



ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ СИБИРИ

ЕЖЕКВАРТАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 46(56) ♦ 2023
Октябрь –
декабрь

Главный редактор –

Акад. РАН М. И. Эпов (Новосибирск)

Редакционная коллегия

Свинын В. Ф., отв. редактор,
зам. гл. редактора (Новосибирск)

Афанасенков А. П., д.г.-м.н. (Москва)

Брежунцов А. М., д.г.-м.н. (Тюмень)

Варламов А. И., д.г.-м.н. (Москва)

Герт А. А., д.э.н. (Новосибирск)

Жаркова В., д.ф.-м.н., проф. (Ньюкасл,
Великобритания)

Зайнидинов Х., д.т.н. (Ташкент, Узбе-
кистан)

Конторович А. Э., акад. РАН (Ново-
сибирск)

Крюков В. А., акад. РАН (Новосибирск)

Мельников Н. В., д.г.-м.н. (Новоси-
бирск)

Похиленко Н. П., акад. РАН (Новоси-
бирск)

Сейфуль-Мулюков Р. Б., д.г.-м.н., проф.
(Москва)

Собисевич А. Л. чл.-кор. РАН (Москва)

Тригубович Г. М., д.т.н., проф., зам. гл.
редактора (Новосибирск)

Шапорина М. Н., к.г.-м.н., ответствен-
ный секретарь (Новосибирск)

Щацкий В. С., акад. РАН (Новосибирск)

Шин Е. Ч., проф. (Инчхон, Республика
Корея)

Редакционный совет

Алексеев Г. Ф., к.т.н. (Кемерово)

Бакиев С., д.г.-м.н., проф. (Ташкент,
Узбекистан)

Васильев В. И., к.г.-м.н. (Иркутск)

Гармаев Е. Ж., чл.-кор. РАН (Улан-Удэ)

Глинских В. Н., чл.-кор. РАН (Новоси-
бирск)

Девятов В. П., д.г.-м.н. (Новосибирск)

Ефимов А. С. (Новосибирск)

Жуков К. А., к.э.н. (Новосибирск)

Клишин В. И., чл.-кор. РАН (Кемерово)

Конторович В. А., чл.-кор. РАН (Ново-
сибирск)

Ларичев А. И., к.г.-м.н. (Санкт-
Петербург)

Мельников П. Н., к.г.-м.н. (Москва)

Мигурский А. В., д.г.-м.н. (Новоси-
бирск)

Поляков А. А. (Москва)

Сальников А. С., д.г.-м.н. (Новоси-
бирск)

Смирнов Е. В., к.г.-м.н. (Новосибирск)

Смирнов М. Ю., к.г.-м.н. (Москва)

Татьянин Г. М., к.г.-м.н. (Томск)

Филиппов Ю. А., д.г.-м.н. (Красноярск)

Черных А. И., к.г.-м.н. (Москва)

Шиганова О. В., к.г.-м.н. (Новосибирск)

Эдер Л. В., д.э.н. (Москва)

Редакция

Воронина Т. А.

Изотова Е. С.

Карпунин А. Г.

Содержание

Региональная геология, стратиграфия, тектоника

И. Г. Закирьянов, В. А. Лучинина, Н. В. Сенников. Микрофации и палео-
альгологические комплексы карбонатов верхнеордовикского разреза
«Тачалов» (запад Горного Алтая)..... 109

Нефтегазовая геология

Н. В. Мельников, Л. В. Рябкова. Вилучанский горизонт венда в Нюйской
зоне на юго-востоке Сибирской платформы..... 119

Литология, петрография, минералогия, геохимия

А. Н. Никитенков, Д. А. Новиков, А. А. Максимова, А. В. Пенигин, Л. Г. Ва-
куленко, И. В. Вараксина, Е. А. Жуковская. Геохимические последствия
захоронения углекислого газа в терригенных коллекторах..... 130

Г. А. Леонова, О. Ю. Белозерова, Т. С. Айсуева, А. Е. Мальцев. Элементный
состав минеральных фаз в торфяных отложениях болота Дулиха (При-
байкалье) по данным методов рентгеноспектрального анализа..... 138

И. С. Новиков. История развития речной сети, геоморфологическое стро-
ение и перспективы золотоносности центральной части Салаира 150

Минералогия, рудные и нерудные месторождения

Б. Б. Герасимов, А. И. Журавлев, А. И. Иванов, М. С. Иванов. Минералогиче-
ские особенности рудных проявлений золота Сололийского поднятия
Оленекского свода..... 166

А. Н. Фомин. Об исходном материале барзасских углей Кузбасса..... 179

А. И. Гусев, Н. И. Гусев. Абсолютный возраст, петрология, геохимия и ру-
доносность Тимофеевского массива Горного Алтая 186

Экономика и управление

М. В. Мишенин, Н. В. Юркевич, И. В. Филимонова, А. П. Саматова. Обо-
снование инвестиционной привлекательности освоения техногенного
отвала с высокой концентрацией барита..... 196

Страницы истории

А. И. Емельянов. Железрудный бассейн Курской магнитной аномалии.
История величайшего открытия первой половины XX в. в России. Ч. II.
Открытие железорудного бассейна Курской магнитной аномалии..... 206

Персоналии. Памяти академика А. Э. Конторовича

От редакции. Ни дня без строчки 213

Л. С. Борисова. Учитель с большой буквы 215

С. А. Моисеев. Ученый, учитель, старший друг 215

В. Р. Лившиц. Уход целой эпохи 216

П. Н. Соболев. Пассионарий от науки 217

Н. Л. Падалко. Человек из легенды..... 217

Наши авторы 219

Алфавитный список статей за 2023 г. 222

Авторы журнала за 2023 г. 226



GEOLOGY AND MINERAL RESOURCES OF SIBERIA

QUARTERLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

No.46(56) ♦ 2023
October –
December

Editor

Acad. RAS M.I. Epov (Novosibirsk)

Editorial board:

Svinin V.F., executive editor, associated editor, Novosibirsk

Afanasenkov A.P. (Moscow)

Brekhuntsov A.M., DSc (Tyumen)

Gert A.A., DSc (Novosibirsk)

Kontorovich A.E., acad. RAS (Novosibirsk)

Kryukov V.A., acad. RAS (Novosibirsk)

Melnikov N.V., DSc (Novosibirsk)

Pokhilenko N.P., acad. RAS (Novosibirsk)

Shaporina M.N., PhD, executive

secretary (Novosibirsk)

Shatskiy V.S., acad. RAS (Novosibirsk)

Shin E.Ch., PhD, prof. (Incheon, Republic of Korea)

Seiful'-Mulyukov R.B., DSc, prof. (Moscow)

Sobisevich A.L., corr. memb. RAS (Moscow)

Trigubovich G.M., DSc, prof., associated editor (Novosibirsk)

Varlamov A.I., DSc (Moscow)

Zainidinov Kh., DSc (Tashkent, Uzbekistan)

Zharkova V., DSc, prof. (Newcastle, United Kingdom)

Editorial council:

Alekseev G.F., PhD (Kemerovo)

Bakiyev S., DSc, prof. (Tashkent, Uzbekistan)

Chernykh A.I., PhD (Moscow)

Devyatov V.P., DSc (Novosibirsk)

Eder L.V., DSc (Moscow)

Efimov A.S. (Novosibirsk)

Filipstov Yu.A., DSc (Krasnoyarsk)

Garmayev Ye.Zh., corr. memb. RAS (Ulan-Ude)

Glinskikh V.N., corr. memb. RAS (Novosibirsk)

Klishin V.I., corr. memb. RAS (Kemerovo)

Kontorovich V.A., corr. memb. RAS (Novosibirsk)

Larichev A.I., PhD (St. Petersburg)

Melnikov P.N., PhD (Moscow)

Migurskiy A.V., DSc (Novosibirsk)

Polyakov A.A. (Moscow)

Salnikov A.S., DSc (Novosibirsk)

Shiganova O.V., PhD (Novosibirsk)

Smirnov E.V., PhD (Novosibirsk)

Smirnov M.Yu., PhD (Moscow)

Tatyanin G.M., PhD (Tomsk)

Vasilyev V.I., PhD (Irkutsk)

Zhukov K.A., PhD (Novosibirsk)

Editorial staff

Voronina T.A.

Izotova E.S.

Karpunin A.G.

Content

Regional Geology, Stratigraphy, Tectonics

I. G. Zakiryanov, V. A. Luchinina, N. V. Sennikov. Microfacies and paleoalgalogical complexes of carbonates of the Upper Ordovician Tachalov Section (west of Gorny Altai) 109

Petroleum Geology

N. V. Melnikov, L. V. Ryabkova. The Vendian Vilyuchan horizon in the Nyuya zone in the south-east of the Siberian Platform 119

Lithology, Petrography, Mineralogy, Geochemistry

A. N. Nikitenkov, D. A. Novikov, A. A. Maksimova, A. V. Penigin, L. G. Vakulenko, I. V. Varaksina, E. A. Zhukovskaya. Geochemical consequences of carbon dioxide disposal in terrigenous reservoirs 130

G. A. Leonova, O. Yu. Belozerovala, T. S. Aisueva, A. E. Maltsev. Elemental composition of mineral phases in peat deposits of the Dulikha Bog (Baikal region) according to the methods of x-ray spectral analysis 138

I. S. Novikov. History of the river network development, geomorphic structure and prospects of gold mineralization in the central part of Salair 150

Minerogenesis, ore and non-metallic mineral resources

B. B. Gerasimov, A. I. Zhuravlev, A. I. Ivanov, M. S. Ivanov. Mineralogical features of gold ore manifestations of the Sololi Uplift of the Olenek Arch 166

A. N. Fomin. About the source material of Barzas coals of Kuzbass 179

A. I. Gusev, N. I. Gusev. Absolute age, petrology, geochemistry and ore mineralization of Timofeev Massif of Gorny Altai 186

Economics and Management of subsoil Resources Use

M. V. Mishenin, N. V. Yurkevich, I. V. Filimonova, A. P. Samatova. Feasibility of investment attractiveness for the development of technogenic dump with a high concentration of barite 196

Pages of Our History

A. I. Emelyanov. Iron-ore basin of the Kursk magnetic anomaly. The history of the greatest discovery of the first half of the XX century in Russia. Part II. Discovery of the iron-ore basin of the Kursk magnetic anomaly 206

Personalia, In memory of the academician A. E. Kontorovich

Editor's note. Not a day without a line 213

L. S. Borisova. Teacher with a capital letter 215

S. A. Moiseev. Scientist, teacher, elder brother 215

V. R. Livshits. End of the whole epoch 216

P. N. Sobolev. Super activist from science 217

N. L. Padalko. The man from the legend 217

Our authors 221

Alphabetical list of articles in 2023 224

The authors of journal in 2023 228



ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАХОРОНЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

А. Н. Никитенков^{1,3}, Д. А. Новиков^{1,2}, А. А. Максимова^{1,2}, А. В. Пенигин⁴, Л. Г. Вакуленко^{1,2}, И. В. Вараксина¹, Е. А. Жуковская⁴

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия; ²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия; ³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия; ⁴Научно-технический центр, Газпромнефть, Санкт-Петербург, Россия

Цель работы – выявление особенностей взаимодействия в системе вода – порода – углекислый газ применительно к терригенным коллекторам, которые широко распространены в гидрогеологических бассейнах на территории РФ и потенциально пригодны для размещения углекислого газа. По мере насыщения раствора CO₂ вместе с ростом общей минерализации закономерно увеличиваются объемы перехода ионов в их комплексные формы. Основные макрокомпоненты (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, (SO₄)²⁻, Cl⁻) мигрируют преимущественно в форме собственных ионов, при этом с ростом минерализации их доля уменьшается приблизительно на 1–3 %. 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. При закачке CO₂ в терригенный коллектор закономерно снижается pH раствора, отсутствует осаждение карбонатов и наблюдаются минимальные изменения в пористости породы. Для большинства рассмотренных минералогических разновидностей коллекторов при их насыщении CO₂ отмечается процесс растворения первичных алюмосиликатных минералов (альбит, анортит, калиевый полевой шпат), сопровождающийся осаждением вторичных минеральных фаз в виде монтмориллонитов, иллитов, хлоритов и др. С учетом малых скоростей протекания этих реакций существенных изменений фильтрационно-емкостных свойств не обнаруживается.

Ключевые слова: технология CCS, физико-химическое моделирование, взаимодействия вода – порода – углекислый газ, коэффициент насыщения, формы миграции химических элементов, терригенный коллектор.

GEOCHEMICAL CONSEQUENCES OF CARBON DIOXIDE DISPOSAL IN TERRIGENOUS RESERVOIRS

A. N. Nikitenkov^{1,3}, D. A. Novikov^{1,2}, A. A. Maksimova^{1,2}, A. V. Penigin⁴, L. G. Vakulenko^{1,2}, I. V. Varaksina¹, E. A. Zhukovskaya⁴

¹Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia; ²A. A. Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia; ³National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia; ⁴Gazpromneft Science Technology Center, Saint Petersburg, Russia

The paper is aimed at the research practice on identifying the features of interaction in the water-rock-carbon dioxide system in relation to terrigenous reservoirs, widely occurring in hydrogeological basins in the territory of the Russian Federation and potentially suitable for the placement of carbon dioxide. As the CO₂ solution is saturated, along with an increase in total dissolved solids there is a naturally-determined increment in the volume of transition of ions into their complex forms. The main macro components (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, (SO₄)²⁻, Cl⁻) migrate mainly in the form of their own ions, with a decrease in their fraction by an order of 1–3 % with an increase in mineralization. Ions such as Fe, Al³⁺, Mn³⁺, (NO₃)⁻, (HCO₃)⁻, SiO₂, (NH₄)⁺, (NO₂)⁻ are prone to transition into the form of complex compounds, the fraction of which in the total volume increases with the amount of saturation of solution with carbon dioxide. When CO₂ is injected into the terrigenous reservoir, there is a natural decrease in the solution pH, absence of precipitation of carbonates and minimal changes in the rock porosity. The observed process of dissolution of primary aluminosilicate minerals (albite, anorthite, potassium feldspar) is characteristic of most of the considered mineralogical varieties of reservoirs, when they are saturated with CO₂. This process is accompanied by deposition of secondary mineral phases in the form of montmorillonites, illites, chlorites, etc. Taking into account the low rates of these reactions, no significant changes in reservoir properties are noticed.

Keywords: CCS technology, physical and chemical simulation, water-rock-carbon dioxide interactions, saturation coefficient, forms of migration of chemical elements, terrigenous reservoir.

DOI 10.20403/2078-0575-2023-4b-130-137

Неконтролируемая эмиссия промышленностью парниковых газов, включая углекислый, является одной из основных причин глобального изменения климата. В соответствии с Парижским соглашением к Рамочной конвенции ООН по изменению климата Российская Федерация взяла на себя обязательства не увеличивать выбросы вредных газов

в атмосферу по сравнению с ситуацией на 1990 г. (проект одобрен 14.04.2016 г.). В связи с этим перед Российской Федерацией встал ряд сложных научных и технологических задач.

Действующие проекты размещения и утилизации (секвестрации) CO₂ (carbon capture and storage – CCS) в России в настоящее время отсут-

ствуют, однако имеются благоприятные предпосылки для размещения больших объемов углекислого газа в глубоких водоносных горизонтах, существующих подземных хранилищах газа (ПХГ) и выработанных в значительной мере месторождениях углеводородов.

Захоронение углекислого газа в недра связано с нарушением естественных гидрогеологического, гидродинамического и геотермического режимов [6, 7, 11]. 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 [5, 12].

В данной статье рассмотрены результаты физико-химического моделирования взаимодействий в системе вода – порода для терригенных коллекторов при различных степенях насыщения раствора CO_2 с коэффициентами насыщения 0,2–1. Полученные результаты позволяют охарактеризовать направленность геохимических процессов в коллекторе, а также дать количественную оценку изменения порового пространства в условиях его насыщения углекислотой применительно к различной степени насыщения.

Методика исследований

Базовые принципы моделирования взаимодействий и описание системы вода – порода, поло-

женные в основу применяемого подхода к реализации физико-химического моделирования, взяты из основ физической химии [3] и неравновесной термодинамики [4]. На основе данного подхода реализован ряд программных средств. В данной работе это программный комплекс (ПК) HydroGeo [1, 9]. Для моделирования внутренних источников/стоков вещества в используемом ПК реализован метод констант равновесия [2].

Особенности геохимии системы вода – порода, эталоны

Реальные природные и природно-техногенные объекты характеризуются огромным разнообразием физико-химических параметров и геологических условий, определяющих направленность протекающих процессов.

Для того чтобы оценить возможную направленность процессов взаимодействия в системе вода (раствор) – горные породы в условиях нагнетания CO_2 в продуктивные пласты месторождений нефти и газа, был выбран ряд эталонных объектов (под эталонами в работе понимаются характерные сочетания пород коллектора со вмещаемым в них флюидом определенного, соответствующего ему состава), в целом характеризующих типичные разновидности терригенных коллекторов, которые широко развиты в осадочных бассейнах Сибири.

Минералогический состав эталонных коллекторов приведен в табл. 1, содержащихся в них

Таблица 1

Минералогический состав (объемное содержание, %) и пластовые условия эталонных терригенных коллекторов осадочных бассейнов Сибири (по данным ИНГГ СО РАН)

Параметр	Сеноман	Неоком	Оксфорд 1	Оксфорд 2	Оксфорд 3	Венд 1	Венд 2	Венд 3	Венд 4
Пористость, %	30	11,5	12	15	10	5	8	8	7,2
Кальцит	0,8	6	15	3	8,2	–	–	–	–
Сидерит	2,3	1,5	0,7	1,2	0,7	–	–	–	–
Доломит	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4	1	0,2	2,5	3,25
Каолинит	2,7	1	2,3	2	0,2	–	–	–	0,35
Иллит	1,8	1,8	2	3,8	10,5	1	10	3,1	1,9
Хлорит	1	5	1	1,5	5,4	0,5	2	1,2	1,92
Монтмориллонит	1,1	0,1	–	–	–	–	–	–	–
Смектит	0,9	0,2	–	–	–	–	–	–	0,9
Мусковит	0,4	0,5	1,3	1,5	1,5	0,3	0,3	–	–
Биотит	1,2	1	0,6	0,6	0,2	0,1	0,2	–	0,5
Пирит	0,4	0,3	0,6	0,4	2,4	0,1	–	–	–
Кварц	45	38	45	43,5	40	85	68	80	54,86
КПШ	7,5	24,5	12,5	16	12,5	5	7	4,5	13,52
Плагиоклаз	6,5	8	9	11	7,5	2	2,3	0,3	–
Альбит	–	–	–	–	–	–	–	–	6,1
Лейкоксен	–	0,4	–	–	0,5	–	–	–	–
Ангидрит	–	–	–	–	–	–	–	0,4	4
Галит	–	–	–	–	–	–	–	–	5,5
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	35	68	86	86	129	58	50	13	19,4
$P_{пл}, \text{МПа}$	10	25	25	25	68	32,2	31,6	14,5	16,3

Таблица 2

Химический состав (мг/дм³) эталонных подземных вод осадочных бассейнов Сибири (по данным ИНГГ СО РАН)

Компонент / параметр	Сеноман 1	Сеноман 2	Сеноман 3	Сеноман 4	Сеноман 5	Неоком 1	Оксфорд 1	Оксфорд 2	Оксфорд 3	Венд 1	Венд 2	Венд 3
Ca ²⁺	389	36	100	300	360	580	1380	1190	95,5	99400	88600	110200
Mg ²⁺	141,5	12,2	52	97,6	48,8	146,4	209	366	303,17	11040	8722	13268
Na ⁺	6300	7500	1390	6560	7455	6810	10800	10200	20125	23052	27685	15841
K ⁺	197	31	18	30	27	78	157	162	306	7627	6503	25982
Fe ³⁺	0,94	0,61	38,72	2,49	0,59	3,92	8,32	2,98	3,54	522,62	356,08	334,37
Al ³⁺	0,12	0,09	1,18	0,05	0,04	0,04	0,12	0,02	0,05	0,19	0,09	0,69
Mn ³⁺	0,45	0,59	1,27	0,56	1,65	0,23	0,57	0,23	1,26	282,53	231,38	3,28
(SO ₄) ²⁻	4,48	0,87	1,97	1,6	8,1	2,38	8,7	32,2	1	257	281	79
Cl ⁻	10863	11680	1693	10883	12150	11937	19950	19198	32085	220000	221000	253004
(HCO ₃) ⁻	315	146	1513	275	220	222	561	636	720	3	3	872
SiO ₂	34,71	25,27	159,1	31,23	33,7	31,66	33,32	44,67	63,97	44,41	5,06	59,01
(CO ₃) ²⁻	0	10	10	10	0	0	3	3	0	3	3	3
CO ₂	5,28	8,8	32	12,3	7,9	0	27,3	3,52	204	1060	750	450
(NH ₄) ⁺	24,7	22,5	12,2	26,1	20,9	0	50	4,8	55	1360	1140	3240
Fe ²⁺	0	0,61	38,716	2,492	0	0	0	2,8	0	0	0	0
pH, д.е.	7,58	7,29	7,43	7,96	6,76	7,44	7,58	7,58	6,42	2,54	3,51	5,26
M, г/дм ³	18,3	19,5	5,1	18,2	20,3	19,8	33,2	31,9	54,0	371,3	355,8	423,3

подземных вод – в табл. 2. Кратко рассмотрим особенности геохимии эталонных проб. В мировой практике по реализации проектов CCS считается, что одними из наиболее перспективных объектов для геологического хранения CO₂ являются выработанные залежи УВ. В связи с этим нами были рассмотрены объекты, расположенные в двух крупнейших нефтегазоносных провинциях мира – Западно-Сибирской и Восточно-Сибирской. Стратиграфический диапазон эталонов представлен активно разрабатываемыми в настоящее время объектами: мезозойскими (мел, юра в Западной Сибири) и протерозойскими (венд в Восточной Сибири). Были выбраны подземные воды от умеренно-солончатых (5,1 г/дм³) до сверхкрепких рассолов (423,3 г/дм³). Химический состав эталонных вод по мере роста общей минерализации закономерно меняется с HCO₃-Cl Na на Cl-Na и Cl-Ca. Водородный показатель (pH) среды составляет 6,76–7,96 в слабосоленых водах, 6,42 – в слабых рассолах и 2,54–5,26 – в сверхкрепких рассолах. Спектры распределения химических элементов (от Li до U) наиболее сильно различаются в подземных водах сеноманских и вендских резервуаров. Ряды распределения химических элементов с наибольшими содержаниями (мг/дм³) имеют следующий вид: *сеноманские* – I_{212,21} > Sr_{44,01} > Br_{43,76} > Fe_{38,72} > Si_{34,64} > Ba_{13,72} > V_{13,28} > Mn_{1,65} > Al_{1,18}; *неокомские* – Sr_{256,08} > Si_{14,77}; *оксфордские* – Ba_{847,75} > Sr_{595,77} > Br_{137,44} > I_{66,42} > V_{28,30} > Li_{10,47} > Fe_{8,31} > Ni_{2,23} > Mn_{1,26};

вендские – Br_{5150,37} > Sr_{4113,65} > Fe_{522,62} > Mn_{282,53} > V_{253,04} > Li_{116,55} > Rb_{21,03} > Se_{17,05} > P_{14,50}.

Обсуждение основных результатов

Формы нахождения химических элементов

Нахождение химических элементов в природных водах зависит от ряда факторов, среди которых основными являются термобарические условия системы (температура и давление), а также ее базовые химические характеристики (pH и Eh). В нашем случае мы наблюдаем за изменениями вследствие поступления в раствор углекислого газа в различных концентрациях, которые определяют корректировку всех геохимических параметров и обусловленное ими перераспределение форм миграции рассматриваемых в системе компонентов. На рис. 1 показана зависимость распределения форм миграции химических элементов от pH при степенях насыщения раствора CO₂ в диапазоне 0,2–1,0 (с шагом 0,2).

Закономерности, наблюдаемые для рассмотренных эталонов (и во многом характерные для минерализованных вод в целом), можно свести к следующему. Насыщение раствора углекислотой сопровождается увеличением общей минерализации и разнообразия комплексных форм миграции основных ионов. Основные макрокомпоненты (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻), а также Fe²⁺ (см. рис. 1, в) в условиях восстановительной обстановки с Eh до –100 мВ мигрируют преимущественно в форме собственных ионов, при этом их доля уменьшается примерно на

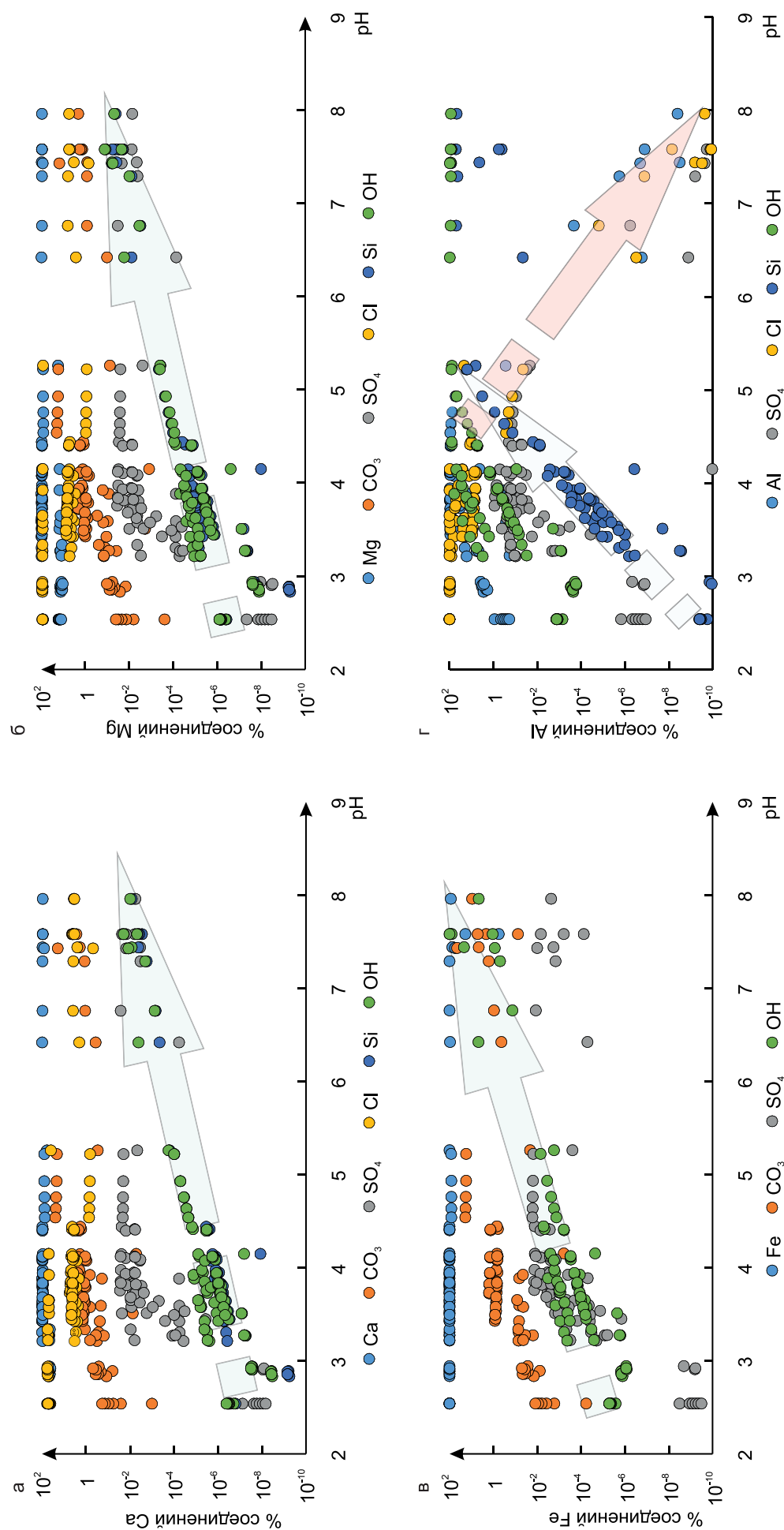


Рис. 1. Содержание (%) обобщенных форм миграции базовых ионов в зависимости от значения pH (Ca, Mg и т. п. – миграция в форме собственного иона, CO₃ – карбонатные соединения, SO₄ – сульфатные соединения, Cl – кремнистые соединения, OH – гидроксокомплексы): а – Ca, б – Mg, в – Fe, г – Al

1–5 % при росте минерализации раствора. В восстановительной обстановке повышается доля карбонатных форм Ca^{2+} , Mg^{2+} и снижается количество Na^+ . В условиях насыщения раствора CO_2 с ростом pH наблюдается переход большинства компонентов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+}) к миграции в форме собственных ионов. Только для Al^{3+} (см. рис. 1, г) при $\text{pH} > 5$ характерен явный переход к миграции в форме гидроксид-ионов. По мере увеличения насыщения раствора углекислым газом в форму комплексных соединений переходят следующие катионы и анионы: Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{NO}_2)^-$. В целом по мере насыщения CO_2 , а также закономерно и пропорционально величине общей минерализации отмечается рост в растворе комплексных форм большинства химических элементов, сопровождающийся снижением их минералообразующей активности.

Таким образом, вместе с увеличением общей минерализации раствора происходит закономерный переход элементов к миграции в форме комплексных соединений, что обуславливает снижение их потенциала по образованию вторичной минеральной фазы и определяется большей энергией, которая требуется для перевода химических элементов в формы, пригодные для построения минерального скелета.

Оценка изменения pH при насыщении вод CO_2

Насыщение раствора углекислым газом закономерно приводит к снижению его водородного показателя (подкисление), что обусловлено диссоциацией углекислоты с образованием дополнительных ионов H^+ . При этом в таких геохимических обстановках снижается скорость осаждения карбонатных минералов в виде вторичной минеральной фазы, что контролирует связывание углекислоты в их форме. Поэтому процессы взаимодействия в системе вода – порода – углекислый газ протекают с участием алюмосиликатных минералов при небольшой скорости реакций. Подобные закономерности отмечены, к примеру, в работе [8].

Основные закономерности в изменении pH в зависимости от привнесения в раствор углекислоты (с коэффициентами насыщения соответствующего эталона вод от 0,2 до 1,0, с шагом 0,2) представлены на рис. 2, а. Скорость изменения величины водородного показателя при насыщении подземных вод углекислым газом контролируется рядом факторов, а в качестве ключевых выступают начальная величина pH воды, ее минерализация и термодинамические характеристики среды, также регулирующие растворимость углекислого газа.

Изменение минералогического состава терригенных коллекторов

Непосредственно в процессе изменения физико-химических параметров и состава вод рассматриваемых терригенных коллекторов начинается

процесс взаимодействия. В ходе эволюции системы вода – порода, индуцированной как внутренними факторами, которые определяются исходным составом жидкой и твердой фаз рассматриваемой системы, так и привнесением углекислоты, протекают процессы растворения первичной твердой фазы и образования вторичной. Моделирование сводится к пошаговому расчету процесса растворения – осаждения, в ходе которого по мере насыщения раствора одними химическими элементами и вывода из него других происходит закономерное растворение породы коллектора, а также его замещение продуктами взаимодействия содержащихся в растворе ионов, привносимых из растворяемой породы и внешних источников в условиях непрерывно меняющихся физико-химических условий.

В ряде работ зафиксирован эффект растворения карбонатных минералов в призабойной зоне пласта в процессе закачки в нее CO_2 [14, 15]. Аналогичный результат получен и в наших исследованиях, при этом общий порядок изменения содержания карбонатных минералов относительно невелик и в абсолютных величинах не превышает 1 %. Происходит незначительное (доли процента) растворение таких карбонатных минералов, как кальцит и доломит. В ряде случаев, при высоких коэффициентах насыщения раствора углекислотой ($>0,6$), наблюдается осаждение данных минералов в виде вторичной минеральной фазы. Каркасные силикаты в присутствии углекислого газа имеют тенденцию к растворению, обусловленную снижением pH раствора. Изменение объемного содержания оксидов характеризуется незначительным ростом его доли (в %) в породе при поступлении CO_2 в раствор. При этом обратная зависимость характерна лишь для эталонов Оксфорд 1 и 3, в которых происходит их растворение до 1 % в зависимости от насыщенности раствора углекислым газом. В случае с минералами, непосредственные процессы формирования которых не зависят от концентрации CO_2 (оксиды, силикаты), основные изменения приходятся на этап коррекции pH и наблюдаются уже при привнесении углекислоты с коэффициентом насыщения 0,2; при этом дальнейший рост насыщения не ведет к заметной коррекции процесса.

Изменение открытой пористости терригенных коллекторов

Одним из непосредственных результатов взаимодействий в системе вода – порода – углекислый газ является изменение порового скелета породы, содержащей раствор. Современные методы моделирования позволяют оценить лишь абсолютные величины изменений в объеме порового пространства. В частности, при осаждении вторичных минералов оно может уменьшаться, а при растворении породы, напротив, увеличиваться. Оба процесса идут с соответствующим изменением фильтрационно-емкостных свойств коллектора. А вот направлен-

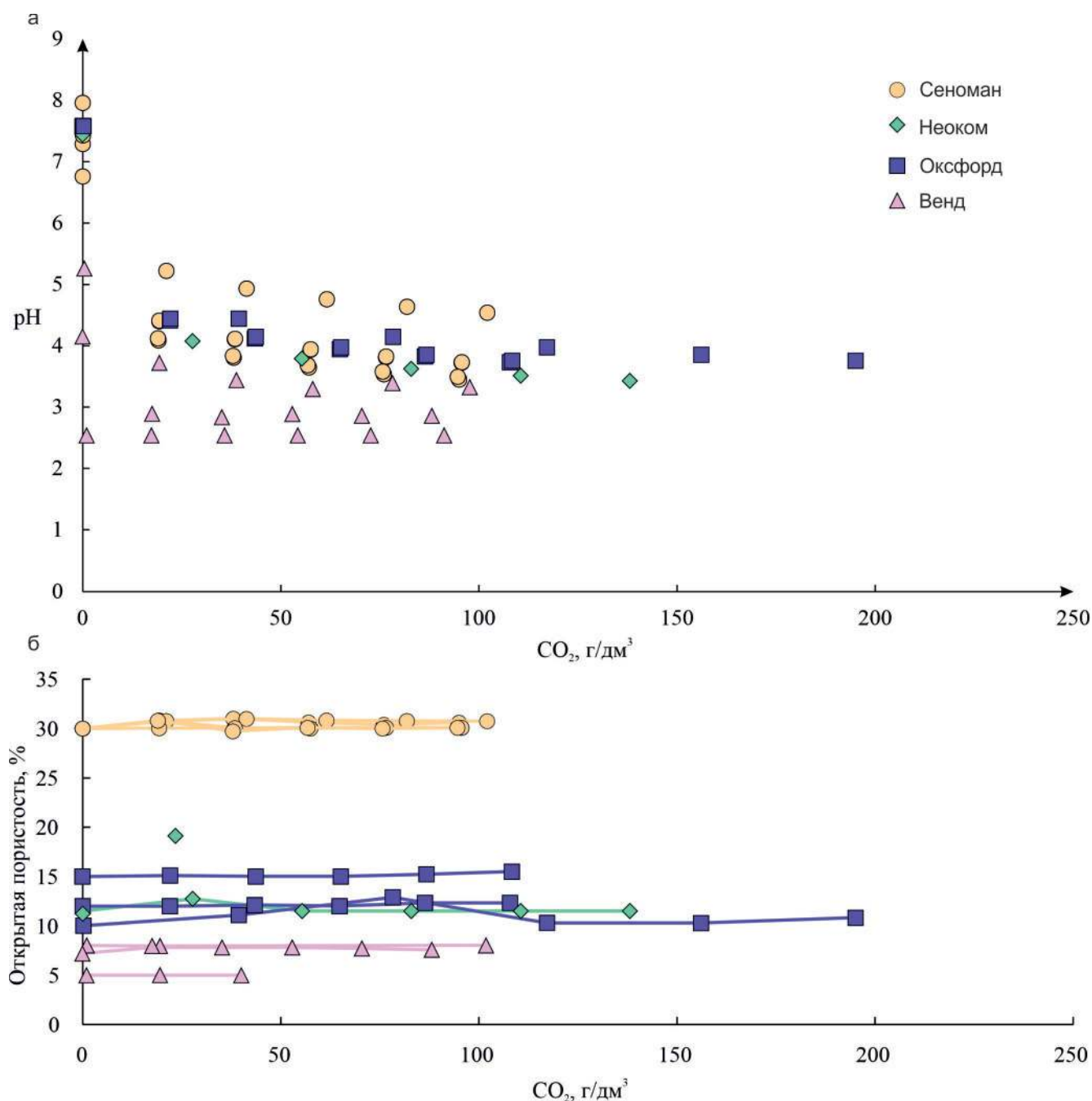


Рис. 2. Зависимость pH от величины насыщенности раствора углекислотой (а) и изменение открытой пористости терригенных коллекторов при их взаимодействии с карбонизированными водами (б)

ность изменений, а также вида и структуры порового пространства целиком и полностью определяется локальными параметрами закачиваемого раствора и характеристиками пласта. Она может быть полноценно определена лишь аналитическими методами при лабораторных исследованиях керн [10]. Тем не менее оценка направленности процесса преобразования порового пространства – один из важных этапов выполненных исследований (см. рис. 2, б).

Нужно отметить следующее. В случае ряда образцов абсолютные величины изменения параметра открытой пористости представляются незначительными. Однако в относительном масштабе (например, эталоны Сенорман 1, Оксфорд 3, Венд 4) изменения могут достигать десятков процентов от-

носительно исходной величины, что в совокупности с особенностями изменения структуры порового пространства может вести к значимому изменению фильтрационно-емкостных свойств. Это требует натурных экспериментов для более детального изучения происходящих процессов. Также выявлены определенные закономерности в изменчивости открытой пористости. В частности, по результатам моделирования коллектора эталона Венд 4 до равновесия установлено, что система изначально имеет потенциал к растворению пород коллектора и увеличению пористости ($\approx 0,63\%$), а закачка в него CO_2 ведет к перераспределению соотношения химических элементов в растворе, при котором прирост величин пористости относительно их начального

значения обратно пропорционален росту коэффициента насыщения CO_2 .

Выводы

В результате выполненных работ по численному физико-химическому моделированию взаимодействий в системе вода – порода – углекислый газ установлены закономерности как в формировании вторичных минералов, так и в преобразовании порового пространства.

Выявлены особенности распределения и форм миграции химических элементов в пластовых условиях. По мере насыщения раствора CO_2 вместе с ростом общей минерализации закономерно растут объемы перехода ионов в их комплексные формы. Основные макрокомпоненты (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , $(\text{SO}_4)^{2-}$, Cl^-) мигрируют преимущественно в форме собственных ионов, при этом их доля уменьшается примерно на 1–3 % с ростом минерализации. Другие ионы (Fe , Al^{3+} , Mn^{3+} , $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{HCO}_3)^-$, SiO_2 , $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{NO}_2)^-$) склонны к переходу в форму комплексных соединений, доля которых в общем объеме растёт с насыщением раствора углекислым газом.

Подтверждены основные закономерности, наблюдавшиеся в реальных условиях другими исследователями [8, 10, 11, 13, 14]. При закачке углекислого газа в терригенный коллектор отмечается закономерное снижение pH раствора, отсутствие осаждения карбонатов и минимальные изменения в пористости породы. Установлено, что при насыщении углекислотой большинства рассмотренных терригенных коллекторов Сибири 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, вероятность существенных изменений фильтрационно-емкостных свойств оценивается как низкая.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М. Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Изв. ТПУ. – 2002. – Т. 305, вып. 6. – С. 348–365.
2. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода. Т. 1. Система вода – порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование / под ред. С. Л. Шварцева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 244 с.
3. Питцер К. С. Термодинамическая модель плотных водных растворов // Термодинамическое моделирование в геологии (минералы, флюиды, расплавы). – М.: Мир, 1992. – С. 110–153.

4. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.

5. Региональный прогноз перспектив захоронения углекислого газа на территории Российской Федерации / Д. А. Новиков, Ф. Ф. Дульцев, И. И. Юрчик и др. // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 3. – С. 36–42.

6. A review of developments in carbon dioxide storage / M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle, V. Manovic // Applied Energy. – 2017. – Vol. 208. – P. 1389–1419.

7. A review of studies on CO_2 sequestration and caprock integrity / R. Shukla, P. Ranjith, A. Haque, X. Choi // Fuel. – 2010. – Vol. 89, Issue 10. – P. 2651–64.

8. CO_2 sequestration in feldspar-rich sandstone: coupled evolution of fluid chemistry, mineral reaction rates, and hydrogeochemical properties / B. M. Tutolo, A. J. Luhmann, X. Z. Kong, et al. // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2015. – Vol. 160. – P. 132–154.

9. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo Software Package and Its Usage // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 98. – 04005.

10. Espinoza D. N., Santamarina J. C. Water– CO_2 –mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion – Implications to CO_2 geological storage // Water resources research. – 2010. – Vol. 46, no. 7. – URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2009WR008634>.

11. Geological storage of CO_2 in saline aquifers – A review of the experience from existing storage operations / K. Michael, A. Golab, V. Shulakova, et al. // Int. J. Greenh. Gas Con. – 2010. – Vol. 4, no. 4. – P. 659–667.

12. Impact of Brine/ CO_2 exposure on the transport and mechanical properties of the Mt Simon sandstone / Z. Shi, L. Sun, I. Haljasmaa, et al. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 177. – P. 295–305.

13. Investigation of Mass Transfer and Sorption in CO_2 /Brine/Rock Systems via In Situ FT-IR / Z. Shi, S. Sanguinito, A. Goodman, et al. // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59, no. 45. – P. 20181–20189.

14. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO_2 –liquid interface during CO_2 injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France) / L. André, P. Audigane, M. Azaroual, A. Menjoz // Energy conversion and management. – 2007. – Vol. 48, no. 6. – P. 1782–1797.

15. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts / B. P. McGrail, H. T. Schaef, M. H. Anita, et al. // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2006. – Vol. 111, issue B12. – URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2005JB004169>.

REFERENCES

1. Bukaty M.B. [Software development for solving hydrogeological problems]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta – Bulletin of the Tomsk*

State Politechnical University, 2002, vol. 305, issue 6, pp. 348–365. (In Russ.).

2. Shvartsev S.L., ed. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda – poroda. T. 1. Sistema voda – poroda v zemnoy kore: vzaimodeystviye, kinetika, ravnovesiye, modelirovaniye* [Geological evolution and self-organization of the water – rock system. Vol. 1. The water – rock system in the Earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium, modeling]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2005. 244 p. (In Russ.).

3. Pitser K.S. [Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density]. *Termodinamicheskoye modelirovaniye v geologii (mineraly, fluidy, rasplavy)* [Thermodynamic modeling in geology (minerals, fluids, melts)]. Moscow, Mir Publ., 1992, pp. 110–153. (In Russ.).

4. Prigozhin I., Defey R. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1966. 509 p. (In Russ.).

5. Novikov D.A., Dultsev F.F., Yurchik I.I., et al. [Regional forecast of the outlooks for underground disposal of carbon dioxide at the territory of the Russian Federation]. *Neftyanoye khozyaystvo – Oil Industry*, 2022, no. 3, pp. 36–42. (In Russ.).

6. Aminu M.D., Nabavi S.A., Rochelle C.A., Manovic V. A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy*, 2017, vol. 208, pp. 1389–1419.

7. Shukla R, Ranjith P, Haque A, Choi X. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. *Fuel*, 2010, vol. 89, Issue 10, pp. 2651–64.

8. Tutolo B.M., Luhmann A.J., Kong X.Z., et al. CO₂ sequestration in feldspar-rich sandstone: coupled evolution of fluid chemistry, mineral reaction rates, and

hydrogeochemical properties. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2015, vol. 160, pp. 132–154.

9. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo Software Package and Its Usage. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, p. 04005.

10. Espinoza D.N., Santamarina J. C. Water – CO₂ – mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion – Implications to CO₂ geological storage. *Water resources research*, 2010, vol. 46, no. 7.

11. Michael K., Golab A., Shulakova V., et al. Geological storage of CO₂ in saline aquifers – A review of the experience from existing storage operations. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 659–667.

12. Shi Z., Sun L., Haljasmaa I., et al. Impact of Brine/CO₂ exposure on the transport and mechanical properties of the Mt Simon sandstone. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 177, pp. 295–305.

13. Shi Z., Sanguinito S., Goodman A., et al. Investigation of Mass Transfer and Sorption in CO₂/Brine/Rock Systems via In Situ FT-IR. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, no. 45, pp. 20181–20189.

14. André L., Audigane P., Azaroual M., Menjoz A. Numerical modeling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO₂–liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy conversion and management*, 2007, vol. 48, no. 6, pp. 1782–1797.

15. McGrail B.P., Schaef H.T., Anita M.H., et al. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2006, vol. 111, issue B12. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2005JB004169>.

© А. Н. Никитенков, Д. А. Новиков, А. А. Максимова,
А. В. Пенигин, Л. Г. Вакуленко, И. В. Вараксина,
Е. А. Жуковская, 2023