引用格式:程秋洋,杨洪志,游利军,等.页岩气层水-岩作用机理、特征及意义[J].油气地质与采收率,2024,31(6):96-108. CHENG Qiuyang, YANG Hongzhi, YOU Lijun, et al.Mechanism, characteristic, and significance of water-rock interaction in shale gas reservoirs[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2024,31(6):96-108.

页岩气层水-岩作用机理、特征及意义

程秋洋^{1,2},杨洪志³,游利军²,康毅力²,常程¹,谢维扬¹,贾 钠⁴,唐雪峰¹ (1.中国石油西南油气田公司页岩气研究院,四川成都 610056; 2.油气藏地质及开发工程全国重点实验室西南石油大学, 四川成都 610500; 3.中国石油西南油气田公司,四川成都 610051; 4.工程与应用科学学院里贾纳大学,加拿大 SKS4S0A2)

摘要:页岩气效益开发依赖水平井分段水力压裂技术,然而水基钻井液、碱性油基钻井液、滑溜水压裂液、前置酸液和氧化性破 胶液与页岩发生水-岩作用,潜在影响着钻井过程井壁稳定、压裂改造效果、压后闷井及返排效果。通过系统综述国内外页岩 气层水-岩作用机理、水-岩作用下页岩组构响应特征,讨论了水-岩作用对页岩气开发的意义。综述认为,页岩富含水敏性组分 黏土矿物等、酸敏性组分碳酸盐矿物、碱敏性组分石英等和氧敏性组分有机质和黄铁矿;页岩矿物组分水解程度极低,但黏土 矿物水化膨胀、促缝现象突出;页岩孔隙和裂缝的分布均与化学不稳定组分石英、碳酸盐矿物、有机质和黏土矿物密切相关,化 学溶蚀包括酸化溶蚀、碱液侵蚀和氧化溶蚀;水-岩作用下页岩组分溶蚀,诱发孔缝溶扩并劣化岩石力学性质。研究指出,推动 工作液配方优化,攻关应用氧化性酸液和氧化性压裂液,有利于提高压裂造缝效果和促进吸附气产出,提高气层采收率;基于 闷井压降曲线拐点确定最长闷井时间,构建考虑缝网导流能力保护的控压生产制度,有利于指导气井生产全过程合理控压,延 长稳产期,提高单井产量。

关键词:页岩气层;水力压裂;工作液;水-岩作用;氧化;闷井;控压生产
 文章编号:1009-9603(2024)06-0096-13
 中图分类号:TE357.1

DOI:10.13673/j.pgre.202308031 文献标识码:A

Mechanism, characteristic, and significance of water-rock interaction in shale gas reservoirs

CHENG Qiuyang^{1,2}, YANG Hongzhi³, YOU Lijun², KANG Yili², CHANG Cheng¹, XIE Weiyang¹, JIA Na⁴, TANG Xuefeng¹

 (1.Shale Gas Research Institute, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Chengdu City, Sichuan Province, 610056, China; 2.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, City, Sichuan Province, 610500, China; 3.PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Chengdu, City, Sichuan Province, 610051, China; 4.Program of Petroleum Systems Engineering, Faculty of Engineering and Applied Science in University of Regina, Regina, SKS4S0A2, Canada)

Abstract: Horizontal well multi-stage hydraulic fracturing technology makes the development of shale gas reservoirs efficient. However, water-rock interaction between shale rock and the work fluids like water-base drilling fluid, alkaline oil-base drilling fluid, slick-water fracturing fluid, pre-acid fluid, and oxidizing rubber breaking fluid may potentially affect wellbore stability, fracturing stimulation effect, shut-in performance, and flowback efficiency during the drilling process. This paper discusses the signifi-

收稿日期:2023-08-28。

作者简介:程秋洋(1992—),男,四川仁寿人,博士,从事储层保护、水-岩作用和页岩气勘探开发相关的科研工作。E-mail:cqygm@foxmail.com。

通信作者:游利军(1976—),男,河南洛阳人,教授,博士。E-mail:youlj0379@126.com。

基金项目:中国石油天然气集团公司科技专项"页岩气规模增储上产与勘探开发技术研究"(2023ZZ21),非常规油气层保护四川省青年科技创 新研究团队项目"页岩气层氧化协同水力压裂减量增渗方法研究"(2021JDTD0017),中国石油西南油气田公司博士后科研项目"页岩自支撑 裂缝气-水流动机理及生产制度优化研究"(20230304-13)。

cance of water-rock interaction on shale gas development by systematically summarizing the mechanism of water-rock interaction and the response characteristics of shale pore structure under water-rock interaction in shale gas reservoirs in China and abroad. Shale is found rich in water-sensitive components such as clay minerals, acid-sensitive components such as carbonate minerals, alkali-sensitive components such as quartz, and oxidative-sensitive components such as organic matter and pyrite. The hydrolysis of shale components is very poor, while hydration swells and associated fracture generation due to clay minerals are prominent. The distribution of pores and fractures in shale is closely related to the chemically unstable components of quartz, carbonate minerals, organic matter, and clay minerals. Chemical dissolutions include acidizing, alkali, and oxidative dissolutions. The dissolution of shale components under water-rock action induces the dissolution and enlargement of pores and fractures, which also impairs the mechanical properties of rock. It is pointed out that optimizing working fluid, like the application of oxidative-acid and oxidative fracturing fluid, is conducive to improving the fracturing stimulation effect, promoting adsorption gas production, and improving shale gas recovery. Meanwhile, determining the maximum shut-in time based on the inflection point of the pressure drop curve and constructing the pressure control production system considering the protection of the diversion capacity of the fracture network can guide the reasonable pressure control in the whole process of gas well production, extend the stable production period, and increase the production of a single well.

Key words: shale gas reservoirs; hydraulic fracturing; working fluids; water-rock interaction; oxidation; shut-in; pressure control production

富有机质页岩储层蕴含丰富的天然气资源,甲 烷气体主要以游离态和吸附态赋存于有机质孔隙、 黏土矿物晶间孔隙或粒间孔隙^[1]。页岩气产出通常 需经历解吸-扩散-渗流多尺度传输过程,但因纳米 孔隙内吸附气解吸-扩散过程缓慢、游离气扩散-渗 流阻力大,产出效率极低^[2]。以"甜点段"为目标的 水平井分段水力压裂改造技术,通过"人造高渗区, 重构渗流场"使得页岩气效益开发^[34]。

在页岩气层效益开发全过程中,随着各类工作 液包括水基钻井液、碱性油基钻井液、滑溜水压裂 液、前置酸液和氧化性破胶液的注入,页岩与这些 工作液会发生一系列物理化学反应,导致岩石孔隙 结构和岩石力学性质发生改变,即称作水-岩作用。 在施工正压差、岩石孔缝毛细管力和渗透压驱动 下,工作液渗吸分布使得页岩气层水-岩作用普遍存 在,潜在影响着钻井过程井壁稳定、压裂改造效果、 压后闷井及返排效果。在页岩气地质-工程一体化 开发的背景下,水-岩作用对实现"钻好井、压好井、 管好井"的目标构成潜在挑战。

正确深入认识页岩气层水-岩作用机理、特征, 有利于指导页岩气井工作液配方优化,推动排采制 度优化。目前,针对页岩气层水-岩作用机理、特征 的实验研究已有广泛报道,基于水-岩作用的压后闷 井制度优化成为研究热点。为了系统全面地认识 页岩气层水-岩作用机理、特征,充分挖掘水-岩作用 对页岩气效益开发的启示,笔者通过综述国内外页 岩气井常见水-岩作用机理以及水-岩作用下页岩组 构响应特征,结合页岩气开发的地质和工程特征, 探讨水-岩作用对页岩气开发的意义。

1 页岩气层水-岩作用机理

根据矿物类型的分类原则,页岩矿物组分分为 3大类:第①类是黏土矿物;第②类是碳酸盐矿物 (包括方解石、白云石);第③类是石英、黄铁矿、长 石和磷酸盐矿物^[5]。黏土矿物遇水易膨胀,碳酸盐 矿物遇酸易溶蚀,石英及黏土矿物遇碱会发生侵 蚀,还原环境沉积产物黄铁矿,有机质易在富氧条 件下发生氧化溶蚀。

1.1 中性水溶液

中性水溶液对页岩矿物组分的溶解效率通过 水解常数表征:水解常数越小,矿物越难水解(表 1)^[6-7]。ALI等实验发现,在65℃条件下页岩粒屑样 (粒径约为1μm)经蒸馏水浸泡21d后(固液比为1 g:5 mL),各矿物组分水解速率极低、矿物溶解效果 不明显(表2)^[8]。

页岩富含由伊利石、伊/蒙间层矿物、绿泥石和 高岭石组成的黏土矿物,其晶体结构和物理化学性 质决定了页岩强水化能力。水分子和水化阳离子 在黏土矿物层或其晶层表面吸附、聚集形成双电 层,增大层间排斥力并扩大层间距,造成黏土矿物 水化膨胀^[9]。黏土矿物水化膨胀包括表面水化、离 子水化和渗透水化3种机理:表面水化是指黏土矿 物在表面水化能驱动下对水分子的吸收作用;离子 水化是指黏土矿物所含硅酸盐晶片上的补偿性阳 离子周围形成的水化壳;渗透水化则起始于前两者 之后,由扩散双电层排斥力和渗透压共同作用导 致^[10]。所有黏土矿物都会发生表面水化,作用距离

表 1 页岩矿物组分的水解机理与水解常数 ⁽⁷⁾ Table 1 Hydrolysis mechanism and hydrolysis constant of mineral components in shale ^[7]						
矿物组分	水解反应式	水解常数/(mol/L)				
方解石	$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$	3.8×10 ⁻⁹				
白云石	$CaMg(CO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2CO_3^{2-}{}_{(aq)} + Mg^{2+}{}_{(aq)}$	10 ⁻¹⁷				
石英	$SiO_{2(s)} \rightarrow HSiO_{3(aq)} + H^+$	$10^{-9.9} \sim 10^{-11.7}$				

表1	页岩矿物组分的水解机理与水解常数[7]

方解石	$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}{}_{(aq)}$	3.8×10 ⁻⁹
白云石	$CaMg(CO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2CO_3^{2-}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)}$	10-17
石英	$\mathrm{SiO}_{2\mathrm{(s)}} \rightarrow \mathrm{HSiO}_{3\mathrm{(aq)}} + \mathrm{H}^+$	$10^{-9.9} \sim 10^{-11.7}$
伊利石	$(\mathbf{K},\mathbf{H}_{3}\mathbf{O},\mathbf{N}a) (\mathbf{A}\mathbf{I},\mathbf{M}g,\mathbf{F}e)_{2} (\mathbf{S}\mathbf{i},\mathbf{A}\mathbf{I})_{4} (\mathbf{S}\mathbf{i},\mathbf{A}\mathbf{I})_{4} \mathbf{O}_{10}[(\mathbf{O}\mathbf{H})_{2},(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})] \rightleftharpoons \mathbf{K}^{+} + \mathbf{N}a^{+} + \mathbf{M}g^{2+} + 2 \sim 68\mathbf{A}\mathbf{I}(\mathbf{O}\mathbf{H})^{-} + \mathbf{H}_{4}\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_{4}^{+} + 4(\mathbf{O}\mathbf{H})^{-} + \mathbf{H}_{4}\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_{4}^{+} + 4(\mathbf{O}\mathbf{H})^{-} + \mathbf{H}_{4}\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_{4}^{+} + 4(\mathbf{O}\mathbf{H})^{-} + \mathbf{H}_{4}\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_{4}^{+} + \mathbf{H}\mathbf{S}\mathbf{i}\mathbf{O}_{4}^{+} + \mathbf{H}\mathbf{S}$	$10^{-45.8} \sim 10^{-73}$
高岭石	$Al_2Si_2O_5 (OH)_4 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$	$10^{-37} \sim 10^{-40}$
钾长石	3 KAlSi $_{3}O_{8} \rightleftharpoons $ KAl $_{2}$ (AlSiO $_{10}$)(OH) $_{2} + 6$ SiO $_{2}+2$ K $^{+}$	1.1×10 ^{-20.04}
斜长石	$5\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2$	$1.1 \times 10^{15} \sim 2.5 \times 10^{-15}$
黄铁矿	$\text{FeS}_{2(s)} + \text{H}_{2}\text{O}_{(1)} \rightarrow 4\text{Fe}^{2^{+}}_{(aq)} + 7\text{S}^{2^{-}} + \text{SO4}^{2^{-}}_{(aq)} + 8\text{H}^{+}$	$10^{-15.2} \sim 10^{-17.6}$

表2 北美页岩水解前后的矿物组成对比^[8]

Table2 Comparison of mineral components before and after hydrolysis of shale samples from North America^[8] %

页岩产地	岩样 类型	矿物组成及含量													
		方解石	白云石	石英	钾长石	斜长石	黄铁矿	磷灰石	沸石	石膏	蒙脱石	绿泥石	高岭石	伊利石	伊/蒙间层
Barnett	水解前	0	0	29	0	0	0	10	0	0.5	5	5	0	33	15
	水解后	0	0	29	0	0	0	9	0	0	4	3	0	29	21
Marcellus	水解前	32	5	30	0	0	5	1	0	0.2	0	0	0	19	5
	水解后	32	5	30	0	0	5	0	0	0	0	0	0	19	4
Eagle Ford	水解前	63	4	22	0	0	0	1	0	4	0	0	5	0	0
	水解后	65	3	21	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
Green River	水解前	0.4	74	5	4	0	0	0.6	5	0.4	0	0	0	4	4
	水解后	0	76	5	4	0	0	0	5	0	0	0	0	3	4

约为1 nm;渗透水化作用距离大于10 nm,且体积膨 胀大、膨胀压小,平衡所需时间长^[11]。

1.2 碱液

相比水基钻井液,油基钻井液抗污染能力强、 抑制性强且有利于保持井壁稳定,目前已广泛应用 于页岩气井。为保证油基钻井液的流变性和各种 处理剂的活性,通常使用烧碱或石灰调节钻井液 pH 值,油基钻井液pH值一般大于9^[12-13]。

页岩因黏土矿物含量高、矿屑颗粒微小,易发 生碱液侵蚀[12-13]。在碱性环境中,石英、长石和黏土 矿物的溶蚀速率随着碱液 pH 值的升高而增加^[14]。 在pH值为2.0~8.5时,石英溶蚀率保持不变;随着 pH值的增大,溶蚀率急剧增大,同时温度升高也会 提高溶蚀率[15]。长石通常情况下能与一定浓度的 氢氧化钠(NaOH)溶液反应。碱液会侵蚀高岭石、 蒙脱石和伊利石等黏土矿物,其中高岭石被侵蚀后 会生成非晶硅、三水铝石、钠长石和方沸石[12]。反 应方程式比较复杂,甚至多步反应相互关联。页岩 矿物组分碱液侵蚀强弱序列为:蒙脱石>高岭石>伊 利石>斜长石>石英>正长石^[16]。页岩与碱液发生反 应,反应生成物组分以硅酸盐矿物为主,含少量的 碳酸盐化合物和氢氧化物^[17]。KANG等实验发现, 四川盆地龙马溪组页岩与碱液反应十分缓慢,碱液 浓度、温度二者均与反应速率呈正相关,分别符合 幂函数和指数函数关系^[18]。

1.3 酸液

作为储层增产改造的常用工作液,酸液可直接 侵入页岩的微孔缝,引发多种复杂反应。碳酸盐矿 物暴露于酸性环境时具有高度活性,盐酸与方解石 反应迅速,而与白云石反应相对较慢。 GONNENTHAL等通过开展 60 ℃条件下单矿物与 酸液(pH=4)反应实验发现,方解石的反应速率为 10⁻⁵~10⁻³ mol/(m²·s), 白云石反应速率为10⁻⁷~10⁻⁵ $mol/(m^2 \cdot s)^{[19]}$ 。当盐酸侵蚀绿泥石晶层时, Al^{3+} 、 Mg²⁺和Fe²⁺离子的浸出会导致绿泥石的过度溶 解^[20],同时H⁺离子还会导致绿泥石矿物表面的整体 溶解^[21]。高岭石表面整个晶格中几乎没有同晶取 代现象,因而具有非常高的酸化稳定性,一般仅与 高浓度(约为21%~26%)的盐酸在高温下发生化学 反应^[22]。页岩组分伊利石与盐酸反应,其整体结构 会被破坏,并从页岩表面被完全剥落^[23]。伊利石酸 化反应产物是微粒运移的主要来源,会导致储层内 孔喉堵塞和渗透率降低^[24]。此外,高温环境也有利 于伊利石、绿泥石和钠长石的酸化溶蚀。BLACK 等实验发现,60 ℃条件下钠长石在pH=4的酸液中 反应速率大约为10⁻¹⁰ mol/(m²·s);黏土矿物的反应 速率为10⁻¹⁴~10⁻¹⁰ mol/(m²·s),且高岭石和伊利石 的反应速率高于绿泥石和蒙脱石^[25]。黄铁矿是硫 化矿物家族中最常见的矿物之一,可以被盐酸有效 地溶解。

1.4 氧化性流体

黑色页岩地层由于构造抬升暴露于地表后,随 着氧化-还原电位的升高,有机质、黄铁矿赋存的化 学平衡被破坏,极易在富氧地表水作用下发生氧化 分解反应^[26]。有机质与黄铁矿氧化过程形成的酸 性水,不仅造成碳酸盐矿物的溶蚀,还会导致长石、 伊利石、绿泥石矿物中的金属阳离子溶出以及硅酸 盐矿物水解。石英在酸性、氧化条件下均不易被分 解。如表3所示,对比分析地表环境下黑色页岩组 分的稳定性发现,有机质和黄铁矿是主要风化氧化 对象。

过氧化氢(H₂O₂)、过硫酸铵(Na₂S₂O₈)和二氧化 氯(ClO₂)等氧化剂已被广泛应用于油气钻井、完井、 增产改造和提高采收率等环节^[28-30]。MIKUTTA等 实验揭示了H₂O₂、Na₂S₂O₈和次氯酸钠(NaClO)溶液 对土壤中有机质的溶蚀能力^[31]。煤岩有机质氧化 降解伴随着烯烃的生成和脱羧基反应,且随着氧化 程度的增加,依次发生脱羧反应和开环反应^[32]。已 有实验证实,NaClO/H₂O₂对页岩组分有机质、黄铁 矿及碳酸盐矿物的溶蚀^[33-34]。在H₂O₂分子氧化黄铁 矿过程中,S₂O₂²⁻和S₂O₃²⁻等硫代硫酸盐优先生成,然 后被进一步氧化为硫酸盐或分解为单质硫和亚硫 酸氢盐^[35]。页岩氧化反应速率与H₂O₂溶液浓度呈 幂函数关系,与温度呈指数函数关系;当H₂O₂溶液 质量分数为2%~10%时,龙马溪组页岩氧化活化能 为3.51~12.10 kJ/mol^[36]。

2 水-岩作用下页岩组构响应特征

根据页岩气井常见工作液的化学性质,水-岩作 用可划分为2类:非化学溶蚀和化学溶蚀。非化学 溶蚀主要指中性水溶液与页岩相互作用,虽然页岩 矿物组分水解程度极低,但黏土矿物水化膨胀致裂 现象突出。化学溶蚀包括酸化溶蚀、碱液侵蚀和氧 化溶蚀。页岩孔隙结构复杂,孔隙类型包括有机质 孔、黏土矿物孔和脆性矿物晶间孔,且层理和微裂 缝发育,这些孔隙和裂缝的分布均与化学不稳定组 分石英、碳酸盐矿物、有机质和黏土矿物密切 相关^[37]。

2.1 水化致裂

硬脆性泥页岩具有较显著的毛细管效应,同时 岩石矿物颗粒间微孔缝吸水后产生较强的水化膨 胀作用,协同促成微裂纹产生、扩展与连通。微裂 纹不断发展成裂缝并贯通,使岩石最终发生宏观破 坏^[38]。断裂力学理论认为,材料的破坏源于内部微 裂缝的产生、扩展和贯通。页岩胶结致密但微裂缝 发育,黏土矿物水化产生的膨胀应力易在裂缝尖端 形成应力集中,随着膨胀应力不断变大,一旦超过 裂缝尖端临界应力强度因子,微裂缝不断扩展导致 页岩破裂、垮塌^[39-40]。水-岩作用不仅会诱使页岩表 面非黏土矿物颗粒脱落,形成孔径跨度从几微米到 几十微米的无机孔隙,还会导致有机质与无机矿物 之间、无机矿物内部产生或衍生出微裂缝^[41]。 LIANG等通过建立考虑水化和润湿性(毛细管效

Table 3 Stability and weathering mechanism of shale components in surface environment ^[27]							
组分类型	组分名称	风化 稳定性	化学反应 类型	风化中的主要化学反应			
还原性组分	有机质(C)	不稳定	氧化	$\rm C + \rm H_2O + \rm O_2 \rightarrow \rm CO_3^{2-} + 2\rm H^+$			
	黄铁矿	不稳定	氧化	$ \begin{array}{c} FeS_{2}+3.5O_{2}+H_{2}O \rightarrow Fe^{2+}+2SO_{4}^{-2+}+2H^{+} \\ Fe^{2+}+0.25O_{2}+H^{+} \rightarrow Fe^{3+}+0.5H_{2}O \end{array} $			
	菱铁矿	不稳定	溶解、氧化	$FeCO_3+2H^+ \rightarrow Fe^{2+}+CO_2+H_2O$ $Fe^{2+}+0.25O_2+H^+ \rightarrow Fe^{3+}+0.5H_2O$			
碳酸盐矿物	方解石	不稳定	溶解	$CaCO_3+2H^+ \rightarrow Ca^{2+}+CO_2+H_2O$			
	白云石	不稳定	溶解	$CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$			
硅酸盐矿物	长石	次稳定	水解	长石→高岭石			
	黏土矿物	次稳定	水解	伊利石→蛭石、绿泥石→蛭石→高岭石+铁的氧化物或氢氧化物			
其他	石英	稳定					

表 3 地表环境下页岩组分稳定性与风化机理^[27]

应)的页岩裂纹扩展模型,认为页岩水化对应力强 度因子增量的影响较大,易造成页岩微裂缝扩 展^[42]。杨斌通过建立毛细管力作用下的页岩裂缝 尖端机械能释放率计算模型,定量阐述了毛细管力 作用下裂缝发生亚临界扩展的力学机理,解释了室 内常见的页岩吸水起裂现象^[43]。

在储层条件下,无机孔隙呈现为黏土矿物与非 黏土矿物颗粒之间的微裂缝,易造成页岩水化损 伤[44]。水化损伤主要沿页理面或原生裂缝发育方 向延伸,可分为3个阶段:大孔隙裂纹发展阶段、小 孔隙产生伴随大孔隙裂纹加剧扩展阶段、小孔隙加 剧扩展伴随大孔隙裂纹归并贯通至水化破坏阶 段^[45]。微观尺度的水化损伤在黏土矿物表面水化、 离子水化和渗透水化共同作用下逐渐演变为宏观 破裂,反映为岩石局部力学强度的连续性损失。黏 土矿物含量越高,发生水化损伤的可能性越大,页 岩结构破坏越严重且破坏发生的时间越短[46]。水 化损伤会加剧页岩在应力作用下的宏观破裂。在 较高各向同性压应力条件下,页岩水化不易产生裂 缝,而是导致微裂缝趋于闭合;而在低各向同性压 应力条件下,水化诱致裂缝优先沿页理萌生,并使 已有裂缝重新开启或扩展[47-48]。相比各向同性压应 力,各向异性压应力有利于形成水化诱致裂缝,且 应力各向异性越大,水化诱致裂缝的几何形状越 大,形成的裂缝也越多^[49-50]。LIU等采用离散单元 法(DEM)模拟,通过研究应力各向异性条件下非均 质页岩中黏土矿物膨胀对裂缝生成和孔隙度变化 的影响,证实应力各向异性促进了水-岩作用过程中 裂缝的产生[51]。

2.2 碱液侵蚀

碱液强烈侵蚀页岩表面矿物,产生大量侵蚀 孔^[18],增加页岩内部纳米孔隙体积和比表面积,使 岩石结构变疏松、岩石抗压强度大幅下降,进而导 致岩体裂缝扩展和缝宽增大,增强页岩裂缝应力敏 感性^[18]。康毅力等研究指出,钻井液侵入诱发的水 化膨胀和碱液侵蚀是页岩化学损伤的主要形式,也 是诱发脆性页岩破裂失稳的直接原因^[52]。由于氢 氧根(OH⁻)浓度对非膨胀性页岩水化有很大的积极 影响,碱液侵蚀还会促使页岩水化膨胀。当NaOH 或KOH溶液趋于中性时,页岩水化膨胀较强;pH值 为8~9时,水化分散降低;pH值大于9时,水化膨胀 再次得到增强^[53]。富有机质页岩水化能力随溶液 pH值增加而增强,碱液侵蚀作用、碱性水溶液侵入 增强黏土矿物水化,加剧裂缝扩展延伸^[54]。

2.3 酸化溶蚀

美国Bakken地区页岩经酸液处理后产生了大量溶蚀孔,其中最大孔径高达120 μm,孔隙连通性得到显著提高^[55]。MORSY等利用CT扫描对比观察了北美不同地区页岩经酸液处理后的孔隙度变化,发现富碳酸盐矿物页岩(Eagle Ford页岩)酸化溶蚀后孔隙度提高幅度最大,富黏土矿物页岩(Barnett页岩)的孔隙度减小(表4)^[56]。

酸液处理后,页岩内部通常会出现3类微裂缝: 应力诱导缝、酸化收缩缝和酸化溶蚀缝。对于富黏 土矿物页岩,酸化溶蚀使高岭石和绿泥石/黑云母区 边界处产生更为明显的应力诱导微裂缝,而绿泥石 区以酸化收缩缝为主;对于富碳酸盐矿物页岩,酸 化溶蚀缝分布在硬石膏区、方解石区、伊利石区和 有机质区^[57]。受页岩中碳酸盐矿物的分布影响,酸 化溶蚀会改变岩石内部微结构如微裂隙、微孔洞以 及节理,影响页岩矿物颗粒胶结强度、岩体强度和 变形及破坏特征^[58]。MORSY 等在93 ℃条件下开 展 Eagle Ford 页岩与稀盐酸溶液反应实验,发现反 应后的岩样弹性模量降低了25%~82%^[59]。酸损 伤后页岩硬度降低、微观结构变化均受反应矿物分 布的影响^[55]。酸化溶蚀导致页岩力学强度的劣化, 降低岩石破裂压力,有利于强化水力压裂改造 效果[60]。

2.4 氧化溶蚀

地表页岩风化的主要对象为有机质和黄铁矿, 氧化反应过程产生的酸性水又导致碳酸盐矿物的 溶蚀。在酸性水侵蚀下,矿物组分溶解、次生矿物

表4	北美贝石酸液处埋后质重损失和孔隙度变化的	
Table4	Mass loss and porosity change after acid treatment	of
	shale samples from North American ^[56]	%

页岩产地	盐酸质 量分数	溶蚀量	初始孔 隙度	酸化孔 隙度	孔隙度 变化率
	0.8	2.06	1.89	2.00	5.82
Marcellus	1.4	2.32	1.56	1.41	-9.12
	3.0	2.71	2.11	1.29	-38.86
	0.8	4.51	3.56	2.12	-40.45
Barnett	1.4	5.03	5.89	2.59	-56.03
	3.0	9.79	2.44	10.47	329.10
	0.8	7.73	2.67	3.29	23.22
Mancos	1.4	9.79	1.09	2.59	137.61
	3.0	11.86	0.78	2.71	247.44
	0.8	8.12	1.89	2.71	43.39
Eagle Ford	1.4	22.68	0.33	2.00	506.06
roru	3.0	49.87	1.78	27.29	1 433.15

生成及离子交换吸附作用,促使矿物成分发生转变 和矿物颗粒间的连接方式发生改变,岩石内部产生 大量微孔隙^[61]。

KUILA等选取东欧志留纪页岩、Havnesville页 岩、北美古生代页岩、Marcellus页岩和波罗的海盆 地页岩岩样,基于低压气体吸附、X射线衍射 (XRD)、岩石热解和氮气吸附等方法,对经NaClO 溶液处理后的页岩孔隙结构进行了表征,发现热成 熟度高的富有机质泥页岩中有机质的溶蚀,使得孔 径小于5 nm的孔隙体积明显减小,而孔径大于10 nm的孔隙体积明显增加^[62]。ZHU等采用相同的手 段对经Hoo。溶液处理后的中国鄂尔多斯盆地延长 组页岩进行了孔隙度、有机质和矿物学特征分析, 发现页岩 TOC 降低与孔隙体积增加呈正相关^[63]。 CHEN 等实验发现, 龙马溪组露头页岩经H,O, 溶液 充分反应后,纳米孔隙平均孔径从4.9 nm 增至24.5 nm,纳米孔隙体积(孔径<193.5 nm)从0.025 cm³/g 增至0.041 cm³/g,整体孔隙体积从0.015 cm³/g增至 0.079 cm³/g^[33]。HULL等观察页岩经氧化液浸泡前 后的原位SEM,发现页岩表面的黄铁矿与有机质氧 化溶蚀,原位生成溶蚀孔缝^[64]。氧化溶蚀不仅加速 微裂缝亚临界扩展,提高页岩水化致裂效率,还造 成页岩氧化损伤,加剧其在轴向应力作用下产生宏 观破裂[65-66];页岩裂缝柱样经蒸馏水浸泡后渗透率 提高 0.42~6.15倍, 而经氧化液浸泡后渗透率提高 5.53~65.45倍,且裂缝应力敏感性略有减弱[67]。

3 水-岩作用对页岩气开发的意义

基于地质-工程一体化的开发理念,川南页岩气 开发已经形成"定好井、钻好井、压好井、管好井"的 四好做法。井壁失稳是钻好井的最大障碍之一,提 高缝网的复杂程度是压好井的重要指标,合理的排 采制度设计是压后管好井的重要抓手。围绕水-岩 作用诱发井壁失稳的机理与防控,已有大量研究报 道^[17,52,54,68-69]。为此,主要针对强化压裂改造和闷井 稳产效果,瞄准工作液配方优化和页岩气井排采制 度优化,探讨水-岩作用对页岩气开发的潜在意义。

3.1 工作液配方优化

聚焦页岩气井压裂改造过程用到的前置酸液 和滑溜水压裂液,探讨能强化前置酸液降破功能的 氧化性酸液和促进吸附气解吸的氧化性压裂液。

3.1.1 氧化性酸液

为增强水力压裂改造效果,现场施工通常会预

先向页岩储层泵入适量酸液,通过溶蚀碳酸盐矿物 或其他岩石胶结物,降低岩石的破裂压力^[60]。储层 岩石破裂压力主要受岩石矿物组成、含量及分布控 制。据裸眼完井条件下产生垂直裂缝或水平裂缝 的岩石破裂压力计算公式分别为:

$$P_{\rm bv} = \frac{3\sigma_{\rm H} - \sigma_{\rm h} + \sigma_{\rm f} - 2\eta P_{\rm o}}{1 + \phi_{\rm c} - 2\eta} \tag{1}$$

$$P_{\rm bh} = \frac{P_{\rm ob} + \sigma_{\rm f} - 2\eta P_{\rm o}}{\phi_{\rm c} - 2\eta} \tag{2}$$

其中:

$$\eta = \frac{\phi(1 - 2\nu)}{2(1 - \nu)}$$
(3)

式中: P_{bv} 为为垂直裂缝破裂压力,MPa; σ_{H} 为最 大水平主应力,MPa; σ_{h} 为最小水平主应力,MPa; σ_{f} 为岩石单向抗拉应力强度,MPa; P_{o} 为孔隙内流体压 力,MPa; ϕ_{e} 为岩石接触点孔隙度,%; P_{bh} 为水平裂 缝破裂压力,MPa; P_{ob} 为上覆压力,MPa; ϕ 为岩石孔 隙度,%; ν 为泊松比。

由式(1)一(2)可知,对于某一特定储层,岩石 破裂压力与接触点孔隙度、泊松比和单向抗拉应力 强度密切相关^[70]。宏观尺度上,岩石矿物组分的化 学溶蚀会削弱岩石胶结强度,从而使岩石的内聚力 降低和内摩擦角减小;微观尺度上,宏观裂缝的产 生通常源于岩石内部大量微裂缝在应力作用下逐 渐扩展、汇集和贯通,并在积累到一定程度后形成 宏观破裂。

类比酸化溶蚀的降破机理,根据JY1HF页岩气 井储层基本物性参数(表5),基于页岩氧化溶蚀过 程孔径的变化,利用式(1)计算表征了氧化溶蚀过 程岩石破裂压力变化(表6),揭示了氧化溶蚀对页 岩储层岩石的降破效果。考虑H₂O₂等酸性氧化剂 能与稀盐酸等酸性液体共存,酸性氧化液(或酸液 与氧化液的混合液)对页岩的化学溶蚀将比单一酸 液具有更强的化学损伤降破效果。

3.1.2 氧化性压裂液

统计分析了四川盆地某页岩气区块300余口老 井的生产规律,这些井均采用10~13 mm油嘴放压 生产,井均EUR(预测的20a累积产气量)为1.13× 10⁸m³,井口压力递减快,无稳产期,产量表现出快 速递减、缓慢递减两段式特征,依次对应套管生产 阶段和油管生产阶段。在套管生产阶段,初始井口 压力为26.6 MPa,日均压降为0.07 MPa/d,日产气 量为10.1×10⁴m³/d,年递减率为67%,采出28%的 EUR;在油管生产阶段,初始井口压力为6.6 MPa, 日均压降为0.01 MPa/d,日产气量为5.2×10⁴m³/d,

表 5 JY IHF 贝若飞开储层基本物性参数 ⁽¹⁾ Table5 Basic parameters of reservoir physical properties of shale gas Well JY1HF ^[71]								
井深/m	垂向应力/MPa	泊松比	抗张强度/MPa	最大水平主应力/MPa	最小水平主应力/MPa	孔隙弹性常数	孔隙压力/MPa	
2 450	61.50	0.25	3.50	63.5	47.4	0.9	35.7	
쿡 Tabla6	表6 页岩氧化溶蚀过程岩石破裂压力计算 剧解吸产出,对压裂缝网实现有利的补给供气,使 (接触点孔隙度来源于文献[33]) 得生产后期表现为递减率降低、持续长时间稳产特							

 Calculation of rock rupture pressure during shale

 oxidation solution (Contact point porosity

 ohtsingd from Defense [22])

obtained from Reference[55])							
岩样类型	接触点孔隙度/%	$P_{\rm bv}/{ m MPa}$					
原样	3.90	144					
氧化处理5h	10.14	135					
氧化处理24 h	135	124					

年递减率为35%,采出14%的EUR,剩余58%的 EUR则需要通过工艺措施如增压、泡排、柱塞等来 获得。

从生产制度的执行来看,该区块气井生产初期 (前2年)执行定产降压制度,后期转为定压降产制 度。定压降产阶段井口压力从3.22 MPa逐年递减 至2.32 MPa,日产气量从2.8×10⁴m³/d逐年递减至 0.4×10⁴m³/d(图1a),累积产气量为5944×10⁴m³(图 1b),占气井EUR的54%。分析认为,页岩气开采初 期以裂缝网络中的游离气产出为主,且保持较高的 日产气量;随着地层压力快速降低,吸附气开始急



剧解吸产出,对压裂缝网实现有利的补给供气,使 得生产后期表现为递减率降低、持续长时间稳产特 征^[72]。何希鹏等通过分析中国渝东南彭水-武隆地 区常压页岩气井生产特征,证实吸附气更早解吸产 出有助于相对减缓气井产量递减速率^[73]。

页岩中吸附气含量占比为20%~85%,主要赋 存于纳米级有机质孔隙和无机孔隙,各类孔隙吸附 能力高低呈如下规律:有机质孔隙>黏土矿物孔隙> 石英孔隙^[74]。页岩甲烷吸附量与TOC呈线性正相 关,TOC高的页岩具有更大的比表面积,可以为甲 烷分子提供更多吸附位点[75];页岩中吸附气的赋存 通常与孔径小于5 nm的纳米孔隙相关,有机质为吸 附气提供更多纳米孔隙体积,氧化溶蚀对有机质分 子结构的破坏以及对页岩微纳米孔隙结构的改善, 有利于降低页岩中对甲烷的吸附量^[62]。同时,孔隙 表面形成的水膜能改变甲烷吸附的相互作用特性, 水分子通过毛细管凝聚占据孔隙空间,减小甲烷吸 附的有效表面积[76-77],表现为页岩湿样对甲烷分子 的吸附量相对降低[74]。类比常规压裂液置换吸附 气的行为,有机质氧化溶蚀会强化页岩水相吸附能 力^[78],因此氧化性压裂液有利于促使吸附气解吸, 潜在提高页岩气层采收率。

此外,针对压后闷井期间缝内流体压力随着压 裂液滤失而逐渐降低,杨斌通过开展页岩吸水促进 裂缝扩展的数值模拟研究,认为在缝内流体压力降 低到储层最小水平主应力之前,水-岩作用对增强闷 井效果的贡献均存在^[43]。在此基础上,氧化性压裂 液将在现有水化致裂的基础上,进一步增加闷井致 裂效果,增加缝网密度。

3.2 页岩气井排采制度优化

页岩气井在水力压裂改造后,将依次历经闷井、返排和生产3个主要阶段,本节主要探讨考虑水-岩作用的闷井制度和控压生产制度的优化。

3.2.1 闷井制度优化

当前,页岩气井压后闷井制度的制定主要基于 2方面考虑:支撑剂回流控制、水化致裂的压后持续 改造和水化诱发的储层损害如水相圈闭损害。现 场应用方面,支撑剂回流控制遵循页岩气井停泵后 缝内流体压力降低到闭合压力以下,作为最低开井 要求,即闷井时间的下限。室内实验方面,主要基 于水-岩作用下储层微改造和水相渗吸诱发储层损 害的双重效应,进而确定闷井时间的上限。

闷井期间,压裂液沿着压裂缝网渗吸扩散,对 应缝内流体压力的衰减。早期水相由压裂缝网向 次级裂缝分布,表现为压降幅度大、压降速率快。 在此过程中,水-岩作用致裂页岩会增加次级裂缝密 度、提高水相赋存空间,有利于促进水相渗吸分 布^[79],可维持较大的压降幅度、较高的压降速率;随 着缝内流体压力持续降低,渗吸造缝能力逐渐减 弱,水相沿裂缝面扩散进入孔隙占主导,导致水相 分布效率降低,表现为压降幅度减小、压降速率放 缓。这意味着整个过程会出现压降拐点即渗吸造 缝效率达到峰值(图2)。

为了验证这一观点,通过选取四川盆地某页岩 气区块同一区域内9口生产气井,统计闷井期间井 口压力随时间的变化规律,并进一步对闷井压力与 时间的对数关系求导,作出闷井压降速率变化规律 示意图(图3),发现在相同时间段压降速率也出现 拐点。分析认为,在拐点之前,水-岩作用致裂占主 导,延长闷井的利大于弊;在拐点之后,水相滞留诱 发的储层损害占主导,过度闷井的弊大于利。因 此,拐点的确定有利于指导最长闷井时间的优化 设计。







Fig.3 Change of average wellbore pressure derivative with shut-in time for wells in a shale gas block in Sichuan Basin

3.2.2 控压生产制度优化

在控压生产制度下,通过将气井生产压差逐渐 增加到最大,以期延缓裂缝导流能力的衰减,气井 产量呈逐渐增加至峰值后逐渐减小趋势^[80]。虽然 页岩气井初期日产气量及累积产气量偏低,但为气 井生产创造了一段相对高产的稳产期(图4a),从而 获得相对更高的EUR(图4b)^[81]。北美Hensivery盆 地页岩储层地层压力较高,与中国四川盆地页岩储 层地层压力相当,裂缝应力敏感性强,该地区页岩 气井实施控压生产制度后,单井EUR相比实施前平 均提高了28%^[80]。

水力压裂产生的复杂缝网主要包括有支撑剂 充填的支撑裂缝和无支撑剂充填的自支撑裂缝。



图4 四川某页岩气区块典型放压井/控压井的生产动态对比 Fig.4 Production performance comparison of typical production pressure free/controlled wells of a shale gas block in Sichuan

相比支撑裂缝,自支撑裂缝应力敏感性极强,易闭 合^[82]。在放大压差生产时,主裂缝短期内迅速泄 压,压力敏感损害导致靠近主裂缝区储层渗透率急 刷下降,快速形成储层损害区,过早阻挡外围气体 进入主裂缝系统,严重影响气井日产气量和累积产 气量^[83-85]。朱维耀等研究发现,应力敏感损害可导 致微裂缝发育的气井日产气量降低73.5%,导致微 裂缝不发育的气井日产气量降低39.7%^[86]。与此同 时,页岩与滑溜水压裂液接触后诱发润滑作用、水 化作用和侵蚀作用,会加剧裂缝渗透率的应力敏感 损害^[66, 87-88]。

为保证地层能量的充分利用,提高产气效率, 气井需要执行分阶段控压设计。如图4c所示,在气 井生产早期,储层有效应力相对较低,若生产压差 增大对提高产量的促进作用小于因应力敏感所引 起的抑制作用,为了保护压裂缝网的渗流能力,需 要针对缝网在水-岩作用下的应力敏感损害程度,进 一步将生产压差控制在合理的范围,从而提高地层 能量利用效率,延长气井稳产期;在气井生产晚期, 储层有效应力相对较高,若生产压差增大对提高产 量的促进作用大于因应力敏感所引起的抑制作用, 同时考虑页岩水化蠕变加剧裂缝闭合的时间效应, 需进一步提前放大压差,充分释放气井的增产潜 力,从而保证EUR最大。

4 结论

在当前水力压裂技术不可替代和水-岩作用不 可避免的情况下,"扬长避短、变害为利"的合理调 控水-岩作用对页岩气井增产稳产的损益双重效应, 有助于页岩气井实现"降本增效"开发。

页岩富含水敏性组分黏土矿物、酸敏性组分碳 酸盐矿物、碱敏性组分石英和氧敏性组分有机质和 黄铁矿,水-岩作用易改变岩石组构及力学性质。推 动工作液配方优化,攻关应用氧化性酸液和氧化性 压裂液,有利于潜在提高压裂造缝效果和促进吸附 气产出,进而提高气藏采收率。

考虑水-岩作用的损益双重效应,基于页岩气井 实际的闷井压降幅度、速率统计分析,寻找压降幅 度与速率的拐点,确定水相渗吸造缝的时间峰值, 有利于指导最长闷井时间的优化设计。考虑水-岩 作用下裂缝应力敏感性和蠕变特征,构建考虑保护 缝网导流能力的控压生产制度,有利于指导气井生 产全过程合理控压,充分利用地层能量,延长稳产

期,最大化EUR。

参考文献

- [1] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1 921-1 938.
- [2] SCHLOMER S, KROOSS B M. Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations [J]. Geofluids, 2004, 4(1): 81-108.
- [3] KROOSS B M, SCHAEFER R G. Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in watersaturated sedimentary rocks-I: a new experimental procedure [J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(3): 193-199.
- [4] 邹才能,丁云宏,卢拥军,等."人工油气藏"理论、技术及实践
 [J].石油勘探与开发,2017,44(1):144-154.
 ZOU Caineng, DING Yunhong, LU Yongjun, et al. Concept, technology and practice of "man-made reservoirs" development
 [J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(1): 144-154.
- [5] 蒋裕强,董大忠,漆麟,等.页岩气储层的基本特征及其评价
 [J].天然气工业,2010,30(10):7-12.
 JIANG Yuqiang, DONG Dazhong, QI Lin, et al. Basic features and evaluation of shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(10): 7-12.
- [6] ALI M, HASCAKIR B. A critical review of emerging challenges for the oil field waters in United States [C]. SPE E & P Health, Safety, Security and Environmental Conference-Americas, 2015, SPE-173529-MS.
- [7] KRAUSKOPF K, BIRD D. Introduction to geochemistry [M]. New York : McGraw-Hill, 1995.
- [8] ALI M, HASCAKIR B. Water/rock interaction for Eagle Ford, Marcellus, Green River, and Barnett shale samples and implications for hydraulic-fracturing-fluid engineering [J]. SPE Journal, 2018, 22(1): 162-171.
- [9] 胡中志.泥页岩水化应力模拟实验与预测方法研究[D].东营: 中国石油大学(华东),2007.

HU Zhongzhi. Study on simulation experiment and prediction method of the hydration stress of clay shale [D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2007.

[10] 汪徽.软岩膨胀特性测定方法研究[D].北京:北京科技大学, 2006.

WANG Hui. Study on the measurement method of soft rock swelling properties [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2006.

[11] 梁大川.泥页岩水化机理研究现状[J].钻井液与完井液,1997,14(6):31-33.

LIANG Dachuan. Review on the study of shale hydration mechanism [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1997, 14(6): 31-33.

[12] MOHNOT S M, BAE J H, FOLEY W L. A study of mineral/al-

kali reactions [J]. SPE Reservoir Engineering, 1987, 2 (4): 653-663.

[13] 康毅力,吴志均,汪建军,等.碱敏损害是塔里木盆地东河塘构
 造东河1井减产的主因[J].西南石油学院学报,1997,19(4):
 14-19.

KANG Yili, WU Zhijun, WANG Jianjun, et al. Alkali sensitivity damage: a critical factor causing drastic decrease in oil production for Well Donghe 1 in Tarim Basin[J]. Journal of Southwest Petroleum University : Edition of Natural Science, 1997, 19(4): 14-19.

- [14] THOMAS M. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: a review [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12): 1 224-1 231.
- [15] 曾允孚,夏文杰.沉积岩石学[M].北京:地质出版社,1986:
 195-220.
 ZENG Yunfu, XIA Wenjie. Sedimentary petrology [M]. Bei-

jing: Geological Publishing House, 1986:195-220.

- [16] 熊生春.碱溶液在地层多孔介质中的输运规律研究[D].北京: 中国科学院研究生院,2009:13-62.
 XIONG Shengchun. Study on alkaline transmission mechanism in porous media [D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2009:13-62.
- [17] 佘继平.页岩井周地层—封堵带系统突变失稳机理[D].成都: 西南石油大学,2016:34-52.
 SHE Jiping. Catastrophic instability mechanism to system consisted of plugging zone and rock in shale formation [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016: 34-52.
- [18] KANG Y, SHE J, ZHANG H, et al. Alkali erosion of shale by high-pH fluid: reaction kinetic behaviors and engineering responses [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 29: 201-210.
- [19] GONNENTHAL E, SPYOHER N. Drift-Scale coupled processes (DST and THC seepage) Models [R]. Yucca Mountain Project, Las Vegas, NV (United States), 2001.
- [20] SIMON D E, ANDERSON M S. Stability of clay minerals in acid [C]. SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, Louisiana, 1990, SPE-19422-MS.
- [21] HAMER M, GRAHAM R C, AMRHEIN C, et al. Dissolution of ripidolite (Mg, Fe-chlorite) in organic and inorganic acid solutions [J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67 (2): 654-661.
- [22] GAJAM S Y. Some aspects of hydrochloric acid-leaching of kaolinite clay[D].Tucson: The University of Arizona, 1985.
- [23] BIBI I, SINGH B, SILVESTER E. Dissolution of illite in salineacidic solutions at 25 °C [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2011, 75(11): 3 237-3 249.
- [24] KAMAL M S, MAHMOUD M, HANFI M, et al. Clay minerals damage quantification in sandstone rocks using core flooding and NMR [J]. Journal of Petroleum Exploration & Production Technology, 2019, 9: 593-603.
- [25] BLACK J R, CARROLL S A, HAESE R R. Rates of mineral

dissolution under CO_2 storage conditions [J]. Chemical Geology, 2015, 399: 134-144.

- [26] LITTKE R, KLUSSMANU U, KROOSS B, et al. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55 (11): 3 369-3 378.
- [27] 陈强.富有机质页岩碳酸盐矿物向硫酸钙转化诱发胀裂机理研究[D].成都:西南石油大学, 2018:19-76.
 CHEN Qiang. Swelling-induced fracturing of organic-rich shales in the replacement of calcite/dolomite by calcium sulfate [D].
 Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018:19-76.
- [28] 杨鹏飞.富有机质页岩与氧化液作用实验研究[D].成都:西南 石油大学,2017:10-11.

YANG Pengfei. Experimental study on the effect of rich organic shale and oxidizing solution [D]. Chengdu: Southwest Petro-leum University, 2017:10-11.

- [29] 游利军,康毅力,周洋,等.油气储层氧敏性概念、机理与意义
 [J].石油学报,2021,42(2):186-197.
 YOU Lijun, KANG Yili, ZHOU Yang, et al. Concept, mechanism and significance of oxidation sensitivity of oil and gas reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(2): 186-197.
- [30] LIN X, ZHANG S, WANG Q, et al. Improving the fracturing fluid loss control for multistage fracturing by the precise gel breaking time design[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 25: 367-370.
- [31] MIKUTTA R, KLEBER M, KAISER K, et al. Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate [J]. Soil Science Society of America Journal, 2005, 69(1): 120-135.
- [32] JING Z, BALUCAN R D, UNDERSCHULTZ J R, et al. Oxidant stimulation for enhancing coal seam permeability: swelling and solubilisation behaviour of unconfined coal particles in oxidants[J]. Fuel, 2018, 221: 320-328.
- [33] CHEN Q, KANG Y, YOU L, et al. Change in composition and pore structure of Longmaxi black shale during oxidative dissolution [J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 172: 95-111.
- [34] CHENG Q, YOU L, KANG Y, et al. An experimental investigation into the oxidative dissolution of typical organic-rich shale from China [J]. Marine & Petroleum Geology, 2021, 130: 105 117.
- [35] DIMITRIJEVIC M, ANTONIJEVIC M M, JANKOVIC Z. Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42(3): 377-386.
- [36] CHENG Q, YOU L, KANG Y, et al. Oxidative dissolution kinetics of organic-rich shale by hydrogen peroxide (H₂O₂) and its positive effects on improving fracture conductivity [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 89: 103 875.
- [37] 何松根.页岩多重孔隙水相自吸作用模型研究[D].成都:西南 石油大学,2017.

HE Songgen. Research of water imbibition model in shale multiple pores [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.

- [38] 石秉忠,夏柏如,林永学,等.硬脆性泥页岩水化裂缝发展的CT成像与机理[J].石油学报,2012,33(1):137-142.
 SHI Binzhong, XIA Bairu, LIN Yongxue, et al. CT imaging and mechanism analysis of crack development by hydration in hard-brittle shale formations [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33 (1): 137-142.
- [39] 卢运虎,陈勉,金衍,等.钻井液浸泡下深部泥岩强度特征试验研究[J].岩石力学与工程学报,2012,31(7):1 399-1 405.
 LU Yunhu, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Experimental study of strength properties of deep mudstone under drilling fluid soaking
 [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(7): 1 399-1 405.
- [40] 卢运虎,陈勉,安生.页岩气井脆性页岩井壁裂缝扩展机理[J]. 石油钻探技术,2012,40(4):13-16.
 LU Yunhu, CHEN Mian, AN Sheng. Brittle shale wellbore fracture propagation mechanism[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012, 40(4): 13-16.
- [41] 豆联栋.富有机质页岩储层的氧敏性及实验评价方法研究
 [D].成都:西南石油大学,2019:40-56.
 DOU Liandong. Study on oxygen sensitivity and experimental evaluation method of organic-rich shale reservoirs [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019: 40-56.
- [42] LIANG L, XIONG J, LIU X. Experimental study on crack propagation in shale formations considering hydration and wettability [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 23: 492-499.
- [43] 杨斌.水相自吸诱发页岩裂缝起裂扩展行为研究[D].成都:西南石油大学,2018.
 YANG Bin. Fracture initiation and propagation induced by water imbibition in shale [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [44] 马天寿,陈平.基于CT扫描技术研究页岩水化细观损伤特性
 [J].石油勘探与开发,2014,41(2):227-233.
 MA Tianshou, CHEN Ping. Study of meso-damane characteris-

tics of shale hydration based on CT scanning technology[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(2): 227-233.
[45] 王萍,屈展.基于核磁共振的脆硬性泥页岩水化损伤演化研究

[J].岩土力学,2015,36(3):687-693. WANG Ping, QU Zhan. NMR technology based hydration damage evolution of hard brittle shale[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(3): 687-693.

- [46] WANG Y, LIU X, LIANG L, 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: 103 103.
- [47] ZHANG S, SHENG J J. Effect of water imbibition on hydration induced fracture and permeability of shale cores [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 45: 726-737.

- [48] ZHANG S, SHENG J J. Effects of salinity and confining pressure on hydration-induced fracture propagation and permeability of Mancos shale [J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2017, 50(11): 2 955-2 972.
- [49] ZHANG S, SHENG J J. Effect of water imbibition on fracture generation in Mancos shale under isotropic and anisotropic stress conditions [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2018, 144(2): 04017113.
- [50] LIU K, SHENG J J. Experimental study of the effect of stress anisotropy on fracture propagation in Eagle Ford shale under water imbibition[J]. Engineering Geology, 2019, 249: 13-22.
- [51] LIU K, SHENG J J, ZHANG Z. A simulation study of the effect of clay swelling on fracture generation and porosity change in shales under stress anisotropy [J]. Engineering Geology, 2020, 278: 105829.
- [52] 康毅力,陈强,游利军,等.钻井液作用下页岩破裂失稳行为试验[J].中国石油大学学报:自然科学版,2016,40(4):81-89.
 KANG Yili, CHEN Qiang, YOU Lijun, et al. Laboratory studies of shale fracturing behaviors with rock-drilling fluid interactions[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2016, 40(4): 81-89.
- [53] 王行信,周书欣.砂岩储层黏土矿物与油层保护[M].北京:地 质出版社,1992.

WANG Xingxin, ZHOU Shuxin. Clay minerals and oil layer protection in sandstone reservoir [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992.

- [54] 俞杨烽.富有机质页岩多尺度结构描述及失稳机理[D].成都: 西南石油大学,2013:12-77.
 YU Yangfeng. Multi-scale structure description and borehole instability mechanism of organic rich shale [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2013:12-77.
- [55] WU W, SHARMA M M. Acid fracturing in shales: effect of dilute acid on properties and pore structure of shale[J]. SPE production & operations, 2016, 32(1): 51-63.
- [56] MORSY S, SHENG J J, HETHERINGTON C J, et al. Impact of matrix acidizing on shale formations [C]. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, 2013, SPE-167568-MS.
- [57] SHENG M, KHAN W A, CHENG S, et al. Characteristics of micro-fracturing in shales induced by dilute acid [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 88(1): 103 855.
- [58] WELDU T T, PARK D, JUNG H, et al. Effect of dilute acid on hydraulic fracturing of carbonate-rich shales: experimental study [J]. SPE Production & Operations, 2019, 34(1): 170-184.
- [59] MORSY S, HETHERINGTON C J, SHENG J J. Effect of lowconcentration HCl on the mineralogy, physical and mechanical properties, and recovery factors of some shales [J]. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 2015, 9: 94-102.
- [60] 曾义金,陈作,卞晓冰.川东南深层页岩气分段压裂技术的突破与认识[J].天然气工业,2016,36(1):61-67.
 ZENG Yijing, CHEN Zuo, BIAN Xiaobing. Breakthrough in

staged fracturing technology for deep shale gas reservoirs in SE Sichuan Basin and its implications [J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(1): 61-67.

[61] 凌斯祥,巫锡勇,孙春卫,等.黑色页岩化学风化过程的微观机 制及演化[J].成都理工大学学报:自然科学版,2017,44(2): 195-204.

LINU Sixiang, WU Xiyong, SUN Chunwei, et al. Research on micro-mechanism and evolution of black shale in chemical weathering process. [J]. Journal of Chengdu University of Technology:Science & Technology Edition, 2017, 44(2): 195-204.

- [62] KUILA U, MCCARTY D K, DERKOWSKI A, et al. Nanoscale texture and porosity of organic matter and clay minerals in organic-rich mudrocks[J]. Fuel, 2014, 135: 359-373.
- [63] ZHU X, CAI J, LIU W, et al. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: significance for petroleum geology and carbon cycle [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 160: 1-10.
- [64] HULL K L, JACOBI D, ABOUSLEIMAN Y. Oxidative kerogen degradation: a potentialapproach to hydraulic fracturing in unconventionals [J]. Energy & Fuels, 2019, 33 (6): 4 758-4 766.
- [65] YOU L, CHENG Q, KANG Y, et al. Imbibition of oxidative fluid into organic-rich shale: implication for oxidizing stimulation[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10 457-10 468.
- [66] 程秋洋,游利军,康毅力,等.氧化溶蚀作用对页岩水相自吸的 影响[J].油气地质与采收率,2020,27(4):94-103.
 CHENG Qiuyang, YOU Lijun, KANG Yili, et al. Effect of oxidative dissolution on water spontaneous imbibition in shale gas reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(4): 94-103.
- [67] 游利军,程秋洋,康毅力,等.氧化液作用下富有机质页岩裂缝 应力敏感性[J].油气地质与采收率,2018,25(4):79-85.
 YOU Lijun, CHENG Qiuyang, KANG Yili, et al. Fracture stress sensitivity of organic-rich shale under the action of oxidation fluid [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(4): 79-85.
- [68] HORSRUD P, HOLT R M, SONSTEBO E F, et al. Time dependent borehole stability: laboratory studies and numerical simulation of different mechanisms in shale [C]. Rock Mechanics in Petroleum Engineering, Delft, Netherlands, 1994, SPE-28060-MS.
- [69] HE W, SANDRA L G, RUSSELL S. et al. Shale-fluid interactions and drilling fluid designs [C]. International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 2014, IPTC-17235-MS.
- [70] 李传亮.射孔完井条件下的岩石破裂压力计算公式[J].石油钻 采工艺,2002,24(2):37-38.
 LI Chuanliang. Calculation formula of rock rupture pressure under perforation completion condition[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2002, 24(2): 37-38.
- [71] 严向阳,胡永全,李楠,等.泥页岩地层破裂压力计算模型研究[J].岩性油气藏,2015,27(2):109-113.

YAN Xiangyang, HU Yongquan, LI Nan, et al. Calculation model of breakdown pressure in shale formation [J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(2): 109-113.

- [72] 姚猛,胡嘉,李勇,等.页岩气藏生产井产量递减规律研究[J]. 天然气与石油,2014,32(1):63-66.
 YAO Meng, HU Jia, LI Yong, et al. Research on production decline regularity of production wells in shale gas reservoir [J]. Natural Gas and Oil, 2014, 32(1): 63-66.
- [73] 何希鹏,张培先,房大志,等.渝东南彭水一武隆地区常压页岩 气生产特征[J].油气地质与采收率,2018,25(5):72-79.
 HE Xipeng, ZHANG Peixian, FANG Dazhi, et al. Production characteristics of normal pressure shale gas in Pengshui-Wulong area, southeast Chongqing [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(5): 72-79.
- [74] ALHARTHY N S, KOBAISI A M, KAZEMI H, et al. Physics and modeling of gas flow in shale reservoirs [C]. Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, 2012, SPE-161893-MS.
- [75] ZHU X, CAI J, WANG X, et al. Effects of organic components on the relationships between specific surface areas and organic matter in mudrocks [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 133: 24-34.
- [76] WANG L, WANG D, CAI C, et al. Effect of water occupancy on the excess adsorption of methane in montmorillonites [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 80: 103 393.
- [77] LI J, LI X, WANG X, et al. Water distribution characteristic and effect on methane adsorption capacity in shale clay[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 159: 135-154.
- [78] 游利军,徐洁明,康毅力,等.考虑氧化作用的富有机质页岩吸 附水量[J].西南石油大学学报:自然科学版,2019,41(6): 106-116.

YOU Lijun, XU Jieming, KANG Yili, et al. Water absorption of organic shale with oxidation [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2019, 41(6): 106-116.

- [79] 游利军,程秋洋,康毅力,等.页岩裂缝网络水相自吸试验[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2018,42(1):82-89.
 YOU Lijun, CHENG Qiuyang, KANG Yili, et al. Experimental study on spontaneous water imbibition in fracture networks of shale rocks[J]. Journal of China University of Petroleum: Science & Technology Edition, 2018, 42(1): 82-89.
- [80] 王广东.川南页岩气井控压生产制度优化方法研究[J].当代化 工研究,2022,18:174-176.
 WANG Guangdong. Study on optimization method of pressure control production system in shale gas wells in South Sichuan [J]. Modern Chemical Research, 2022, 18: 174-176.
- [81] 贾爱林,位云生,刘成,等.页岩气压裂水平井控压生产动态预 测模型及其应用[J].天然气工业,2019,39(6):71-80.
 JIA Ailin, WEI Yunsheng, LIU Cheng, et al. A dynamic prediction model of pressure control production performance of shale

gas fractured horizontal wells and its application [J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(6): 71-80.

[82] 吴建发,樊怀才,张鉴,等.页岩人工裂缝应力敏感性实验研究——以川南地区龙马溪组页岩为例[J].天然气工业,2022,42(2):71-81.

WU Jianfa, FAN Huaicai, ZHANG Jian, et al. An experimental study on stress sensitivity of hydraulic fractures in shale: a case study on Longmaxi formation shale in the southern Sichuan basin [J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(2): 71-81.

- [83] 朱维耀,马东旭,朱华银,等.页岩储层应力敏感性及其对产能 影响[J].天然气地球科学,2016,27(5):892-897.
 ZHU Weiyao, MA Dongxu, ZHU Huayin, et al. Stress sensitivity of shale gas reservoir and its influence on productivity[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(5): 892-897.
 [84] 位云生,贾爱林,何东博,等.中国页岩气与致密气开发特征与
- [64] 世公主, 贞复林, 阿尔海, 寻. 小国贞名(马政船(万反将证马 开发技术异同[J]. 天然气工业, 2017, 37(11): 43-52.
 WEI Yunsheng, JIA Ailin, HE Dongbo, et al. Comparative analysis of development characteristics and technologies between shale gas and tight gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(11): 43-52.
- [85] 张钰祥,杨胜来,李强,等.应力对超深层碳酸盐岩气藏孔喉结构的影响[J].油气地质与采收率,2023,30(1):49-59.
 ZHANG Yuxiang, YANG Shenglai, LI Qiang, et al. Effects of

stress on pore and throat structures of ultra-deep carbonate gas reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(1): 49-59.

[86] 朱维耀,马东旭.页岩储层有效应力特征及其对产能的影响
 [J].天然气地球科学,2018,29(6):845-852.
 ZHU Weiyao, MA Dongxu. Effective stress characteristics in shale and its effect on productivity [J]. Natural Gas Geosci-

ence, 2018, 29(6): 845-852.

- [87] 游利军,王巧智,康毅力,等.压裂液浸润对页岩储层应力敏感性的影响[J].油气地质与采收率,2014,21(6):102-106.
 YOU Lijun, WANG Qiaozhi, KANG Yili, et al. Influence of fracturing fluid immersion on stress sensitivity of shale reservoir [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21 (6): 102-106.
- [88] 夏海帮,韩克宁,宋文辉,等.页岩气藏多尺度孔缝介质压裂 液微观赋存机理研究[J].油气藏评价与开发,2023,13(5): 627-635.

XIA Haibang, HAN Kening, SONG Wenhui, et al. Pore scale fracturing fluid occurrence mechanisms in multi-scale matrix-fracture system of shale gas reservoir [J]. Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(5): 627-635.

编辑林璐