

УДК 532.733

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПОРОДЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ CO₂ С ПЛАСТОВЫМИ ФЛЮИДАМИ И МИНЕРАЛАМИ

Климов Д.С., с.н.с, к.т.н.

Институт проблем нефти и газа Российской академии наук (ИПНГ РАН)
г. Москва

Аннотация: в работе обсуждаются различные аспекты взаимодействия углекислого газа с минералами пластовых пород при использовании его для повышения извлечения углеводородов или секвестрации парниковых газов. Автор обращает внимание на сложность технологических задач, которые требуют научных исследований и математических моделей для оценки безопасности процессов закачки CO₂ и его влияния на геологические структуры. Основное внимание уделено физико-химическим эффектам такого взаимодействия, включая изменение pH, растворение и осаждение минералов, механические изменения пород и влияние на проницаемость. Через обзор некоторых результатов лабораторных экспериментов обсуждается влияние закачки CO₂ на минералогический состав породы, скорость растворения и изменение её фильтрационно-емкостных свойств при контакте с породами и подземными пластовыми флюидами.

Ключевые слова: углекислый газ, закачка, лабораторные эксперименты, растворение минералов, проницаемость, взаимодействие CO₂ с породами, кварц, полевой шпат, кальцит.

Закачка углекислого газа в подземные нефтегазоносные горизонты с целью повышения извлечения углеводородов или применения технологий секвестрации парниковых газов в геологических структурах – технички сложные задачи, требующие научных исследований, построения математических моделей для оценки безопасности места закачки или хранения. Необходимо ответить на многие технические вопросы, связанные с возможной термодинамикой CO₂ в рассолах, механизмами улавливания CO₂ в коллекторе, механическим и геохимическим воздействием CO₂ на геологические структуры и минералы пород.

Взаимодействие пластового рассола, углекислого газа и горных пород представляет большой интерес для инженеров и ученых. Проводится немало количество лабораторных испытаний для изучения изменения физических свойств и последующего изменения механических свойств горных пород, вызванного закачкой CO₂. Попробуем рассмотреть наиболее значимые физико-химические эффекты, влияние на фильтрационно-емкостные свойства пластовой породы при подземной закачке CO₂ в рамках обзора лабораторных экспериментов по изучению взаимодействия закачиваемого углекислого газа

с пластовыми флюидами (водой, рассолами) и минеральными породами.

Когда газообразный CO_2 растворяется в воде, он снижает pH пластового флюида за счет образования угольной кислоты (H_2CO_3) и ее последующей диссоциации до бикарбоната (HCO_3^-) и карбоната (CO_3^{2-}). Это понижение значений pH может усилить растворение минералов; изменяя проницаемость или вызывая потенциальное разрушение матрицы породы (или цемента). При этом скорость и степень растворения минералов зависят от химического состава флюида, минералогии породы, давления, температуры и кинетики реакции, которая, в свою очередь, зависит от активной площади поверхности и механизмов растворения [1].

Обычно рассолы, подкисленные CO_2 , вызывают растворение карбонатных минералов (с относительно высокими скоростями реакции, достигая равновесия в течение нескольких часов) и силикатных минералов, в частности алюмосиликатных минералов, таких как глины и полевые шпаты, с медленной скоростью реакции до нескольких тысяч лет. Присутствие CO_2 также может приводить к обезвоживанию солей и глин, что приводит к усадке глинистых минералов из-за потери межслоевой воды [1].

Для выявления реакционной способности минералов в образцах пластовых песчаников и покрывающих пород на полигоне Хелец (Heletz) в Израиле Edlmann и др. [1] проводились стендовые эксперименты с воздействием CO_2 . Преобладающим компонентом песчаников был кварц, который в среднем составлял 70% массы породы. Среди остальных минералов образов пород встречались: калиевый полевой шпат (12% массы), плагиоклаз (4%), каолинит (3,2%), иллит (2,6%), пирит (2%) вместе с незначительными примесями анкерита, хлорита, мусковита, доломита, сидерита. Образцы покрывающих пород и песчаника подвергались в лабораторных экспериментах воздействию насыщенного CO_2 рассола (с содержанием NaCl 35 000 ppm) в течение трёх месяцев.

В ходе исследований были получены следующие результаты [1]:

- небольшое снижение содержания карбонатных минералов (кальцита и доломита) в результате реакционной способности карбоната: содержание кальцита уменьшилось с 4,9 до 3,5 мас.%, а снижение доломита с 1,5 до 1,2 мас.%;

- уменьшение содержания К-полевого шпата (с 17,1 до 16,3 мас.%) и увеличение количества иллита (с 11,4 до 23 мас.%), что могло быть результатом дигенетического разложения алюмосиликатного калиевого полевого шпата;

- уменьшение количества каолинита (с 23,3 до 22,7 мас.%) и увеличение количества иллита в результате реакционной способности каолинита превращаться в кварц и иллит;

- уменьшение содержания кварца в образцах покрывающих пород, подвергшихся воздействию рассола и CO_2 с 9 до 1,5 мас.%, что, скорее всего, связано с изменчивостью содержания кварца в пределах образцов (от 0,3% до 9%);

– песчаник стал полностью рыхлым под воздействием рассола (эта реакционная способность также наблюдалась на месторождении – на одной из скважин произошла потеря приемистости, набухание глин, выпадения гидроксидов железа, что было купировано закачкой KCL).

На основании анализа полученных результатов исследователи [1] делают выводы, что снижение проницаемости из-за растворения карбоната вряд ли будет представлять риск для целостности исследуемой формации Хелец во время бурения и начальной закачки. Несмотря на то, что калиевый полевой шпат и каолинит действительно показывают снижение массовой доли, это не согласуется с пропорцией увеличения количества иллита. Таким образом, следует не учитывать возможность чистого осаждения иллита внутри покрывающих пород и связанного с этим снижения проницаемости и изменения свойств покрывающих пород.

Следует отметить, что реакции с участием силикатных минералов, таких как полевой шпат или пластинчатые силикаты, могут оказывать значительное влияние, а их растворение, в свою очередь, может способствовать снижению pH пластовой воды и обеспечивать катионы, необходимые для вторичного осаждения карбонатных минералов. Так, в серии лабораторных экспериментов J. Rosenqvist и др. [2] исследовалось растворение щелочного полевого шпата в водных растворах, насыщенных CO_2 в диапазоне температур 22-200°C и давлениях CO_2 от 0,3 до 20 МПа.

Из проведенных исследований следует, что концентрация основных компонентов полевого шпата, за исключением алюминия, увеличивалась со временем, как перед закачкой CO_2 , так и после закачки углекислого газа. В то же время концентрации натрия, калия и кремния продолжали расти на всём протяжении эксперимента. Интересно отметить, что во всех экспериментах, где изучалась концентрация натрия, было обнаружено, что после закачки CO_2 она увеличивалась быстрее, чем концентрация калия, несмотря на преобладание калиевого полевого шпата в твердой фазе. Это может указывать на более быстрое растворение альбита [2].

Вместе с тем, концентрации алюминия следовали той же тенденции, что и другие элементы при температурах 70°C или ниже, но при более высоких температурах они значительно снижались после закачки CO_2 . При эксперименте при 200°C это снижение произошло почти сразу же после закачки углекислого газа, а при 100°C – с задержкой около 100 часов. Анализ образцов с более высокой температурой показал, что альбит подвержен большему растворению, чем калиевый полевой шпат. Калиевый полевой шпат оказался менее подвержен изменениям, но имел более обширное растворение на границах зерен. Зерна кварца во всех экспериментах не показали признаков растворения.

Отметим, что закачка CO_2 также привела к быстрому уменьшению отношения $\text{Al} / (\text{Na} + \text{K})$ в большинстве экспериментов при высоком давлении (20 МПа), что свидетельствует о осаждении Al-содержащей фазы. Интересным фактом является то, что растворы в проведенных авторами эксперимен-

тах не достигли равновесия с каолинитом. Фактически, показатель насыщения каолинита продолжал расти на протяжении всего эксперимента. Из этого можно сделать вывод, что либо растворение полевого шпата происходит быстрее, чем осаждение каолинита в данных условиях, либо осаждается другой неидентифицированный силикат. Это является общей тенденцией для всех представленных экспериментов в диапазоне температур 100-200°C.

Таким образом, описанные результаты экспериментов демонстрируют [2], что закачка CO₂ в породу коллектора, содержащую поровый флюид, который уже уравновешен с щелочным полевым шпатом, вызовет возобновление растворения полевого шпата с одновременным ростом осаждения (выделение бикарбоната щелочного металла в раствор). Закачка углекислого газа также вызывает увеличение скорости растворения, поскольку начальное равновесие нарушается, но затем жидкость перенасыщается по отношению к каолиниту и приближается к равновесию по отношению к щелочному полевому шпату, обеспечивая относительно низкие скорости растворения в результате. В природном резервуаре можно ожидать, что постепенное превращение полевого шпата в твердые инконгруэнтные продукты растворения и растворенный бикарбонат щелочного металла приведет к установлению стационарных концентраций Al и Si в растворе, контролируемых балансом между скоростью роста осадка и растворением полевого шпата.

Н. Zhou и др. [3] в своём исследовании приводятся результаты лабораторных исследований гидромеханического и химического взаимодействия горных пород в контексте хранения CO₂ в водоносных горизонтах, рассматривающих влияние реакции CO₂-рассол-порода на механические и транспортные свойства горной породы. Петрофизический анализ показал, что основными минеральными составами исследуемой породы песчаника были кварц (55%), полевой шпат (33%), слюда (5%) и кальцит (4%). Поэтому в данном исследовании учитывались только эти четыре основных минерала, а остальными пренебрегали.

Основная реакция, наблюдаемая при межкристаллитном контакте с зернами кварца, – растворение кремнезема в воде. В результате растворения кремнезема в водном растворе образуется ортокремниевая кислота (H₄SiO₄). При контакте со щелочным раствором H₄SiO₄ растворяется, и в результате образуется анион H₄SiO₄²⁻. Следовательно, скорость растворения кварца увеличивается в присутствии катионов щелочных металлов (pH>7). Присутствие кислотных катионов положительно влияет на скорость растворения калиевого полевого шпата. Подобно калиевому полевому шпату, кислотные катионы в кислой среде увеличивают и скорость растворения кальцита [3].

Согласно проведенному исследованию [3], в условиях экспериментов при pH=12 и pH=2 механические свойства породы, пористость и проницаемость могут значительно меняться из-за ускоряющего воздействия щелочных и кислотных катионов, по сравнению со свойствами породы в дистиллированной воде при нейтральной среде (pH=7). Согласно экспериментам, образование угольной кислоты из-за растворения CO₂ в растворе NaCl вызвало

ускоренное растворение кальцита и калиевого полевого шпата в песчанике.

Hangx et al. [4] проводили испытания на физические свойства песчаника в контакте с рассолом с высоким содержанием CO_2 . В данных экспериментальных исследованиях в качестве материала породы для испытаний был выбран песчаник с относительно высокими значениями проницаемости и пористости, представленный по составу кварцем (95,8%) и незначительными количествами других минералов. Для имитации соленых водоносных горизонтов применялся раствор NaCl . Для охвата различных уровней солености были выбраны четыре разные концентрации NaCl : 0%, 10%, 20% и 30% по весу.

Как соленость рассола, так и закачка CO_2 не показали значительного влияния на поведение трещин в испытанных образцах песчаника. В основных минеральных зернах кварца не наблюдалось явного изменения после насыщения рассолом и совместного насыщения рассолом и CO_2 . Однако наблюдаемое изменение поровой структуры, вызванное растворением глины (каолинита) в кислом растворе, было одной из причин снижения прочности испытанного песчаника [4].

Soong Y. и др. [5] описывают проведенное экспериментальное исследование потенциального взаимодействия CO_2 /рассола/породы в статической системе в условиях секвестрации CO_2 . Образцы породы подвергались воздействию предполагаемых условий стационарных реакций в течение шести месяцев. В качестве экспериментальных параметров использовались модель рассола из скважины с температурой пласта 85°C , давлением 23,8 МПа. Основной минеральный состав первого образца песчаника состоял из 78% кварца, 15% полевого шпата с менее чем 2% микроклина и микроэлементов. Второй образец состоял из 70% кварца, 22% полевого шпата и 4% иллита/мусковита.

Сравнивая прореагировавший рассол с контрольным рассолом [5], наблюдались следующие тенденции. Концентрация Al, Ca, Fe, K, Mg, Na и Si увеличилась после шестимесячного периода воздействия. Химический анализ раствора показал, что подкисленный углекислым газом рассол может, по видимому, растворять полевой шпат и в небольшой степени кварц. Проницаемость керн существенно снизилась на 50% в ходе эксперимента, хотя пористость керн практически не изменилась. Снижение проницаемости после воздействия насыщенного CO_2 -рассола в течение шести месяцев, по мнению авторов исследования, было связано с растворением полевого шпата, миграцией и вторичным осаждением минералов, изменяющих структуру пор/трещин песчаника.

Довольно интересным видится исследование Z. Yui и др. [6] по изучению геохимических взаимодействий между флюидами с CO_2 и породами коллектора во время подземного хранения CO_2 . Для лабораторных экспериментов были подготовлены шесть синтетических образцов песчаников, состоящие в основном из кварца (~ 37,5 мас.%), плагиоклаза (~ 20,8 мас.%), калиевого полевого шпата (~ 23,3 мас.%), кальцита (~ 9,5 мас.%), доломита (~ 7,4 мас.%) и каолинита (~ 1,5 мас.%). Условия эксперимента задавались следующие: дав-

ление порового флюида составляло 48,45 МПа, температура реакционного автоклава (пластовая температура) – 150°C. Для моделирования закачки в пласт готовили растворы путем растворения NaCl в деионизованной воде с CO₂, соленость которых достигала 14182 мг/л.

Содержание Si, K, Ca и Mg в растворе показывает аналогичные изменения в сторону увеличения концентраций со временем реакции. Анализ образцов керн до и после физического эксперимента показал, что такие минералы, как кварц, калиевый полевой шпат, альбит и доломит, растворяются после закачки CO₂, при этом полевой шпат и доломит демонстрируют выраженное растворение, а кварц – слабое растворение. Таким образом, было заметно, что карбонаты растворялись сильнее, чем силикаты, а кальцита после эксперимента вообще не наблюдалось, что указывает на его полное растворение [6].

Расчет химических уравнений показывает, что кальцит является основным продуктом реакции, при этом некоторое количество доломита быстро растворяется в насыщенной CO₂ пластовой воде в начале экспериментов. Однако силикатные минералы (в основном альбит и калиевый полевой шпат) также постепенно становятся нестабильными и начинают растворяться. Осаждение же глинистых минералов, таких как каолинит, происходит в кислых условиях реакций.

В результате проделанных экспериментов было выявлено [6], что во время краткосрочных закачиваний CO₂ происходят только ограниченные геохимические реакции, такие как растворение и осаждение. Эти процессы не вызывают резких колебаний пористости или проницаемости керн. Однако при долгосрочной закачке CO₂ геохимические процессы растворения и осаждения становятся основными и активно происходят между флюидами, CO₂ и песчаниками. Эти выводы хорошо согласуются с аналогичными результатами, полученными Tutolo и др. [7], где наблюдались очень слабые геохимические реакции во время контакта CO₂ и богатого полевым шпатом песчаника.

Заключение

Закачка CO₂ в глубокие засоленные водоносные горизонты влияет на пористость, поскольку может вызвать как растворение минералов, так и осаждение в пласте. Изменение пористости из-за минеральных реакций может отрицательно повлиять на проницаемость. Это изменение проницаемости зависит не только от пористости, но также от деталей геометрии порового пространства и распределения выделений внутри порового пространства. Сочетание физических экспериментов и численного моделирования является оптимальным выбором для исследования геохимических эффектов после закачки CO₂, так как экспериментальные исследования в какой-то мере всегда краткосрочны, а геологическое хранение предполагает длительное хранение и контакт взаимодействующих флюидов и пород. Таким образом, проводимое в тандеме физическое исследование и численное моделирование, можно использовать для совместной проверки и повышения надежности результатов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПНГ РАН по теме № 122022800272-4 «Совершенствование методов моделирования, лабораторных и промысловых исследований для создания новых технологий эффективного экологически чистого извлечения углеводородов в сложных горно-геологических условиях».

Список литературы

1. Edlmann K., Niemi A., Bensabat J., Haszeldine R.S., McDermott C.I. Mineralogical properties of the caprock and reservoir sandstone of the Heletz field scale experimental CO₂ injection site, Israel; and their initial sensitivity to CO₂ injection // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2016. Vol. 48. Part 1. pp. 94–104.
2. Rosenqvist J., Kilpatrick A.D., Yardley B. W.D., Rochelle C.A. Alkali feldspar dissolution in response to injection of carbon dioxide // Applied Geochemistry. 2019. Vol. 109. 104419.
3. Zhou H., Hu D., Zhang F. et al. Laboratory Investigations of the Hydro-Mechanical–Chemical Coupling Behaviour of Sandstone in CO₂ Storage in Aquifers // Rock Mech Rock Eng. 2016. Vol. 49. pp. 417–426.
4. Hangx S., Linden A.V.D., Marcelis F., Bauer A. The effect of CO₂ on the mechanical properties of the captain sandstone, geological storage of CO₂ at the Goldeneye field (UK) // Int J Greenh Gas Control. 2013. Vol. 19(4). pp. 609–619.
5. Soong Y., Howard B.H., Hedges S.W., Haljasmaa I., Warzinski R.P., Irdi G., McLendon T.R. CO₂ Sequestration in Saline Formation // Aerosol Air Qual. Res. 2014. Vol. 14. pp. 522–532.
6. Yu Z., Yang S., Liu K., Zhuo Q., Yang L. An Experimental and Numerical Study of CO₂–Brine–Synthetic Sandstone Interactions under High-Pressure (P)–Temperature (T) Reservoir Conditions // Applied Sciences. 2019. Vol. 9(16). 3354.
7. Tutolo B.M., Kong X.Z., Seyfried W.E., Saar M.O. High performance reactive transport simulations examining the effects of thermal, hydraulic, and chemical (THC) gradients on fluid injectivity at carbonate CCUS reservoir scales // Int. J. Greenh. Gas Control. 2015. Vol. 39. pp. 285–301.