

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.0766

超临界 CO₂ 作用下页岩力学特性损伤的试验研究

汤积仁^{1,2}, 卢义玉^{1,2}, 陈钰婷³, 张欣玮^{1,2}, 敖翔^{1,2}, 贾云中^{1,2}, 李倩^{1,2}

(1. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学 复杂煤层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室, 重庆 400044; 3. 广西交通职业技术学院 建筑工程系, 广西 南宁 530023)

摘 要: 随着社会对清洁能源的需求不断扩大, 超临界 CO₂ 强化页岩气开发技术受到广泛关注。为研究超临界 CO₂ 对页岩力学特性的影响, 将四川盆地志留系龙马溪组页岩作为研究对象, 对其进行不同浸泡时间条件下的超临界 CO₂ 浸泡试验, 并通过劈裂试验和三轴压缩试验, 获得浸泡前后页岩强度与变形的变化规律, 进而结合 SEM、XRD 等系列页岩微观测试, 初步探讨超临界 CO₂ 与页岩的相互作用机制。研究表明: 超临界 CO₂ 浸泡后页岩的抗拉强度、三轴抗压强度、弹性模量均出现不同程度的下降, 而随浸泡时间的加长, 页岩强度的损失量增大。初步分析表明: 在超临界 CO₂ 作用下, 一方面改变了页岩的颗粒骨架和孔隙结构, 另一方面改变了页岩的矿物成分组成, 降低页岩岩石颗粒间的胶结程度, 从而劣化页岩的力学性质。

关 键 词: 岩石力学; 页岩; 超临界 CO₂; 力学特性; 损伤

中图分类号: TU 452

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018) 03-0797-06

Experimental study of damage of shale mechanical properties under supercritical CO₂

TANG Ji-ren^{1,2}, LU Yi-yu^{1,2}, CHEN Yu-ting³, ZHANG Xin-wei^{1,2}, AO Xiang^{1,2}, JIA Yun-zhong^{1,2}, LI Qian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. National & Local Joint Engineering Laboratory of Gas Drainage in Complex Coal Seam, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. Department of Architectural Engineering Guangxi Vocational and Technical College of Communications, Nanning, Guangxi 530023, China)

Abstract: With the growing demand of clean energy, much attention has been paid to the supercritical CO₂ strengthened shale gas development technology. This paper aims to investigate the effect of supercritical CO₂ on the mechanical properties of the shale. Supercritical CO₂ immersion experiments were carried out on the Silurian shale from Sichuan Basin Longmaxi for different durations. Besides, indirect tension tests (i.e., Brazilian disc tests) and triaxial compression tests were conducted to obtain the variation regularities of the strength and deformation of shale before and after immersion. Combing with the results of XRD, porosity and SEM tests, the effect of supercritical CO₂ on the mechanical properties of shale was preliminarily discussed. The results showed that after supercritical CO₂ immersion, the tensile strength, triaxial compressive strength, and elastic modulus (Young's Modulus) of the shale all decreased at various degrees. However, the amount of shale strength loss increased with increasing the immersion time. Meanwhile, XRD, porosity tests and SEM results indicated that supercritical CO₂ degraded mechanical properties of shale by changing the structure of mineral constituent, reducing the degree of cementation, and changing the particle framework and pore structure.

Keywords: rock mechanics; shale; supercritical CO₂; mechanical properties; damage

1 引 言

我国页岩气藏具有低孔隙度、低渗透率和高含

黏土等特点, 开发难度较大^[1]。用超临界 CO₂ 代替水强化页岩气开发已成为国际研究的前沿, 有望成为一种高效开发页岩气的新途径。Tsuyoshi 等^[2]学

收稿日期: 2016-04-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (No.51404045); 国家重点基础研究发展计划资助 (No.2014CB239206); 长江学者和创新团队发展计划资助 (No.IRT17R112)。

This work was supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC) (51404045), the National Key Basic Research Program of China (2014CB239206) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (IRT17R112).

第一作者简介: 汤积仁, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 主要从事非常规天然气开采、水射流技术理论及应用研究工作。E-mail: jrtang2010@163.com

者研究表明,利用超临界 CO₂ 流体进行储层压裂改造,有助于页岩气的生产。页岩气开采过程中,页岩的力学特征是影响全局的关键因素之一,其中,页岩的强度特性影响井壁稳定性和压裂可行性,形变特征则影响井筒的完整性^[3]。因此,当利用超临界 CO₂ 代替水强化页岩气开采过程中,研究超临界 CO₂ 浸泡后页岩的力学特性具有重要的理论意义和工程应用价值。

目前,国内外学者针对页岩力学特性已开展了诸多研究。李庆辉等^[3]通过三轴压缩试验,获得了不同应力条件下含气页岩的破坏模式和力学行为;刁海燕^[4]研究得出泥页岩抗压强度与围压、杨氏模量成正比;杨建^[5]、杨恒林^[6]等研究得出龙马溪组页岩的岩石力学性能存在明显的非均质性和各向异性,在一定的钻井液柱压力条件下,井壁页岩在与层理面 45° 方向上抗剪强度最弱。上述研究大都集中在页岩本身的力学特性方面,而未涉及 CO₂ 作用对页岩力学特性的影响。王海柱等^[7]指出页岩对 CO₂ 的吸附强度高于甲烷,并且其能置换吸附于页岩上的甲烷;Lahann 等^[8]研究了 NaCl 盐水-CO₂ 耦合作用下页岩的孔隙结构和矿物成分的变化规律;Busch 等^[9]采用澳大利亚页岩样品进行 CO₂ 浸泡,试验发现 CO₂ 对页岩的孔隙度有一定的改变;Lu 等^[10]发现,页岩吸附 CO₂ 会发生一定的膨胀变形。然而,以上学者的研究大都集中在 CO₂ 作用下页岩的物性特征方面,未涉及 CO₂ 注入后对页岩力学特性的影响。

本文首先在不同时间条件下开展超临界 CO₂ 浸泡页岩试验,然后通过对浸泡前后页岩试件进行劈裂试验、三轴压缩试验,得出页岩强度和变形特征随浸泡时间的变化规律,进而通过 SEM、XRD 等测试试验,探讨超临界 CO₂ 对页岩力学特性影响的作用机制。研究成果可为建立超临界 CO₂ 作用下页岩力学本构模型提供试验基础。

2 试验材料、设备与方法

2.1 试样的采集与制备

对取自四川盆地志留系龙马溪组质地均匀、有代表性的黑色页岩完整岩块,沿与层理面方向夹角为 90° 方向钻取岩芯,然后在磨平机上将页岩试样两端磨平,保证试样两端光滑、平行(平行度小于 0.01 mm)且与中轴垂直(角度偏差不大于 0.05°),将其加工成 $\phi 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ (劈裂试验)

和 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ (三轴抗压试验)两种规格的标准圆柱试样,如图 1 所示。岩样呈黑褐色,层理明显,且同一岩石力学试验中的试件取自同一块岩样。从中选出无明显节理及裂纹等缺陷且无可见矿物杂质的试件,从取样上提高试验试件的一致性。



图 1 部分页岩试件

Fig.1 Photo of prepared shale specimens

2.2 试验设备

本文的试验主要包含超临界 CO₂ 浸泡页岩试验、页岩抗拉与三轴压缩试验和页岩微观测试试验 3 类。浸泡试验采用的试验设备如图 2 所示。其中,柱塞泵为美国 ISCO 生产的 260D 型高精度双高压柱塞泵,其容积为 266 ml,可提供的最大压力为 51.7 MPa,工作模式可采用恒压控制或恒流控制;自主研发的耐 CO₂ 中间容器的容积为 362 ml,最大工作压力为 32 MPa;恒温水浴槽的工作尺寸为 600 mm×300 mm×200 mm,使用温度范围为:室温至 100 °C。试验采用的 CO₂ 试剂为 99.5%纯度的液态 CO₂。页岩三轴压缩试验所采用的设备为 MTS815 试验系统;页岩抗拉强度试验(劈裂试验)所采用的设备为岛津 AG-I 250 kN 万能试验机。页岩的系列微观测试包括 XRD 测试、压汞法孔隙度测试和电镜扫描,分别在重庆矿产资源监督检测中心和重庆大学电子显微镜中心进行。

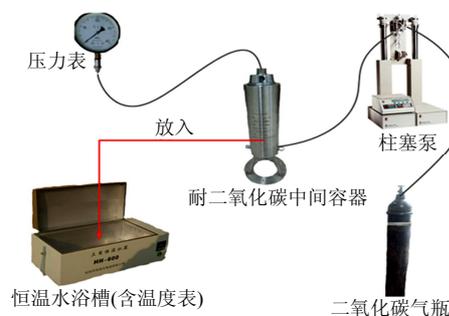


图 2 浸泡系统设备流程图

Fig.2 Soaking system instrumentation

2.3 试验方法

研究表明,高有机质页岩的储层温度高于

100 °C, 压力约为 15 MPa^[11-12], CO₂ 在这个条件下将始终处于超临界状态 (临界温度和压力分别高于 31.1 °C 和 7.38 MPa)。本文主要考虑浸泡时间对页岩力学特性的影响规律, 结合现有的试验条件, 文中超临界 CO₂ 浸泡页岩试验的浸泡温度和浸泡压力分别设定为 35 °C 和 10 MPa, 浸泡时间设置为 24、48、72、96、120 h 5 个等级。为了对比分析超临界 CO₂ 作用前后页岩力学特性的变化规律, 对标记好的未浸泡和浸泡后的试件进行劈裂试验和相同围压 (6 MPa) 下的三轴压缩试验。为了进一步分析超临界 CO₂ 对页岩力学特性影响的作用机制, 对浸泡前后的页岩进行 XRD 测试、压汞试验和电镜扫描。具体的试验步骤为

(1) 把需要浸泡的试件放入耐 CO₂ 中间容器中, 连接柱塞泵, 在检查好密封性后, 用真空泵对耐 CO₂ 中间容器抽真空;

(2) 把耐 CO₂ 中间容器放入预设温度的油浴中保温 1 h 后, 使用柱塞泵以恒流模式向其通入 CO₂, 至容器内压力达预设压力时柱塞泵换为恒压模式保压 10 min, 然后关闭耐 CO₂ 中间容器的阀门保压, 停止通气;

(3) 超临界 CO₂ 浸泡页岩至预设时间后, 取出试件, 注意保持试件的完整性, 标记所有页岩试件, 并记录其尺寸后使用保鲜膜将试件包好备用;

(4) 对标记好的未浸泡和浸泡后的试件进行劈裂试验和三轴压缩试验, 并记录试验数据;

(5) 对未浸泡和浸泡后的试件进行 XRD 测试、压汞试验和电镜扫描。

由于页岩离散性比较大, 文中除了 XRD 测试试验 (XRD 的测试样品为岩粉, 测试时将岩粉进行了充分混合, 因此样品几乎不具有差异性), 其余都进行重复试验 (至少 3 次), 并且所得试验结果都进行了误差分析, 以此保证试验结果的可靠性。

3 试验结果及分析

3.1 作用前后页岩力学特性分析

3.1.1 强度变化分析

如图 3 所示为超临界 CO₂ 浸泡前后页岩的峰值强度对比图。通过计算可得图中抗拉强度与三轴抗压强度数据的平均相对标准偏差分别为 11.42% 和 4.64%, 表明试验结果具有一定可靠性。由图可以看出, 作空白对照的自然状态页岩抗拉强度平均值为 11.61 MPa, 三轴抗压强度平均值为 156.92 MPa;

而经过 24、48、72、96、120 h 的超临界 CO₂ 浸泡后页岩的抗拉强度平均值分别为 9.48、9.04、8.89、8.35、7.60 MPa, 三轴抗压强度平均值分别为 143.88、142.13、140.69、134.76、132.49 MPa。在 5 个浸泡时间等级下, 抗拉强度的损失率分别为 18.3%、22.1%、23.4%、28.1%、34.5%, 三轴抗压强度的损失率分别为 8.3%、9.4%、10.3%、14.1%、15.6%。结果表明, 超临界 CO₂ 浸泡在一定程度上劣化了页岩的强度, 浸泡后页岩的抗拉强度、三轴抗压强度均总体呈现减小趋势, 且两者随浸泡时间的变化规律相似, 即页岩强度降低的程度随浸泡时间的延长而增大。

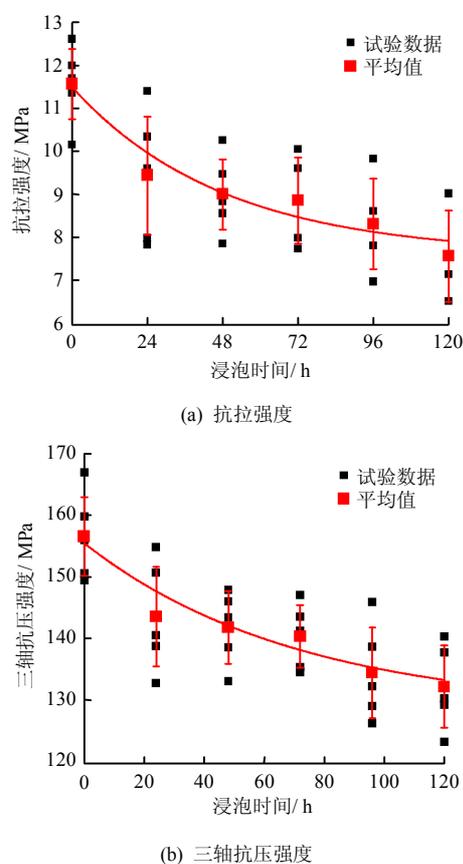


图 3 浸泡前后页岩的峰值强度对比图

Fig.3 Soaking time effect on tensile strength and triaxial compressive strength

3.1.2 变形特征变化分析

弹性模量是评价岩石脆性的重要指标之一, 可以反映页岩在微裂缝形成时的破坏能力^[13]。如图 4 所示为根据力学试验的应力-应变曲线计算所得的未浸泡和不同浸泡时间下页岩弹性模量的对比图, 通过计算可得图中数据的平均相对标准偏差为 9.65%, 表明试验结果具有一定可靠性。由图可知:

未浸泡超临界 CO_2 的页岩弹性模量平均值为 47.03 GPa; 经过 24、48、72、96、120 h 浸泡后超临界 CO_2 后页岩的弹性模量平均值分别为 36.98、36.04、34.85、33.71、32.72 GPa。在 5 个浸泡时间等级下, 弹性模量的损失率分别是 21.4%、23.4%、25.9%、28.3%、30.4%。结果表明, 与超临界 CO_2 对页岩强度的影响规律相同, 浸泡后页岩的弹性模量同样出现了一定程度的降低。

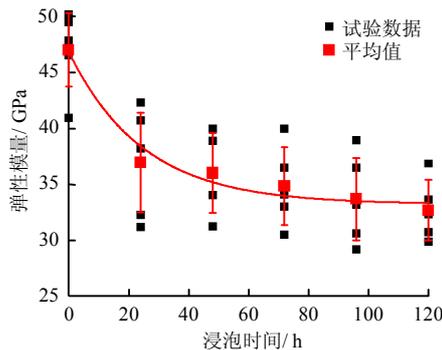


图4 浸泡前后页岩的弹性模量对比图
Fig.4 Soaking time effect on Young's modulus

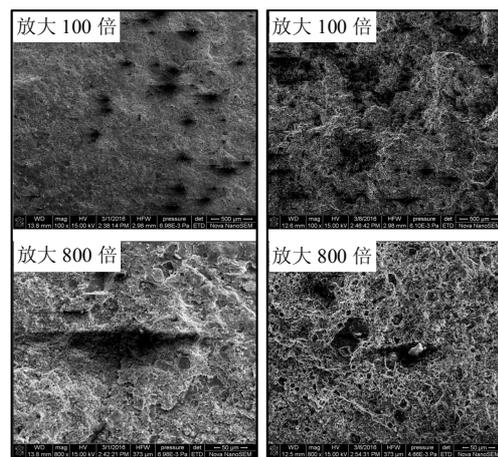
综上所述, 超临界 CO_2 对页岩力学特性有一定的劣化作用, 且随浸泡时间的加长, 页岩强度的损失量呈现不断增大的变化规律。

3.2 超临界 CO_2 与页岩相互作用机制分析

首先, 浸泡试验过程中, 当试件安装完成后, 超临界 CO_2 注入中间容器, 此时, 由于页岩只承受围压的作用, 将使页岩发生一定的压缩, 从而导致页岩产生初始损伤; 随浸泡时间的增加, 超临界 CO_2 进入页岩内部, 使页岩内部产生一定的孔隙压力, 在恢复部分初始压缩损伤的同时, 由于页岩对 CO_2 有较强的吸附能, 页岩吸附 CO_2 使其表面自由能降低, 将发生一定的膨胀变形^[14], 从而对页岩产生膨胀变形损伤。当浸泡试验完成后从中间容器中取出试件, 此时试件周围的围压直接卸除, 但页岩内部的孔隙压力以及吸附在试件内部的 CO_2 却无法迅速卸除, 相关研究表明, 该作用的卸除将有一个滞后的过程^[15], 因此, 在试件内部 CO_2 的作用下, 也会对页岩产生一个较大的膨胀变形, 仍然会对试件产生损伤。其次, 浸泡试验过程中, 随着超临界 CO_2 浸泡时间的延长, 在化学作用下, 页岩中的黏土矿物脱出结合水, 颗粒变小, 并从页岩内部萃取出部分有机质等矿物溶质, 导致其矿物组成也将发生一定变化, 该变化一方面使页岩内原生孔隙结构表面

因被溶蚀而增大, 另一方面在表面微观结构上产生新的孔隙、裂隙结构, 从而改变页岩的微观机构, 进而影响页岩的力学特性。为了进一步分析超临界 CO_2 与页岩的相互作用机制, 对浸泡前后的页岩进行了 SEM、XRD 及孔隙结构对比测试。

图 5 所示为通过扫描电镜得出的浸泡前后页岩试件的表面形貌图 (分别放大 100 倍和 800 倍)。左边是未浸泡的扫描图片, 图中可以看出未浸泡的样品表面相对光滑, 放大 100 倍时图中有黑色阴影, 当放大到 800 倍后, 可见该阴影只是微凸的台阶, 表明页岩内的孔隙非常小。如图 5 右侧浸泡后的扫描图像所示, 浸泡后的样品表面则更加粗糙, 在放大 100 倍时就可以发现大面积的阴影, 当放大到 800 倍后, 发现该阴影是由页岩内的孔隙造成的, 而且阴影周围的孔隙明显也比未浸泡时多。由此表明在超临界 CO_2 的作用下, 浸泡前后页岩的结构产生了显著变化。



(a) 未浸泡 (b) 浸泡 120 h

图5 页岩的表面形貌图
Fig.5 SEM images of shale

X 射线衍射全岩分析结果显示 (如图 6 所示), 龙马溪组页岩的矿物组成中, 脆性矿物 (石英、长石和方解石类等) 富集。相比未浸泡的页岩, 随浸泡时间加长, 浸泡后的页岩的矿物成分呈现不同程度的变化。除石英的含量在浸泡后有所增大外, 其余矿物成分均随浸泡时间增长逐步下降, 其中碳酸盐矿物 (包括方解石和白云石) 含量的降低尤为明显, 方解石随浸泡时间延长依次降低 19.7%、29.6%、34.5%、39.4%、39.7%; 白云石依次降低 1.1%、3.4%、4.6%、5.7%、5.8%。而石英与 CO_2 基本不反应^[16], 可认为浸泡后页岩中石英含量百分数的升高是由于

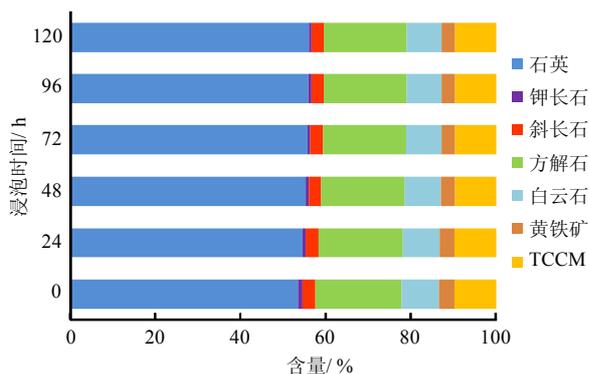
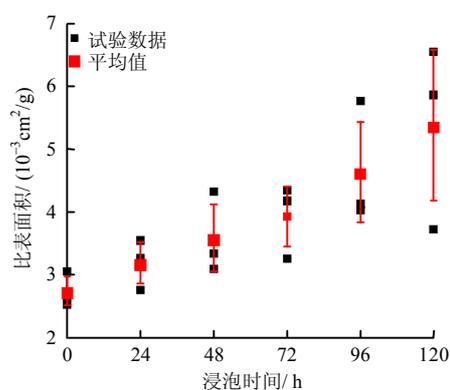


图6 XRD分析结果

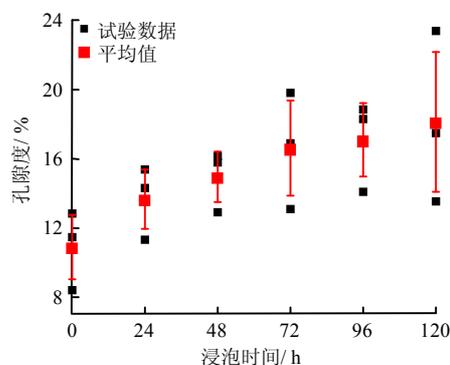
Fig.6 XRD results

页岩与超临界 CO₂ 反应后总质量减少所致, 浸泡后石英含量百分数越高则说明页岩中其他矿物成分与超临界 CO₂ 反应消耗的程度越大。

图7所示为超临界 CO₂ 浸泡时间对页岩比表面积和孔隙度的影响。图中数据的平均相对标准偏差分别为 14.17% 和 16.67%, 相对误差较大, 但是考虑到岩石样品的不均匀性以及测试样品体积较小, 相关研究表明这样的标准偏差是可以接受的^[17]。从图 7(a)、7(b)中可以看出, 经过超临界 CO₂ 作用后,



(a) 比表面积



(b) 孔隙度

图7 浸泡前后页岩的比表面积和孔隙度对比图

Fig.7 Soaking time effect on the specific surface area and porosity of shale

页岩的比表面积、孔隙度呈现不断增大的趋势, 表明超临界 CO₂ 对页岩的孔隙结构产生了影响, 且这种影响会随着浸泡时间延长而加深。但超临界 CO₂ 对孔隙结构的影响的速率并非一直不变, 而是随着时间的增加, 影响速率不断减小, 初步分析可知, 该现象可能是由于超临界 CO₂ 腐蚀矿物的速率随着时间的增加而减弱导致。

综上所述, 一方面, 超临界 CO₂ 与页岩之间的物理化学作用会对页岩的颗粒骨架和孔隙结构产生影响, 如页岩的体积膨胀变形会促进微裂缝的产生、孔隙度的增大, 从而减弱岩石的强度; 另一方面, 超临界 CO₂ 与页岩之间的化学反应, 改变了页岩的主要矿物成分组成, 同时降低其胶结程度, 直接导致岩石颗粒间黏聚力的下降。因此, 页岩浸泡超临界 CO₂ 后, 其力学性质发生了不同程度的劣化。

4 结 论

(1) 超临界 CO₂ 作用后页岩的抗拉强度、三轴抗压强度、弹性模量均出现不同程度的减小, 其中抗拉强度的损失率最大, 且随浸泡时间的加长, 页岩强度的损失量呈增大的变化规律。

(2) 超临界 CO₂ 与页岩之间的物理化学作用, 导致页岩的孔隙度和比表面积均增大, 影响页岩的颗粒骨架和孔隙结构, 进而导致其力学特性发生了不同程度的劣化。

(3) 超临界 CO₂ 与页岩之间的化学反应也是页岩力学特性损伤的原因之一, 其改变了页岩的主要矿物成分组成, 使页岩中的胶结程度降低, 直接导致岩石颗粒间黏聚力的下降。

本文通过试验研究得出超临界 CO₂ 对页岩力学特性有劣化作用, 初步分析其原因包括增大页岩孔隙度和改变页岩矿物组成两方面。关于页岩与超临界 CO₂ 之间的具体化学反应以及超临界 CO₂ 浸泡温度和压力对页岩力学特性的影响规律, 后续将开展进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 王玉满, 董大忠, 李建忠, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. 石油学报, 2012, 33(4): 551-561.
WANG Yu-man, DONG Da-zhong, LI Jian-zhong, et al. Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Lower Silurian, southern Sichuan[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(4): 551-561.

- [2] TSUYOSHI I, KAZUHEI A, TOMOYA N, et al. Acoustic emission monitoring of hydraulic fracturing laboratory experiment with supercritical and liquid CO₂[J]. **Geophysics Research Letters**, 2012, 39(3): 1—6.
- [3] 李庆辉, 陈勉, 金衍. 含气页岩破坏模式及力学特性的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(增刊 2): 3763—3771.
- LI Qing-hui, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Experimental research on failure modes and mechanical behaviors of gas-bearing shale[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2012, 31(Supp.2): 3763—3771.
- [4] 刁海燕. 泥页岩储层岩石力学特性及脆性评价[J]. 岩石学报, 2013, (9): 3300—3306.
- DIAO Hai-yan. Rock mechanical properties and brittleness evaluation of shale reservoir[J]. **Acta Petrologica Sinica**, 2013, (9): 3300—3306.
- [5] 杨建, 付永强, 陈鸿飞, 等. 页岩储层的岩石力学特性[J]. 天然气工业, 2012, (7): 12—14.
- YANG Jian, FU Yong-qiang, CHEN Hong-fei, et al. Rock mechanical characteristics of shale reservoir[J]. **Natural Gas Industry**, 2012, (7): 12—14.
- [6] 杨恒林, 申瑞臣, 付利. 含气页岩组分构成与岩石力学特性[J]. 石油钻探技术, 2013, 41(5): 31—35.
- YANG Heng-lin, SHEN Rui-chen, FU Li, et al. Composition and mechanical properties of gas shale[J]. **Petroleum Drilling Techniques**, 2013, 41(5): 31—35.
- [7] 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, et al. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO₂[J]. **Petroleum Drilling Techniques**, 2011, 39(3): 30—35.
- [8] LAHANN R, MASTALERZ M, RUPP J A, et al. Influence of CO₂ on New Albany Shale composition and pore structure[J]. **International Journal of Coal Geology**, 2013, 108: 2—9.
- [9] BUSCH A, ALLES S, GENSTERBLUM Y, et al. Carbon dioxide storage potential of shales[J]. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 2008, 2: 297—308.
- [10] LU YIYU, AO XIANG, TANG JIREN, et al. Swelling of shale in supercritical carbon dioxide[J]. **Journal of Nature Gas Science and Engineering**, 2016, 30: 268—275.
- [11] THOMAS F R, MICHAEL J B, ANDREW C A, et al. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions[J]. **Energy & Fuels**, 2013, 27(6): 3099—3109.
- [12] 董丙响, 程远方, 刘钰川, 等. 页岩气储层岩石物理性质[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2013, 28(1): 25—28.
- DONG Bing-xiang, CHENG Yuan-fang, LIU Yu-chuan, et al. Physical properties of shale gas reservoirs[J]. **Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)**, 2013, 28(1): 25—28.
- [13] 李庆辉, 陈勉, 金衍, 等. 页岩气储层岩石力学特性及脆性评价[J]. 石油钻探技术, 2012, 40(4): 17—22.
- LI Qing-hui, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Rock mechanical properties and brittleness evaluation of shale gas reservoir[J]. **Petroleum Drilling Techniques**, 2012, 40(4): 17—22.
- [14] 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, 12: 2893—2899.
- AO Xiang, LU Yi-yu, TANG Ji-ren, et al. Deformation properties of shale by sorbing carbon dioxide[J]. **Journal of China Coal Society**, 2015, 12: 2893—2899.
- [15] CHEN T Y, FENG X T, PAN Z J, et al. Experimental study of swelling of organic rich shale in methane[J]. **International Journal of Coal Geology**, 2015, 150: 64—73.
- [16] SEIFRITZ W. CO₂ disposal by means of silicates[J]. **Nature**, 1990, 345(6275): 486—486.
- [17] JIANG Yong-dong, LUO Ya-huang, LU Yi-yu, et al. Effects of supercritical CO₂ treatment time, pressure, and temperature on microstructure of shale[J]. **Energy**, 2016, 97: 173—181.