# NAFTA-GAZ

Nafta-Gaz 2024, nr 3, s. 139-148, DOI: 10.18668/NG.2024.03.02

# Parametry petrofizyczne węglanowych skał nadkładu podczas sekwestracji CO<sub>2</sub> w morskim złożu ropno-gazowym – studium przypadku

Petrophysical parameters of carbonate cap rock during CO<sub>2</sub> sequestration in an offshore oil and gas reservoir – a case study

## Rafał Moska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Sekwestracja CO<sub>2</sub> jest obecnie jednym z najintensywniej rozwijanych sposobów zmniejszenia ilości tego gazu w atmosferze Ziemi. Wiąże się ona z szeregiem zjawisk w górotworze mających wpływ na właściwości zarówno poziomów zbiornikowych, jak i uszczelniających. Jednym z kluczowych elementów technologicznych związanych z sekwestracją jest wykazanie, w jaki sposób długotrwałe zatłaczanie CO<sub>2</sub> do górotworu będzie wpływało na parametry skał zbiornikowych w obrębie horyzontu docelowego, a także czy nie doprowadzi do nadmiernego wzrostu przepuszczalności w wyżejległych formacjach uszczelniających. W artykule zostały przedstawione wyniki badań laboratoryjnych wpływu sekwestracji CO<sub>2</sub> na parametry petrofizyczne skał weglanowych, stanowiących warstwe uszczelniającą pułapki w morskim złożu ropno-gazowym. Wpływ CO<sub>2</sub> został wyznaczony na podstawie porównania współczynników przepuszczalności, porowatości oraz dynamicznych parametrów sprężystości przed ekspozycją próbek na CO<sub>2</sub> i po niej. Próbki skał zostały nasycone solanką złożową, a następnie poddane 12-tygodniowej ekspozycji na CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym w warunkach złożowych. Odnotowano wzrost współczynnika przepuszczalności w części próbek posiadających szczeliny naturalne, podczas gdy w próbkach niezawierających szczelin wystąpił jego spadek. Zaobserwowano także spadek współczynnika porowatości efektywnej, jednakże prawdopodobnie w efekcie wytrącania się kryształów z solanki, którą próbki były nasycane. Moduły Younga oraz odkształcenia postaci próbek po ekspozycji nie zmieniły się zasadniczo w stosunku do wartości referencyjnych. Zarówno w próbkach eksponowanych na CO<sub>2</sub>, jak i w próbce niepoddanej ekspozycji odnotowano niewielki wzrost współczynnika Poissona oraz wzrost modułu odkształcenia objętości, co mogło być spowodowane przekroczeniem granicy plastyczności podczas obciążania próbek w pomiarach referencyjnych, prowadzącym do ich trwałej kompakcji.

Słowa kluczowe: sekwestracja CO2, parametry petrofizyczne, dynamiczne moduły sprężystości, badania laboratoryjne.

ABSTRACT:  $CO_2$  sequestration is one of the most intensively developed methods of reducing the amount of this gas in the earth's atmosphere. Sequestration involves a number of phenomena affecting the properties of both reservoir and sealing rocks. One of the key technological elements involved sequestration is to demonstrate how long-term injection of  $CO_2$  will affect the reservoir rocks parameters, as well as whether there is a risk of unsealing of the overburden rocks. This paper presents the results of laboratory measurements, concerning the petrophysical and geomechanical parameters of carbonate cap rocks in an offshore oil and gas deposit, before and after  $CO_2$  exposure. The effect of  $CO_2$  was designated by comparing porosity, permeability and dynamic elastic moduli before and after exposure. The rock samples were saturated with reservoir brine and exposed to supercritical  $CO_2$  in reservoir conditions for 12 weeks. Increase of the permeability in some samples with natural fractures and decrease in this parameter in samples without fractures were observed. A decrease in the effective porosity was also observed, however, probably as a result of the precipitation of crystals from the brine which the samples were saturated. Young's and shear moduli after exposure did not change significantly compared to the reference values. Both  $CO_2$ -exposed and unexposed (blank test) samples showed a slight increase in the Poisson's ratio and an increase in the bulk modulus, which may have been caused by exceeding the yield stress when the samples were loaded in the reference measurements, leading to their permanent compaction.

Key words: CO<sub>2</sub> sequestration, petrophysical parameters, dynamic elastic moduli, laboratory measurements.

Autor do korespondencji: R. Moska, e-mail: rafal.moska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 13.12.2023 r. Zatwierdzono do druku: 22.02.2024 r.

## Wstęp

Dążenie do neutralności klimatycznej Unii Europejskiej, opisane w pakiecie Fit for 55, dotyczącym emisji gazów cieplarnianych, skłania państwa członkowskie do zmiany podejścia do wytwarzania energii. Energetyka konwencjonalna, oparta na paliwach kopalnych, jest coraz silniej zastępowana energetyką wiatrową, słoneczną oraz wykorzystującą spalanie biomasy. Działania te mają zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych do atmosfery – przede wszystkim dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) oraz metanu.

Jednym ze sposobów zmniejszenia ilości CO<sub>2</sub> w atmosferze jest jego sekwestracja. Polega ona na zdeponowaniu gazu w taki sposób, aby został on trwale zatrzymany i nie przedostawał się do atmosfery. Dokonuje się tego najczęściej poprzez zatłoczenie go do sczerpanych pułapek złożowych lub do poziomów wodonośnych. Z sekwestracją wiąże się szereg zjawisk mających wpływ na strukturę skały, a więc i na jej wytrzymałość (m.in. absorpcja CO<sub>2</sub> przez matrycę skalną lub wytwarzanie kwasu węglowego w solankach złożowych, mającego zdolność rozpuszczania węglanów), a skały różniące się składem mineralnym oraz warunkami depozycji (ciśnienia, temperatury, obecności mediów porowych) wykazują unikalne cechy zwiększonej lub zmniejszonej odporności na ekspozycję na CO<sub>2</sub>.

Niniejsza praca dotyczy przypadku morskiego złoża ropno-gazowego, w którym formacją produktywną są piaskowce kambryjskie zalegające na głębokości poniżej 2200 metrów. Pułapkę złożową uszczelniają nadległe wapienie ordowickie oraz iłowce sylurskie. Rozważono przypadek zilustrowany na rysunku 1. Do formacji złożowej piaskowców kambryjskich będzie zatłaczany CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym, który będzie mieszał się in situ z ropą naftową oraz solanką złożową. Część z sekwestrowanego CO<sub>2</sub> w złożu będzie wolna – może być zawilgocona, natomiast część będzie rozpuszczona w ropie i solance. CO<sub>2</sub> rozpuszczony w solance będzie wytwarzał kwas węglowy, który w razie przedostania się do sieci szczelin naturalnych w wapieniu ordowickim - może spowodować rozpuszczanie się węglanu wapnia i w konsekwencji zmianę parametrów petrofizycznych skały (punkt 1 na rysunku 1). Wolny dwutlenek węgla może również migrować w górę, do sieci szczelin wapienia sylurskiego, wchodząc w reakcję z wodą w nich występującą, co również może powodować powstawanie tam kwasu węglowego i rozpuszczanie węglanów (punkt 1 na rysunku 1).

Nasycona  $CO_2$  solanka oraz wolny  $CO_2$  w stanie nadkrytycznym, migrując przez szczeliny wapienia ku powierzchni, napotkają warstwę o niskiej przepuszczalności w postaci iłowca sylurskiego. Iłowiec w warunkach in situ stanowi barierę, którą można uznać za nieprzepuszczalną, zatem wydaje się,



**Rysunek 1.** Szkic sytuacyjny rozważanego przypadku badań skał nadkładu przy sekwestracji CO<sub>2</sub> w złożu; 1 – oddziaływanie CO<sub>2</sub> w szczelinie wapienia, 2 – oddziaływanie CO<sub>2</sub> w spągu warstwy iłowca

**Figure 1.** A sketch of the considered  $CO_2$ -cap rock interaction case study;  $1 - CO_2$  impact in the limestone fracture,  $2 - CO_2$  impact in the bottom of the claystone layer

że CO<sub>2</sub> nie powinien wniknąć głęboko w warstwę iłowca. Jednakże w bliskiej odległości granicy wapień–iłowiec (punkt 2 na rysunku 1) w iłowcu mogą zachodzić zmiany właściwości petrofizycznych, spowodowane obecnością CO<sub>2</sub>.

W pracy wyznaczono wpływ długotrwałej obecności  $CO_2$ w zawodnionej przestrzeni porowo-szczelinowej wapiennych skał nadkładu podczas hipotetycznego procesu sekwestracji na parametry petrofizyczne i geomechaniczne tych skał. Wpływ wyznaczono przez porównanie wartości współczynnika przepuszczalności, porowatości efektywnej, gęstości objętościowej oraz dynamicznych parametrów sprężystości przed ekspozycją i po ekspozycji na  $CO_2$  w warunkach złożowych przez okres 12 tygodni.

# Wpływ dwutlenku węgla na parametry petrofizyczne oraz geomechaniczne skał

Dwutlenek węgla zatłaczany do poziomu zbiornikowego w procesie sekwestracji oddziałuje zarówno na skałę zbiornikową, występujące w niej płyny złożowe, jak też w bardziej ograniczonym zakresie na nadległe formacje uszczelniające. Zatłaczany CO<sub>2</sub> w pierwszej kolejności ulega rozpuszczeniu w płynach złożowych (najczęściej w solance), co prowadzi do powstania roztworu kwasu węglowego, a tym samym powoduje

Reakcja chemiczna	Opis				
$CO_2 + H_2O \iff H_2CO_3$	tworzenie się kwasu węglowego				
$SiO_2 + 4H^+ \iff Si^{4+} + 2H_2O$	rozpuszczanie kwarcu				
$CaCO_3 + 2H^+ \le Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$	kalcyt, mobilizacja jonów Ca <sup>2+</sup>				
$CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ <=> Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$	dolomit, mobilizacja jonów Mg <sup>2+</sup>				
$KAl_{2}(Si_{3}, Al)O_{10}(OH)_{2} + 8H^{+} <=>0,6K^{+} + 2,3Al^{3+} + 0,25Mg^{2+} + 3,5SiO_{2} + 5H_{2}O$	illit, uwolnienie jonów Al3+ do roztworu				
$(Fe_{3}[Si_{4}O_{10}](OH)_{2} \cdot Al_{3}(OH)_{6}) + 12H^{+} <=> 3Fe^{2+} + 3Al^{3+} + 4SiO_{2} + 10H_{2}O$	chloryt, uwolnienie jonów Fe <sup>2+</sup> do roztworu				
$(2KAlSiO_8) + 2H^+ + 9H_2O \iff 2K^+ + 4H_4SiO_4 + Al_2SiO_5(OH)_4$	skaleń potasowy, mobilizacja jonów K <sup>+</sup>				
$(NaAlSi_{3}O_{3}) + CO_{2} + 5,5H_{2}O <=> Na^{+} + HCO^{3-} + 2H_{4}SiO_{4} + 0,5Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}$	albit, mobilizacja jonów Na <sup>+</sup>				

**Tabela 1.** Reakcje kwasu węglowego z minerałami (Yang et al., 2022)**Table 1.** The reactions of carbonic acid with minerals (Yang et al., 2022)

obniżenie pH. Solanki o niższym stopniu mineralizacji i niższej gęstości charakteryzują się większą zdolnością do rozpuszczania CO<sub>2</sub>. Lepsze rozpuszczanie gazu w wodzie zachodzi w niższych temperaturach (Warnecki, 2010). Minerałami ulegającymi najszybszemu rozpuszczeniu są siarczki i węglany. W praktyce zjawiska te zostały zaobserwowane w strefie przyodwiertowej m.in. podczas sekwestracji na złożu Borzęcin (Lubaś, 2007, 2008; Lubaś et al., 2012). W tabeli 1 zostały przedstawione typowe reakcje chemiczne przebiegające podczas zatłaczania  $CO_2$  do górotworu (Yang et al., 2022).

Wpływ CO<sub>2</sub> na parametry petrofizyczne skał zbiornikowych oraz uszczelniających jest przedmiotem badań od wielu lat (Gaus, 2010; Peter et al., 2022). Dotychczas wykonywano różnego rodzaju badania laboratoryjne, w tym analizy porowatości i struktury porowej oraz testy przepływowe na rdzeniach po ekspozycji na CO<sub>2</sub> (Alemu et al., 2011; Agofack et al., 2018; Fatah et al., 2022; Tian et al., 2023), wyznaczano prędkości propagacji fal sprężystych przed ekspozycją i po niej (Xue et al., 2005; Choi i Song, 2012; Elwegaa et al., 2019; Moska, 2023), a także wykonywano porównawcze testy wytrzymałościowe (Lyu et al., 2016, 2018; Yin et al., 2017; Zhang et al., 2017; Lu et al., 2019; Meng et al., 2021; Rorheim et al., 2021; Zhou et al., 2021). Wyniki testów, w których ekspozycja na CO<sub>2</sub> trwa od kilkunastu dni do kilku miesięcy, pokazują, że CO2 rozpuszczony w solance złożowej narusza szkielet skalny węglanów, co odzwierciedlają obniżone parametry sprężystości: moduły Younga (E) oraz współczynniki Poissona (v) (Al-Ameri et al., 2016). Ekspozycja na CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym ma wpływ na parametry wytrzymałościowe łupków ilastych. W pracy Menga et al. (2021) odnotowano spadek wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie (RC), spadek modułu E oraz wzrost v. Zaobserwowano, że zawartość weglanów w próbkach spadła, na powierzchni łupków znajdowało się więcej porów o strukturze plastra miodu. Zmniejszyła się ilość minerałów kruchych w stosunku do pozostałych, osłabiając w ten sposób wytrzymałość tych skał. W pracy Zhou et al. (2021), w której również badano wpływ CO<sub>2</sub> na właściwości mechaniczne łupków, odnotowano spadki RC oraz modułu E w zakresie zależnym od konfiguracji badawczej – największe dla ekspozycji na układ nadkrytyczny CO<sub>2</sub>–woda, nieco mniejsze dla odpowiednio nadkrytycznego CO<sub>2</sub>, podkrytycznego CO<sub>2</sub>–woda i podkrytycznego CO<sub>2</sub>. Z kolei Rorheim et al. (2021) nie odnotowali znaczących spadków modułów E i v w łupkach o niskiej zawartości kalcytu. Tian et al. (2023) zaobserwowali, że przepuszczalności suchych i nasyconych wodą łupków eksponowanych na CO<sub>2</sub> były wyższe w stosunku do wartości referencyjnych. Yang et al. (2022) natomiast pokazali, że przepuszczalność rośnie w próbkach poddanych ekspozycji w ciśnieniu otoczenia, natomiast w próbkach eksponowanych pod ciśnieniem spada.

#### Metodyka badań

#### Próbki pozyskane do badań

Z jednego z morskich złóż ropno-gazowych pozyskano materiał skalny w postaci kawałków rdzeni wiertniczych. Z materiału zostało wyciętych 11 próbek rdzeniowych o średnicy 25,4 mm i długości około 45-52 mm. Próbki to zbite wapienie barwy szarej i szarobrązowej z widocznymi żyłkami kalcytowymi. Kilka z próbek posiadało makroskopowo widoczne zamknięte szczeliny. Ponieważ badania ultradźwiękowe wymagają nałożenia na powierzchnie czołowe próbek pasty przewodzącej, która mogłaby wniknąć w przestrzeń porową czoła rdzenia i wpłynąć na wyniki badań po ekspozycji na CO<sub>2</sub>, zadecydowano, że próbki zostaną podzielone na dwie grupy: przeznaczone do badań porowatości, przepuszczalności oraz gęstości, które oznaczono literą P przy numerze próbki, oraz do badań geomechanicznych, oznaczone literą G. Podział został wykonany na podstawie analizy makroskopowej stanu próbek po wycięciu i wyrównaniu powierzchni czołowych (obecność szczelin), ich stosunku długości do średnicy, a także wyników wstępnych badań przepuszczalności absolutnej. Podstawowe parametry próbek zaprezentowane są w tabeli 2.

# NAFTA-GAZ

## Tabela 2. Podstawowe parametry próbek rdzeniowych wykorzystanych do badań

Table 2. Primary petrophysical parameters of samples used in the tests

Nr próbki	Współczynnik przepuszczalności absolutnej, <i>k</i>	Współczynnik porowatości efektywnej, <i>p</i>	Gęstość objętościowa, ρ	Masa, m	Średnica, Ø	Długość, <i>l</i>	Uwagi			
	[mD]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g]	[mm]	[mm]				
1P	0,00146	1,200	2,673	68,9262	25,37	50,90	*			
2G	0,49092	1,930	2,671	68,5563	25,36	50,70				
3P	0,91082	1,120	2,675	61,0151	25,36	45,15	*			
4G	0,00091	1,330	2,682	69,1519	25,35	50,90				
5G	0,00106	1,240	2,680	68,9394	25,36	50,83				
6G	0,00506	1,370	2,672	68,9908	25,36	51,00				
7P	0,00181	1,462	2,680	69,2548	25,35	51,05				
8P	0,00174	0,920	2,686	52,9325	25,36	38,93				
9P	2,40911	1,460	2,681	69,4607	25,37	51,19	*			
10P	0,00061	1,420	2,677	68,9326	25,36	50,82	ĺ			
11G	0,18793	1,490	2,680	69,1034	25,36	51,06				
* makroskonowo widoczna pojedwnoza szczelina w osi rdzenia										

\* makroskopowo widoczna pojedyncza szczelina w osi rdzenia



**Rysunek 2.** Wybrane próbki rdzeniowe wapieni wycięte do badań **Figure 2.** Selected limestone core samples used in the tests

# Metodyka badań petrofizycznych i geomechanicznych

Porowatość efektywna opisuje procentową ilość przestrzeni porowej w próbce, hydraulicznie połączonej z jej powierzchnią. Porowatość efektywna została wyznaczona przy użyciu porozymetru helowego HDP-100 firmy EPS. Pomiar polegał na rejestracji spadku ciśnienia znanej objętości helu podczas podania jej do komory z badaną próbką. Objętość próbki wyznaczono na podstawie pomiaru jej masy w rtęci. Wykorzystywano następujące równania:

$$V_g = k - c/P_{xc} \tag{1}$$

# gdzie:

 $V_g$  – objętość szkieletu skalnego [cm<sup>3</sup>],

*k*, *c* – stałe wyznaczone przy kalibracji sprzętu, bezwymiarowe,

 $P_{xc}$  – spadek ciśnienia helu [bar];

$$V_b = w_c / d_m \tag{2}$$

gdzie:

 $V_b$  – objętość próbki [cm<sup>3</sup>],

w<sub>c</sub> – masa próbki w rtęci [g],

$$d_m$$
 – gęstość rtęci [g/cm<sup>3</sup>];

 $p = [(V_b - V_g)/V_b] \cdot 100$  (3)

gdzie:

$$V_{pore \ space} = V_b / V_g \tag{4}$$

gdzie:

 $V_{pore space}$  – objętość porowa próbki [cm<sup>3</sup>].

Gęstość szkieletowa oraz objętościowa zostały wyznaczone na podstawie badań porowatości z następujących równań:

$$\rho_{grain} = m_p / V_g \tag{5}$$

$$\rho_{bulk} = m_p / V_b \tag{6}$$

gdzie:

 $\rho_{grain} i \rho_{bulk}$  – odpowiednio gęstość szkieletowa i objętościowa [g/cm<sup>3</sup>],

 $m_p$  – masa próbki.

Badania przepuszczalności zostały wykonane na urządzeniu DGP-100 firmy EPS, dla każdej z próbek jako średnia arytmetyczna z co najmniej 7 pomiarów w zróżnicowanych ciśnieniach wejściowych (od najniższych do najwyższych) w zakresie od 1 do 7 bar. Przyjęto, że współczynnik dopasowania modelu R<sup>2</sup> nie powinien być niższy niż 0,99. Do obliczeń wykorzystano następujące równanie:

$$k = \frac{\mu_g \cdot \left(\frac{Q_b \cdot P_b}{A}\right)}{\frac{P_w^2 - P_b^2}{2l}} \tag{7}$$

gdzie:

*k* – przepuszczalność absolutna [mD],

 $\mu_g$  – dynamiczna lepkość azotu w temperaturze testowej [cP],

 $Q_b$  – wydatek azotu [ml/s],

 $P_w$  – ciśnienie azotu na wejściu do komory [atm],

P<sub>b</sub> – ciśnienie azotu na wyjściu z komory [atm],

A – powierzchnia czołowa próbki [cm<sup>2</sup>],

l – długość próbki [cm].

Badania ultradźwiękowe wykonywano na urządzeniu AVS-700 firmy Vinci Technologies. Dynamiczne parametry sprężystości były obliczane z następujących zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych podłużnych i poprzecznych oraz gęstości próbek (np. Fjaer et al., 2008):

$$v = \frac{\frac{1}{2} - \left(\frac{V_s}{V_p}\right)^2}{1 - \left(\frac{V_s}{V_p}\right)^2}$$
(8)

gdzie:

v – współczynnik Poissona, bezwymiarowy,

 $V_{\rm s}$  – prędkość propagacji fali S [m/s],

 $V_P$  – prędkość propagacji fali P [m/s];

$$E = \rho \frac{V_P^2 (1+\nu)(1-\nu)}{(1-\nu)}$$
(9)

gdzie:

*E* – moduł Younga [Pa],

v - współczynnik Poissona, bezwymiarowy,

 $\rho$  – gęstość objętościowa [kg/m<sup>3</sup>];

$$G = \rho V_s^2 \tag{10}$$

gdzie:

G – moduł sprężystości postaci (ścinania) [Pa];

 $K = \rho \left( V_P^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right) \tag{11}$ 

gdzie:

K – moduł sprężystości objętości [Pa].

Próbki były badane w warunkach konwencjonalnego trójosiowego ściskania, gdzie naprężenia miały układ hydrostatyczny  $\sigma_V = \sigma_H = \sigma_h$ , a odczyty czasu pierwszych wejść fal dokonywano przy naprężeniu: otoczenia, 6,80 bar (100 psi), 20,7 bar (300 psi), 34,5 bar (500 psi), 68,9 bar (1000 psi), 138 bar (2000 psi) oraz 198 bar (2871 psi), przy czym zagęszczenie pomiarów w przedziale od naprężenia otoczenia do 68,9 bar miało na celu uzyskanie dokładniejszej informacji o odpowiedzi sprężystej próbek w zakresie naprężeń, w którym przestrzenie porowe oraz naturalne szczeliny są zamykane. Próbki badano w stałej temperaturze 73°C.

## Ekspozycja próbek na CO<sub>2</sub>

Po badaniach referencyjnych próbki zostały nasycone solanką złożową w zbiorniku podciśnieniowym przez okres 24 godzin. Spośród 11 nasycanych próbek 9 zostało umieszczonych w autoklawie ciśnieniowym, w którym wykonano próżnię. Zbiornik podgrzano do temperatury 73°C, a następnie tłoczono do niego dwutlenek węgla w stanie gazowym. Wzrost ciśnienia spowodował przejście CO<sub>2</sub> w stan nadkrytyczny. Zbiornik pozostawiono pod ciśnieniem 201 bar w warunkach statycznych na 12 tygodni. Pozostałe dwie próbki (o numerach 7P oraz 4G, oznaczone w dalszej części pracy jako ślepe próby) nie zostały poddane ekspozycji na CO<sub>2</sub> w celu wyznaczenia ewentualnego wpływu 24-godzinnego nasycania solanką na ich parametry petrofizyczne i mechaniczne. Wspomniane dwie próbki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej i umieszczono w eksykatorze na 12 tygodni.

#### Wyniki badań i dyskusja

Na rysunkach 3–5 i w tabeli 3 zaprezentowano zestawienie parametrów petrofizycznych badanych próbek przed ekspozycją na  $CO_2$  i po niej.

Analizowane wapienie ordowickie charakteryzują się gęstością objętościową rzędu 2,67–2,69 g/cm<sup>3</sup>, którą można uznać za typową dla skał zbudowanych z węglanu wapnia,



**Rysunek 3.** Zestawienie współczynników przepuszczalności próbek przed ekspozycją na CO<sub>2</sub> i po niej. W przypadku próbek 8P oraz 10P po ekspozycji wartości zawierały się poniżej dolnej granicy pomiarowej urządzenia

**Figure 3.** Permeability coefficients of samples before and after exposure to  $CO_2$ . For 8P and 10P samples values below the measurement limit were noted



**Rysunek 4.** Zestawienie współczynników porowatości efektywnej próbek przed ekspozycją na CO<sub>2</sub> i po niej. Próbka 1P w trakcie badań uległa uszkodzeniu, przez co nie było możliwe wyznaczenie wartości po ekspozycji

**Figure 4.** Effective porosity coefficient of samples before and after exposure to  $CO_2$ . Post-exposure testing of 1P sample were not carried out due to sample damage



**Rysunek 5.** Zestawienie gęstości objętościowych próbek przed ekspozycją na CO<sub>2</sub> i po niej. Próbka 1P w trakcie badań uległa pęknięciu, przez co nie było możliwe wyznaczenie wartości po ekspozycji

**Figure 5.** Bulk density of samples before and after exposure to CO<sub>2</sub>. Post-exposure testing of 1P sample were not carried out due to sample damage

o niskiej porowatości całkowitej (Bourbie et al., 1987). Ich porowatość efektywna wynosi w granicach 0,9-1,9%, a wyższe wartości wynikają prawdopodobnie z obecności szczelin w analizowanych próbkach. Wyznaczone współczynniki przepuszczalności absolutnej dla tych skał zawierają się w przedziale 0,00061–2,409 mD, przy czym dla wiekszości próbek nie przekraczają one 1 mD. Podwyższone wartości współczynnika przepuszczalności korespondują ze szczelinami naturalnymi w próbkach (w szczególności w próbkach 1P, 3P oraz 9P). Ekspozycja na CO<sub>2</sub> spowodowała wzrost przepuszczalności w próbkach 1P i 3P odpowiednio z 0,001 mD na 0,03 mD oraz z 0,9 mD na 6,5 mD, przy czym należy zwrócić uwagę, że próbki te posiadały naturalne szczeliny. Jednocześnie nie stwierdzono wzrostu przepuszczalności w próbce 9P, która również zawierała szczelinę naturalną, a także w próbce 7P, która nie była poddawana ekspozycji na CO<sub>2</sub>. W przypadku próbek 8P i 10P (próbki bez szczelin naturalnych) odnotowano spadek współczynnika przepuszczalności poniżej dolnej granicy pomiarowej, co prawdopodobnie było spowodowane blokowaniem przepływu przez wytrącone kryształy soli z solanki, w której próbki były nasycane. Potwierdzają to także delikatne wzrosty gęstości objętościowej oraz zauważalne spadki współczynników porowatości efektywnej w próbkach po ekspozycji.

Na rysunkach 6–9 zaprezentowano zestawienie parametrów geomechanicznych badanych próbek przed ekspozycją i po ekspozycji na CO<sub>2</sub>.

Prędkości fal ultradźwiękowych w badanych próbkach zawierały się w przedziale 4156–5141 m/s dla fali P oraz 2183–2537 m/s dla fali S w zależności od zadanego ciśnienia. Wzrosty prędkości fal P i S obserwowane były głównie dla ciśnienia efektywnego w przedziale 0–500 psi. Powyżej tego ciśnienia nie doszło do zamknięcia przestrzeni porowej w próbkach, naprężenie zostało przejęte w pełni przez szkielet

**Tabela 3.** Zestawienie gęstości objętościowej, współczynnika przepuszczalności oraz współczynnika porowatości efektywnej badanych próbek przed ekspozycją na CO<sub>2</sub> oraz po niej

Table 3. Summary of bulk density, permeability and effective porosity coefficients of tested samples before and after exposure to  $CO_2$ 

Nr	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]		Wzrost/		k	mD]	Wzrost/		<i>p</i> [%]		Wzrost/	
	przed CO <sub>2</sub>	po CO <sub>2</sub>	spadek [g/cm³]	%	przed CO <sub>2</sub>	po CO <sub>2</sub>	spadek [mD]	%	przed CO <sub>2</sub>	po CO <sub>2</sub>	spadek [%]	%
1P	2,6730	*	*	*	0,001460	0,031860	0,03040	2082,2	1,200	*	*	*
3P	2,6750	2,6650	-0,010	-0,4	0,910820	6,468370	5,55755	610,2	1,120	0,460	-0,66	-58,9
7P1	2,6802	2,6883	0,008	0,3	0,001812	0,001623	-0,00019	-10,5	1,462	0,313	-1,15	-78,8
8P	2,6860	2,6890	0,003	0,1	0,001740	<0,000010	-0,00174	-100,0	0,920	0,070	-0,85	-92,4
9P	2,6810	2,6840	0,003	0,1	2,409110	2,187460	-0,22165	-9,2	1,460	0,570	-0,89	-61,0
10P	2,6770	2,6780	0,001	<0,1	0,000610	<0,000010	-0,00061	-100,0	1,420	0,500	-0,92	-64,8

\* próbka uszkodzona, przeprowadzenie pomiaru nie było możliwe

<sup>1</sup> ślepa próba;

<sup>2</sup> wartość referencyjna;

<sup>3</sup> wartość uzyskana po 12 tygodniach;

% – zmienność procentowa (wartość przed ekspozycją = 100%)

# 03/2024



**Rysunek 6.** Zależności prędkości propagacji fal P, S i dynamicznych parametrów sprężystości od ciśnienia efektywnego w próbce referencyjnej (A, C) oraz zależności średnich prędkości fal P, S i średnich dynamicznych parametrów sprężystości od ciśnienia efektywnego w próbkach przed ekspozycją na  $CO_2$  i po niej (B, D)

**Figure 6.** P- and S-wave velocities as well as dynamic elastic parameters vs effective pressure in reference sample (A, C) and average P- and S-wave velocities as well as average dynamic elastic parameters vs effective pressure in samples before and after exposure to  $CO_2$  (B, D)





Figure 7. Young's modulus of samples before and after exposure to  $\text{CO}_2$ 



**Rysunek 8.** Współczynniki Poissona próbek przed ekspozycją na CO<sub>2</sub> i po niej

**Figure 8.** Poisson's ratio of samples before and after exposure to  $CO_2$ 



**Rysunek 9.** Moduły odkształcenia objętości próbek przed ekspozycją na  $\text{CO}_2$  i po niej

Figure 9. Bulk modulus of samples before and after exposure to  $\mathrm{CO}_2$ 



**Rysunek 10.** Moduły odkształcenia postaci próbek przed ekspozycją na  $CO_2$  i po niej

Figure 10. Shear modulus of samples before and after exposure to  $\text{CO}_2$ 

Nr	E [GPa]			v [–]			K [GPa]			G [GPa]		
	przed CO <sub>2</sub>	po CO <sub>2</sub>	%									
4G1	45,92	44,83	-2,4	0,342	0,363	6,2	48,12	50,43	4,8	17,12	16,63	-2,9
2G	44,80	44,30	-1,1	0,340	0,340	0	39,50	38,90	-1,5	17,20	16,90	-1,7
5G	42,80	43,10	0,7	0,360	0,360	0	49,60	50,90	2,6	15,80	15,90	0,6
6G	40,00	39,20	-2,0	0,300	0,340	11,0	33,30	39,20	17,7	15,40	14,70	-4,5
11G	44,80	46,50	3,8	0,360	0,360	0	48,10	49,70	3,3	16,70	17,30	3,6
<sup>1</sup> ślepa próba; <sup>2</sup> wartość referencyjna; <sup>3</sup> wartość uzyskana po 12 tygodniach; % – zmienność procentowa (wartość przed ekspozycją = 100%)												

**Table 4.** Summary of dynamic elastic parameters of tested samples before and after exposure to  $CO_2$ 

**Tabela 4.** Zestawienie dynamicznych modułów sprężystości badanych próbek przed ekspozycją na  $CO_2$  i po niej

skalny, w związku z czym nie zaobserwowano znaczących wzrostów prędkości fal. Parametry sprężystości uzyskane dla maksymalnego ciśnienia efektywnego 2871 psi mieszczą się w zakresach 0,34-0,36; 42,8-45,9 GPa; 39,5-49,6 GPa oraz 15,9–17,3 GPa – odpowiednio dla parametrów v, E, K oraz G, co odpowiada danym literaturowym dla wapieni (np. Bała, 1990). Wyjątkiem jest tutaj próbka 6G, którą charakteryzują niższe współczynniki, w szczególności v (0,30) oraz K (33,3 GPa). Parametry sprężystości próbki wapienia, która nie była eksponowana na  $CO_2$  (4G), zmieniły się w niewielkim stopniu. Odnotowano wzrost o 6,2% współczynnika v i wzrost o 4,8% współczynnika K (rysunki 7-8). W przypadku pozostałych modułów zaobserwowano zmienności poniżej 3%. Zmiany te, a w szczególności podwyższenie współczynnika K, mogły być spowodowane przekroczeniem granicy plastyczności podczas pomiaru referencyjnego, przez co próbka uległa trwałej kompakcji. Dla próbek, które były narażone na działanie CO2, zaobserwowano nieco większą zmienność parametrów. Moduł E spadł maksymalnie o 2,0%, moduł K o 1,5%, moduł G o 4,5%, a w przypadku współczynnika v odnotowano maksymalny wzrost z 0,30 na 0,34. Dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbki 2G odnotowano

wzrost modułu sprężystości objętościowej, przy czym w przypadku próbki 6G wzrost ten osiągnął prawie 18%. Otrzymane wyniki końcowe pokazują, że w większości przypadków po ekspozycji moduły E i G w próbkach nieco spadły, natomiast moduły K wzrosły. Ponieważ nie jest zauważalna istotna różnica pomiędzy wynikami dla próbki niepoddanej ekspozycji oraz próbek eksponowanych, można przypuszczać, że zmiany te nie są spowodowane wpływem CO<sub>2</sub>, a trwałą kompakcją próbek po przekroczeniu granicy plastyczności podczas pomiaru referencyjnego. Należy zwrócić uwagę, że testowane próbki cechowały się niską porowatością efektywną i przepuszczalnością, a więc kontakt z dwutlenkiem węgla skały te mogą mieć głównie na płaszczyznach szczelin naturalnych. Kontakt ten jest więc stosunkowo niewielki w porównaniu np. z porowatymi i przepuszczalnymi skałami klastycznymi, przykładowo piaskowcami o spoiwie węglanowym, w których kontakt następuje w znacznej części objętości porowej. Takiego typu piaskowce są bardziej narażone na spadek wytrzymałości w kontakcie z rozpuszczonym CO<sub>2</sub> (Moska, 2023). Ze względu na niewielką liczbę przebadanych próbek należałoby rozszerzyć badania o co najmniej kilkanaście-kilkadziesiąt próbek celem statystycznego opracowania wyników.

## Wnioski

- Po 12-tygodniowej ekspozycji próbek w warunkach złożowych – wystąpił wzrost współczynnika przepuszczalności dwóch próbek z makroskopowo widoczną szczeliną naturalną, a w przypadku dwóch próbek nieposiadających szczelin odnotowano jego spadek.
- Zaobserwowano spadek porowatości efektywnej wszystkich testowanych próbek, w tym również próbki niepoddanej ekspozycji. Jest to spowodowane prawdopodobnie wytrącaniem się kryształów z solanki, którą próbki były nasycane. Potwierdza to spadek przepuszczalności części próbek, który może wynikać z blokowania porów przez kryształki soli.
- 3. Podczas badań ultradźwiękowych odnotowano niewielki wzrost prędkości fal podłużnych i śladowy spadek prędkości fal poprzecznych. Efektem tego był lekki wzrost średniego modułu odkształcenia objętości oraz średniego współczynnika Poissona testowanych próbek. Ponieważ zależności te stwierdzono również w przypadku próbki, która nie była eksponowana na CO<sub>2</sub>, można przypuszczać, że zmiany te nie zostały wywołane ekspozycją, a są efektem przekroczenia granicy plastyczności próbek podczas pomiarów wartości referencyjnych, prowadzącego do trwałego wzrostu kompakcji próbek.
- 4. Uzyskane wyniki pokazują, że 12-tygodniowa ekspozycja na CO<sub>2</sub> nie pogorszyła w sposób znaczący parametrów petrofizycznych analizowanych skał w kontekście ich funkcji uszczelniającej. Jednakże niewielka liczba testowanych prób skłania do podchodzenia do uzyskanych wyników z ograniczonym zaufaniem i sugeruje rozszerzenie testów o dodatkowe badania współczynników przepuszczalności próbek posiadających szczeliny naturalne, a także badań przestrzeni porowo-szczelinowej oraz składu mineralnego przed ekspozycją i po niej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Analiza wpływu dwutlenku węgla na parametry geomechaniczne skał na przykładowym obszarze potencjalnej sekwestracji*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0046/KS/2023, nr archiwalny: DK-4100-0029/2023.

#### Literatura

- Agofack N., Lozovyi S., Bauer A., 2018. Effect of CO<sub>2</sub> on P- and S-wave velocities at seismic and ultrasonic frequencies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 78: 388–399. DOI: 10.1016/ j.ijggc.2018.09.010.
- Al-Ameri W.A., Abdulraheem A., Mahmoud M., 2016. Long-Term Effects of CO<sub>2</sub> Sequestration on Rock Mechanical Properties. *Journal of Energy Resources Technology*, 138. DOI: 10.1115/ 1.4032011.
- Alemu B., Aker E., Sodal M., Johnsen O., Agaard P., 2011. Influence of CO<sub>2</sub> on rock physics properties in typical reservoir rock: A CO<sub>2</sub>

flooding experiment of brine saturated sandstone in a CT-scanner. *Energy Procedia*, 4: 4379–4386. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02. 390.

- Bała M., 1990. Klasyfikacja skał osadowych na podstawie ich modułów sprężystości wyznaczonych z obrazów falowych. Przegląd Geologiczny, 38(12): 556–560.
- Bourbie T., Coussy O., Zinszner B., 1987. Acoustic of Porous Media. *Editions Technip, Paris.*
- Choi C.-S., Song J.-J., 2012. Swelling and Mechanical Property Change of Shale and Sandstone in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Tunnel and Underground Space*, 22(4): 266–275. DOI: 10.7474/TUS. 2012.22.4.266.
- Elwegaa K., Emadi H., Soliman M., Gamadi T., Elsharafi M., 2019. Improving oil recovery from shale oil reservoirs using cyclic cold carbon dioxide injection – An experimental study. *Fuel*, 254: 115586. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.169.
- Fatah A., Mahmud H., Bennour Z., Gholami R., Hossain M., 2022. The impact of supercritical CO<sub>2</sub> on the pore structure and storage capacity of shales. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 98: 104394. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104394.
- Fjaer E., Holt R., Horsrud P., Raanen A., Risnes R., 2008. Petroleum related rock mechanics. Second edition. *Elsevier*.
- Gaus I., 2010. Role and impact of CO<sub>2</sub> rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1): 73–89. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.09.015.
- Lu Y., Chen X., Tang J., Li H., Zhou L., Han S., Ge Z., Xia B., Shen H., Zhang J., 2019. Relationship between pore structure and mechanical properties of shale on supercritical carbon dioxide saturation. *Energy*, 172: 270–285. DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.063.
- Lubaś J., 2007. Pionierskie doświadczenia Polski w zakresie sekwestracji dwutlenku węgla. *Przegląd Geologiczny*, 8: 663–665.
- Lubaś J., 2008. Pierwsza europejska przemysłowa instalacja sekwestracji CO<sub>2</sub>. *Nafta-Gaz*, 64(1): 49–51.
- Lubaś J., Szott W., Jakubowicz P., 2012. Effects of acid reinjection on CO<sub>2</sub> concentration in natural gas produced from Borzęcin reservoir. *Nafta-Gaz*, 68(7): 405–410.
- Lyu Q., Long X., Ranjith P.G., Tan J., Kang Y., Wang Z., 2018. Experimental investigation on the mechanical properties of a low--clay shale with different adsorption times in sub-/super-critical CO<sub>2</sub>. *Energy*, 147: 1288–1298. DOI: 10.1016/j.energy.2018.01. 084.
- Lyu Q., Ranjith P.G., Long X., Ji B., 2016. Experimental Investigation of Mechanical Properties of Black Shales after CO<sub>2</sub>-Water-Rock Interaction. *Materials*, 9: 663. DOI: 10.3390/ma908066.
- Meng S., Jin X., Tao J., Wang X., Zhang C., 2021. Evolution Characteristics of Mechanical Properties under Supercritical Carbon Dioxide Treatment in Shale Reservoirs. ASC Omega, 6: 2813–2823. DOI: 10.1021/acsomega.0c05136.
- Moska R., 2023. Wpływ oddziaływania CO<sub>2</sub> na dynamiczne parametry geomechaniczne w systemie geotermalnym. *Nafta-Gaz*, 79(3): 199–212. DOI: 10.18668/NG.2023.03.06.
- Peter A., Yang D., Eshiet K.I.-I.I., Sheng Y., 2022. A Review of the Studies on CO<sub>2</sub>–Brine–Rock Interaction in Geological Storage Process. *Geosciences*, 12: 168. DOI: 10.3390/geosciences12040168.
- Rorheim S., Bhuiyan M.H., Bauer A., Cerasi P.R., 2021. On the Effect of CO<sub>2</sub> on Seismic and Ultrasonic Properties: A Novel Shale Experiment. *Energies*, 14: 5007. DOI: 10.3390/en1416500.
- Tian S., Zhou J., Xian X., Gan Q., Yang K., Zheng Y., Deng G., Zhang F., 2023. Impact of supercritical CO<sub>2</sub> exposure time on the porosity and permeability of dry and wet shale: The influence of chemo-mechanical coupling effects. *Energy*, 270: 126905. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126905.

# NAFTA-GAZ

- Warnecki M., 2010. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> i rodzimych gazów ziemnych w solance złożowej. *Nafta-Gaz*, 66(1): 20–26.
- Xue Z., Ohsumi T., Koide H., 2005. An experimental study on seismic monitoring of a  $CO_2$  flooding in two sandstones. *Energy*, 30(11-12): 2352–2359. DOI: 10.1016/j.energy.2004.07.022.
- Yang K., Zhou J., Xian X., Zhou L., Zhang C., Tian S., Lu Z., Zhang F., 2022. Chemical-mechanical coupling effects on the permeability of shale subjected to supercritical CO<sub>2</sub>-water exposure. *Energy*, 248: 123591, DOI: 10.1016/j.energy.2022.123591.
- Yin H., Zhou J., Xian X., Jiang Y., Lu Z., Tan J., Liu G., 2017. Experimental study of the effects of sub- and super-critical CO<sub>2</sub> saturation on the mechanical characteristics of organic-rich shales. *Energy*, 132: 84–95. DOI: 10.1016/j.energy.2017.05.064.
- Zhang S., Xian X., Zhou J., Zhang L., 2017. Mechanical behaviour of Longmaxi black shale saturated with different fluids: an experimental study. *RSC Advances*, 7: 42946. DOI: 10.1039/c7ra07179e.

Zhou J., Yang K., Zhou L., Jiang Y., Xian X., Zhang C., Tian S., Fan M., Lu Z., 2021. Microstructure and mechanical properties alterations in shale treated via CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-water exposure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196: 108088. DOI: 10.1016/ j.petrol.2020.108088.



#### Mgr Rafał MOSKA Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Stymulacji Wydobycia Węglowodorów Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25 A 31-503 Kraków E-mail: *rafal.moska@inig.pl*

# OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU STYMULACJI WYDOBYCIA WĘGLOWODORÓW

- przygotowywanie receptur i badania płynów zabiegowych do stymulacji wydobycia ropy i gazu;
- badania dostarczonych cieczy szczelinujących;
- symulacje przepływów i badania reologiczne w skali półtechnicznej;
- badania materiałów podsadzkowych;
- badania przewodności szczeliny w zależności od użytego materiału podsadzkowego i płynu zabiegowego;
- symulacje usuwania uszkodzenia strefy przyodwiertowej;
- badania kąta zwilżania, napięcia powierzchniowego i międzyfazowego;
- oznaczanie współczynnika przepuszczalności i porowatości skał, kamienia cementowego, betonu itp.;
- dobór środków regulujących właściwości reologiczne płynów (SPCz, polimery, nanododatki);
- badania szybkości reakcji skał złożowych z cieczami kwasującymi;
- · laboratoryjne symulacje zabiegów kwasowania w warunkach złożowych;
- wykonywanie projektów technologicznych zabiegów stymulacji;
- analiza testów miniszczelinowania i analiza pozabiegowa;
- · laboratoryjne symulacje metod wspomagających wydobycie węglowodorów (EOR);
- badania zjawisk korozyjnych występujących w górnictwie naftowym (m.in. HIC, SCC);
- dobór ochrony inhibitorowej zapobiegającej zjawiskom korozyjnym.

Kierownik: dr inż. Marek Czupski Telefon: 13 434 96 01 Faks: 13 436 79 71 E-mail: marek.czupski@inig.pl



