之中, 在岩石内部建立大小不一的流体压力系统, 使岩石发生拉伸和剪切破坏; 常规流体压裂起裂压力较高, 裂缝一般为单条或多条平直裂缝, 大多沿着同一方向贯穿强度较高的胶结颗粒, 且裂缝断面光滑、平整; 超临界 CO₂ 压裂起裂压力相比于常规流体压裂低, 在岩石中形成的裂缝网络较为复杂, 裂缝互相连通, 一般沿着强度较低的胶结物开裂, 较少贯穿胶结颗粒, 裂缝断面较为粗糙。该研究结果可为超临界 CO₂ 压裂技术的实施提供理论支撑。

关键词: 超临界 CO₂; 压裂; 破岩; 裂缝; 致裂机制

中图分类号: TU 432

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018) 10-3589-08

Analysis of mechanisms of supercritical CO₂ fracturing

WANG Hai-zhu¹, LI Gen-sheng¹, HE Zhen-guo², SHEN Zhong-hou¹, LI Xiao-jiang¹,
ZHANG Zhen-xiang¹, WANG Meng¹, YANG Bing¹, ZHENG Yong¹, SHI Lu-jie¹

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China,
2. China Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Supercritical CO₂ is a kind of fluid, which is in a special state between gas and liquid, with unique properties such as low viscosity, high diffusivity, and zero surface tension. Thus, supercritical CO₂ can be used as fracturing liquid to assist crack initiation and propagation without leading to the damage of reservoir zones. In this study, the mechanisms of supercritical CO₂ fracturing were obtained by studying and analysing the characteristics of rock breaking and fracturing with supercritical CO₂. The results indicate that, owing to its lower viscosity, supercritical CO₂ can easily penetrate into micro-pores and micro-cracks and build fluid pressure systems with varied magnitudes in rocks, which results in tensile and shear failure. In conventional hydraulic fracturing, the initiation pressure is high, and the fractures are single or multiple straight cracks. Most fractures penetrate through mineral grains with high strength along the same direction, and the fracture sections are smooth and flat. However, the initiation pressure of supercritical CO₂ fracturing is lower than that of conventional fluid fracturing methods; the fracture network is complex, and fractures are connected with each other. Generally, the induced fracture majorly initiates along the lower-strength grain boundaries, but seldom penetrates the mineral grains. Moreover, the fracture planes are rough. This study provides theoretical support for implementation of supercritical CO₂ fracturing technology.

Keywords: supercritical CO₂; fracturing; rock breaking; fracture; fracturing mechanism

收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(No. 2014CB239203); 中国石油大学(北京) 科研基金(No. 2462015BJB01); 国家科技重大专项项目(No. 2017ZX05039-003)。

This work was supported by the National Program on Key Basic Research Project of China (973 Program) (2014CB239203), the Science Foundation of China University of Petroleum, Beijing (2462015BJB01) and the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2017ZX05039-003).

第一作者简介: 王海柱, 男, 1981年生, 博士, 副教授, 主要从事油气井流体力学和超临界 CO₂ 钻完井相关理论与技术研究工作。

E-mail: whz0001@126.com

1 引 言

大规模水力压裂是目前页岩气、煤层气、致密油气等非常规油气开发的必要手段^[1-3],但由于非常规油气藏的成藏和开发特性,带来了压裂耗水量大、成本高、地表环境和地层污染等一系列突出问题^[4-6]。

超临界 CO₂ 是指温度和压力同时达到或超过临界温度和临界压力的 CO₂ 流体,其具有许多独特的物理和化学性质。超临界 CO₂ 流体黏度较低,表面张力为 0,扩散系数高,相比于常规压裂液,其穿透力强,可以进入微孔隙和微裂缝中,有助于裂缝的起裂及扩展,使储层产生复杂的微裂缝网络,提高单井产量和采收率;此外,超临界 CO₂ 不含水,当它进入储层时,能够避免孔隙喉道堵塞、储层黏土膨胀、岩石润湿反转和水敏等危害的发生;同时,在其超强溶剂化能力作用下,能够溶解近井地带的重油组分和其他污染物,减小近井地带油气流动阻力。此外对于页岩和煤岩来说,CO₂ 分子对储层的吸附能力远大于 CH₄ 分子,超临界 CO₂ 能置换掉吸附在页岩和煤岩上的 CH₄ 分子,提高单井产量和采收率^[7-13]。因此,利用超临界 CO₂ 压裂页岩和煤岩等非常规油气藏,有望解决上述难题。

超临界 CO₂ 压裂最早由沈忠厚院士于 2007 年提出,经过几年的发展,取得了较大的进展^[14-17]。在压裂起裂机制方面,Ishida^[18]使用立方体大理石岩心,对比研究了超临界态和液态 CO₂ 压裂起裂压力大小及缝网形态,他认为起裂压力由黏度主导,超临界 CO₂ 黏度比液态 CO₂ 黏度低,因而起裂压力低;Kizaki^[19]、Inui 等^[20]对比研究了超临界态 CO₂

和水压裂起裂压力及缝网形态,证明了超临界态 CO₂ 压裂比水力压裂的起裂压力小,且形成的裂缝更加复杂;Chen 等^[21]使用立方体大理石岩芯,对比研究了超临界态 CO₂、水和油声发射信号,并对岩芯切片,研究了超临界 CO₂ 压裂岩石微观破坏形式;Li 等^[22]使用圆柱形页岩,研究了液态 CO₂、水和 N₂ 压裂起裂压力,并给出了起裂压力计算公式;陈立强等^[23]推导了超临界 CO₂ 压裂过程中岩石起裂的数学模型。

尽管上述学者对超临界 CO₂ 压裂进行了系列的试验与对比,但尚未总结与分析超临界 CO₂ 压裂起裂机制,而只给出了简单的试验结论。因此,本文将超临界 CO₂ 特性为基础,通过超临界 CO₂ 射流破岩和压裂试验,分析超临界 CO₂ 射流破岩特性和压裂岩石特性,揭示超临界 CO₂ 压裂岩石致裂机制。

2 超临界 CO₂ 射流破岩特性分析

为了探索在超临界 CO₂ 射流冲击条件下岩石发生破裂的内在规律,同时从岩石破碎的角度分析 CO₂ 进入岩石孔隙后对岩石的致裂机制,特进行了超临界 CO₂ 射流破岩试验。

2.1 试验装置及试验方案

超临界 CO₂ 射流破岩试验采用的设备是中国石油大学(北京)于 2011 年自主研发的“超临界 CO₂ 喷射破岩试验系统”,其最高喷射压力 100 MPa,模拟井下最高温度 100 °C,模拟井下最高压力 60 MPa。该装置采用相似原理进行设计加工,体积小且模拟测量精度高^[24]。图 1 为超临界 CO₂ 喷射破岩试验装置流程图。可通过控制面板调节流量、喷射压力、围压、温度等参数至目标值,并设定喷射破岩时间。

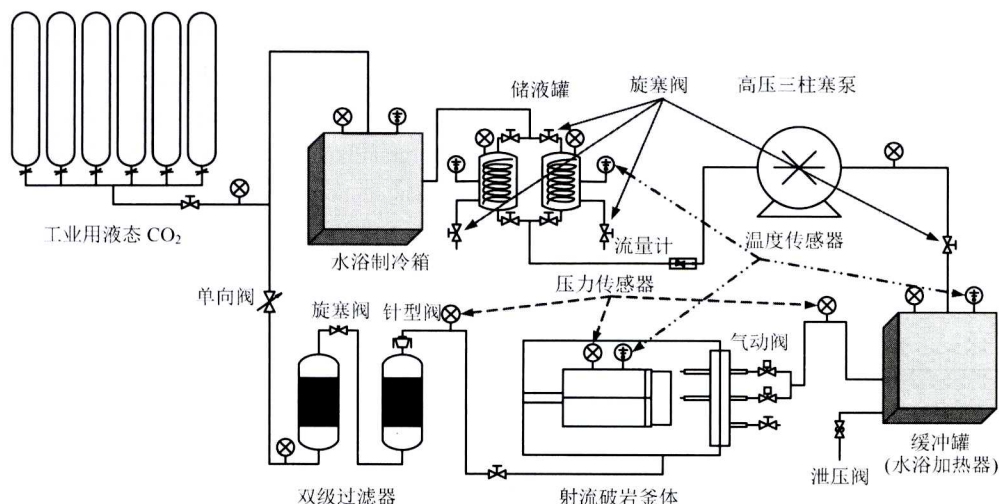


图 1 超临界 CO₂ 喷射破岩试验装置流程图

Fig.1 Flowchart of supercritical CO₂ jet rock-erosion device

试验气体选用工业用瓶装 CO₂ 气体, 要求气体不含水, 瓶内压力大于 4.5 MPa, 岩芯采用天然砂岩和大理岩, 岩芯外径为 100 mm, 长度为 160 mm。

试验采用 1 mm 直径喷嘴, 进行 3 min 喷射破岩, 具体方案如表 1 所示。

表 1 不同流体射流破岩试验方案

Table 1 Experimental scheme of rock breaking with different jets

流体介质	岩样	喷射压力 /MPa	围压 /MPa	喷距 /mm	流体温度 /K
超临界 CO ₂	砂岩	30	8	3	343
	大理岩	50	10	4	333
水	大理岩	40	1	3	343

2.2 超临界 CO₂ 射流破岩特征

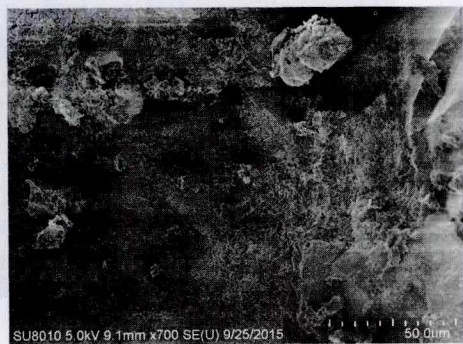
超临界 CO₂ 射流冲蚀砂岩的喷射压力为 30 MPa, 围压为 8 MPa, 喷射距离为 3 mm, 流体温度为 343 K。经过超临界 CO₂ 射流冲蚀, 砂岩岩芯上形成了有效孔眼, 深度约为 4.18 mm, 直径约为 5.06 mm。为了深入了解超临界 CO₂ 射流破岩特征, 对砂岩在超临界 CO₂ 射流喷射前后进行了切片扫描电镜分析^[25-28]。图 2 所示为砂岩岩芯在超临界 CO₂ 射流冲击前后的电镜扫描图像 (放大 700 倍)。图片显示, 冲蚀前砂岩颗粒排列松散, 但未发现孔隙和裂缝; 冲蚀后粒间胶结物被射流清除, 并裸露出明显的孔隙和裂缝。



(a) 砂岩 1 射流冲蚀前扫描图像



(b) 砂岩 1 射流冲蚀后扫描图像



(c) 砂岩 2 射流冲蚀前扫描图像



(d) 砂岩 2 射流冲蚀后扫描图像

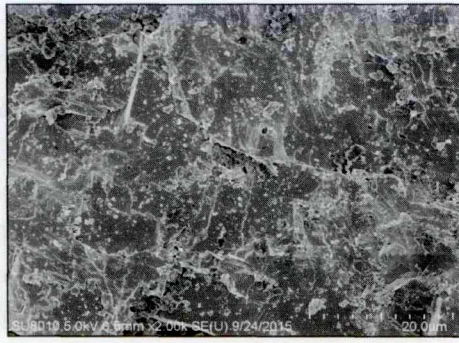
图 2 超临界 CO₂ 射流冲蚀砂岩扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of sandstone samples impacted by supercritical CO₂ jet

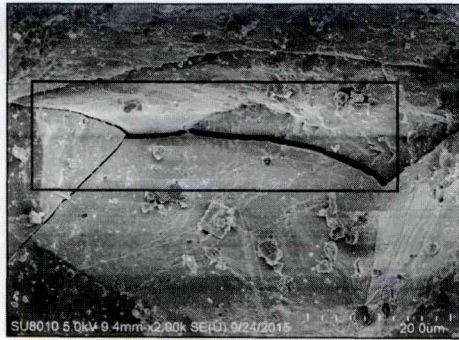
超临界 CO₂ 射流冲蚀大理岩的喷射压力为 50 MPa, 围压为 10 MPa, 喷射距离为 4 mm, 流体温度为 333 K。经过超临界 CO₂ 射流冲蚀, 大理石岩芯上形成了有效孔眼, 深度约为 8.64 mm, 直径约为 4.82 mm。同样, 也对大理岩在超临界 CO₂ 射流喷射前后进行了切片扫描电镜分析, 图 3 为大理岩射流冲蚀前后的扫描电镜图像 (放大 2 000 倍)。图片显示, 大理岩矿物颗粒排列紧密, 胶结物较少, 冲蚀前表面很难发现裂隙存在; 经过超临界 CO₂ 射流冲蚀之后, 基质颗粒自身发生破裂, 并伴随着颗

粒间的断裂和剥离, 产生了不同尺度的裂隙。

由上可知, 无论是疏松的砂岩还是致密坚硬的大理岩, 经过超临界 CO₂ 射流冲击后, 冲蚀断面均出现了不同程度的裂隙, 裂隙的出现将有助于岩石进一步拉伸破坏; 此外, 超临界 CO₂ 射流对砂岩破坏是以对胶结物的破坏为基础, 随后将基质颗粒剥离, 从而形成冲蚀孔; 对于粒度较小、胶结较强的大理岩, 射流沿着岩体内原始微裂隙扩散, 并将射流压力传递到裂隙深部, 造成如图 3 所示的拉伸断裂, 并发生颗粒内或颗粒间的破裂与剥落。



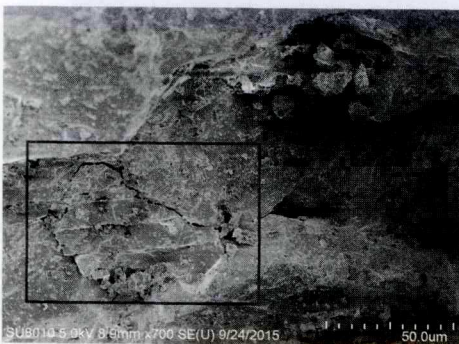
(a) 大理岩 1 射流冲蚀前扫描图像



(b) 大理岩 1 射流冲蚀后扫描图像



(c) 大理岩 2 射流冲蚀前扫描图像



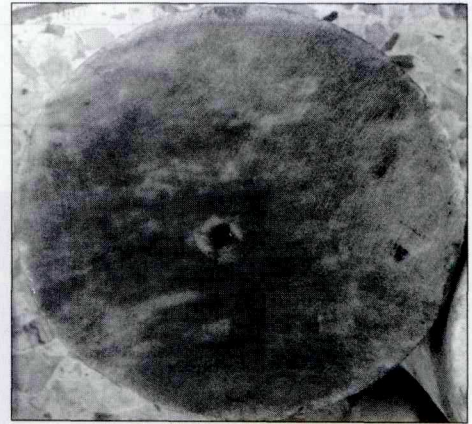
(d) 大理岩 2 射流冲蚀后扫描图像

图 3 超临界 CO₂ 射流冲蚀大理岩扫描电镜图像
Fig.3 SEM images of marble samples impacted by supercritical CO₂ jet

2.3 与水射流破岩特征对比

为了进一步说明超临界 CO₂ 射流破岩特性，与水射流破岩进行了对比分析。图 4 为超临界 CO₂ 射

流与水射流冲蚀大理岩宏观效果对比图，喷射压力为 40 MPa，喷射距离为 3 mm，流体温度为 343 K，超临界 CO₂ 射流试验围压为 8 MPa，水射流试验围压为 1 MPa。图 4 显示，水射流破岩后形成了规则的圆柱形孔眼，而超临界 CO₂ 射流破岩岩石表面为大面积剥落，形成了不规则的坑道。由此可知，相比水射流，超临界 CO₂ 射流更易渗透到岩石内部，产生水楔作用致使岩石拉伸崩落破碎。



(a) 水射流

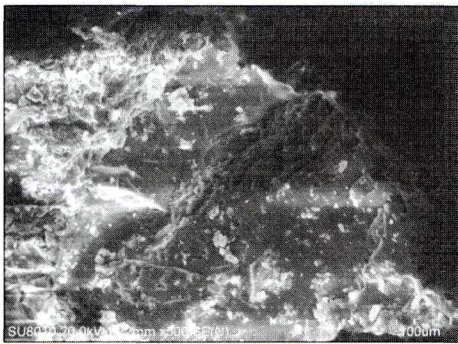


(b) 超临界 CO₂ 射流

图 4 超临界 CO₂ 射流与水射流冲蚀射孔效果
Fig.4 Comparison of perforation performance between supercritical CO₂ jet and water jet

图 5、6 分别为砂岩与大理岩受到水射流与超临界 CO₂ 射流冲蚀后的扫描电镜对比分析图像（分别放大 500 倍和 700 倍）。从图 5 可以看出，经过水射流冲击后，砂岩矿物表面有平行的锯齿状破碎痕迹，而超临界 CO₂ 射流则大多维持了矿物颗粒的原有形状。从图 6 可以看出，水射流冲蚀后大理岩内部形成了明显滑移错动痕迹，超临界 CO₂ 射流冲蚀作用下，岩石内部产生了明显的裂缝。这表明两种射流对岩石所造成的损伤破坏机制不同，水射流作用下发生的滑移错动是颗粒间发生剪切破坏和冲击疲劳

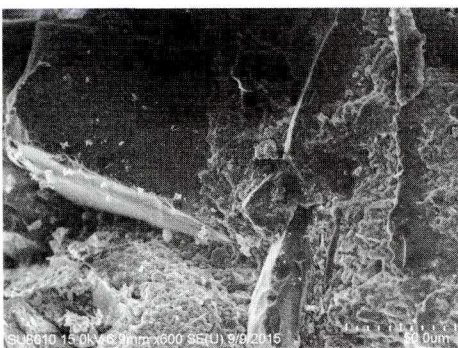
破坏的表现，而超临界 CO₂ 射流作用下则产生了拉伸破坏，造成了颗粒间的断裂与胶结颗粒剥落，并促进了颗粒间裂隙的产生与发展。



(a) 砂岩 3 水射流冲蚀扫描图像



(b) 砂岩 4 超临界 CO₂ 冲蚀扫描图像

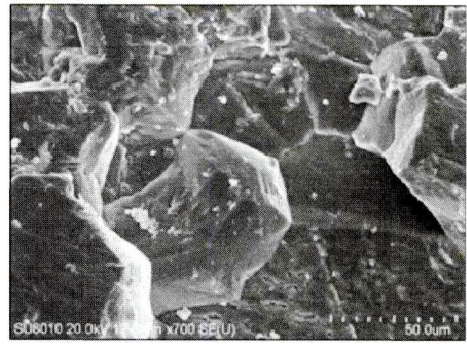


(c) 砂岩 5 水射流冲蚀扫描图像

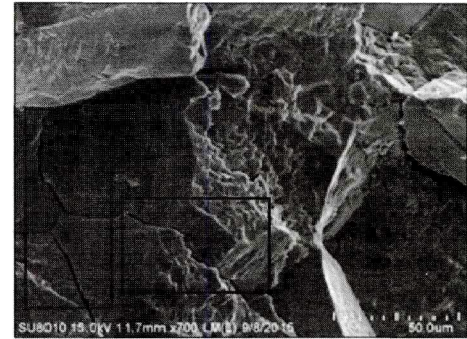


(d) 砂岩 6 超临界 CO₂ 冲蚀扫描图像

图 5 超临界 CO₂ 射流与水射流冲蚀砂岩扫描电镜图像
Fig.5 SEM images of sandstone samples impacted by supercritical CO₂ jet and water jet



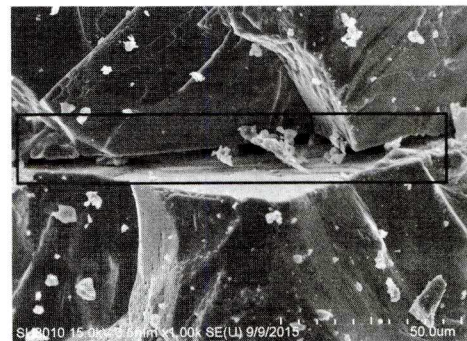
(a) 大理岩 3 水射流冲蚀扫描图像



(b) 大理岩 4 超临界 CO₂ 冲蚀扫描图像



(c) 大理岩 5 水射流冲蚀扫描图像



(d) 大理岩 6 超临界 CO₂ 冲蚀扫描图像

图 6 超临界 CO₂ 射流与水射流冲蚀大理岩扫描电镜图像
Fig.6 SEM images of marble samples impacted by supercritical CO₂ jet and water jet

3 超临界 CO₂ 岩石致裂机制分析

由于超临界 CO₂ 流体黏度低、扩散系数大、表面张力为 0，因此，它非常容易在多孔介质中渗透，可进入到任何大于 CO₂ 分子的空间，很容易将井筒

流体压力或者射流压力传递到岩层深部，因此，在压裂过程中也表现出许多独特的性质。

3.1 起裂和破碎压力低

射流破岩试验结果显示，超临界 CO₂ 喷射破岩在有效喷射压力（喷射压力与围压之差）为 32 MPa 条件下，其岩石破碎体积远大于有效喷射压力为 39 MPa 的水射流破岩体积，如图 4 所示，这说明超临界 CO₂ 射流破岩具有较高的破碎效率以及较低的破岩门限压力，Kolle 等^[28]的试验也证明了这一结果。

Chen 等^[21]对各向异性的花岗岩进行了油、水和超临界 CO₂ 等 3 种流体的压裂测试，超临界 CO₂ 压裂时起裂压力最低，其次为水，最高的是油，其试验结果如表 2 所示。

表 2 不同压裂液的黏度与起裂压力
Table 2 Viscosities and initiation pressures of different fracturing fluids

试样编号	压裂流体	黏度/(mPa·s)	起裂压力/MPa
G1102	水	0.77	13.01
G1103	水	0.79	13.37
G1112	油	316.80	25.05
G1114	油	314.90	23.08
G1115	CO ₂	0.05	9.10
G1202	CO ₂	0.05	10.16

其主要原因是超临界 CO₂ 黏度较低，扩散性较强，在射流破岩过程中，作用在岩石表面的射流冲击力，很容易通过岩石孔隙和裂缝传递到岩石深部，压裂过程中的流体准静态压力同样容易传递到岩石深部，在岩石内部建立大小不一的流体压力系统，致使岩石沿着原有裂缝或者弱胶结面开裂或破碎，从而产生拉伸破坏。通过如图 5 所示的扫描电镜图像也可以明显看出，超临界 CO₂ 射流冲击砂岩后，主要是强度较低的胶结物破坏，致使强度较高的胶结颗粒逐渐剥落，以拉伸破坏为主；而水射流冲击砂岩后，由于其黏度较高，射流压力很难传递到岩石深部，主要表现为射流冲击破碎，破裂表面较为平整，以冲击疲劳破坏和剪切破坏为主。两种流体射流破岩和压裂岩石试验对比说明，低黏超临界 CO₂ 压裂或破碎岩石的拉伸破坏作用比剪切破坏作用更强。

3.2 压裂缝网复杂

Ishida^[18]通过监测声发射信号，动态地监测了压裂过程中裂缝的扩展路径以及扩展模式。相比水和油基压裂液，超临界 CO₂ 压裂时产生的声发射信号最强，其岩石破裂时能量最高，产生更多的微裂

缝；同时垂直裂缝面方向声发射信号分布最广，说明超临界 CO₂ 压裂更易形成三维体积缝网，而使用水和油基压裂液时垂直裂缝方向声发射信号分布较窄，分布宽度均匀，形成的是更平整的平面裂缝。

Chen 等^[21]通过向压裂裂缝中注入荧光剂，并对岩石切片显微观察，得到了与 Ishida^[18]一致的结果，超临界 CO₂ 形成的主裂缝相对曲折，且主裂缝周边派生出很多二次裂缝，主裂缝与次生裂缝相互沟通，形成复杂的裂缝网；而水和油基压裂液形成的主裂缝则相对平直，二次裂缝不发育，裂缝之间沟通较少。试验结果图片参见文献[21]。

3.3 破裂断面粗糙

Chen 等^[21]通过切片观察显示，水和油基压裂液的主裂缝大部分都横切岩石骨架颗粒，而超临界 CO₂ 形成的裂缝则不仅存在横切岩石骨架颗粒的情况，同时也包含沿岩石骨架颗粒边缘扩展的情况。由于超临界 CO₂ 黏度低，表面张力为 0，很容易在岩石的微裂隙和毛细管孔隙中流动，将井筒流体压力或者射流压力传递到岩石深部，使得岩石沿着胶结薄弱层面断裂。这也说明超临界 CO₂ 压裂裂缝方向选择性较好，裂缝大部分沿岩石骨架颗粒边缘，即岩石胶结强度低的方向扩展，只有少部分横切岩石骨架颗粒（岩石由基质（胶结颗粒）和胶结物组成，一般胶结物的强度较低，基质强度较高），如图 7 所示，这使得裂缝断面粗糙不平，有利于形成高导流能力缝网。对于水和油来说，其黏度较高，表面张力较大，很难进入岩石的微裂隙和毛细管孔隙中，井筒流体压力或者射流压力只作用在岩石表面，唯有通过高压或高射流冲击力克服岩石基质的屈服强度才能压裂或破碎岩石，其裂缝大部分都横切岩石骨架颗粒，方向单一，也说明压裂裂缝方向选择性较差，只能沿着最大主应力的方向延伸，如图 8 所示，由此产生的裂缝断面也较为光滑，不利于形成高导流能力裂缝。

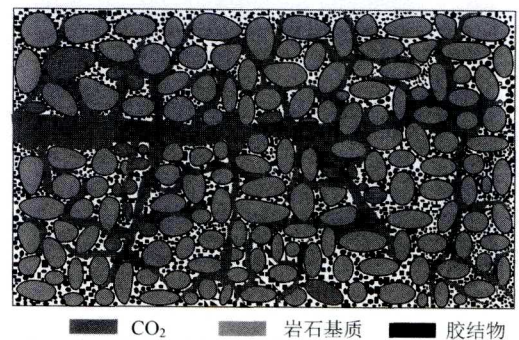


图 7 超临界 CO₂ 流体致裂岩石示意图
Fig.7 Supercritical CO₂ fluid fracturing rock

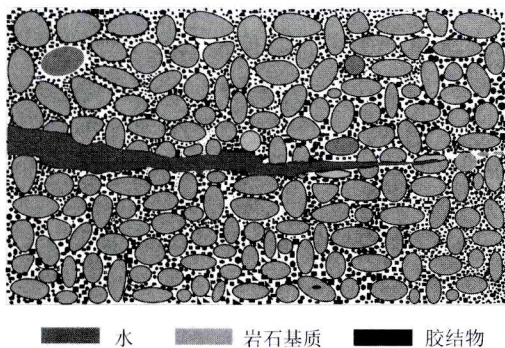


图 8 常规水致裂岩石示意图
Fig.8 Conventional water fractured rocks

4 结 论

通过分析超临界 CO₂ 流体特性, 结合超临界 CO₂ 喷射破岩试验, 以及现有超临界 CO₂ 压裂测试试验结果, 分析得到了超临界 CO₂ 压裂起裂机制:

(1) 超临界 CO₂ 具有许多独特的物理化学特性, 在压裂或者射流破岩过程中, 它非常容易进入岩石微孔隙和微裂缝之中, 将压裂或者射流流体的准静态压力传递到岩石深部, 在岩石内部建立大小不一的流体压力系统, 致使岩石沿着原有裂缝或者弱胶结面开裂或者破碎, 降低岩石的起裂压力。

(2) 与水射流相比, 超临界 CO₂ 射流冲击岩石后, 岩石内部能够产生较多的微裂隙; 压裂过程中声发射信号也显示, 与黏度较高的水和油相比, 超临界 CO₂ 压裂更容易产生多而复杂的微裂缝, 更易形成三维体积缝网。

(3) 超临界 CO₂ 压裂过程中, 裂缝大部分沿着岩石骨架颗粒边缘胶结强度低的方向扩展, 只有少部分横切高强度岩石骨架颗粒, 这使得裂缝断面粗糙不平, 有利于形成高导流能力缝网。高黏度的水和油压裂时, 裂缝大部分都横切岩石骨架颗粒, 方向单一, 大多沿着最大主应力的方向延伸, 产生的裂缝断面较为光滑, 不利于形成高导流能力裂缝网。

(4) 超临界 CO₂ 压裂起裂压力低、压裂缝网复杂、压裂断面粗糙, 非常适合于页岩气、煤层气、致密砂岩气等非常规油气藏压裂改造开发。

参 考 文 献

[1] 任闽燕, 姜汉桥, 李爱山, 等. 常规天然气增产改造技术研究进展及其发展方向[J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(2): 103—107.
REN Min-yan, JIANG Han-qiao, LI Ai-shan, et al. Review on study progress of unconventional gas stimulation technology[J]. *Petroleum Geology and*

Recovery Efficiency, 2013, 20(2): 103—107.

[2] 张大权, 张家强, 王玉芳, 等. 中国非常规油气勘探开发进展与前景[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1068—1075.
ZHANG Da-quan, ZHANG Jia-qiang, WANG Yu-fang, et al. China's unconventional oil and gas exploration and development: Progress and prospects[J]. *Resources Science*, 2015, 37(5): 1068—1075.

[3] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(02): 129—136.
JIA Cheng-zao, ZHENG Min, ZHANG Yong-feng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(2): 129—136.

[4] HORNER P, HALLDORSON B, SLUTZ J A, et al. Shale gas water treatment value chain—A review of technologies, including case studies[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, Colorado: Society of Petroleum Engineers, 2011.

[5] DIAZ-PEREZ A, CORTES-MONROY I, ROEGIERS J C. The role of water/clay interaction in the shale characterization[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 58(1): 83—98.

[6] 张东晓, 杨婷云. 美国页岩气水力压裂开发对环境的影响[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 801—806.
ZHANG Dong-xiao, YANG Ting-yun. Environmental impacts of hydraulic fracturing in shale gas development in the United States[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 801—806.

[7] FANG C, CHEN W, AMRO M, et al. Simulation study of hydraulic fracturing using super critical CO₂ in shale[C]// Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2014.

[8] 王海柱, 沈忠厚, 李根生. 超临界 CO₂ 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30—35.
WANG Hai-zhu, SHEN Zhong-hou, LI Gen-sheng. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO₂[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2011, 39(3): 30—35.

[9] 李根生, 王海柱, 沈忠厚, 等. 超临界 CO₂ 射流在石油工程中应用研究与前景展望[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 76—80.
LI Gen-sheng, WANG Hai-zhu, SHEN Zhong-hou, et al. Application investigations and prospects of supercritical CO₂ jet in petroleum engineering[J]. *Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition)*, 2013, 37(5): 76—80.

[10] 孙宝江, 张彦龙, 杜庆杰, 等. CO₂ 在页岩中的吸附解

- 吸性能评价[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 95—99.
- SUN Bao-jiang, ZHANG Yan-long, DU Qing-jie, et al. Property evaluation of CO₂ adsorption and desorption on shale[J]. **Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition)**, 2013, 37(5): 95—99.
- [11] 杜玉昆, 王瑞和, 倪红坚, 等. 超临界二氧化碳射流破岩试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2012, 36(4): 93—96.
- DU Yu-kun, WANG Rui-he, NI Hong-jian, et al. Rock-breaking experiment with supercritical carbon dioxide jet[J]. **Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition)**, 2012, 36(4): 93—96.
- [12] MIDDLETON R S, CAREY J W, CURRIER R P, et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂[J]. **Applied Energy**, 2015, 147(3): 500—509.
- [13] 蒋翔, 钱昆, 王小书, 等. 基于声发射与 NMR 的超临界 CO₂ 对砂岩力学特性影响研究[J]. 岩土力学, 2018, 39(4): 1355—1361.
- JIANG Xiang, QIAN Kun, WANG Xiao-shu, et al. Effect of supercritical CO₂ on mechanical properties of sandstone using acoustic emission and NMR[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2018, 39(4): 1355—1361.
- [14] 王香增, 吴金桥, 张军涛. 陆相页岩气层的 CO₂ 压裂技术应用探讨[J]. 天然气工业, 2014, 34(1): 64—67.
- WANG Xiang-zeng, WU Jin-qiao, ZHANG Jun-tao. Application of CO₂ fracturing technology for terrestrial shale gas reservoirs[J]. **Natural Gas Industry**, 2014, 34(1): 64—67.
- [15] 宋振云, 苏伟东, 杨延增, 等. CO₂ 干法加砂压裂技术研究与实践[J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 55—59.
- SONG Zhen-yun, SU Wei-dong, YANG Yan-zeng, et al. Experimental studies of CO₂/ sand dry-frac process[J]. **Natural Gas Industry**, 2014, 34(6): 55—59.
- [16] 程宇雄, 李根生, 王海柱, 等. 超临界 CO₂ 喷射压裂孔内增压机制[J]. 石油学报, 2013, 34(3): 550—555.
- CHENG Yu-xiong, LI Gen-sheng, WANG Hai-zhu, et al. Pressure boost mechanism within cavity of the supercritical CO₂ jet fracturing[J]. **Acta Petrolei Sinica**, 2013, 34(3): 550—555.
- [17] 郭建春, 曾冀. 超临界二氧化碳压裂井筒非稳态温度-压力耦合模型[J]. 石油学报, 2015, 36(2): 203—209.
- GUO Jian-chun, ZENG Ji. A coupling model for wellbore transient temperature and pressure of fracturing with supercritical carbon dioxide[J]. **Acta Petrolei Sinica**, 2015, 36(2): 203—209.
- [18] ISHIDA T. AE monitoring of hydraulic fracturing laboratory experiment with supercritical and liquid state CO₂[C]//ISRM International Symposium-EUROCK 2012. Stockholm, Sweden: [s. n.], 2012.
- [19] KIZAKI A. Hydraulic fracturing in Inada granite and Ogino tuff with super critical carbon dioxide[C]//ISRM Regional Symposium-7th Asian Rock Mechanics Symposium. Seoul, Korea: [s. n.], 2012.
- [20] INUI S, ISHIDA T, NAGAYA Y, et al. AE monitoring of hydraulic fracturing experiments in granite blocks using supercritical CO₂, water and viscous oil[C]//US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. Minneapolis: [s. n.], 2014.
- [21] CHEN Y, NAGAYA Y, ISHIDA T. Observations of fractures induced by hydraulic fracturing in anisotropic granite[J]. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, 2015, 48(4): 1455—1461.
- [22] LI X, FENG Z, HAN G, et al. Hydraulic fracturing in shale with H₂O, CO₂ and N₂[C]//US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. San Francisco, CA: [s. n.], 2015.
- [23] 陈立强, 田守增, 李根生, 等. 超临界 CO₂ 压裂起裂压力模型与参数敏感性研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(增刊 2): 125—131.
- CHEN Li-qiang, TIAN Shou-ceng, LI Gen-sheng, et al. Initiation pressure models for supercritical CO₂ fracturing and sensitivity analysis[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(Supp.2): 125—131.
- [24] WANG H, LI G, SHEN Z, et al. Experiment on rock breaking with supercritical carbon dioxide jet[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2015, 127: 305—310.
- [25] 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 Ji-ren, LU Yi-yu, CHEN Yu-ting, et al. Experimental study of damage of shale mechanical properties under supercritical CO₂[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2018, 39(3): 797—802.
- [26] SONDERGELD C H, AMBROSE R J, RAI C S, et al. Micro-structural studies of gas shales[C]//SPE Unconventional Gas Conference. Pittsburgh, Pennsylvania: [s. n.], 2010.
- [27] CURTIS M E, SONDERGELD C H, AMBROSE R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging[J]. **AAPG Bulletin**, 2012, 96(4): 665—677.
- [28] KOLLE J J. Coiled-tubing drilling with supercritical carbon dioxide[R]. SPE/CIM International Conference on Horizontal Well Technology. Calgary, Alberta: [s. n.], 2000.