

УДК 651.263:622.691.24

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТОВ CCS В КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Никитенков Алексей Николаевич^{1,2},
sputnik70@yandex.ru

Новиков Дмитрий Анатольевич^{3,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Максимова Анастасия Алексеевна^{2,3},
rock.nastaya64@gmail.com

Пенигин Артем Витальевич⁴,
Penigin.AV@gazpromneft-ntc.ru

Вараксина Ирина Валерьевна³,
VaraksinalV@ipgg.sbras.ru

Жуковская Елена Анатольевна⁴,
Zhukovskaya.EA@gazpromneft-ntc.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

³ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

⁴ ООО «Газпромнефть НТЦ»,
Россия, 190000, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 75–79, литер Д.

Актуальность. В мировой практике широко используется технология по геологическому хранению углекислого газа в глубоких водоносных горизонтах, позволяющая снижать эмиссию парниковых газов в атмосферу Земли и минимизировать их влияние на глобальное изменение климата.

Цель: выявление особенностей взаимодействия в системе «вода – порода – углекислый газ» применительно к карбонатным коллекторам, широко распространенным в гидрогеологических бассейнах на территории РФ и потенциально пригодных к использованию для размещения в них углекислого газа. Эти процессы рассмотрены на примере древней Сибирской платформы, где в настоящее время идет рост промышленной добычи углеводородов и реализация серии масштабных проектов в сфере нефте- и газохимии.

Методы. Для решения поставленной задачи применено математическое физико-химическое моделирование. Расчёты реализованы программным комплексом HydroGeo, в котором обеспечение достижения химических равновесий для системы «вода–порода» реализовано на основе метода констант равновесия.

Результаты. Полученные результаты позволили оценить направленность происходящих в рассмотренных коллекторах геохимических процессов, а также дать качественную оценку изменения порового пространства в условиях различной степени его насыщения углекислотой. Установлено, что при насыщении раствора CO₂ наблюдается закономерное его подкисление с переходом химических элементов преимущественно к формам комплексных ионов, связанных с гидрокарбонат-ионом и ионами хлора (Mn, Na, K). В то же время на формы миграции Ca и Fe насыщение углекислотой такого сильного влияния не оказывает. Отдельно обращает на себя внимание Al, который при появлении углекислоты из комплексных форм практически полностью переходит в Al³⁺. В изученных эталонах наблюдается достаточно интенсивное преобразование пород коллектора с перераспределением элементов между первичной и вторичной минеральными фазами (как растворение, так и осаждение минералов до нескольких сотен г/дм³) при сравнительно небольших абсолютных изменениях величины открытой пористости. В ряде рассмотренных объектов за счет снижения pH происходит растворение кальцита и доломита. Направленность преобразований, а также тренд изменения фильтрационно-емкостных свойств определяются конкретным минералогическим сочетанием пород коллектора и содержащегося в них рассола, а также стадией эволюции рассматриваемой системы (первая часть рассмотренных сочетаний изначально далека от равновесного состояния и продолжает взаимодействовать, вторая – близка к равновесию – переходит в неравновесное состояние за счёт насыщения углекислотой).

Ключевые слова:

Технология CCS, физико-химическое моделирование, взаимодействие вода–порода–газ, коэффициент насыщения, формы миграции химических элементов, карбонатный коллектор, Сибирская платформа.

Введение

Проблема увеличения содержания углекислого газа в атмосфере, являющаяся следствием антропогенной активности, уже несколько десятилетий привлекает внимание ученых. Изменение состава атмосферы, насыщение ее парниковыми газами, в соответствии с современным общепринятым в среде экологов мнением, приводит к изменению климата. Причина – выбросы углекислоты при работе промышленных предприятий и использовании ископаемого топлива [1].

В России существуют благоприятные гидрогеологические условия для размещения больших объемов углекислого газа в глубоких водоносных горизонтах [2]. При размещении в них углекислоты необходимо иметь представление как о геологическом строении, так и о гидрогеологических условиях и взаимодействиях, происходящих в системе «вода–порода–газ». Процесс размещения CO₂, связанный с нарушением естественного гидрогеологического, гидродинамического и геотермического режимов, может приводить к

загрязнению атмосферы, обусловленному его утечкой через литологические окна и дизъюнктивные нарушения [3].

В настоящее время в мире реализуется большое количество проектов по размещению углекислого газа в разновозрастных геологических формациях, которые сильно отличаются по геохимическим особенностям системы «вода–порода», а также термобарическим условиям. Проекты CCS реализуются в терригенных и карбонатных коллекторах различной степени засоления. Во многих странах мира на правительственном уровне принимаются решения по минимизации последствий антропогенного влияния на атмосферу Земли, включая управление различными секторами экономики через фискальные меры и развитие системы торговли углеродными единицами (квотами). Результаты последних исследований можно рассмотреть на примере Северной Америки [4–6] и Южной [7], Европы [8–11], Китая [12–16], Японии [17], Индии [18, 19], Индонезии [20, 21], России [22].

В данной работе рассмотрены результаты физико-химического моделирования взаимодействий в системе «вода–порода» для карбонатных коллекторов при различных степенях насыщения раствора CO_2 с коэффициентами насыщения 0,2–1, осуществленного средствами программного комплекса HydroGeo [23, 24].

Полученные результаты позволяют охарактеризовать направленность происходящих в карбонатном коллекторе геохимических процессов, а также дать качественную оценку изменению порового пространства в условиях различной степени его насыщения углекислотой.

Методика исследования

Для решения поставленной задачи применен метод математического физико-химического моделирования. Его принципы и описание взаимодействий в системе «вода–порода» взяты из основ физической химии [25] и неравновесной термодинамики [26]. В нашем случае моделирование реализовано программным комплексом HydroGeo [1, 2], в котором для моделирования внутренних источников/стоков вещества реализован метод констант равновесия [27].

Моделирование взаимодействия между горной породой–раствором– CO_2 в рамках данной работы реализовано путём итерационной оценки состояний системы при ее насыщении углекислотой с коэффициентами насыщения 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1, а также результатов химических взаимодействий в получившемся растворе, идущих до достижения в нём условного равновесия. При анализе состава вод и пород в результатах представлены значения соответствующих характеристик системы после приведения её в равновесное состояние. В качестве критерия его достижения принято замедление процессов растворения-осаждения всех представленных в моделируемой системе компонентов твердой фазы до пренебрежимо малых величин.

Процесс настройки модели включает в себя выбор формирующих систему базовых ионов, а также ассоциатов и твёрдой фазы. В качестве последней был

произведен подбор минералов, слагающих карбонатные коллектора, дополненный на основе экспертных оценок набором вторичных минералов, образование которых теоретически возможно при рассматриваемых геохимических условиях. Система включает в себя 15 базовых ионов: H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , OH^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, Cl^- , $(\text{HCO}_3)^-$, H_2O , SiO_2 . Также в систему были включены следующие ассоциаты для оценки форм нахождения химических элементов в растворе: $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{CO})^{2+}$, CO_2 , $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{NO}_2)^-$, H_2SiO_3 , Fe^{2+} , H_2CO_3 , NH_3 , HNO_3 , HNO_2 , H_2O_2 , O_2 , NaHCO_3 , $(\text{NaCO}_3)^-$, Na_2CO_3 , NaNO_3 , $(\text{NaSO}_4)^-$, Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaCl , NaOH , NaH_3SiO_4 , NaHSiO_3 , $(\text{MgHCO}_3)^+$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MgCO_3 , $(\text{MgNO}_3)^+$, MgSO_4 , $(\text{MgHSO}_4)^+$, $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, MgCl^+ , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgOH^+ , $(\text{MgHSiO}_3)^+$, $\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{MgSiO}(\text{OH})_3)^+$, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_2)^+$, $(\text{Al}(\text{SO}_4)_2)^-$, $(\text{AlSO}_4)^+$, $(\text{AlCl}_2)^+$, $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{AlO}_2)^-$, $(\text{AlO}(\text{OH})_2)^-$, $\text{Al}(\text{OH})_6\text{SiO}^-$, $(\text{H}_3\text{SiO}_3)^+$, H_4SiO_4 , $(\text{HSiO}_3)^-$, $(\text{HSi}_2\text{O}_5)^-$, $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$, HS^- , H_2S , $(\text{HSO}_3)^-$, H_2SO_4 , $(\text{HSO}_4)^-$, SO_2 , HCl , ClO^- , KHCO_3 , K_2CO_3 , $(\text{KCO}_3)^-$, KNO_3 , K_2SO_4 , $(\text{KSO}_4)^-$, KHSO_4 , KCl , $(\text{CaHCO}_3)^+$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HS}_2\text{O}_3)_2$, CaS_2O_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, $(\text{CaHSO}_4)^+$, CaCl^+ , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaOH^+ , $\text{CaSiO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{CaSiO}(\text{OH})_3)^+$, $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, $(\text{MnHCO}_3)^+$, $\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$, MnCO_3 , $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2)^+$, $(\text{Mn}(\text{SO}_4)_2)^-$, $(\text{MnSO}_4)^+$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , MnCl^+ , $(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{Mn}(\text{OH})_2)^+$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, MnOH^+ , $(\text{Mn}(\text{OH})_3)^-$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $(\text{FeHCO}_3)^+$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, FeCO_3 , $(\text{FeSO}_4)^+$, $(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)^-$, FeSO_4 , $(\text{FeS}_2\text{O}_3)^+$, FeS_2O_3 , FeS , $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$, FeOH^+ , $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)^-$.

Твердая фаза представлена 66 минералами: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – анортит, KAlSi_3O_8 – полевопшпат (К), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – альбит, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ – пироксен(Са-Ал), CaMgSiO_4 – оливин(монтчеллит), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – диопсид, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – пренит, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ – кордиерит, CaCO_3 к – кальцит, CaCO_3 а – арагонит, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломит, MgCO_3 – магнезит, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ – гидромагнезит, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ – натрон(сода), SiO_2 кв – кварц, SiO_2 х – халцедон, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – брусит, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ м – монтмориллонит, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ к – каолинит, $\text{MgAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит(Мг), $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ – алунит, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – мусковит, $(\text{Fe}^{2+})(\text{OH})_2$ – амакинит, $(\text{Mn}^{2+})(\text{OH})_2$ п – пиррохрит, $(\text{Fe}^{2+})_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – амфибол, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ф – флогопит, $(\text{Fe}^{2+})\text{CO}_3$ – сидерит, $(\text{Mn}^{2+})\text{CO}_3$ – родохрозит, $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – хлорит(Ал), $\text{Ca}_{0.15}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит(Са), $(\text{Fe}^{2+})_{0.2924}\text{Mg}_{2.9}\text{Al}_{1.6984}\text{Si}_{3.935}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит(Fe²⁺–Mg), $\text{K}_{0.3}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит(К), $\text{K}(\text{Fe}^{2+})\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ м – мусковит(Fe²⁺), $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$ – гематит, $(\text{Fe}^{3+})\text{OOH}$ – гётит, $(\text{Fe}^{2+})\text{S}_2$ – пирит, $\text{K}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит(К), $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит(На), $\text{K}_{0.67}\text{Al}_{2.67}\text{Si}_{3.33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит(К_{0.67}), $\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{2.5}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит(К–Mg), $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ м – мусковит(Мг), $\text{K}(\text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ б – биотит(К–Fe²⁺), $\text{K}_{0.5}(\text{Fe}^{3+})\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит(К–Fe³⁺), $\text{K}(\text{Fe}^{3+})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – мусковит(Fe³⁺), $\text{K}(\text{Fe}^{3+})_3\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – биотит(К–Fe³⁺), $\text{K}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – бейделлит(К), $\text{K}_{0.8}\text{Al}_{2.56}\text{Si}_{3.38}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит(К_{0.8}), $\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – бейделлит(На),

$\text{Na}_{0,27}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,02}(\text{Fe}^{3+})_{0,19}\text{Mg}_{0,22}\text{Al}_{1,58}\text{Si}_{3,94}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит (Na-Ca), $\text{Na}(\text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – биотит (Na-Fe²⁺), $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ п – парагонит (метам.), $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ х – хлорит (Mg), $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – амфибол, $\text{Mg}_{2,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – иллит (Mg), $\text{Mg}_{2,25}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{1,25}\text{O}_5(\text{OH})_4$ – хлорит (Mg), $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_3\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – хлорит (Mg), $\text{Mg}_{0,67}(\text{Fe}^{3+})_{0,14}\text{Al}_{1,84}\text{Si}_{3,68}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит (Mg-Fe³⁺), $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ х – хлорит (Mg), $\text{Ca}_{0,187}\text{Na}_{0,0205}\text{K}_{0,0205}\text{Fe}^{3+}_{0,141}\text{Mg}_{0,336}\text{Al}_{1,59}\text{Si}_{3,93}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит, $(\text{Fe}^{3+})_{0,335}\text{Mg}_{0,4456}\text{Al}_{1,6084}\text{Si}_{3,82}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – монтмориллонит (Fe³⁺-Mg), $(\text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – глини. минер., CaSO_4 – ангидрит, $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ – гипс, NaCl – галит, $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ – гидрогалит.

логическим разновидностям карбонатных коллекторов на территории Сибирской платформы.

Всего в работе использовано 28 эталонов. Рассмотрим минералогический состав коллекторов (таблица), а также состав содержащегося в них раствора (заголовок содержит в себе имя коллектора с соответствующим ему порядковым номером его сочетания с раствором; проанализированы все сочетания коллектор/раствор).

Изменения минералогического состава в карбонатных коллекторах разного возраста в основном обусловлены вторичными процессами (рис. 1). Нижнекембрийский осинский продуктивный горизонт представлен как известняками, так и доломитами. Известняки микробиально-водорослевые, археоциатовые и органогенно-обломочные часто в разной степени доломитизированные, вплоть до полного замещения кальцита доломитом (рис. 1, Г). В отличие от более древних коллекторов в осинском резервуаре процесс доломитизации происходил на разных стадиях диа- и катагенеза [28]. Для горизонта характерна интенсивная вторичная минерализация ангидритом и каменной солью пустотного пространства карбонатных пород.

Особенности геохимии системы «вода–порода» в пределах глубоких водоносных горизонтов Сибирской платформы

Для оценки вектора протекания процессов взаимодействия в системе «вода (раствор) – горные породы» в условиях нагнетания углекислоты в водоносные горизонты при различных параметрах, характеризующих данный процесс, был выбран ряд эталонных объектов, соответствующих типичным минера-

Таблица. Особенности минералогического состава и пластовых условий эталонных объектов

Table. Features of the mineralogical composition and reservoir conditions of reference objects

Параметр/ содержание минерала, % об. Parameter/mineral content, % vol.	Кальцит Calcite	Доломит Dolomite	Ангидрит Anhydrite	Иллит/Шилт Illit/Шилт	Монтмориллонит Montmorillonite	Каолинит Kaolinite	Кварц/Quartz	Полевой шпат Feldspar	Пирит/Pyrite	Серцитт/Sericite	Хлорит/Chlorite	Галит/Halite	Магнезит Magnesite	Тпл/Тм, °С	Рпл, МПа Pm, MPa	Пористость, % об. Porosity, % vol.	
Эталон Standard	NK1	59,0	34,5	1,5	0,2	–	–	0,3	–	–	–	–	–	9,9	12,22	4,5	
	NK2	35,8	53,4	0,6	–	–	–	0,5	–	–	–	–	3,5	14,9	17,85	6,2	
	NK3	58,6	32,3	3,4	–	–	–	0,8	–	–	–	–	2,9	38,1	25,22	2,0	
	NK4	63,2	11,0	22,6	0,1	–	–	0,9	–	–	–	–	1,0	35,1	23,9	1,2	
	NK5	59,9	33,9	2,7	–	–	–	0,2	–	–	–	–	1,6	37,9	27,1	1,7	
	NK6	54,9	34,3	1,3	–	–	–	–	–	–	–	–	6,5	12,4	15,9	3,0	
	NK7	3,7	75,5	15,5	0,1	–	–	–	–	–	–	–	2,1	17,8	12,8	3,1	
	NK8	–	73,1	14,7	–	–	–	1,5	–	–	–	–	9,2	41,6	29,2	1,5	
	NK9	–	92,0	3,5	–	–	–	0,4	–	–	–	–	0,3	37,3	28,9	3,8	
	VNK1	–	84,6	5,8	–	–	–	–	–	–	–	0,1	5,4	12,2	14,54	4,0	
	VNK2	–	88,3	5,5	0,15	–	–	0,1	–	–	–	0,15	3,3	–	11,5	13,77	2,5
	VNK3	–	78,0	10,3	0,1	–	–	–	–	–	–	0,1	6,8	–	54,2	45,85	2,8
	V1	–	40,0	44,0	–	–	–	0,3	–	–	13,4	2,0	–	–	5,6	14,8	0,3
	V2	–	90,6	2,0	0,2	–	–	1,8	–	–	–	–	–	–	5,3	14,76	5,4
	V3	–	94,0	0,5	0,1	–	–	1,3	–	–	–	–	0,1	–	9,4	16,08	4,0
	V4	–	28,5	33,5	0,1	–	–	0,5	–	–	–	–	–	37,1	9,41	16,07	0,3
	V5	–	64,0	25	0,9	–	–	3,3	–	–	–	–	–	4	12,1	20,6	2,8
	V6	–	81,0	14,1	0,05	–	–	0,1	–	–	–	0,05	–	–	5,3	17,0	4,7
	V7	–	85,85	6,5	0,03	–	–	0,08	–	–	–	0,04	0,3	–	9,4	15,98	7,2
	V8	–	93,3	1,7	0,05	–	–	0,3	–	–	–	0,05	0,2	–	9,3	15,14	4,4
	V9	–	86,0	0,2	0,75	–	–	4,3	–	–	–	0,75	–	–	11,9	20,41	8,0
	V10	–	80,1	10,0	0,65	–	–	1,3	–	–	–	0,65	0,3	–	8,9	16,19	7,0
V11	–	79,6	9,5	1,7	–	–	2,4	–	0,1	–	1,7	–	–	8,2	14,92	5,0	
V12	–	87,2	2,4	0,05	–	–	–	–	–	–	0,05	6,0	–	12,3	14,83	4,3	
V13	–	89,0	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	2,0	–	12,2	14,62	8,0	
V14	–	91,9	3,2	–	–	–	0,1	–	–	–	–	0,2	–	15,8	18,85	4,6	
R1	–	93,7	0,2	–	–	–	3,8	0,3	–	–	–	–	–	41,8	35,7	1,96	
R2	–	77,2	0,9	–	0,4	0,2	17,4	1,6	–	–	0,2	–	–	37,9	32,3	19,6	

Примечание: эталоны: NK1–9 – нижнекембрийские; VNK1–3 венд-нижнекембрийские; V1–14 – вендские; R1–2 – рифейские; «–» – нет устойчивых фаз в заданных параметрах.
 Note: standards: NK1–9 – Lower Cambrian; VNK1–3 – Vendian – Lower Cambrian; V1–14 – Vendian; R1–2 – Riphean; «–» – no stable phases in given parameters.

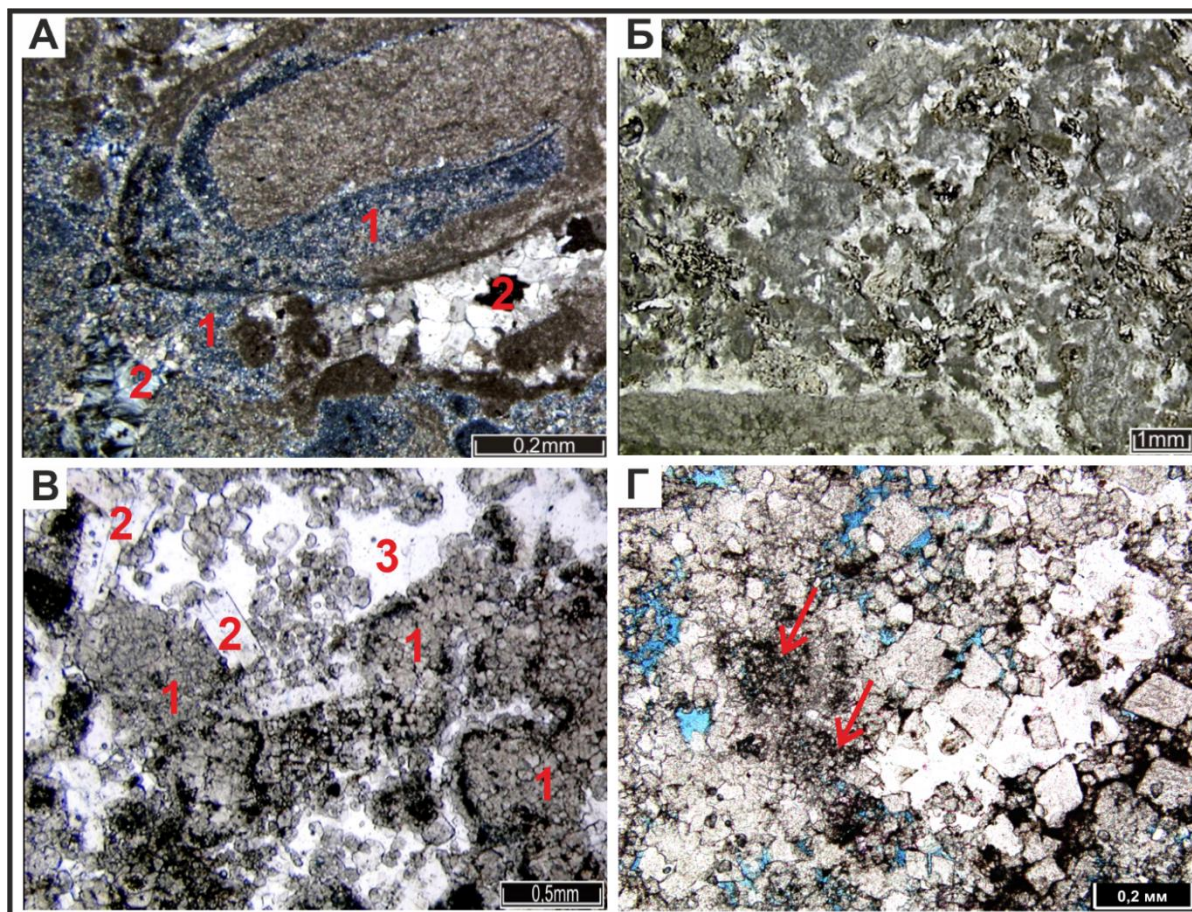


Рис. 1. Особенности минералогического состава карбонатных коллекторов в древних отложениях Сибирской платформы: А) две генерации кремнезёма в зернистом доломите: 1 – синседиментационные микрокристаллические агрегаты кварца развиваются по интракластам и межзерновому пространству; 2 – более поздний янокристаллический кварц выполняет пустоты выщелачивания (фото с анализатором). Верхний рифей, вингольдская толща, Байкитская антеклизы; Б) доломито-магнетитовая сульфатизированная порода. Магнетит (светло-серый) выполняет микробальные обазования, доломит (темно-серый) цементирует микробалиты и слагает интракласты, ангидрит (белый) выполняет пустоты выщелачивания. Остаточные поры заполнены битумом (чёрное). Верхний венд, тирская свита, ербогаченский горизонт, центральная часть Непско-Ботубинской антеклизы (НБА); В) доломит слагает перекристаллизованные микробально-водорослевые образования типа Renalcis (1). Многочисленные пустоты выщелачивания в краевых частях выполнены шестоватыми кристаллами ангидрита (2), а в центральных – галитом (3). Верхний венд-нижний кембрий, тэтэрская свита, усть-кутский горизонт, центральная часть НБА; Г) реликты известковых микробалитов (стрелки) во вторичном доломите. Кристаллы доломита преимущественно ромбоэдрической формы. Наиболее крупные пустоты выщелачивания выполнены галитом (белое), более мелкие – битумом (чёрное) или свободные (синее). Нижний кембрий, усольская свита, осинский горизонт, южная часть НБА

Fig. 1. Features of the mineralogical composition of carbonate reservoirs in ancient deposits of the Siberian Platform: A) two generations of silica in granular dolomite: 1 – synsedimentary microcrystalline aggregates of quartz develop along intraclasts and intergranular space; 2 – later clear-crystal quartz fills leaching voids (photo with analyzer). Upper Riphean, Vingolda sequence, Baikit antecline; B) dolomite-magnesite sulfated rock. Magnesite (light gray) fills microbial bases, dolomite (dark gray) cements microbialites and composes intraclasts, anhydrite (white) fills leach voids. Residual pores filled with bitumen (black). Upper Vendian, Tir Formation, Erbogachen horizon, central part of the Nepa-Botuoba antecline (NBA); V) dolomite composes recrystallized microbial-algal formations of the type Renalcis (1). Numerous leaching voids in the marginal parts are filled with columnar anhydrite crystals (2), and in the central ones they are filled with halite (3). Upper Vendian-Lower Cambrian, Teter Formation, Ust-Kut horizon, central part of NBA; Г) relics of calcareous microbialites (arrows) in secondary dolomite. Dolomite crystals are predominantly rhombohedral in shape. The largest leaching voids are filled with halite (white), smaller ones are filled with bitumen (black) or free (blue). Lower Cambrian, Usolskaya Formation, Osinsky horizon, southern part of the NBA

В усть-кутском продуктивном горизонте венд-кембрийского возраста преобладают доломиты микробально-водорослевого генезиса (рис. 1, В). Среди вторичного минералообразования доминируют про-

цессы сульфатизации. Галитизация проявлена в разрезе очень неравномерно, но в целом содержание галита выше, чем в нижележащих отложениях [29]. Кроме того, отмечается очень слабое окремнение (рис. 1, А).

Основным породообразующим минералом продуктивных горизонтов венда (ербогаченского и преобразованного) также является доломит, образованный в результате деятельности микробных сообществ. В ербогаченском горизонте наряду с доломитом присутствует раннедиагенетический магнезит (рис. 1, Б). Среди постседиментационных минералов в вендских коллекторах наибольшее распространение имеет ангидрит, в значительно меньшей степени развит галит [29].

Рифейский резервуар представлен раннедиагенетическими доломитами, преимущественно строматолитовыми и зернистыми, в которых широко проявлено окремнение (рис. 1, А). Исследования показали, что накопление кремнезема началось в седиментогене,

а в эпигенезе произошло его многократное перераспределение [30].

Каждому эталонному объекту была подобрана соответствующая проба пластовых рассолов в стратиграфическом диапазоне от нижнего кембрия до рифея. В целом все воды характеризуются Cl Ca, Cl Na, Cl Ca-Na и Cl Na-Ca составом (рис. 2) с величиной общей минерализации, варьирующей в широком диапазоне от крепких до предельно насыщенных рассолов (233,0–555,1 г/дм³), pH также изменяется в широком диапазоне от сильно кислых до слабощелочных (2,6–7,8). Результаты исследований химического и изотопного состава эталонных вод приведены в серии работ [31–33].

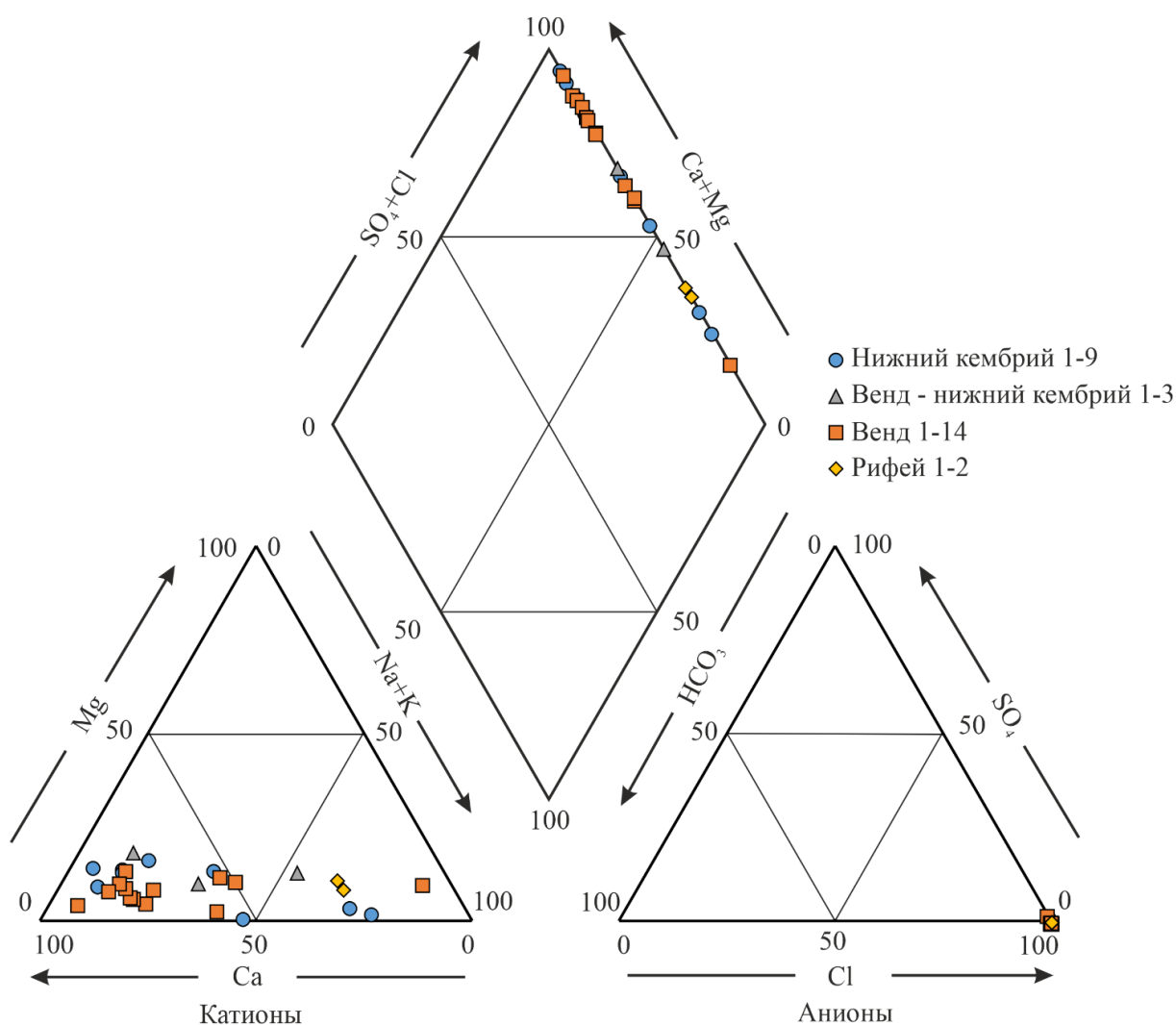


Рис. 2. Диаграмма Пайпера состава эталонных рассолов Сибирской платформы
 Fig. 2. Peiper diagram of the composition of reference brines of the Siberian Platform

Обсуждение основных результатов

Формы нахождения химических элементов

Виды соединений, в форме которых представлены химические элементы в природных водах, определяются рядом факторов, среди которых основными являются термобарические условия системы (температура и давление) и базовые химические характеристики, а именно pH и Eh раствора. Проанализируем

изменения, обусловленные поступлением в раствор углекислого газа и результирующее перераспределение форм миграции присутствующих в системе компонентов.

По мере насыщения коллектора CO₂ кальций мигрирует изначально в формах как собственного иона, так и соединений с хлором. На начальных этапах насыщения углекислотой растет доля карбонатных

ассоциатов Са. Процесс дальнейшего насыщения раствора CO_2 сопровождается небольшим снижением величины рН и доли карбонатных соединений. При более значимой коррекции рН доля ассоциатов Са с Cl падает. Для вендских и рифейских рассолов характерна миграция кальция преимущественно в форме собственного иона (более 95 % на всех этапах насыщения углекислотой). Аналогичная ситуация с калием: на собственную форму приходится более 50 % для всех рассмотренных эталонов. По мере насыщения углекислотой в целом наблюдается тренд к появлению и росту относительного содержания гидрокарбонатного ассоциата KHCO_3 . Для Na картина в целом схожая с особенностями миграции Са. Перераспределение конкретных форм миграции определяется балансом соответствующих элементов между раствором и вторичной минеральной фазой. При этом в наиболее древних водоносных горизонтах натрий мигрирует преимущественно в форме собственного иона и по мере насыщения раствора CO_2 происходит снижение его доли на 5–10 %. Второй по распространенности формой миграции натрия является комплексный ион NaCl , увеличивающий свою долю с 15–17 до 17–25 %. Магний мигрирует преимущественно в форме соединения MgCl_2 (60–85 %) и MgCl^+ , на которые суммарно приходится 65–99 % Mg, по мере насыщения в ряде случаев растут доли соединений, связывающие Mg с гидрокарбонат-ионом различной степени валентности. В случае с марганцем происходит переход от миграции в форме собственного иона к гидрокарбонатным ассоциатам (за исключением рифея, где собственная форма продолжает оставаться преобладающей за счет близкого к равновесному состояния вод). Железо во всех рассматриваемых эталонах мигрирует преимущественно в форме восстановленного до Fe^{2+} собственного иона. В случае с алюминием баланс зависит от локального состояния равновесия, определяющегося перераспределением между содержащими Al и Cl минералами и раствором.

Оценка изменения рН при насыщении рассолов CO_2

При насыщении воды углекислотой происходит общее подкисление раствора за счёт диссоциации углекислоты, ведущей к образованию ионов H^+ , вследствие чего происходит снижение величины рН раствора. От данной величины зависит возможность формирования вторичных карбонатных минералов. Состав рассматриваемых коллекторов не предполагает компенсации кислотности за счёт подкисления при их растворении, в результате чего основные взаимодействия в системе происходят с алюмосиликатными минералами, скорость которых, как правило, относительно невелика. Данный эффект подтверждается в работе [34].

Установлено, что после насыщения рассолов CO_2 , которое в ряде случаев происходит за счёт вывода из раствора карбонатных минералов при достижении системой равновесного состояния, наблюдается общий тренд на снижение величины рН, зависящий от значений изначального насыщения эталонных рассолов углекислотой.

Изменение минералогического состава карбонатных коллекторов

Непосредственно после изменения физико-химических параметров и насыщения вод углекислотой активизируется процесс взаимодействия в системе «вода–порода». Моделирование сводится к пошаговому расчёту процесса растворения-осаждения, в ходе которого по мере насыщения раствора одними химическими элементами и вывода из него других происходит закономерное растворение породы-коллектора, а также его замещение продуктами взаимодействия содержащихся в растворе ионов, привносимых из растворяемой породы и внешних источников в условиях непрерывно меняющихся в ходе данного процесса физико-химических условий. В ряде работ наблюдается эффект растворения карбонатных минералов в призабойной зоне пласта в процессе закачки в неё CO_2 [35, 36]. Аналогичный результат получен и в наших исследованиях, при этом общий порядок изменения содержания карбонатных минералов относительно невелик и в абсолютных величинах не превышает 1 %.

Характеризуя общие закономерности по минералообразованию для группы вендских эталонов, следует отметить неравномерность результатов как по растворению, так и по осаждению минеральной фазы, обусловленную нелинейностью процесса эволюции системы «вода–порода», за счёт чего мы получаем достаточно большой разброс в количественных характеристиках. Из общих закономерностей следует выделить растворение ангидрита (от десятков до сотен мг/дм^3), а в ряде случаев при насыщении углекислотой осаждение гипса, доломита и кальцита (типично до десятков мг/дм^3), и, в отдельных случаях, небольших количеств магнезита, кварца и халцедона (как правило, десятки мг/дм^3). При наличии в коллекторе галита он также растворяется, мало коррелируя с концентрацией углекислоты. При степенях насыщения от 0,4 и выше в отдельных эталонах возможно образование сильвина в незначительных количествах.

Для нижнекембрийских водоносных горизонтов характерно: растворение ангидрита, образование доломита, кальцита. Венд-нижнекембрийские горизонты характеризуются растворением ангидрита, галита в схожих объёмах, образованием доломита и в меньших объёмах арагонита и кальцита. Для рифейских эталонов отмечается растворение ангидрита, доломита, полевого шпата и образование небольших объёмов кварца.

В целом при анализе результатов взаимодействия в системе «вода–порода» при ее насыщении углекислотой наблюдается, как правило, интенсификация процессов, начинающихся уже при небольших коэффициентах насыщения: происходит растворение ангидрита и галита (при их наличии), в ряде случаев раствор по насыщению углекислотой становится равновесным к пириту и сильвину. Поведение карбонатных минералов может носить разнонаправленный характер: как растворения, так и осаждения в виде вторичных минеральных фаз. В ряде случаев раствор насыщается к кварцу и алюмосиликатам, в незначительных количествах выводя их из раствора.

Изменение открытой пористости карбонатных коллекторов

Одним из непосредственных результатов взаимодействий в системе «вода–порода» является изменение порового скелета породы, содержащей раствор. Современные методы моделирования позволяют оценить лишь абсолютные величины изменений в объёме порового пространства, а также охарактеризовать его преобразование (растворения первичных и образования вторичных минералов) непосредственно в зоне активных взаимодействий (затронутых объёмом открытой пористости). В частности, при осаждении вторичных минералов поровое пространство может уменьшаться, а при растворении породы – напротив, увеличиваться. Оба процесса идут с соответствующим изменением фильтрационно-емкостных свойств водоносного горизонта. Направленность изменений, а также вида и структуры порового пространства целиком и полностью определяется локальными параметрами закачки и пласта и может быть полноценно определена лишь аналитическими методами при лабораторных исследованиях керна [37]. Тем не менее оценка направленности процесса преобразования порового пространства является одним из важных этапов данной работы, результаты которого представлены ниже.

На рис. 3 представлена характеристика изменчивости пористого пространства в результате взаимодействий в системе «вода–порода» при различных

концентрациях углекислоты. Для вендских эталонов характерны сравнительно небольшие изменения общей пористости (составляющие до 0,7 % в рамках одного образца) с общим трендом на увеличение. Для оставшихся эталонных объектов закономерности в целом всё те же: колебания абсолютной величины в пределах ~1 %, как с трендом на относительно небольшой рост (нижний кембрий), так и с незначительными колебаниями относительно исходных значений (венд, венд – нижний кембрий, рифей).

Общая пористость всех рассматриваемых эталонов меняется незначительно, однако наблюдаются значимые структурные изменения пористой части скелета породы, в пределах которой могут протекать достаточно интенсивные взаимодействия в системе «вода–порода», теоретически преобразующие до нескольких сотен граммов на литр вещества первичной породы, с выводом высвобождаемых элементов как в раствор, так и во вторичную минеральную фазу.

В целом для всех рассмотренных в работе эталонных объектов характерен сравнительно небольшой рост величины открытой пористости на значения, в среднем не превышающие 1–2 % на всём изученном интервале изменения концентраций углекислоты. Однако при анализе в относительных величинах мы можем получать более заметные изменения, до десятков процентов относительно начальной величины.

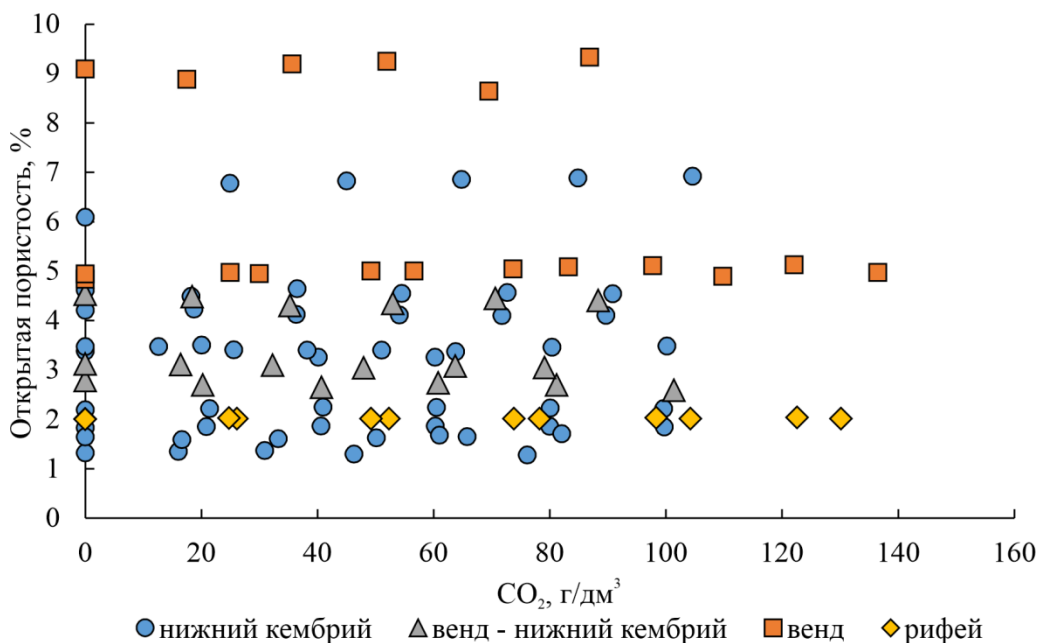


Рис. 3. Изменение открытой пористости набора эталонов коллекторов Сибирской платформы при их взаимодействии с карбонизированными водами

Fig. 3. Changes in the open porosity of a set of standards of Siberian platform reservoirs during their interaction with carbonized waters

Заключение

В ходе работ по оценке равновесий в системе «вода – порода – углекислый газ» проведено моделирование взаимодействий на примере 28 эталонных объектов (коллектор, пластовый флюид, CO₂) на территории Сибирской платформы. Установлены формы

миграции химических элементов при насыщении вод углекислотой. Так, при насыщении раствора CO₂ выявлено закономерное его подкисление с переходом элементов к преимущественно формам комплексных ионов, связанных с гидрокарбонат-ионом и ионами хлора (Mn, Na, K). В то же время на формы миграции

Ca и Fe насыщение углекислотой такого сильного влияния не оказывает. Отдельно обращает на себя внимание Al, который при появлении углекислоты из комплексных форм практически полностью переходит в Al^{3+} .

Исходя из полученных результатов следуют четыре основных вывода по изменениям порового пространства карбонатных коллекторов:

1. В изученных эталонах наблюдается достаточно интенсивное преобразование пород коллектора с перераспределением элементов между первичной и вторичной минеральными фазами (как растворение, так и осаждение породы до нескольких сотен г/дм³) при сравнительно небольших абсолютных изменениях величины открытой пористости. В частности, за счет снижения pH в ряде рассмотренных коллекторов происходит в том числе и закономерное растворение кальцита и доломита, наблюдаемое вместе с общими геохимическими закономерностями процесса, перечисленными выше, а также и в ряде работ других исследователей [24, 35, 38].
2. Направленность преобразований, а также тренд изменения фильтрационно-емкостных свойств определяются конкретным минералогическим сочетанием пород коллектора и содержащегося в них рассола, а также стадией эволюции рассматриваемой системы (первая часть рассмотренных сочетаний изначально далека от равновесного состояния и продолжает взаимодействовать, вторая – близка к равновесию – переходит в неравновесное состояние за счёт их насыщения углекислотой). Поэтому необходимость применения методов физико-химического моделирования как одного из необходимых этапов при реализации процессов закачки углекислого газа не вызывает сомнений для обоснования граничных условий при реализации проектов размещения CO₂ (для

выбора оптимальных сочетаний коллекторов, растворов и режимов закачки углекислого газа).

3. Требуются дополнительные экспериментальные (лабораторные) исследования для более точных оценок кинетики и масштабов перераспределения химических элементов в первичной и вторичной минеральных фазах, а также изучения изменчивости фильтрационно-емкостных свойств достаточно интенсивно преобразуемого коллектора и кинетики данного процесса.
4. При выборе в качестве резервуара конкретного горизонта помимо рассмотренных в статье факторов также необходимо учитывать следующие параметры: физико-географическое месторасположение с поправкой на литолого-геологические условия, определяющие перераспределение углекислоты в пласте после закачки; полноту данных по граничным условиям (в частности, по целостности кровли горизонта и по прогнозу ее устойчивости при сейсмических событиях); технологию закачки углекислого газа (физическая форма закачиваемой углекислоты, производительность установок), а также ряд других факторов преимущественно экономического плана, не являющихся предметом рассмотрения данной статьи (в частности, наличие и доступность инфраструктуры в предполагаемом районе размещения; а также предполагаемые объемы размещения). С позиций гидрогеохимических взаимодействий, а также эффективной ёмкости горизонтов наибольший интерес из рассмотренных представляют вендские отложения и отдельные горизонты нижнего кембрия, характеризующиеся наибольшими величинами открытой пористости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014, Новосибирского государственного университета по программе Приоритет-2030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Углекислый газ в атмосфере / К.Х. Валлен, Ч. Бас, А. Бьеркстрем, Г. Кольмайер и др. / пер. с англ. / под ред. В. Баха, А. Крейна, А. Берже, А. Лонгетто. – М.: Мир, 1987. – 534 с.
2. Региональный прогноз перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации / Д.А. Новиков, Ф.Ф. Дульцев, И.И. Юрчик, Я.В. Садыкова, А.С. Деркачев, А.В. Черных, А.А. Максимова, С.В. Головин, Н.Г. Главнов, Е.А. Жуковская // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 3 – С. 36–42.
3. Impact of Brine/CO₂ exposure on the transport and mechanical properties of the Mt Simon sandstone / Z. Shi, L. Sun, I. Haljasmaa, W. Harbert, S. Sanguinito, M. Tkach, A. Goodman, T.T. Tsotsis, K. Jessen // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 177. – P. 295–305.
4. Ochu E.R., Friedmann S.J. CCUS in a net-zero U.S. power sector: policy design, rates, and project finance // The Electricity Journal. – 2021. – V. 34. – Iss. 7. – 107000.
5. Cavanagh A., Ringrose P. Improving oil recovery and enabling CCS: a comparison of offshore gas-recycling in Europe to CCUS in North America // Energy Procedia. – 2014. – V. 63. – P. 7677–7684.
6. Overview of world bank CCUS program activities in Mexico / F. Mourits, N. Kulichenko-Lotz, G.H. González, J.M. Nieta // Energy Procedia. – 2017. – V. 114. – P. 5916–5932.
7. Rodrigues H.W.L., Mackay E.J., Arnold D.P. Multi-objective optimization of CO₂ recycling operations for CCUS in pre-salt carbonate reservoirs // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2022. – V. 119. – 103719.
8. Optimization of CCUS supply chains in the UK: a strategic role for emissions reduction / G. Leonzio, D. Bogle, P.U. Foscolo, E. Zondervan // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – V. 155. – P. 211–228.
9. Suicmez V.S. Feasibility study for carbon capture utilization and storage (CCUS) in the Danish North Sea // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – V. 68. – 102924.
10. Leonzio G., Foscolo P.U., Zondervan E. An outlook towards 2030: optimization and design of a CCUS supply chain in Germany // Computers & Chemical Engineering. – 2019. – V. 125. – P. 499–513.
11. Development of CCUS clusters in Croatia / D. Vulin, I.K. Močilac, L. Jukić, M. Arnaut, F. Vodopić, B. Saftić, D.K. Sedlar, M. Cvetković // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2023. – V. 124. – 103857.
12. Li J. Accelerate the offshore CCUS to carbon-neutral China // Fundamental Research. – 2022.
13. Research on CCUS business model and policy incentives for coal-fired power plants in China / X. Wang, R. Tang, M. Meng, T. Su // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2023. – V. 125. – 103871.
14. China's multi-sector-shared CCUS networks in a carbon-neutral vision / H. Tang, W. Chen, S. Zhang, Q. Zhang // iScience. – 2023. – V. 26. – Iss. 4. – 106347.
15. Coal-fired power plant CCUS project comprehensive benefit evaluation and forecasting model study / J. Han, J. Li, X. Tang, L.

- Wang, X. Yang, Z. Ge, F. Yuan // Journal of Cleaner Production. – 2023. – V. 385. – 135657.
16. The potential for CCUS in selected industrial sectors – summary of concept evaluations in Finland / S. Kouri, E. Tsupari, J. Kärki, S. Teir, R. Sormunen, T. Arponen, M. Tuomaala // Energy Procedia. – 2017. – V. 114. – P. 6418–6431.
 17. Kawai E., Ozawa A., Leibowicz B.D. Role of carbon capture and utilization (CCU) for decarbonization of industrial sector: a case study of Japan // Applied Energy. – 2022. – V. 328. – Article 120183. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120183> (дата обращения: 15.03.2023).
 18. Application of CCUS in India: designing a CO2 EOR and storage pilot in a mature field / P. Chen, S. Bose, A. Selveindran, G. Thakur // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2023. – V. 124. – 103858.
 19. Understanding initial opportunities and key challenges for CCUS deployment in India at scale / V. Vishal, D. Chandra, U. Singh, Y. Verma // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – V. 175. – 105829.
 20. Improvement of borehole and casing assessment of CO₂-EOR/CCUS injection and production well candidates in Sukowati Field, Indonesia in a well-based scale / B.T.H. Marbun, D. Santoso, W.G.A. Kadir, A. Wibowo, P. Suardana, H. Prabowo, D. Susilo, D. Sasongko, S.Z. Sinaga, B.A. Purbantunu, J.M. Palilu, R. Sule // Energy Reports. – 2021. – V. 7. – P. 1598–1615.
 21. Rakhimamah A.N., Xu Y. Economic viability of full-chain CCUS-EOR in Indonesia // Resources, Conservation and Recycling. – 2022. – V. 179. – 106069.
 22. Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia / S. Bazhenov, V. Chubokсарov, A. Maximov, O. Zhdaneev // Sustainable Materials and Technologies. – 2022. – V. 33. – e00452.
 23. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo software package and its usage // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 98. – 04005, 6 p.
 24. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 348–365.
 25. Питцер К.С. Термодинамическая модель плотных водных растворов // Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). – М.: Мир, 1992. – С. 110–153.
 26. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1966. – 509 с.
 27. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / под ред. С.Л. Шварцева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
 28. Вараксина И.В., Иванова Н.А. Литолого-фациальная характеристика и коллекторский потенциал осинского продуктивного горизонта Большеитирского месторождения (Восточная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 7. – С. 54–63.
 29. Вараксина И.В., Хабаров Е.М. Литология карбонатных продуктивных горизонтов венда центральной части Непско-Ботубинской антеклизы // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2015. – № 3 (23). – С. 54–62.
 30. Вараксина И.В., Хабаров Е.М. Обстановки седиментации и постседиментационные изменения рифейских карбонатных отложений Курумбинского месторождения // Геология нефти и газа. – 2000. – № 1. – С. 28–36.
 31. Гидрогеохимия венда Сибирской платформы / Д.А. Новиков, А.В. Черных, Л.Н. Константинова, Ф.Ф. Дульцев, И.И. Юрчик // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62. – № 8. – С. 1081–1101.
 32. Геохимия рассолов и нефтепроявлений кимберлитовой трубки Удачная (Сибирская платформа) / Д.А. Новиков, А.В. Ильин, В.А. Каширцев, А.В. Черных, А.Н. Пыряев, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Максимова, И.Н. Зуева, О.Н. Чалая // Геология и геофизика. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 197–218.
 33. Новые данные по изотопному составу (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $87Rb/86Sr$ и $87Sr/86Sr$) рассолов Сибирской платформы / Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, А.В. Черных, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Ильин, Е.О. Чертовских // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 7. – С. 20–33.
 34. CO₂ sequestration in feldspar-rich sandstone: coupled evolution of fluid chemistry, mineral reaction rates, and hydrogeochemical properties / B.M. Tutolo, A.J. Luhmann, X.Z. Kong, M.O. Saar, W.E. Jr. Seyfried // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2015. – V. 160. – P. 132–154.
 35. André L., Audigane P., Azaroual M. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France) // Energy conversion and management. – 2007. – V. 48. – № 6. – P. 1782–1797.
 36. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts / B.P. McGrail, H.T. Schaefer, A.M. Ho, Y.-J. Chein, J.J. Dooley, C.L. Davidson // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2006. – T. 111. – № B12.
 37. Espinoza D.N., Santamarina J.C. Water-CO₂-mineral systems: interfacial tension, contact angle, and diffusion – implications to CO₂ geological storage // Water resources research. – 2010. – V. 46. – № 7. – 10 p.
 38. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity / R. Shukla, P. Ranjith, A. Haque, X. Choi // Fuel. – 2010. – V. 89. – Iss. 10. – P. 2651–2664.

Поступила: 03.04.2023 г.

Прошла рецензирование: 11.04.2023 г.

Информация об авторах

Никитенков А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; старший научный сотрудник геолого-геофизического факультета Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Новиков Д.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа и кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Максимова А.А., инженер лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ассистент кафедры минералогии и геохимии Новосибирского национального исследовательского университета.

Пенигин А.В., руководитель по разработке продуктов газовых МУН и декарбонизации, ООО «Газпромнефть НТЦ».

Вараксина И.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Жуковская Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий эксперт по седиментологии терригенных коллекторов, ООО «Газпромнефть НТЦ».

UDC 651.263:622.691.24

ON THE POSSIBILITY OF IMPLEMENTING CCS PROJECTS IN THE CARBONATE RESERVOIRS OF THE SIBERIAN PLATFORM

Alexey N. Nikitenkov^{1,2},
sputnik70@yandex.ru

Dmitry A. Novikov^{3,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Anastasia A. Maksimova^{2,3},
rock.nastaya64@gmail.com

Artem V. Penigin⁴,
Penigin.AV@gazpromneft-ntc.ru

Irina V. Varaksina³,
VaraksinalV@ipgg.sbras.ru

Elena A. Zhukovskaya⁴,
Zhukovskaya.EA@gazpromneft-ntc.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Novosibirsk State University,
1, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia

⁴ OOO Gazpromneft NTC,
75–79, letter D, river Moika embankment, St. Petersburg, 190000, Russia.

The relevance. Carbon capture utilization and storage technology involving geological storage of carbon dioxide in deep aquifers is widely used in the world as this technology is aimed at decreasing the emission of greenhouse gases into the Earth's atmosphere and minimizing the influence of these gases on the global climate change.

Objective: to carry out preliminary investigation of the features of water – rock – carbon dioxide interactions in application to carbonate collectors, which are widespread in hydrogeological basins over the territory of the Russian Federation and are potentially suitable as carbon dioxide storage facilities. These processes are considered by the example of the ancient Siberian Platform, where industrial production of hydrocarbons is currently increasing, and a series of large-scale projects in the area of petroleum and gas chemistry are under implementation.

Methods. Mathematical physical and chemical modeling was applied to solve the problem. The calculations were implemented by the HydroGeo software package, in which the achievement of chemical equilibria for the «water–rock» system is implemented on the basis of the method of equilibrium constants.

Results. The obtained results allow us to evaluate the directions of geochemical processes in the collectors under consideration and to provide qualitative estimation of changes in the pore space under the conditions of its saturation with carbon dioxide, with respect to different saturation degrees. It is established that solution acidification is observed as a result of its saturation with CO₂, with the transition of chemical elements to the prevailing forms of complex ions bound with hydrocarbonate and chloride ions (Mn, Na, K). At the same time, saturation with carbon dioxide does not have so substantial effect on the forms of Ca and Fe migration. Special attention is attracted to Al, which is transformed almost completely from complex forms into Al³⁺ in the presence of carbon dioxide. In the studied reference samples, rather intense transformation of collector rocks with redistribution of elements between the primary and secondary mineral phases is observed (both rock dissolution and precipitation up to several hundred g/dm³) with comparatively small absolute changes in open porosity. In a series of the considered objects, the dissolution of calcite and dolomite proceeds due to a decrease in pH. The directions of transformations, as well as the trend of changes in filtration-capacity properties, are determined by the specific mineralogical combination of collector rocks and the brine present in them, as well as by the stage of evolution of the system under consideration (the first part of the considered combinations is initially far from the equilibrium and continues interacting, while the second part is close to the equilibrium and is transformed into non-equilibrium state due to saturation with carbon dioxide).

Key words:

CCUS technology, physical and chemical modeling, water–rock–gas interaction, saturation coefficient, migration patterns of chemical elements, carbonate collector, Siberian Platform.

Field work was carried out with the financial support of projects of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation no. FWZZ-2022-0014, Novosibirsk State University under the program Priority-2030.

REFERENCES

- Wallen K.H., Bas Ch., Bjerkstrom A. *Uglekisly gaz v atmosfere* [Carbon dioxide in the atmosphere]. Translated from English. Eds. V. Bakh, A. Kreyon, A. Berge, A. Longetto. Moscow, Nauka Publ., 1987. 534 p.
- Novikov D.A., Dultsev F.F., Yurchik I.I., Sadykova Ya.V., Derkachev A.S., Chemykh A.V., Maksimova A.A., Golovin S.V., Glavnov N.G., Zhukovskaya E.A. Regional forecast of the outlooks for underground disposal of carbon dioxide at the territory of the Russian Federation. *Oil-industry*, 2022, no. 3, pp. 36–42. In Rus.
- Shi Z., Sun L., Haljasmaa I., Harbert W., Sanguinito S., Tkach M., Goodman A., Tsotsis T.T., Jessen K. Impact of Brine/CO₂ exposure on the transport and mechanical properties of the Mt Simon sandstone. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 177, pp. 295–305.
- Ochu E.R., Friedmann S.J. CCUS in a net-zero U.S. power sector: policy design, rates, and project finance. *The Electricity Journal*, 2021, vol. 34, Iss. 7, 107000.
- Cavanagh A., Ringrose P. Improving oil recovery and enabling CCS: a comparison of offshore gas-recycling in Europe to CCUS in North America. *Energy Procedia*, 2014, vol. 63, pp. 7677–7684.

6. Mourits F., Kulichenko-Lotz N., González G.H., Nieta J.M. Overview of world bank CCUS program activities in Mexico. *Energy Procedia*, 2017, vol. 114, pp. 5916–5932.
7. Rodrigues H.W.L., Mackay E.J., Arnold D.P. Multi-objective optimization of CO₂ recycling operations for CCUS in pre-salt carbonate reservoirs. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, vol. 119, 103719.
8. Leonzio G., Bogle D., Foscolo P.U., Zondervan E. Optimization of CCUS supply chains in the UK: a strategic role for emissions reduction. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, vol. 155, pp. 211–228.
9. Suicmez V.S. Feasibility study for carbon capture utilization and storage (CCUS) in the Danish North Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, vol. 68, 102924.
10. Leonzio G., Foscolo P.U., Zondervan E. An outlook towards 2030: optimization and design of a CCUS supply chain in Germany. *Computers & Chemical Engineering*, 2019, vol. 125, pp. 499–513.
11. Vulin D., Močilac I.K., Jukić L., Amaut M., Vodopić F., Saftić B., Sedlar D.K., Cvetković M. Development of CCUS clusters in Croatia. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, vol. 124, 103857.
12. Li J. Accelerate the offshore CCUS to carbon-neutral China. *Fundamental Research*, 2022.
13. Wang X., Tang R., Meng M., Su T. Research on CCUS business model and policy incentives for coal-fired power plants in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, vol. 125, 103871.
14. Tang H., Chen W., Zhang S., Zhang Q. China's multi-sector-shared CCUS networks in a carbon-neutral vision. *iScience*, 2023, vol. 26, Iss. 4, 106347.
15. Han J., Li J., Tang X., Wang L., Yang X., Ge Z., Yuan F. Coal-fired power plant CCUS project comprehensive benefit evaluation and forecasting model study. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 385, 135657.
16. Kouri S., Tsupari E., Kärki J., Teir S., Sormunen R., Arponen T., Tuomaala M. The potential for CCUS in selected industrial sectors – summary of concept evaluations in Finland. *Energy Procedia*, 2017, vol. 114, pp. 6418–6431.
17. Kawai E., Ozawa A., Leibowicz B.D. Role of carbon capture and utilization (CCU) for decarbonization of industrial sector: a case study of Japan. *Applied Energy*, 2022, vol. 328, article 120183.
18. Chen P., Bose S., Selveindran A., Thakur G. Application of CCUS in India: Designing a CO₂ EOR and storage pilot in a mature field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, vol. 124, 103858.
19. Vishal V., Chandra D., Singh U., Verma Y. Understanding initial opportunities and key challenges for CCUS deployment in India at scale. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, vol. 175, 105829.
20. Marbun B.T.H., Santoso D., Kadir W.G.A., Wibowo A., Suardana P., Prabowo H., Susilo D., Sasongko D., Sinaga S.Z., Purbantunu B.A., Palilu J.M., Sule R. Improvement of borehole and casing assessment of CO₂-EOR/CCUS injection and production well candidates in Sukowati Field, Indonesia in a well-based scale. *Energy Reports*, 2021, vol. 7, pp. 1598–1615.
21. Rakhimah A.N., Xu Y. Economic viability of full-chain CCUS-EOR in Indonesia. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, vol. 179, 106069.
22. Bazhenov S., Chubokсарov V., Maximov A., Zhdaneev O. Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, vol. 33, e00452.
23. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo software package and its usage. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, 04005, 6 p.
24. Bukaty M.B. Development of software for solving hydrogeological problems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2002, vol. 305, no. 6, pp. 348–365. In Rus.
25. Pitzer K.S. Термодинамическая модель плотных водных растворов [Thermodynamic model of dense aqueous solutions]. *Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы)* [Thermodynamic modeling in geology (minerals, fluids, melts)]. Moscow, Mir Publ., 1992. pp. 110–153.
26. Prigozhin I., Defay R. *Химическая термодинамика* [Chemical thermodynamics]. Novosibirsk, Naura Publ., SB RAS, 1966. 509 p.
27. *Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода–порода. Т. 1. Система вода–порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование* [Geological evolution and self-organization of the water-rock system. Vo. 1. Water–rock system in the Earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium, modeling]. Ed. by S.L. Shvartsev. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2005. 244 p.
28. Varaksina I.V., Ivanova N.A. Lithofacial characteristic and petroleum potential of the Osinsky productive horizon of the Bolshetirsk deposit (Eastern Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 7, pp. 54–63. In Rus.
29. Varaksina I.V., Khabarov E. M. Lithology of vendian carbonate producing horizons in the central part of the Nepa-Botuba anticline. *Geology and mineral resources of Siberia*, 2015, no. 3 (23), pp. 54–62. In Rus.
30. Varaksina I.V., Khabarov E. M. Sedimentation environments and post-sedimentary changes in Riphean carbonate deposits of the Kuyumba field. *Russian Oil and Gas Geology*, 2000, no. 1, pp. 28–36. In Rus.
31. Novikov D.A., Chemykh A.V., Konstantinova L.N., Dultsev F.F., Yurchik I.I. Vendian hydrogeochemistry of the Siberian Platform. *Russian Geology and Geophysics*, 2021, vol. 62, no. 8, pp. 1081–1101. In Rus.
32. Novikov D.A., Ilin A.V., Kashirtsev V.A., Chemykh A.V., Pyryayev A.N., Dultsev F.F., Maksimova A.A., Zueva I.N., Chalaya O.N. Geochemistry of brines and oil occurrences in the Udachnaya Kimberlite Pipe (Siberian Platform). *Russian Geology and Geophysics*, 2022, vol. 63, no. 2, pp. 197–218. In Rus.
33. Novikov D.A., Pyryayev A.N., Chemykh A.V., Dultsev F.F., Ilyin A.V., Chertovskikh E.O. New data on the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{18}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of the Siberian platform brines. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 7, pp. 20–33. In Rus.
34. Tutolo B.M., Luhmann A.J., Kong X.Z., Saar M.O., Seyfried Jr. W.E. CO₂ sequestration in feldspar-rich sandstone: coupled evolution of fluid chemistry, mineral reaction rates, and hydrogeochemical properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, vol. 160, pp. 132–154.
35. André L., Audigane P., Azaroual M. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy conversion and management*, 2007, vol. 48, no. 6, pp. 1782–1797.
36. McGrail B.P., Schaefer H.T., Ho A.M., Chein Y.-J., Dooley J.J., Davidson C.L. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2006, vol. 111, no. B12.
37. Espinoza D. N., Santamarina J. C. Water-CO₂-mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion – Implications to CO₂ geological storage. *Water resources research*, 2010, vol. 46, no. 7, 10 p.
38. Shukla R., Ranjith P., Haque A., Choi X. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. *Fuel*, 2010, vol. 89, Iss. 10, pp. 2651–2664.

Received: 3 April 2023.
Reviewed: 11 April 2023.

Information about the authors

Alexey N. Nikitenkov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University; senior researcher, Novosibirsk State University.

Dmitry A. Novikov, Cand. Sc., head of the laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; associate professor, Novosibirsk State University.

Anastasia A. Maksimova, assistant, Novosibirsk State University; engineer, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Artem V. Penigin, head of development of Gas EOR and Decarbonization Products, ООО «Газпромнефть NTC».

Irina V. Varaksina, Cand. Sc., senior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.

Elena A. Zhukovskaya, Cand. Sc., leading expert on Sedimentology of Terrigenous Reservoirs, ООО «Газпромнефть NTC».