

Экспериментальное исследование геохимического взаимодействия углекислого газа с пластовой водой и породой водонасыщенных и нефтенасыщенных горизонтов

Ч.А. Гарифуллина^{1*}, И.М. Индрунский², И.И. Ибрагимов¹, А.А. Лутфуллин³, Б.Ф. Закиев³,
Ф.М. Ахметзянов³, Д.С. Климов²

¹Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти», Альметьевск, Россия

²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

³СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть», Альметьевск, Россия

В работе представлены результаты экспериментального исследования геохимических процессов, протекающих в системе «пластовая вода – CO₂ – порода» при пластовых термобарических условиях для водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов ряда характерных терригенных и карбонатных горизонтов Урало-Поволжья. Проанализированы составы пластовой воды и растворенного газа на каждом этапе проведенных экспериментов, а также минеральный состав образцов керна до и после взаимодействия. Дан обобщающий анализ возможных физико-химических процессов в рассматриваемой системе при закачке углекислого газа в водонасыщенные и нефтенасыщенные горизонты. Результаты проведенных экспериментов позволяют выделить значимые эффекты растворения и переосаждения карбонатов и галита при выдержке карбонизированной пластовой воды с керновым материалом различной литологии и характера насыщения. В ряде экспериментов зафиксированы существенные изменения по содержанию железа и сульфат-анионов, указывающие на взаимодействие раствора с пиритом и гипсом. Отмечено отсутствие значимых качественных и количественных отличий в результатах экспериментов с керновым материалом из водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одинаковой литологии.

Ключевые слова: углекислый газ, диоксид углерода, геохимические процессы, геологическое захоронение, повышение нефтеотдачи, карбонизированная вода

Для цитирования: Гарифуллина Ч.А., Индрунский И.М., Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М., Климов Д.С. (2024). Экспериментальное исследование геохимического взаимодействия углекислого газа с пластовой водой и породой водонасыщенных и нефтенасыщенных горизонтов. *Георесурсы*, 26(4), с. 237–247. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.16>

Введение

Под подземным захоронением диоксида углерода чаще всего понимается процесс закачки CO₂ во флюидонасыщенные геологические структуры с целью повышения нефтеотдачи (CO₂-МУН) или захоронения в водоносных пластах (Клубков и др., 2021).

При CO₂-МУН утилизация диоксида углерода осуществляется посредством его закачки в нефтяную залежь. Углекислый газ является эффективным средством повышения нефтеотдачи как карбонатных коллекторов, так и песчаников, в которых пластовое давление составляет 5,6 МПа и более, а температура изменяется в пределах

24–71 °С (Гиматулинов, Ширковский, 2005). Его можно закачивать в пласт растворенным в воде (карбонизированная вода) или в свободном виде. Увеличение нефтеотдачи пластов достигается за счет благоприятного воздействия диоксида углерода на физико-химические свойства нефти, воды и породы. Важным условием достижения высокого коэффициента извлечения нефти является достаточная проницаемость пласта для закачиваемого CO₂ (Li et al., 2021; Jia et al., 2019).

Геологическое захоронение углекислого газа возможно в истощенных нефтегазовых месторождениях и высокоминерализованных водоносных горизонтах (Клубков и др., 2021). Закачка CO₂ в глубокие недра вызывает нарушение химического равновесия и вызывает различные химические реакции. Некоторые из них могут приводить к растворению минералов, другие – к осаждению солей в виде вторичных карбонатных минералов. Реакция растворенного в воде углекислого газа с минералами во вмещающем пласте может привести к буферизации

* Ответственный автор: Чулпан Айдаровна Гарифуллина
e-mail: ch.garifullina@agni-rt.ru

© 2024 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

pH за счет образования растворенных бикарбонатных ионов и комплексов (механизм химического улавливания). Реакции растворенного CO_2 с некоторыми некарбонатными минералами, богатыми кальцием (или железом/магнием), могут вызывать связывание углекислого газа в виде твердого карбонатного осадка (минерализация – механизм минерального улавливания диоксида углерода) (Venkatraman et al., 2015; Shi et al., 2023; Cui et al., 2021).

Практическая возможность закачки промышленных объемов CO_2 глубоко под землю требует наличия вмещающей породы с хорошей проницаемостью и высокой пористостью. Потенциальные вмещающие породы могут быть как карбонатными, так и терригенными. Однако химические реакции и скорость их протекания будут отличаться из-за различного минералогического состава. Это важно с точки зрения прямого растворения/осаждения минералов, а также буферизации pH.

В исследованиях (Попов, 2021; Bateman et al., 2013; Fatah et al., 2022) показано, что закачка CO_2 в терригенные породы предпочтительнее, чем в карбонатные, из-за большего потенциала для буферизации pH, растворения CO_2 и чистого осаждения карбонатных минералов.

Углекислый газ, растворяясь в воде, диссоциирует на ионы H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} согласно реакциям:



На протекание этих обратимых реакций влияют температура и давление в пласте, от которых зависит растворимость CO_2 (Pan et al., 2018).

Активные ионы H^+ могут участвовать во многих химических реакциях. Например, они могут реагировать с кальцитом и доломитом, что приводит к их растворению и последующему образованию Ca^{2+} и HCO_3^- . Кроме того, ионы H^+ , HCO_3^- и CO_3^{2-} могут реагировать со специфическими ионами в пластовой воде и минералами в породах. В дальнейшем повышение концентрации Ca^{2+} , HCO_3^- и других ионов в составе пластовой воды может вызывать другие реакции (Adila et al., 2023).

В зависимости от целей закачки углекислого газа эти процессы могут оказывать как положительный, так и отрицательный эффект. Минерализация диоксида углерода полезна в случае долгосрочного геологического захоронения CO_2 , но при этом нельзя допускать минерализации в призабойной зоне нагнетательных скважин. Для объектов CO_2 -МУН минерализация диоксида углерода является крайне нежелательным процессом, поскольку выпадение карбонатов приводит к ухудшению фильтрационно-емкостных свойств коллектора и возможным осложнениям в работе скважин и оборудования.

В настоящей работе представлены результаты лабораторных экспериментов по исследованию физико-химических процессов взаимодействия пластовой воды, насыщенную углекислым газом, с образцами породы из водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов двух месторождений Республики Татарстан. Терригенные и карбонатные пласты, образцы которых использованы в экспериментах, относятся к характерным для Урало-Поволжья горизонтам.

Методика экспериментальных исследований

Эксперименты по взаимодействию углекислого газа с пластовой водой и породой проводили следующим образом. В установке рекомбинации насыщали пластовую воду, отобранную на скважине, заданным объемом углекислого газа (до заданного давления насыщения) при термобарических условиях, близких к пластовым для рассматриваемых объектов (давление ~100 бар, температура ~23–25 °C). Далее полученную карбонизированную воду переводили в реактор, заполненный дробленными образцами керн. В закрытом реакторе осуществлялось длительное (3–5 недель) взаимодействие этих образцов с карбонизированной водой при тех же термобарических условиях. По завершении эксперимента перекачивали газированную воду из реактора в сепаратор. После этапов насыщения воды CO_2 и выдержки с керном в реакторе отбирали контрольные пробы для оценки изменения состава воды и растворенного газа. Выполняли анализ минерального состава образцов породы до и после взаимодействия в реакторе.

Анализ воды проводили в сертифицированной химико-аналитической лаборатории Управления по подготовке технологической жидкости, г. Альметьевск (далее сокращенно – «лаборатория»). Гидрокарбонаты, хлориды, ионы кальция, магния, натрия и калия определяли по ГОСТу 26499.1-85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод». Определение содержания общего железа для экспериментов № 1–5 проводили по методике измерения массовой концентрации общего железа фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Для экспериментов № 6 и 7 содержание общего железа устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме.

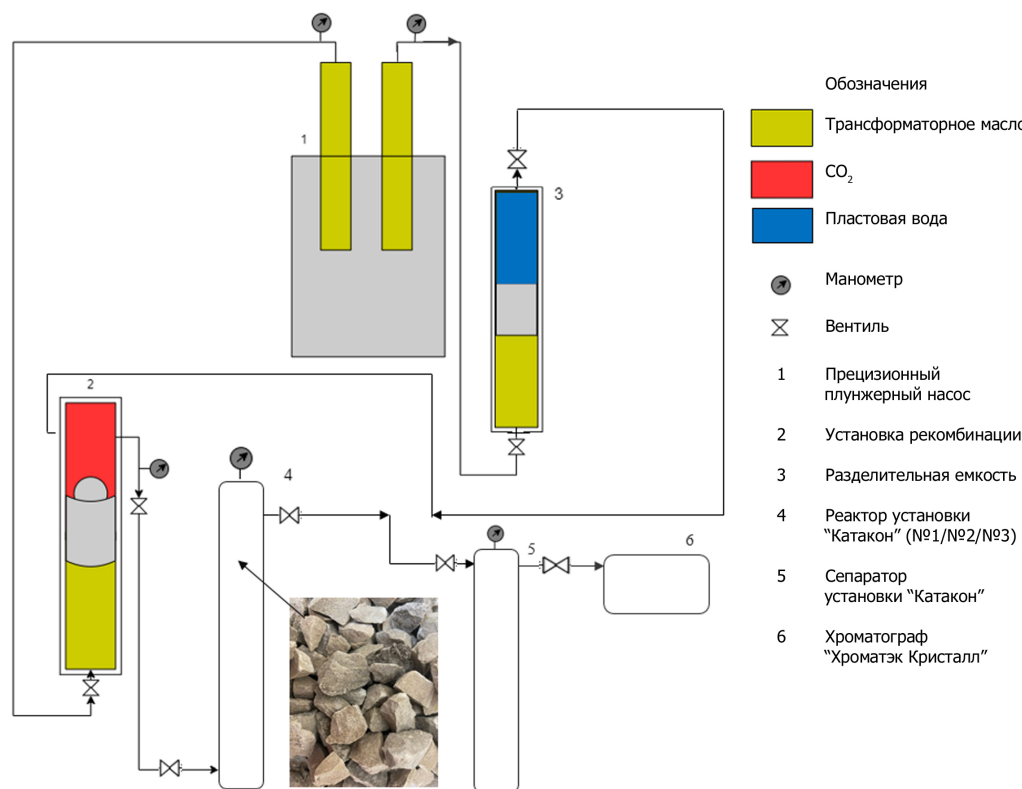
Для экспериментов использовали CO_2 из баллона с чистой не менее 99,5%. В качестве образцов породы брали дробленый керновый материал различного литологического состава и из интервалов разного характера насыщения. Краткая характеристика кернового материала дана в табл. 1.

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. Ключевым элементом является установка «Катакон» для исследования геохимических процессов в пористых средах (ООО «Катакон», г. Новосибирск). В качестве вспомогательного оборудования для подготовки и перекачки пластовой воды, насыщенной углекислым газом, использовали установку рекомбинации проб, разделительную емкость и плунжерный насос. Анализ состава газов проводили на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). В каждом эксперименте анализировали состав пластовой воды на трех этапах: до насыщения углекислым газом, после насыщения и после взаимодействия карбонизированной воды и образцов керн.

Для каждого эксперимента также проводили анализы минерального состава керн до и после взаимодействия с карбонизированной водой. Необходимо отметить, что в условиях проведенных экспериментов анализ одних

№ п/п	Вид кернавого материала	Литология, насыщение
1	Дробленая порода из водонасыщенного интервала	Песчаник светло серый, мелкозернистый (без углистых и иных включений) из водонасыщенного интервала. Слабосцементированный, с включениями органогенных образований, пиритизированный по растительным остаткам
2	Дробленая порода из нефтенасыщенного интервала	Сцементированный песчаник. Алевролиты серые, известковистые, сцементированные, с включениями органогенных образований, пиритизированные, нефтенасыщенные
3	Дробленая порода из водонасыщенного интервала	Углистый песчаник. Светло-серые, мелкозернистые, слабосцементированные, с многочисленными включениями органогенных образований, пиритизированные, от горизонтальных до косослоистых
4	Дробленая порода из неприточного интервала, граничащего с продуктивным интервалом по его верхней границе – рассматривается в качестве «псевдопокрышки»	Низкопроницаемые алевролиты вышележащего пласта без следов углеводородов. Темно-серые аргиллиты с включениями светло-серого алевролитового материала, от неяснослоистых до горизонтально-слоистых, пиритизированные
5	Дробленая порода из водонасыщенного интервала	Карбонатный керн из водонасыщенного интервала
6	Дробленая порода из нефтенасыщенного интервала	Карбонатный керн из нефтенасыщенного интервала

Табл. 1. Характеристика кернавого материала

Рис. 1. Схема экспериментального стенда для исследования взаимодействия пластовой воды, CO_2 и кернавого материала

и тех же образцов (кусочков) дробленого керна до и после эксперимента был невозможен. Но сопоставляемые образцы выбирались характерными для данного интервала и по возможности близкими по внешним признакам.

На примере эксперимента № 1 с дробленным песчаником из водонасыщенного интервала подробно опишем методику проведения экспериментов.

На первом этапе в ячейку рекомбинации (2) (рис. 1) подавали углекислый газ из баллона. Далее в установку рекомбинации с помощью разделительной емкости (3) и плунжерного насоса (1) подавали пластовую воду

для получения насыщенной углекислым газом пробы пластовой воды при пластовых условиях. Предварительно отбирали пробу исходной пластовой воды и отдавали в лабораторию для анализа. Объемы углекислого газа и пластовой воды рассчитывали таким образом, чтобы при давлении около 100 бар (10 МПа) и пластовой температуре газ находился полностью в растворенном состоянии, а смесь была однофазной и равновесной. В данном эксперименте исходный объем углекислого газа составил 12,0 дм³ (в пересчете на стандартные условия), пластовой воды – 0,9 дм³, газосодержание насыщенной

воды – $13,3 \text{ м}^3/\text{м}^3$, давление насыщения – $7,1 \text{ МПа}$. Насыщение воды углекислым газом осуществляли в течение $1,5\text{--}2$ дней со сжатием системы до давления 120 бар .

На следующем этапе реактор установки «Катакон» (4) заполняли дробленным керновым материалом. Осуществляли продувку и опрессовку реактора гелием и вакуумирование. После подготовки реактора и насыщенной углекислым газом пластовой воды осуществляли ее перекачку в реактор с помощью плунжерного насоса в режиме поддержания давления таким образом, чтобы не допустить падения давления ниже давления насыщения карбонизированной воды. Остатки пластовой воды в ячейке рекомбинации дегазировали путем постепенного снижения давления до атмосферного за счет увеличения объема рабочей камеры. Пробу выделившегося растворенного газа анализировали на хроматографе. Пробу дегазированной воды (воды после насыщения) отдавали на анализ лаборатории.

После закачки насыщенной пластовой воды в реактор с керном систему выдерживали в течение нескольких недель (в настоящем эксперименте – 3 недели). Затем газовую фазу реакционной системы стравливали в сепаратор установки «Катакон» для измерения объема и последующей подачи газа на хроматограф (6) для определения ее состава. Пробу воды из реактора отдавали для анализа в лабораторию.

Результаты экспериментов

Эксперимент № 1 с песчаником

из водонасыщенного интервала

В табл. 2 указан состав газа, измеренный на различных этапах эксперимента № 1: состав газа в баллоне с CO_2 ; состав газа, растворенного в пластовой воде в ячейке рекомбинации; состав газа, полученного в сепараторе после взаимодействия в реакторе керна и карбонизированной пластовой воды. Нормировка в табл. 2 выполнена без учета паров воды (не определяются по данным хроматографии). Состав газа в процессе эксперимента менялся незначительно. Отметим, что после взаимодействия керна и пластовой воды наблюдается образование водорода. Появление гелия, а также азота и кислорода в небольшой концентрации после реакций в реакторе объясняется

предварительной продувкой и опрессовкой системы перед экспериментом, а также неполным вакуумированием воздуха из пор керна. Поскольку состав газа во всех проведенных экспериментах меняется незначительно, в настоящей работе будут представлены только результаты анализа состава пластовой воды и керна. При этом в большинстве экспериментов также имело место появление водорода в малых концентрациях в составе газа.

В табл. 3 представлены результаты анализов воды для эксперимента № 1 на трех этапах: анализ пластовой воды до насыщения; анализ пластовой воды после насыщения углекислым газом; анализ насыщенной пластовой воды после взаимодействия с керном.

Как видно из табл. 3, после насыщения воды углекислым газом имеется ожидаемый рост содержания гидрокарбонат-ионов и снижение pH. Отметим, что анализ выполнен после дегазации до атмосферного давления, поэтому в воде остается только диссоциированный диоксид углерода (угольная кислота), а растворенный CO_2 не фиксируется.

После насыщения и дегазации воды отмечены также снижение концентрации сульфат-анионов и согласованное снижение содержания ионов хлора и натрия + калия, что может указывать на выпадение нефиксируемого солевого осадка (сульфатов и хлоридов) вследствие перенасыщения пластовой воды по этим ионам в процессе взаимодействия с углекислым газом.

Одновременное увеличение концентраций гидрокарбонат-ионов, ионов кальция и магния в воде после взаимодействия породы с пластовой водой свидетельствует о процессе растворения кальцита/доломита, содержащегося в породе в виде карбонатного цемента. Отмечается дополнительное небольшое, но согласованное снижение содержания хлора и калия + натрия, что является признаком влияния взаимодействия с породой на дальнейшее перенасыщение пластовой воды по хлоридам.

На рис. 2 показан внешний вид кусочков керна до и после эксперимента № 1.

Рост содержания железа в пластовой воде и появление черной и оранжевой окрасок на поверхности керна указывают на то, что в процессе взаимодействия керна и пластовой воды образуются оксиды и гидроксид

Компонент	Состав газа в баллоне, %	Состав газа, растворенного в пластовой воде, %	Состав газа на выходе из реактора, %
CO_2	99,60	99,43	93,26
N_2	0,32	0,53	1,47
O_2	0,08	0,11	0,25
He	—	—	4,64
H_2	—	0,01	0,37
CH_4	—	< 0,01	< 0,01
C_2H_6	—	< 0,01	< 0,01
C_3H_8	—	< 0,01	< 0,01
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	—	< 0,01	< 0,01
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	—	< 0,01	< 0,01
Σ	100,00	100,00	100,00

Табл. 2. Состав газа на различных этапах эксперимента № 1

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	111,63	136,03	1174,86
SO_4^{2-} , мг/дм ³	712,05	793,60	731,12
Cl^- , мг/дм ³	172610,9	170140,8	163648,33
Ca^{2+} , мг/дм ³	15647,2	14036	15005,95
Mg^{2+} , мг/дм ³	4827,61	4498,72	4689,36
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	115959,97	115535,71	113120,77
Железо общее, мг/дм ³	4,83	17,59	31,95
pH при 20,2 °C	6,01	4,75	5,96
Общая минерализация, мг/дм ³	309869,36	305140,86	303370,39

Табл. 3. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 1



Рис. 2. Внешний вид керна до и после взаимодействия с карбонизированной пластовой водой в эксперименте № 1

железа(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), которые на воздухе окисляются до оксидов и гидроксида железа(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Данные соединения железа являются плохо растворимыми в воде и могут выпадать в осадок на поверхности керна при взаимодействии пластовой воды, насыщенной углекислым газом, с породой. Выпадение железосодержащего осадка может быть в том числе связано с содержанием пирита (FeS_2) в керне (табл. 1). Необходимо отметить, что увеличение содержания железа в воде после контакта с керном в какой-то степени может быть связано и с мешающим влиянием собственной окраски анализируемого раствора при определении содержания общего железа в воде сульфосалициловым методом.

Увеличение содержания железа наблюдается уже после этапа насыщения пластовой воды углекислым газом. Как отмечалось ранее, для экспериментов № 1–5 содержание общего железа в воде определяли по методике измерения массовой концентрации общего железа фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Недостатком этого метода является мешающее влияние содержания органических веществ в пластовой воде и собственной окраски раствора (при контакте с воздухом железо Fe^{2+} переходит в форму Fe^{3+} , которая дает желтый окрас). Поэтому в экспериментах № 6 и 7 содержание общего железа определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме. Метод позволяет избежать мешающего влияния органических примесей и собственной окраски раствора.

В табл. 4 представлены результаты анализа содержания общего железа с помощью данного метода для эксперимента № 7, подробно описанного в работе (Климов и др., 2024). Видно, что на этапе насыщения воды диоксидом углерода отсутствуют значительные изменения по железу, тогда как после взаимодействия с керном содержание железа кратно возрастает.

Таким образом, увеличение содержания общего железа, по данным анализа, после этапа насыщения воды углекислым газом связано с недостатками выбранного метода определения, а не с реальными процессами

Компоненты	Пластовая вода, мг/л	Вода после насыщения, мг/л	Вода после контакта с минералами, мг/л
Железо общее	1,34	1,53	6,45

Табл. 4. Результаты определения содержания железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии для эксперимента № 7 (Климов и др., 2024)

в эксперименте, что также подтверждается отсутствием признаков возможного повреждения внутренней поверхности ячейки рекомбинации, в которой осуществляется насыщение пластовой воды. В то же время регистрируемые изменения содержания железа на этапе взаимодействия с керном частично говорят о протекании геохимических процессов в эксперименте, в частности, из-за взаимодействия с породой пиритизированных интервалов.

В табл. 5 представлены результаты анализа минерального состава керна до и после эксперимента. Видно, что после проведения эксперимента содержания в керне кальцита, каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ снизились, но при этом выросли содержания галита и кварца. После эксперимента в составе керна появился пирит. До эксперимента в составе керна пирит не обнаружен.

С учетом значительных характерных времен геохимического преобразования кварца, каолинита и мусковита отличия в их содержании следует отнести к различию исследованных кусочков керна. Выводы в отношении пирита также следует делать с осторожностью.

Результаты анализов воды и минерального состава керна согласованно подтверждают следующие выводы:

- происходит растворение карбонатного цемента при взаимодействии карбонизированной воды и керна: содержание ионов кальция в воде после эксперимента растет, при этом снижается содержание кальцита в керне;
- согласно результатам анализа воды происходит одновременное снижение концентрации ионов хлора и натрия + калия в воде, при этом растет содержание галита в составе керна после выдержки керна в ректоре с карбонизированной водой, что указывает на выпадение хлоридов в виде солевого осадка.

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	1	Галит	2
Кальцит	1	Кальцит	< 1
Каолинит	2	Каолинит	1
Мусковит	3	Пирит	< 1
Кварц	93	Кварц	96

Табл. 5. Результаты анализа минерального состава песчаника из водонасыщенного интервала в эксперименте № 1

Эксперимент № 2 с песчаником из нефтенасыщенного интервала

По описанной выше методике проведен эксперимент с песчаником из нефтенасыщенного интервала. Использовали керновый материал с остаточным содержанием углеводородов, отобранный из нефтенасыщенного пласта без экстракции. Наличие остаточных углеводородов, в частности адсорбированных тяжелых компонентов, снижает поверхность контакта карбонизированной пластовой воды с породой и тем самым может уменьшать эффекты, связанные с их взаимодействием.

В табл. 6 приведены результаты анализа пластовой воды на трех этапах эксперимента № 2. В пластовой воде происходят аналогичные предыдущему эксперименту изменения. На каждом этапе увеличивается содержание

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	84,79	132,98	1087,02
SO_4^{2-} , мг/дм ³	700,38	740,91	602,75
Cl^- , мг/дм ³	179506,13	168792,25	161000,34
Ca^{2+} , мг/дм ³	14731,39	14921,78	15524,99
Mg^{2+} , мг/дм ³	4096,23	4134,26	4413,13
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	100540,68	94269,94	89386,16
Железо общее, мг/дм ³	0,43	4,83	7,56
pH при 20,2 °C	6,22	4,93	6,02
Общая минерализация, мг/дм ³	296376,38	278798,04	271014,39

Табл. 6. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 2

гидрокарбонат-ионов, а после контакта с керном также растёт содержание ионов кальция и магния и обратно уменьшается кислотность карбонизированной пластовой воды (восстанавливается pH). На обоих этапах снижается содержание хлоридов и ионов калия + натрия, растёт содержание общего железа. Содержание сульфат-анионов в этом эксперименте после контакта с керном снижается.

Таким образом, предполагаемые ключевые процессы подтверждаются и для нефтенасыщенного керна: перенасыщение по хлоридам и их выпадение из раствора, растворение карбонатного цемента при контакте карбонизированной воды с породой. Снижение содержания в воде ионов хлора, сульфат-анионов, ионов натрия и калия свидетельствует о том, что при взаимодействии нефтенасыщенного керна с карбонизированной пластовой водой также есть вероятность выпадения солей. Увеличение содержания железа может указывать на процессы растворения железосодержащих соединений в породе.

В табл. 7 представлены результаты анализа минерального состава керна до и после эксперимента. После завершения эксперимента наблюдается снижение содержания в керне каолинита и кальцита, увеличение – кварца, галита. Содержание пирита не изменилось, при этом концентрация в воде железа после эксперимента увеличилась незначительно (по сравнению с экспериментом № 1).

Как и в предыдущем эксперименте, подтверждается растворение карбонатного цемента: содержание кальция в воде растёт, снижается содержание кальцита в керне. В керне после эксперимента обнаружен галит, при этом в воде после эксперимента снижается содержание ионов хлора и натрия + калия.

Состав контрольного образца до эксперимента		Состав контрольного образца после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пирит	< 1	Пирит	< 1
Кальцит	12	Кальцит	7
Каолинит	4	Каолинит	3
Кварц	84	Кварц	89
–	–	Галит	1

Табл. 7. Результаты анализа минерального состава песчаника из нефтенасыщенного интервала в эксперименте № 2

Эксперимент № 3 с керном псевдопокрышки

Цель этого эксперимента – оценка возможных физико-химических процессов при контакте пластовой воды, насыщенной диоксидом углерода, с породами, перекрывающими продуктивный интервал. В качестве такой породы брали керновый материал «псевдопокрышки» – породы, представленной плотными алевролитами без признаков нефтенасыщения с включениями аргиллитов, контактирующей с нижележащим продуктивным интервалом.

В табл. 8 представлены результаты анализа пластовой воды на трех этапах эксперимента № 3. Как и в первых двух экспериментах, наблюдается некоторое согласованное снижение концентраций ионов хлора и натрия + калия в пластовой воде после насыщения диоксидом углерода, что указывает на вероятное перенасыщение хлоридами и их выпадение в виде не фиксируемого визуально осадка. По кальцию и магнию на этом этапе изменения незначительные. Содержание гидрокарбонат ионов ожидаемо растёт со снижением pH.

В отличие от предыдущих экспериментов, согласно результатам анализа карбонизированной пластовой воды после взаимодействия с керном наблюдается значительное увеличение содержания не только гидрокарбонат-ионов и ионов кальция и магния, но и ионов хлора и калия + натрия, а также сильное повышение кислотности воды. Снижение pH пластовой воды после эксперимента определяется увеличением содержания ионов водорода, обеспечивающих кислую среду, и сопровождается ростом содержания ионов хлора. Отмечено также увеличение содержания сульфат-анионов, подобное росту в эксперименте № 1.

Таким образом, при взаимодействии породы псевдопокрышки с пластовой водой, насыщенной углекислым газом, наблюдаются признаки растворения не только карбонатов, но и хлоридов, содержащихся в породе псевдопокрышки. И это приводит к сильному увеличению кислотности воды.

Как и в экспериментах № 1 и 2, отмечен прирост содержания железа на обоих этапах, причем после контакта с керном в экспериментах № 3 и 4 (описан ниже) этот показатель значительно выше по сравнению с остальными экспериментами.

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	84,79	132,98	1509,75
SO_4^{2-} , мг/дм ³	700,38	740,91	877,54
Cl^- , мг/дм ³	179506,13	168792,25	292099,23
Ca^{2+} , мг/дм ³	14731,39	14921,78	24544,99
Mg^{2+} , мг/дм ³	4096,23	4134,26	7132,33
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	100540,68	94269,94	168207,62
Железо общее, мг/дм ³	0,43	4,83	77,7
pH при 20,2 °C	6,22	4,93	2,96
Общая минерализация, мг/дм ³	296376,38	278798,04	494371,46

Табл. 8. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 3

В табл. 9 представлены результаты анализа керна до и после эксперимента № 3. По результатам анализа минерального состава керна наблюдается снижение доли каолинита и кварца. В образце после проведения эксперимента значительно выше содержание пирита. Зафиксировано наличие галита как до, так и после взаимодействия. После эксперимента обнаружен гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В этом эксперименте происходит значительное увеличение содержания железа в составе воды и существенный рост пирита в составе керна после завершения эксперимента. В воде после эксперимента содержания калия и натрия, а также хлоридов значительно выросли, при этом в керне ниже доля каолинита, содержание галита немного выше.

Состав контрольного образца до эксперимента		Состав контрольного образца после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пирит	1	Пирит	16
Галит	< 1	Галит	1
Каолинит	12	Каолинит	9
Кварц	87	Кварц	68
		Гипс	6

Табл. 9. Результаты анализа минерального состава псевдопокрышки в эксперименте № 3

Эксперимент № 4 с песчаником с углистыми включениями

В этом эксперименте также использовали песчаник из водонасыщенного интервала, но с наличием углистых включений. В табл. 10 представлены результаты анализа пластовой воды на трех этапах эксперимента № 4.

Так же как и в эксперименте с псевдопокрышкой (№ 3), в эксперименте № 4 происходит значительное увеличение содержания хлоридов и ионов калия + натрия после выдержки с керном, сопровождающее ростом кислотности (снижением pH).

Содержание кальция и магния также выросло после завершения эксперимента, что указывает на процесс растворения солей, вероятно, карбонатов, но при этом сильно снизилась концентрация гидрокарбонат-ионов. В этом случае такое изменение гидрокарбонатов не означает их

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	108,58	153,72	30,5
SO_4^{2-} , мг/дм ³	379,35	390,12	739,68
Cl^- , мг/дм ³	160910,1	153327,7	246678,4
Ca^{2+} , мг/дм ³	10891,74	11192,34	11523
Mg^{2+} , мг/дм ³	3642	3438	4408,8
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	88337,3	85050,3	140467,9
Железо общее, мг/дм ³	1,23	13,26	85,16
pH при 20,2 °C	6,02	4,88	3,92
Общая минерализация, мг/дм ³	264269,07	253552,18	402437,49

Табл. 10. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 4

выпадение в осадок. При таком pH среды в воде не могут существовать карбонат-ионы (Таубе, Баранова, 1983). Образовавшиеся при взаимодействии с керном гидрокарбонат-ионы могли перейти обратно в газовую фазу в виде CO_2 в процессе разгазирования. Проявление отмеченного эффекта именно в эксперименте № 4 может быть связано с нагревом системы для поддержания пластовой температуры, который по техническим причинам не удалось выполнить равномерно по всему объему реактора, из-за чего его нижняя часть в определенные периоды времени нагревалась до ~35 °C. Произошло также сильное увеличение содержаний железа в воде и сульфат-анионов после эксперимента, что имело место и для эксперимента № 3 с псевдопокрышкой.

Отметим, что при проведении экспериментов № 3 и 4 зафиксировано значительное увеличение общей минерализации. Для этих экспериментов, как было описано ранее, характерны более интенсивные процессы растворения минералов по сравнению с другими экспериментами, что подтверждается изменениями в составе воды, а также более низким значением pH после контакта с керном. Кроме того, для экспериментов № 3 и 4, по результатам анализа состава воды после контакта с керном, наблюдается согласованное почти двукратное увеличение содержания хлоридов и ионов калия и натрия.

В табл. 11 представлены результаты анализа керна до и после эксперимента № 4. Наблюдается снижение содержания кальцита, увеличение доли каолинита. После эксперимента так же, как и в эксперименте № 4, обнаружен гипс, а также галит. Доля пирита не изменилась.

Отметим, что в экспериментах № 1 и 2 рост содержания галита в керне сопровождался снижением содержания ионов хлора и натрия + калия в воде. В экспериментах № 3 и 4 с псевдопокрышкой и углистым песчаником наблюдался рост содержания в воде ионов хлора и натрия + калия, но при этом содержание галита в керне также увеличивалось. Для экспериментов № 3 и 4 свойственно снижение, а не восстановление pH карбонизированной воды после контакта с керном.

Состав контрольного образца до эксперимента		Состав контрольного образца после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пирит	2	Пирит	2
Кальцит	1	Галит	2
Каолинит	4	Каолинит	5
Кварц	93	Кварц	90
–	–	Гипс	1

Табл. 11. Результаты анализа минерального состава песчаника с углистыми включениями в эксперименте № 4

Эксперимент № 5 с карбонатной породой из водонасыщенного интервала

В табл. 12 показаны результаты анализа пластовой воды на каждом этапе эксперимента № 5. В этом эксперименте процесс разгазирования смеси также сопровождался нагревом системы (до 25 °C), поскольку температура системы снизилась до 18–19 °C из-за уменьшения температуры в экспериментальном помещении вследствие резких похолоданий до –30 °C. Растворимость углекислого

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	108,58	153,72	976
SO_4^{2-} , мг/дм ³	379,35	390,12	960,92
Cl^- , мг/дм ³	160910,1	153327,7	151142,4
Ca^{2+} , мг/дм ³	10891,74	11192,34	12224,4
Mg^{2+} , мг/дм ³	3642	3438	4709,4
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	88337,3	85050,3	82459,95
Железо общее, мг/дм ³	1,23	13,26	11,85
pH при 20,2 °C	6,02	4,88	5,35
Общая минерализация, мг/дм ³	264269,07	253552,18	257713,27

Табл. 12. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 5

газа в воде увеличивается с уменьшением ее температуры, поэтому нагрев системы был необходим для более полной дегазации смеси.

Из табл. 12 видны небольшое снижение содержаний ионов хлора и натрия + калия на обоих этапах эксперимента; рост концентраций гидрокарбонат-ионов и ионов кальция и магния, а также обратное повышение pH после контакта с керном. Таким образом, наблюдаются признаки тех же процессов перенасыщения по хлоридам и растворения карбонатов (кальцита и доломита), что и в экспериментах № 1 и 2 с керном песчаника. Заметим, что для эксперимента с карбонатным керном не регистрируются признаки более интенсивного растворения карбонатов, чем в экспериментах с песчаником. Это указывает на преобладающее влияние степени насыщения воды соответствующими ионами, а не доступного объема карбонатов в керне. Так же как и в эксперименте № 4, нагрев системы мог способствовать частичному переходу гидрокарбонатов в газовую фазу в форме свободного углекислого газа.

В табл. 13 представлены результаты анализа минерального состава керна для эксперимента № 5.

Видно, что доля кальцита снизилась. После завершения эксперимента установлены доломит и галит. В воде немного снизилось содержание ионов натрия + калия и хлора. Если появление доломита скорее следует отнести к неоднородности керна, то появление галита подтверждает осаждение хлоридов из пластовой воды.

Состав контрольного образца до эксперимента		Состав контрольного образца после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кальцит	100	Галит	2
–	–	Доломит	< 1
–	–	Кальцит	98

Табл. 13. Результаты анализа минерального состава карбонатного керна в эксперименте № 5

Эксперимент № 6 с карбонатным керном из нефтенасыщенного интервала

В табл. 14 представлены результаты анализа пластовой воды на каждом этапе эксперимента № 6 с карбонатным керном из нефтенасыщенного интервала.

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^- , мг/дм ³	109,8	195,2	915
SO_4^{2-} , мг/дм ³	69,4	75,47	759,15
Cl^- , мг/дм ³	151704,16	154211,7	154085,3
Ca^{2+} , мг/дм ³	12324,6	11823,6	12224,4
Mg^{2+} , мг/дм ³	3060	3120	3720
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/дм ³	78650,33	80474,48	85499,3
Железо общее, мг/дм ³	1,41	5,3	5,75
pH при 20,2 °C	6,23	4,87	5,78
Общая минерализация, мг/дм ³	242907,97	249802,86	262840

Табл. 14. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 6

По данным табл. 14 имеет место рост концентраций гидрокарбонат-ионов, ионов кальция и магния и ионов калия + натрия. Содержание хлоридов меняется незначительно. Содержание железа для насыщенной воды и воды после взаимодействия с керном также меняется слабо. Резко растет содержание сульфат-анионов.

Таким образом, в карбонатном керне с остаточными углеводородами при взаимодействии с карбонизированной пластовой водой зафиксированы те же процессы растворения карбонатов, хлоридов, что и в керне из водонасыщенного интервала. Значительное повышение концентрации сульфат-ионов в воде после эксперимента свидетельствует о процессах растворения сульфатсодержащих солей.

В табл. 15 показаны результаты анализа керна для эксперимента № 6. Видно, что однозначно интерпретируемых изменений в составе керна нет.

Отсутствие доломита и повышение доли кальцита после проведения эксперимента могут быть связаны с тем, что анализировались два разных образца керна. Минералов, растворение которых может приводить к увеличению содержания сульфат-ионов, например, гипса в составе исследованных образцов не отмечено.

Состав контрольного образца до эксперимента		Состав контрольного образца после эксперимента	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кальцит	98	Кальцит	99
Доломит	< 1	Галит	< 1
Кварц	< 1	Кварц	< 1
Галит	< 1		

Табл. 15. Состав керна до и после эксперимента № 6

Контрольный эксперимент № 7 с пластовой водой без насыщения углекислым газом

Для оценки степени влияния диоксида углерода на изменение состава пластовой воды и возможные процессы при ее контакте с породой проведен контрольный эксперимент № 7 без насыщения пластовой воды углекислым газом.

Дробленные образцы песчаника из водонасыщенного интервала (как в эксперименте № 1) загружали в реактор

установки «Катакон». Пластовую воду закачивали в реактор с помощью плунжерного насоса. Образцы керна и пластовая вода выдерживали в реакторе 34 дня при пластовых термобарических условиях.

В табл. 16 представлены результаты анализа пластовой воды на каждом этапе эксперимента № 7. Из таблицы видно, что концентрация ионов в пластовой воде после эксперимента меняется незначительно по сравнению с их содержанием в экспериментах с участием углекислого газа.

Таким образом, контрольный эксперимент без участия CO₂ позволил подтвердить ключевую роль кислой среды, создаваемой при растворении углекислого газа в пластовой воде, в инициировании процессов растворения и осаждения солей, наблюдаемых в других экспериментах.

Компоненты	Пластовая вода	Вода после реактора
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	109,8	134,2
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	69,4	79,3
Cl ⁻ , мг/дм ³	151704,16	153389,9
Ca ²⁺ , мг/дм ³	12324,6	11523
Mg ²⁺ , мг/дм ³	3060	2940
Na ⁺ +K ⁺ , мг/дм ³	78650,33	79380
Железо общее, мг/дм ³	1,41	0,91
pH при 20,2 °C	6,23	6,5
Общая минерализация, мг/дм ³	242907,97	247405

Табл. 16. Результаты анализа состава пластовой воды в эксперименте № 7 (без насыщения углекислым газом)

Заключение

Взаимодействие углекислого газа с пластовой водой и минералами породы в пластовых условиях является важным аспектом в случае как геологического захоронения, так и закачки CO₂ для повышения нефтеотдачи. Растворение минералов породы может увеличивать пористость и проницаемость пласта, в то время как осаждение карбонатных или сульфатных соединений может способствовать минеральному улавливанию. Выпадение солей также будет приводить к уменьшению фильтрационно-емкостных свойств пласта и осложнениям при эксплуатации скважин и оборудования.

В результате проведенных экспериментов отмечены значимые эффекты растворения и переосаждения карбонатов и галита при выдержке карбонизированной пластовой воды с кернами материала различной литологии (песчаники, карбонаты, псевдопокрышка) нескольких типичных для Урало-Поволжья водо- и нефтенасыщенных горизонтов. В ряде экспериментов зафиксированы существенные изменения по содержанию железа и сульфат-анионов, косвенно указывающие на взаимодействие раствора с пиритом и гипсом.

На основе полученных данных анализа изменений состава пластовой воды и минерального состава керна можно сделать следующие общие выводы о процессах, происходящих при взаимодействии породы с пластовой водой, насыщенной углекислым газом.

1. По изменению минерального состава керна и состава воды согласуются два основных процесса как для карбонатных, так и терригенных пород:

- растворение кальцита,
- выпадение галита (хлорида натрия).

2. Галит в некоторых случаях фиксируется в составе породы и до, и после экспериментов, что может объяснить его растворение, наблюдаемое по составу воды в отдельных экспериментах. При этом следует учитывать возможное присутствие как природного галита, так и хлорида натрия, выпавшего из пластовой воды, что требует отдельного внимания к процедурам отбора, хранения и подготовки керна.

3. Для экспериментов с кернами с углистыми включениями и псевдопокрышкой зафиксированы появление гипса и значительный рост содержания пирита, требующие дополнительного изучения. В отличие от других экспериментов, в экспериментах с этими породами отмечено не восстановление, а дальнейшее снижение pH (увеличение кислотности) карбонизированной воды после взаимодействия с кернами.

4. Изменения минерального состава не всегда однозначно согласуются с изменениями состава воды. Одна из наиболее вероятных причин видится в том, что для анализа до и после эксперимента берутся разные кусочки керна. Поэтому различия минерального состава керна до и после эксперимента следует рассматривать только в комплексе с анализами воды и дополнительно верифицировать с помощью геохимического моделирования. Кроме того, необходимо учитывать нормировку результатов анализа минерального состава. Поэтому содержание некоторых минералов, например, кварца, может меняться из-за процессов, протекающих с другими соединениями.

5. Дальнейший анализ и учет полученных результатов при проектировании процессов подземного захоронения CO₂ и его применении для повышения нефтеотдачи должны осуществляться на основе гидрогеохимических моделей, калиброванных к экспериментальным данным. При этом должны учитываться особенности реализации экспериментальных процедур и отбора проб для анализов. Соответствующие методики и результаты будут представлены в следующих наших публикациях.

Финансирование

Исследования выполнены в рамках финансирования АГТУ ВШН по договору с ПАО «Татнефть» и выполнения Государственного задания ИПНГ РАН (тема 122022800272-4).

Литература

- Гиматулинов Ш.К., Ширковский А.И. (2005). Физика нефтяного и газового пласта. М.: Недра, 311 с.
- Климов Д.С., Индруцкий И.М., Гарифуллина Ч.А., Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М. (2024). Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении. *Георесурсы*, 26(2), с. 114–123. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.10>
- Клубков С., Емельянов К., Зотов Н. (2021). CCUS: монетизация выбросов CO₂. *YUGON Consulting*. <https://nangs.org/analytics/yugon-consulting-ccus-monetizatsiya-vybrosov-so-avgust-2021-g-pdf>
- Попов С.Н. (2021). Проявление механико-химических эффектов при экспериментальных исследованиях изменения упругих и фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов под воздействием фильтрации воды, насыщенной углекислым газом. *Актуальные проблемы нефти и газа*, (2), с. 3–14. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-33.art1>

Таубе П.Р., Баранова А.Г. (1983). Химия и микробиология воды. М.: Высш. шк., 280 с.

Adila A.S., Raza A., Zhang Y., Mahmoud M., Arif M. (2023). Geochemical Interactions Among Rock/CO₂/Brine Systems: Implications for CO₂ Geo-Storage. *Gas & Oil Technology Showcase and Conference*, SPE-214029-MS. <https://doi.org/10.2118/214029-MS>

Bateman K., Rochelle C.A., Purser G., Kemp S.J., Wagner D. (2013). Geochemical Interactions Between CO₂ and Minerals within the Utsira Caprock: A 5-year Experimental Study. *Energy Procedia*, 37, pp. 5307–5314.

Cui G., Yang L., Fang J., Qiu Z., Wang Y., Ren S. (2021). Geochemical reactions and their influence on petrophysical properties of ultra-low permeability oil reservoirs during water and CO₂ flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108672. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108672>

Fatah A., Mahmud H.B., Bennour Z., Gholami R., Hossain M. (2022). Geochemical modelling of CO₂ interactions with shale: Kinetics of mineral dissolution and precipitation on geological time scales. *Chemical Geology*, 592, 120742. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120742>

Jia B., Tsau J.-S., Barati R. (2019). A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. *Fuel*, 236, pp. 404–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.103>

Li D., Saraji S., Jiao Z., Zhang Y. (2021). CO₂ injection strategies for enhanced oil recovery and geological sequestration in a tight reservoir: An experimental study. *Fuel*, 284, 119013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119013>

Pan Y., Hui D., Luo P., Zhang Y., Sun L., Wang K. (2018). Experimental Investigation of the Geochemical Interactions between Supercritical CO₂ and Shale: Implications for CO₂ Storage in Gas-Bearing Shale Formations. *Energy & Fuels*, 32(2), pp. 1963–1978. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03074>

Shi Y., Lu Y., Rong Y., Bai Z., Bai H., Li M., Zhang Q. (2023). Geochemical reaction of compressed CO₂ energy storage using saline aquifer. *Alexandria Engineering Journal*, 64, pp. 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.11.031>

Venkatraman A., Lake L.W., Johns R.T. (2015). Modelling the impact of geochemical reactions on hydrocarbon phase behavior during CO₂ gas injection for enhanced oil recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 402, pp. 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.028>

Сведения об авторах

Чулпан Айдаровна Гарифуллина – младший научный сотрудник лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований, аспирант, Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти»

Россия, 423462, Альметьевск, ул. Советская, д. 216

e-mail: ch.garifullina@agni-rt.ru

Илья Михайлович Индрупский – доктор тех. наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

e-mail: i-ind@ipng.ru

Ильдар Ильясович Ибрагимов – кандидат тех. наук, доцент кафедры геологии, заведующий лабораторией Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований, Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти»

Россия, 423462, Альметьевск, ул. Советская, д. 216

e-mail: ibragimovii@agni-rt.ru

Азат Абузарович Лутфуллин – заместитель начальника департамента разработки месторождений, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

e-mail: lutfullinaa@tatneft.ru

Булат Флусович Закиев – начальник управления разработки месторождений департамента разработки месторождений, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»,

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

e-mail: zakievbfb@tatneft.ru

Фаниль Муктасимович Ахметзянов – начальник отдела разработки управления по добыче сверхвязкой нефти, СП «Татнефть-Добыча» ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Индустриальная, д. 28/1

e-mail: ahmetzanovfm@tatneft.ru

Дмитрий Сергеевич Климов – кандидат тех. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа РАН

Россия, 119333, Москва, ул. Губкина, д. 3

e-mail: klimov_ds@ipng.ru

Статья поступила в редакцию 26.01.2024;

Принята к публикации 15.08.2024; Опубликовано 20.12.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Experimental Study of Geochemical Interaction of Carbon Dioxide With Formation Water and Rock of Water-Saturated and Oil-Saturated Horizons

Ch.A. Garifullina^{1*}, I.M. Indrupskiy², I.I. Ibragimov¹, A.A. Lutfullin³, B.F. Zakiev³, F.M. Akhmetzyanov³, D.S. Klimov²

¹Almetyevsk State Technological University "Petroleum High School", Almetyevsk, Russian Federation

²Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³Tatneft PJSC, Almetyevsk, Russian Federation

*Corresponding authors: Chulpan A. Garifullina, e-mail: garifullina@agni-rt.ru

Abstract. The paper presents results of the experimental study of geochemical processes in the "formation water – CO₂ – rock" system at reservoir conditions for water- and oil-saturated intervals of several typical terrigenous and carbonate formations of Urals-Volga region. Compositions

of formation water and dissolved gas are analyzed at each stage of the experiments, as well as mineral composition of core samples before and after the interaction. Based on the experimental results, a summarizing analysis is presented of possible physical and chemical processes occurring in the

“formation water – CO₂ – rock” system during carbon dioxide injection into water- and oil-bearing formations. The results of the experiments allow us to highlight the significant effects of dissolution and resuspension of carbonates and halite during exposure of carbonized formation water with core material of different lithology and saturation character. In a number of experiments, significant changes in the iron and sulfate anions content were recorded, indicating the interaction of the solution with pyrite and gypsum. There were no significant qualitative and quantitative differences in the results of experiments with core material from water-saturated and oil-saturated intervals of the same lithology.

Keywords: carbon dioxide, geochemical processes, carbon sequestration, enhanced oil recovery, carbonated water

Acknowledgements

The study was carried out within the framework of Petroleum High School research commissioned by PJSC Tatneft and fulfillment of the State Assignment of ORGI RAS (topic 122022800272-4).

Recommended citation: Garifullina Ch.A., Indrupskiy I.M., Ibragimov I.I., Lutfullin A.A., Zakiev B.F., Akhmetzyanov F.M., Klimov D.S. (2024). Experimental Study of Geochemical Interaction of Carbon Dioxide With Formation Water and Rock of Water-Saturated and Oil-Saturated Horizons. *Georesursy = Georesources*, 26(4), pp. 237–247. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.16>

References

- Adila A.S., Raza A., Zhang Y., Mahmoud M., Arif M. (2023). Geochemical Interactions Among Rock/CO₂/Brine Systems: Implications for CO₂ Geo-Storage. *Gas & Oil Technology Showcase and Conference*, SPE-214029-MS. <https://doi.org/10.2118/214029-MS>
- Bateman K., Rochelle C.A., Purser G., Kemp S.J., Wagner D. (2013). Geochemical Interactions Between CO₂ and Minerals within the Utsira Caprock: A 5-year Experimental Study. *Energy Procedia*, 37, pp. 5307–5314.
- Cui G., Yang L., Fang J., Qiu Z., Wang Y., Ren S. (2021). Geochemical reactions and their influence on petrophysical properties of ultra-low permeability oil reservoirs during water and CO₂ flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108672. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108672>
- Fatah A., Mahmud H.B., Bennour Z., Gholami R., Hossain M. (2022). Geochemical modelling of CO₂ interactions with shale: Kinetics of mineral dissolution and precipitation on geological time scales. *Chemical Geology*, 592, 120742. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120742>
- Gitatudinov Sh.K., Shirkovsky A.I. (2005). Physics of oil and gas reservoir. Moscow: Alliance, 311 p. (In Russ.)
- Jia B., Tsau J.-S., Barati R. (2019). A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. *Fuel*, 236, pp. 404–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.103>
- Klimov D.S., Indrupskiy I.M., Garifullina Ch.A., Ibragimov I.I., Lutfullin A.A., Zakiev B.F., Akhmetzyanov F.M. (2024). Modeling of Hydrogeochemical Processes of Carbon Dioxide Interaction with Formation Water and Rock Minerals During Enhanced Oil Recovery and Underground storage. *Georesursy = Georesources*, 26(2), pp. 114–123. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2024.2.10>
- Klubkov S., Emelyanov K., Zotov N. (2021). CCUS: monetization of CO₂ emissions. VYGON Consulting. (In Russ.) <https://nangs.org/analytics/vygon-consulting-ccus-monetizatsiya-vybrossov-so-avgust-2021-g-pdf>
- Li D., Saraji S., Jiao Z., Zhang Y. (2021). CO₂ injection strategies for enhanced oil recovery and geological sequestration in a tight reservoir: An experimental study. *Fuel*, 284, 119013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119013>
- Pan Y., Hui D., Luo P., Zhang Y., Sun L., Wang K. (2018). Experimental Investigation of the Geochemical Interactions between Supercritical CO₂ and Shale: Implications for CO₂ Storage in Gas-Bearing Shale Formations. *Energy & Fuels*, 32(2), pp. 1963–1978. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03074>
- Popov S.N. (2021). Manifestation of mechanical-chemical effects in experimental studies of changes in elastic and filtration properties of reservoir rocks under the influence of carbon dioxide-saturated water filtration. *Actual problems of oil and gas*, 2(33), pp. 3–14 (In Russ.) <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-33.art1>
- Shi Y., Lu Y., Rong Y., Bai Z., Bai H., Li M., Zhang Q. (2023). Geochemical reaction of compressed CO₂ energy storage using saline aquifer. *Alexandria Engineering Journal*, 64, pp. 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.11.031>
- Taube P.R., Baranova A.G. (1983). Chemistry and microbiology of water. Moscow: Vyshaya shkola, 280 p. (In Russ.)
- Venkatraman A., Lake L.W., Johns R.T. (2015). Modelling the impact of geochemical reactions on hydrocarbon phase behavior during CO₂ gas injection for enhanced oil recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 402, pp. 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.028>

About the Authors

Chulpan A. Garifullina – Junior Researcher, Innovative Oil and Gas Subsoil Use Laboratory of the Center for Scientific and Technical Research, Postgraduate student, Almeteyevsk State Technological University “Petroleum High School”

216 Sovetskaya st., Almeteyevsk, 423462, Russian Federation

e-mail: ch.garifullina@agni-rt.ru

Ilya M. Indrupskiy – Dr. Sci. (Technical Sciences), Professor, Chief Researcher, Deputy Director for Research, Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences

3 Gubkina st., Moscow, 119333, Russian Federation

e-mail: i-ind@ipng.ru

Ildar I. Ibragimov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Associate Professor, Department of Geology, Head of the Innovative Oil and Gas Subsoil Use Laboratory, Center for Scientific and Technical Research, Almeteyevsk State Technological University “Petroleum High School”

216 Sovetskaya st., Almeteyevsk, 423462, Russian Federation

e-mail: ibragimovii@agni-rt.ru

Azat A. Lutfullin – Deputy Head of the Field Development Department, Tatneft PJSC

28/1 Industrialnaya st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

e-mail: lutfullinaa@tatneft.ru

Bulat F. Zakiev – Head of the Field Development Department, Field Development Department, Tatneft PJSC

28/1 Industrialnaya st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

e-mail: zakievbfb@tatneft.ru

Fanil M. Akhmetzyanov – Head of the Development Department of the Super-viscous Oil Production Division, Tatneft PJSC

28/1 Industrialnaya st., Almeteyevsk, 423450, Russian Federation

e-mail: ahmetzanovfm@tatneft.ru

Dmitry S. Klimov – Cand. Sci. (Technical Sciences), Senior Researcher, Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences

3 Gubkina st., Moscow, 119333, Russian Federation

e-mail: klimov_ds@ipng.ru

Manuscript received 26 January 2024;

Accepted 15 August 2024; Published 20 December 2024

© 2024 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)