

Особенности взаимодействия в системе вода-порода-СО₂ при реализации проектов CCUS (на примере меловых резервуаров арктического сектора Западной Сибири)

А. Н. Никитенков^{1,2,3}, Д. А. Новиков^{1,3}, А. А. Максимова^{1,3}, Л. Г. Вакуленко^{1,3}*

¹ Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Российская Федерация

² Томский политехнический университет, г. Томск, Российская Федерация

³ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: nik@tpu.ru

Аннотация. В работе рассматриваются подходы к анализу физико-химических взаимодействий в системе вода-горная порода-углекислый газ, решаемые методом математического моделирования и направленные на анализ особенностей поведения данной системы при захоронении СО₂ в меловых водоносных горизонтах арктического сектора Западной Сибири. Задача решалась средствами программного комплекса HydroGeo, который позволяет проанализировать изменение химического состава растворов, форм миграции основных компонентов подземных вод, а также минеральные равновесия как на момент инвазии углекислоты, так и при достижении раствором равновесия.

Ключевые слова: численное физико-химическое моделирование, углекислый газ, меловые водоносные горизонты проекты CCUS, Западная Сибирь, Арктика

Features of interaction in the water-rock-CO₂ system during the implementation of CCUS projects (on the example of chalk reservoirs in the Arctic sector of Western Siberia)

A. N. Nikitenkov^{1,2,3}, D. A. Novikov^{1,3}, A. A. Maksimova^{1,3}, L. G. Vakulenko^{1,3}*

¹ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

² Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

³ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk,
Russian Federation

* e-mail: nik@tpu.ru

Abstract. The paper considers approaches to the analysis of physicochemical interactions in the water-rock-carbon dioxide system, solved by mathematical modeling and aimed at analyzing the behavior of this system during CO₂ burial in the Cretaceous aquifers of the Arctic sector of Western Siberia. The problem was solved using the HydroGeo software package, which makes it possible to analyze the change in the chemical composition of solutions, the forms of migration of the main components of groundwater, as well as mineral equilibria both at the time of carbon dioxide invasion and when the solution reaches equilibrium.

Keywords: numerical physicochemical modeling, carbon dioxide, Cretaceous aquifers, CCUS projects, Western Siberia, Arctic

Введение

Проблема роста содержания углекислого газа в атмосфере в результате антропогенного воздействия привлекает внимание и интенсивно обсуждается на различных конференциях, саммитах и является наиболее острой глобальной проблемой

текущего века. Изменение состава атмосферы, насыщение ее парниковыми газами (углекислый газ, метан, закись азота и т.п.) приводит к изменению климата, в том числе потеплению, таянию ледников, изменению уровня мирового океана [1].

Захоронение углекислого газа в недра связано с нарушением естественных гидрогеологического, гидродинамического и геотермического режимов и может приводить к загрязнению атмосферы, обусловленному возможной утечкой CO_2 через литологические окна и дизъюнктивные нарушения. Поэтому при выборе объекта для захоронения необходимо иметь четкое представление о геологическом строении, гидрогеологических условиях и процессах взаимодействия в системе вода-порода-газ, протекающих в пределах намеченной территории [2-6]. Проблеме взаимодействия в системе вода-порода-газ посвящен ряд исследований как отечественных, так и зарубежных учёных [7-9], в которых рассмотрены результаты как натурного, так и математического моделирования закачек CO_2 в различные типы коллекторов и сопровождающих их геохимических процессов.

Мировой опыт таких работ показал, что при наличии общих закономерностей в процессах, сопутствующих закачке CO_2 , имеется ряд специфических особенностей, определяемых как минералогическим составом коллекторов, так и химическим составом раствора на разных этапах его взаимодействия с углекислым газом. Целью данной работы является изучение основных физико-химических процессов, протекающих при закачке углекислого газа в коллектор в зависимости от геохимических особенностей системы вода-порода на примере меловых водоносных комплексов арктического сектора Западной Сибири.

Методы и материалы

Моделирование взаимодействий в системе вода-порода реализовано средствами программного комплекса HydroGeo [10-12], в котором описание процессов реализовано методом констант равновесия. Содержательно моделирование реализуется путём имитации итерационного процесса взаимодействия, происходящего из фаз растворения и осаждения малых порций входящих в систему веществ, доли которых во взаимодействиях оцениваются на основании рассмотренного выше математического аппарата. Таким образом, процесс приближен к описанию реальных природных взаимодействий. На каждом шаге ведется пересчёт и оценка основных физико-химических характеристик раствора, определяющих его состав и взаимодействия внутри него. Равновесия раствора с породами оценивались как в момент его насыщения углекислотой с коэффициентом насыщения 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1, так и при рассмотрении химических взаимодействий в получившемся растворе, идущих до достижения условного равновесия.

В качестве критерия достижения равновесия принято замедление процессов растворения-осаждения всех представленных в моделируемой системе компонентов твердой фазы до пренебрежимо малых величин.

Процесс настройки модели включал в себя выбор формирующих систему базовых ионов, а также ассоциатов и твёрдой фазы, представленной реально наблюдаемыми минералами и прогнозируемыми по теоретическим предпосылкам в этих термобарических и геохимических условиях.

В итоге, система была охарактеризована матрицей из 15 базовых ионов: H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , OH^- , $(SO_4)^{2-}$, $(NO_3)^-$, Cl^- , $(HCO_3)^-$, H_2O , SiO_2 и их ассоциатов, для оценки форм нахождения в растворе: Твердая фаза была представлена следующими классами минералов: силикаты (островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые, каркасные), карбонаты, оксиды, сульфиды.

Модельный минералогический состав коллекторов представлен двумя разновидностями: 1) *Сеноман* (растворы 1-5): пористость – 30%; кальцит – 0,8% сидерит – 2,3% доломит – 0,2%; каолинит – 2,7% иллит – 1,8% хлорит – 1,0% монтмориллонит – 1,1 смектит – 0,9%; мусковит – 0,4% биотит – 1,2% пирит – 0,4% кварц – 45% калиевый полевой шпат – 7,5% плагиоклаз – 6,5%; при $T_{пл} = 35\text{ }^\circ\text{C}$, $R_{пл} = 10\text{ МПа}$; 2) *Неоком* (раствор 1): пористость – 11,5%; кальцит – 6,0% сидерит – 1,5% доломит – 0,2%; каолинит – 1,0% иллит – 1,8% хлорит – 5,0% монтмориллонит – 0,1% смектит – 0,2%; мусковит – 0,5% биотит – 1,0% пирит – 0,3% лейкоксен – 0,4%; кварц – 38% калиевый полевой шпат – 24,5% плагиоклаз – 8%; при $T_{пл} = 68\text{ }^\circ\text{C}$, $R_{пл} = 25\text{ МПа}$.

Состав модельных растворов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Растворы, используемые при моделировании

Анализ	Неоком 1	Сеноман 1	Сеноман 2	Сеноман 3	Сеноман 4	Сеноман 5
Компонент / параметр	Содержание, мг/дм ³					
Ca^{2+}	580	389	36	100	300	360
Mg^{2+}	146	142	12	52	98	49
Na^+	6810	6300	7500	1390	6560	7455
K^+	78	197	31	18	29	27
Fe^{3+}	3,92	0,94	0,61	38,72	2,49	0,59
Al^{3+}	0,04	0,12	0,09	1,18	0,05	0,04
Mn^{3+}	0,23	0,45	0,59	1,27	0,56	1,65
$(SO_4)^{2-}$	2,38	4,48	0,87	1,97	1,60	8,10
Cl^-	11937	10863	11680	1693	10883	12150
$(HCO_3)^-$	222	315	146	1513	275	220
SiO_2	31,66	34,71	25,27	159,10	31,23	33,70
$(CO_3)^{2-}$	0	0	10	10	10	0
CO_2	0	5,28	8,80	32,00	12,30	7,90
$(NH_4)^+$	0	24,70	22,50	12,20	26,10	20,90
Fe^{2+}	0	0	0,61	38,72	2,49	0
pH	7,44	7,58	7,29	7,43	7,96	6,76
$M(\text{г/дм}^3)$	19,814	18,277	19,475	5,061	18,228	20,334

Результаты

Подземные воды меловых водоносных комплексов в изучаемом районе весьма сильно различаются по величине общей минерализации, химическому составу и геохимическим параметрам среды и подробно рассмотрены в серии работ [13-18]. Модельные растворы (*Сеноман 1-5*) характеризуется преимущественно Cl Na составом с величиной общей минерализации, варьирующей от 4,8 до 20,3 г/дм³, содержанием кремния 5,50 – 34,64 мг/дм³ и нейтральным и слабощелочным рН (6,8 – 8,0). В микрокомпонентном составе установлены повышенные содержания (мг/дм³): В 13,28; Si 34,64; P 19,56; Fe 38,72; Br 43,76; Sr 44,01 и Ba 13,72. Модельный раствор (*Неоком 1*) имеет Cl Na состав с величиной общей минерализации 19,8 г/дм³, содержанием кремния 34,64 мг/дм³ и нейтральным рН (7,4). В микрокомпонентном составе установлены повышенные содержания Sr до 256,08 мг/дм³.

Ниже рассмотрим полученные результаты и кратко охарактеризуем основные наблюдаемые закономерности, в целом характерные для изученных объектов.

По мере роста насыщения раствора углекислым газом вместе с увеличением общей минерализации происходит закономерное увеличение объемов перехода ионов в их комплексные формы. Основные макрокомпоненты (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻), а также Fe²⁺ (в условиях восстановительной обстановки с Eh до -100мВ), мигрируют преимущественно в форме собственных ионов, с уменьшением их доли на величины порядка 1-5% при росте минерализации. Такие ионы и соединения, как Mg²⁺, Al³⁺, Mn³⁺, (SO₄)²⁻, (NO₃)⁻, (HCO₃)⁻, (NH₄)⁺, (NO₂)⁻, склонны к переходу в форму комплексных соединений, доля которых в общем объеме растет с величиной насыщения раствора CO₂. Для отдельных ионов, в частности Si⁴⁺, характерен рост доли миграции в виде собственного иона на 1-3% по мере насыщения раствора углекислым газом. Насыщение раствора углекислотой сопровождается ростом величины общей минерализации и переходом большинства химических элементов в комплексные формы, что ведет к закономерному снижению их минералообразующей активности, большая часть которой приходится на элементы, находящиеся в форме собственных ионов.

Одним из основных результатов насыщения воды углекислотой является общее подкисление раствора, обусловленное диссоциацией углекислоты с образованием дополнительных ионов H⁺, результатом чего является снижение показателя рН воды, связанное с количеством растворенного в ней CO₂ (рис. 1а). В свою очередь параметр рН контролирует возможность выпадения в осадок карбонатных минералов, и, таким образом, регулирует возможность связывания углекислоты в их форме, ограничивая его. При этом состав первичной породы не предполагает компенсации кислотности за счёт подкисления, в результате чего основные взаимодействия в системе происходят с алюмосиликатными минералами, скорость которых, как правило, относительно не велика.

Интенсивность коррекции величины рН при насыщении раствора углекислотой складывается из ряда факторов. Основными из которых являются термодинамические характеристики среды, начальная величина рН раствора и его ми-

нерализация, также регулирующая величину растворимости CO_2 . В рассмотренном случае величина рН корректируется с величин порядка 6,7-8 вниз до величин 3,5-5,3 в зависимости от степени насыщения углекислотой. Подобный эффект описан и в ряде других работ, посвященных проблемам захоронения CO_2 [4]. Оценка равновесности вод с минералами производилась путем расчета параметра насыщенности (L), широко применяемого в мировой практике физико-химического моделирования для выявления направленности процессов растворения-осаждения минеральной фазы. Положительные значения которого свидетельствуют о способности системы к выпадению в осадок рассматриваемых минералов, а отрицательные – о способности системы к их растворению. Расчёт осуществлялся на физический момент времени, соответствующий исходным условиям, а также непосредственно на момент насыщения воды CO_2 . Таким образом, на основе рассматриваемого коэффициента мы можем охарактеризовать вектор направленности процессов растворения-осаждения горной породы непосредственно для текущей рассматриваемой геохимической ситуации.

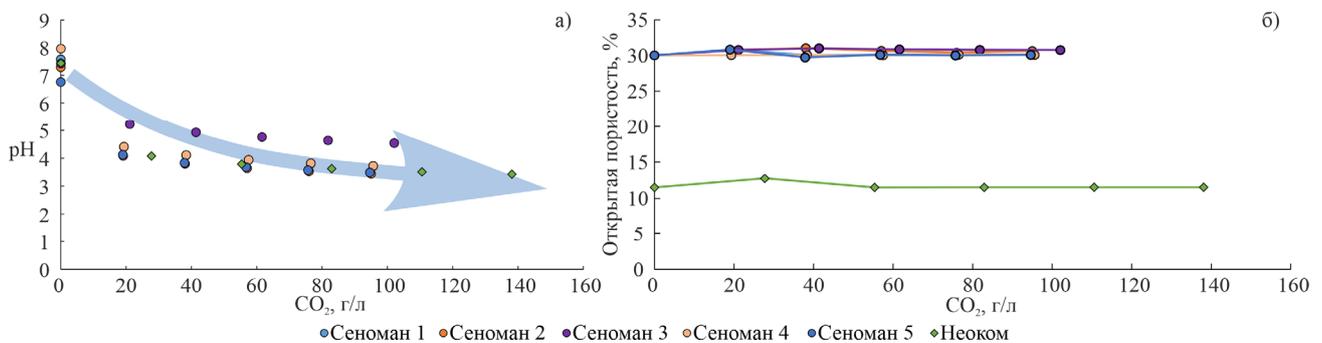


Рис. 1. Зависимость рН (а) и открытой пористости (б) от величины насыщенности раствора углекислотой

При различной степени насыщения углекислотой сеноманских терригенных коллекторов с пластовыми водами разного геохимического облика установлены следующие закономерности по мере роста содержания углекислоты в растворе. Выявлен рост насыщенности к кварцу, халцедону (в ряде случаев, начинающему образовываться только при поступлении углекислоты) и пириту (осаждающемуся на разных этапах во всех растворах, за исключением №3 (см. табл. 1), имеющего наименьшую из рассмотренных минерализацию порядка 5 г/дм^3). Степень равновесности раствора по отношению к алюмосиликатам, гидроксидам, карбонатам по мере насыщения его углекислотой и подкисления закономерно снижается. Тем не менее, при минерализации раствора около 20 г/дм^3 в ряде случаев наблюдается осаждение минералов группы монтмориллонитов, иллитов, хлоритов.

При рассмотрении неокомского коллектора наблюдаются следующие закономерности в изменении равновесности пластовых вод по отношению к минералам. Насыщение раствора по отношению к кварцу достигается при коэффициенте насыщения углекислотой $\geq 0,4$. При максимальных коэффициентах насы-

щения углекислым газом из раствора может осаждаться пирит, объемы которого определяются содержанием железа в первичной породе и растворе. При низких концентрациях CO_2 (коэффициент насыщения $\leq 0,4$) раствор насыщен по отношению к гипбситу, каолиниту, монтмориллонитам и иллиту (рис. 2). Таким образом, установлено, что закачка углекислого газа непосредственным образом может влиять как на интенсивность, так и на направленность протекания геохимических процессов в изученных коллекторах мелового возраста.

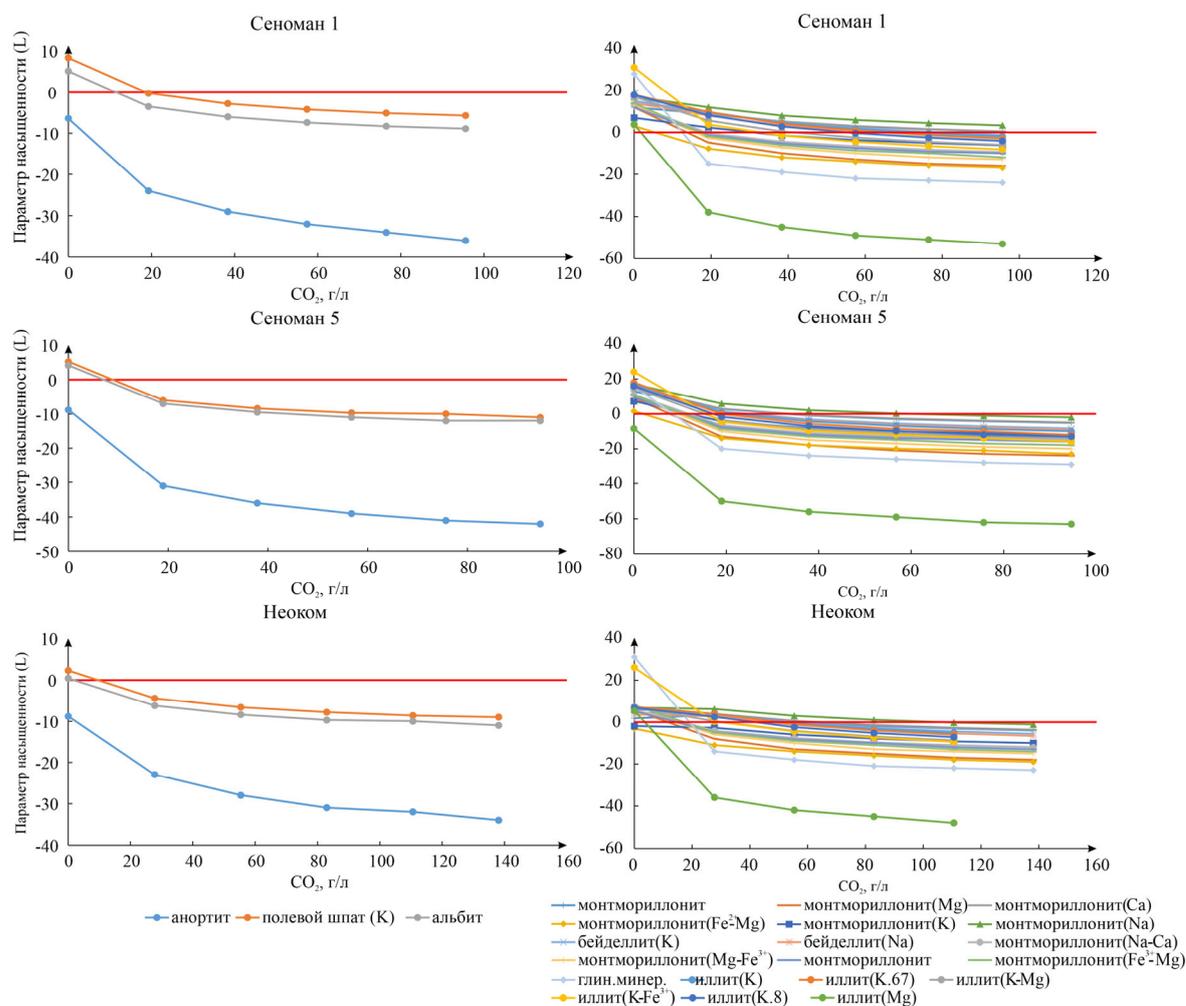


Рис. 2. Параметры насыщенности L при различных коэффициентах насыщения раствора CO_2 .

Заключение

В ходе выполненных исследований по моделированию были рассмотрены формы миграции, а также изменение равновесия в системе вода-порода при насыщении ее углекислым газом.

Установлены особенности распределения и форм миграции химических элементов в пластовых условиях. По мере насыщения раствора углекислым газом вместе с увеличением общей минерализации происходит закономерный переход ионов в их комплексные формы. Основные макрокомпоненты (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Na⁺, K⁺, (SO₄)²⁻, Cl⁻) мигрируют преимущественно в форме собственных ионов, с уменьшением их доли на величины порядка 1-3% при росте минерализации. Такие ионы, как Fe, Al³⁺, Mn³⁺, (NO₃)⁻, (HCO₃)⁻, SiO₂, (NH₄)⁺, (NO₂)⁻, склонны к переходу в форму комплексных соединений, доля которых в общем объеме растет с величиной насыщения раствора углекислым газом.

Выполненные исследования подтвердили ранее установленные закономерности по геохимическим последствиям закачки CO₂ в водоносные горизонты: закономерное снижение pH раствора, отсутствие осаждения карбонатов и минимальные изменения в пористости породы. Выявлено, что для большинства рассматриваемых коллекторов при насыщении их углекислотой наблюдается процесс растворения первичных алюмосиликатных минералов (альбит, анортит, КПШ), что сопровождается осаждением вторичных минеральных фаз в виде монтмориллонитов, иллитов, хлоритов и др. Учитывая малые скорости протекания этих процессов существенных изменений фильтрационно-емкостных свойств наблюдаться не будет (см. рис. 1б).

Для полноценного анализа возможности захоронения углекислого газа в других геологических объектах и типах коллекторов требуется продолжение широкомасштабных исследований.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ № FWZZ-2022-0014, Новосибирского государственного университета по программе Приоритет-2030, РФФИ и Правительства Ямало-Ненецкого автономного округа в рамках научного проекта № 19-45-890005.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валлен К.Х., Бас Ч., Бьеркстрем А. и др. Углекислый газ в атмосфере. – М.: Наука, 1987. – 534 с.
2. Гридин В.А. Научно-методическое обоснование тектонодинамических и техногенных факторов формирования природных резервуаров УВ (На примере подземных хранилищ газа ЮФО // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. – Старополь, 2007. – 50 с.
3. Лебедев М.С. Совершенствование методики оценки емкостно-фильтрационных свойств коллекторов подземных хранилищ газа (на примере Северо-Ставропольского ПХГ) // автореферат на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Ставрополь, 2006. – 21 с.
4. Тудвачев А.В. Коносовский П.К., Переверзева С.А., Тихомиров В.В. Оценка возможности захоронения углекислого газа в Северо-Ставропольском ПХГ // «Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа»: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – 2020. – С. 147-150.
5. Shia Z., L. Suna , I. Haljasmaab,c , W. Harberthb,e , S. Sanguinitob,c , M. Tkachb,d , A. Goodmanb , T.T. Tsotsisa , K. Jessena Impact of Brine/CO₂ exposure on the transport and mechanical properties of the Mt Simon sandstone // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 177. – Pp. 295-305.
6. Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Юрчик И.И., Садыкова Я.В., Деркачев А.С., Черных А.В., Максимова А.А., Головин С.В., Главнов Н.Г., Жуковская Е.А. Региональный прогноз

перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 3 – С. 36-42.

7. 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. – Т. 46. – №. 7.

8. Троицкий В.М., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Мизин А.В., Ваньков В.П. Экспериментальная оценка параметров массопереноса при закачке диоксида углерода в продуктивные пласты // Вести газовой науки. – 2013. - №1 (12). – С.105-110.

9. Тудвачев А.В. Коносовский П.К., Переверзева С.А., Тихомиров В.В. Оценка возможности захоронения углекислого газа в Северо-Ставропольском ПХГ // «Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа»: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – 2020. – С. 147-150.

10. Dutova E. The HydroGeo Software Package and Its Usage / E. Dutova, A. Nikitenkov, K. Kuzevanov // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 98.

11. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения в области нефтегазовой гидрогеологии // Разведка и охрана недр. – 1997. - № 2. – С. 37-39.

12. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 348-365.

13. Кох А.А., Новиков Д.А. Гидродинамические условия и вертикальная гидрогеохимическая зональность подземных вод в западной части Хатангского артезианского бассейна // Водные ресурсы. – 2014. – Т. 41. – № 4. – С. 375–386.

14. Новиков Д.А. Разведка месторождений нефти и газа в юрско-меловых отложениях полуострова Ямал на основе изучения водно-газовых равновесий // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 4. – С. 16-21.

15. Новиков Д.А., Лепокуров А.В. Гидрогеологические условия нефтегазоносных отложений на структурах южной части Ямало-Карской депрессии // Геология нефти и газа. – 2005. – № 5. – С. 24-33.

16. Шварцев С.Л., Новиков Д.А. Природа вертикальной гидрогеохимической зональности нефтегазоносных отложений (на примере Надым-Тазовского междуречья, Западная Сибирь) // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 8. – С. 1008-1020.

17. Novikov D.A. Hydrogeochemistry of the Arctic areas of Siberian petroleum basins // Petroleum Exploration and Development. – 2017. – V. 44. – № 5. – P. 780-788.

18. Новиков Д.А. Геохимия подземных вод апт-альб-сеноманского гидрогеологического комплекса Надым-Тазовского междуречья // Отечественная геология. – 2005. – № 3. – С. 73-82.

© А. Н. Никитенков, Д. А. Новиков, А. А. Максимова, Л. Г. Вакуленко, 2022