

Wpływ oddziaływania CO₂ na dynamiczne parametry geomechaniczne w systemie geotermalnym

CO₂ influence on the rock dynamic elastic parameters in geothermal system

Rafał Moska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Sekwestracja CO₂ w formacje geologiczne wiąże się z szeregiem zjawisk fizycznych mających wpływ na strukturę skały, takich jak m.in. absorpcja CO₂ przez matrycę skalną, a także wytwarzanie w solankach złożowych kwasu węglowego, mającego zdolność rozpuszczania węglanów. Zjawiska te mogą powodować zmniejszenie sztywności skał i w konsekwencji wpływać na zmianę warunków geomechanicznych w górotworze, ze szczególnym uwzględnieniem stref przyotworowych. Mogą także powodować zmniejszenie funkcji uszczelniającej skał nadkładu. Skały zróżnicowane pod względem składu mineralnego oraz warunków depozycji (ciśnienia, temperatury, obecności mediów porowych) mogą wykazywać charakterystyczne cechy zwiększonej lub zmniejszonej odporności na kontakt z CO₂. W pracy zostały przedstawione laboratoryjne badania przypadków oddziaływania CO₂ na piaskowce o spoiwie węglanowym oraz ilastym podczas hipotetycznej sekwestracji do poziomu zbiornikowego jednego z polskich złóż geotermalnych. Wyznaczono wpływ obecności mediów porowych zawierających CO₂ (rozpuszczony w solance złożowej oraz w stanie nadkrytycznym) w skałach na ich właściwości geomechaniczne – dynamiczne parametry sprężystości. Po trzymiesięcznym okresie ekspozycji na CO₂ w przypadku każdej z próbek zanotowano spadek prędkości fal sprężystych – zarówno P, jak i S, co jest potwierdzeniem danych literaturowych. Moduły Younga, odkształcenia postaci i objętości mierzonych próbek po ekspozycji na CO₂ obniżyły się w zależności od konkretnego przypadku od kilku do kilkudziesięciu procent w stosunku do wartości wyjściowych. Zaobserwowano też zmiany we współczynniku Poissona. Efekt ten może być wyjaśniony osłabieniem szkieletu skalnego próbek przez oddziaływanie kwasu węglowego powstałego w wyniku rozpuszczenia CO₂ w solance na spoiwo węglanowe oraz oddziaływaniem nadkrytycznego CO₂ na minerały ilaste. Pomimo niewielkiej próby reprezentatywnej użytej w testach można stwierdzić, że ekspozycja na CO₂ badanych piaskowców powoduje wyraźne zmniejszenie ich sztywności.

Słowa kluczowe: sekwestracja CO₂, geomechanika, moduł Younga, współczynnik Poissona, dynamiczne moduły sprężystości, badania laboratoryjne, geotermia.

ABSTRACT: CO₂ sequestration in geological formations is related to a number of phenomena in the rock structure, such as absorption of CO₂ by the rock matrix, as well as the production of carbonic acid in reservoir brines, capable of dissolving carbonates. These effects can cause a decrease in rock stiffness and change of rock-mechanics conditions especially in the near-borehole zones. They can also reduce the sealing function of the overburden rocks. Different types of rocks varying in mineral composition and deposition conditions (pressure, temperature, pore media) may show characteristic features of increased or decreased resistance to CO₂. This paper deals with laboratory case study of the effect of CO₂ on carbonate- and clay-cemented sandstones during the hypothetical sequestration to the reservoir level of one of the Polish geothermal deposits. The influence of the presence of pore media containing CO₂ (dissolved in reservoir brine and a supercritical CO₂) in the rocks on their rock-mechanics properties – dynamic elasticity parameters – was determined. After a 3-month exposure to CO₂, a decrease in the velocity of both P and S waves was observed for each of the samples. Decrease of the Young's, bulk and shear moduli of all measured samples after exposure to CO₂ were also observed, depending on a sample, by a few to several dozen % in relation to the initial values. Changes in Poisson's ratio were also observed. These effects can be explained by the weakening of the sample's matrix, by action of the carbonic acid formed by dissolving of CO₂ in brine, and the action of supercritical CO₂ on clay minerals. Despite the small representative sample used in the tests, it can be concluded that the exposure to CO₂ of the tested sandstones causes a significant reduction in their stiffness.

Key words: CO₂ sequestration, rock-mechanics, Young's modulus, Poisson's ratio, dynamic elastic moduli, laboratory tests, geothermics.

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

Artykuł nadesłano do Redakcji: 22.12.2022 r. Zatwierdzono do druku: 06.03.2023 r.

Wstęp

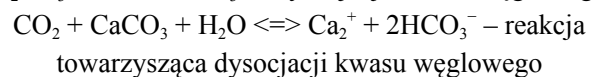
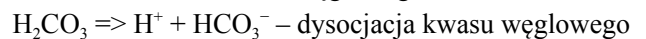
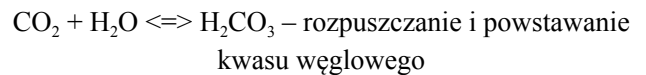
W ostatnich latach na świecie nastąpił znaczny wzrost zainteresowania niskoemisyjnymi technologiami produkcji energii cieplnej oraz elektrycznej. W Polsce od lat 90. XX wieku jest z powodzeniem rozwijana geotermia głęboka, a w środowisku naukowym pojawiają się też coraz śmielsze głosy proponujące rozwijanie technologii geotermii wspomaganą na wzór projektów prowadzonych w Europie Zachodniej (Wójcicki et al., 2013; Niezgodna et al., 2018; Moska et al., 2021, 2023; Sowizdzał et al., 2021; Moska, 2022). Rentowność technologii geotermalnych może zostać podniesiona dzięki prowadzeniu jednoczesnej sekwestracji dwutlenku węgla (CO₂) w geotermalnych warstwach wodonośnych, co pozwala obniżyć jego zawartość w atmosferze i wpisuje się w ramy zrównoważonego rozwoju energetyki. Z sekwestracją CO₂ w formacjach geologicznych wiąże się szereg zjawisk mających wpływ na strukturę skały – matrycę oraz medium wypełniające pory, co może przekładać się na jej wytrzymałość. Na świecie od wielu lat podejmowane są próby wyznaczenia wpływu długotrwałego oddziaływania CO₂ w stanie ciekłym oraz nadkrytycznym na wytrzymałość skał, zarówno zbiornikowych w formacji, jak i skał nadkładu (np. Hangx et al., 2013; Al-Ameri et al., 2016; Rørheim et al., 2021). Wyniki badań w większości potwierdzają obniżenie parametrów sprężystości skał w wyniku długotrwałej ekspozycji na kwas węglowy powstały z CO₂ rozpuszczonego w solance. Zmniejszenie wytrzymałości skał po zatłoczeniu CO₂ może wiązać się w perspektywie czasu ze zmianą warunków naprężeniowych w otoczeniu otworów wiertniczych, a także ze zmniejszeniem funkcji uszczelniającej skał nadkładu.

W niniejszej pracy wykonano analizę przypadku dotyczącego sprawdzenia wytrzymałości skał zbiornikowych jednego z polskich złóż geotermalnych na ekspozycję na CO₂ rozpuszczony w wodzie złożowej oraz CO₂ w stanie nadkrytycznym. Wyznaczono wpływ obecności mediów porowych zawierających CO₂ w skale na jej właściwości mechaniczne – dynamiczne parametry sprężystości określające sztywność skały.

Wpływ CO₂ na właściwości mechaniczne skał

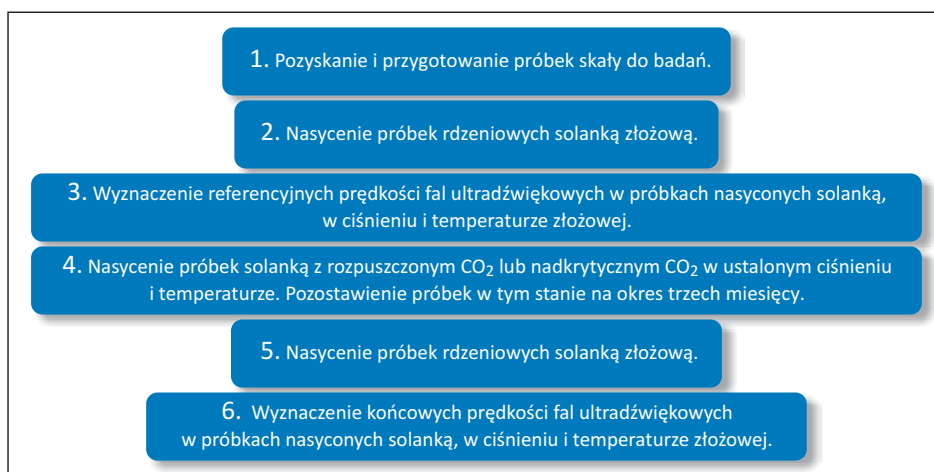
Zatłaczany do podziemnych struktur dwutlenek węgla oddziałuje na skałę zbiornikową i występujące w niej płyny złożowe. CO₂ ulega rozpuszczeniu w płynie złożowym, a następnie reaguje z minerałami zawartymi w matrycy skalnej. Zjawisko to ma znaczenie szczególnie w przypadku zatłaczania gazów kwaśnych do podziemnych poziomów solankowych – poziomów wodonośnych, np. geotermalnych, jak i struktur naftowych. Zatłaczany CO₂ w pierwszej kolejności ulega rozpuszczeniu w płynach złożowych (najczęściej w solance),

co prowadzi do powstania roztworu kwasu węglowego, a tym samym powoduje obniżenie pH. W przypadku obecności jonów metali w solance dodatkowo zachodzą reakcje jonowe (Gunter et al., 1997). Minerałami ulegającymi najszybszemu rozpuszczeniu są siarczki i węglany. Poniżej zostały przedstawione typowe reakcje chemiczne przebiegające podczas zatłaczania CO₂ do górotworu (Szufflita, 2016):



Ważnym czynnikiem w sekwestracji CO₂ są właściwości solanki. Mineralizacja solanki ma znaczny wpływ na zdolność rozpuszczania się w niej gazu (Warnecki, 2010). Solanki o niższym stopniu mineralizacji, a co za tym idzie – o niższej gęstości charakteryzują się większą zdolnością do rozpuszczania CO₂. Lepsze rozpuszczanie gazu w wodzie zachodzi w niższych temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność gazu spada, lecz powyżej 100°C zaczyna rosnąć. Tempo rozpuszczania skał węglanowych jest większe w porównaniu z minerałami glinokrzemianowymi. Minerale ilaste mogą reagować tylko z CO₂ w fazie nadkrytycznej i tylko w przypadku długoterminowego kontaktu. W trakcie badań krótkoterminowych zachodzące zmiany bywają trudne do zaobserwowania (Credos et al., 2009; Szufflita, 2016).

Wpływ dwutlenku węgla, zarówno rozpuszczonego w solance, jak i w stanie nadkrytycznym, na właściwości mechaniczne różnego rodzaju skał jest przedmiotem badań naukowców od wielu lat. Wykonywano różnego rodzaju testy laboratoryjne: od testów UCS (wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie) i trójosiowych na rdzeniach wiertniczych poddanych wpływowi CO₂ (Lyu et al., 2016, 2018; Yin et al., 2017; Zhang et al., 2017; Lu et al., 2019), badań przepływowych na rdzeniach wiertniczych (Alemu et al., 2011; Agofack et al., 2018), poprzez analizy propagacji fal sprężystych (Wang i Nur, 1989; Wang et al., 1998; Myer, 2001; Xue et al., 2005; Choi i Song, 2012; Elwegaa et al., 2019; Choi et al., 2021), aż po symulacje numeryczne interakcji skał z CO₂ (np. Rutqvist, 2012; Liu et al., 2014). Wykonano także kilka zestawień badań i rozważań nad interakcją CO₂–skała–solanka, prowadzonych na przestrzeni lat (Gaus, 2010; Peter et al., 2022). W większości opisywanych w literaturze badań czas ekspozycji próbek skały na działanie CO₂ był stosunkowo krótki i wynosił od kilku godzin do kilku dni. Wyniki testów trwających od kilkunastu dni do kilku miesięcy pokazują, że CO₂ rozpuszczony w solance złożowej narusza szkielet skalny węglanów, co odzwierciedlają obniżone moduły sprężystości E i ν (Al-Ameri et al., 2016). W pracy Al-Ameriego et al. (2016) odnotowano, że w zależności od



Rysunek 1. Chronologiczne zestawienie czynności wykonywanych podczas badań

Figure 1. Chronological list of the research stages

analizowanej próbki wapienia dynamiczny moduł Younga uzyskany po 90 dniach sekwestracji zmniejszył się w zakresie od 3,2% do 32,0%, czego przyczyną było rozpuszczenie ziaren kalcytu i osłabienie szkieletu skalnego. Z drugiej strony, w pracy Rørheima et al. (2021) nie odnotowano znaczących spadków modułów E i ν skały podczas ekspozycji na CO₂, jednakże badaną skałą był w tym przypadku łupek o zawartości kalcytu poniżej 1%, a test trwał 24 dni.

Metodyka badań

Czynności i prace wykonywane podczas niniejszych badań można podzielić na etapy wyszczególnione na rysunku 1.

Poniżej opisano szczegółowo metodykę wszystkich etapów badawczych.

Próbki pozyskane do badań

Do badań został pozyskany materiał skalny ze złoża geotermalnego leżącego w północno-zachodniej części Polski. Złoże to jest udostępnione kilkoma otworami, w których strefa docelowa zalega na głębokości poniżej 2000 metrów. W strefie tej zalegają piaskowce dolnojurańskie, drobno- i średnioziarniste, charakteryzujące się bardzo dobrymi parametrami zbiornikowymi. Z materiału skalnego zostały wycięte 4 próbki rdzeniowe o średnicy 1,5 cala i smukłości powyżej 2 (Ulusay i Hudson, 2007) (rysunek 2). Na tych próbkach wykonano wstępne laboratoryjne badania petrofizyczne: przepuszczalności dla azotu oraz porowatości efektywnej metodą helową, które potwierdziły, że skały te charakteryzują się przepuszczalnością na poziomie kilku do kilkuset mD i porowatością efektywną powyżej 15% (tabela 1).

Dla części z analizowanych próbek przeprowadzono analizy ilościowe składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej



Rysunek 2. Wybrane próbki rdzeniowe wycięte do badań geomechanicznych: z lewej próbka 2, z prawej próbka 4

Figure 2. Selected core samples for geomechanical testing. Sample 2 on the left, sample 4 on the right

XRD. Opis makroskopowy próbek został przedstawiony w tabeli 2. Badania XRD potwierdzają brak węglanów w próbkach 3 i 4. W próbkach 1 i 2 zawartość węglanów dochodziła do niespełna 8%.

Metodyka ekspozycji próbek na CO₂

Próbki rdzeniowe zostały podzielone na dwie grupy: (1) próbki przeznaczone do nasycenia solanką z rozpuszczonym CO₂ oraz (2) do nasycenia CO₂ w stanie nadkrytycznym. Każda z tych grup zawierała dwie próbki rdzeniowe: piaskowiec o spoiwie ilastym oraz piaskowiec o spoiwie węglanowym.

Nasycenie próbek solanką z rozpuszczonym CO₂

W tabeli 3 przedstawiono parametry oraz skład solanki złożowej użytej do nasycenia próbek. Pomiar zawartości jonów

Tabela 1. Podstawowe parametry próbek rdzeniowych wykorzystanych do badań geomechanicznych

Table 1. Basic parameters of the core samples used in rock mechanics tests

Nr rdzenia	Przepuszczalność	Porowatość efektywna	Objętość porowa	Gęstość objętościowa	Masa	Średnica	Długość
	[mD]	[%]	[cm ³]	[g/cm ³]	[g]	[mm]	[mm]
1	1117,24	17,75	14,729	2,223	184,42	37,95	74,80
2	334,71	17,55	14,657	2,225	185,79	37,92	75,22
3	2,10	19,43	17,336	2,195	195,84	38,02	79,14
4	2,17	19,54	17,374	2,195	195,18	38,01	79,07

Tabela 2. Opis makroskopowy oraz litologia próbek wykorzystanych do badań geomechanicznych

Table 2. Description and lithology of the samples used in geomechanical tests

Nr próbki	Litologia	Zawartość węglanów
1, 2	Piaskowiec kwarcowy gruboziarnisty barwy szarej, średnio twardy, zwięzły, porowaty, lokalnie warstwowany faliście ciągle oraz skośnie ciągle pod kątem około 20°. Spoiwo ilasto-węglanowe.	7,4% (manokalcymetr)
3, 4	Piaskowiec kwarcowy bardzo drobnoziarnisty barwy szarej, twardy, zwięzły, masywny. Spoiwo ilaste.	nie stwierdzono (XRD)

Tabela 3. Charakterystyka solanki z otworu geotermalnego

Table 3. Geothermal well brine characteristics

Parametr	Wartość
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	1,0812
pH w temperaturze 20,6°C	5,745
Zawartość jonów [mg/l]:	
Fe ²⁺	16,0
Fe ³⁺	0,2
Fe _{total}	16,2
Na ⁺	45250,0
Cl ⁻	67450,0
SO ₄ ²⁻	1340,0
K ⁺	288,0
Ca ²⁺	2140,0
Mg ²⁺	634,0
Twardość wody [°dH]	446
Całkowita zawartość CO ₂ [mg/l]	125,0
Pomiar referencyjny dla wody destylowanej	69,3

Fe_{total}, SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, twardości wody oraz całkowitej zawartości CO₂ były wykonywane metodą spektrofotometryczną, zawartości kationów Na⁺ – metodą spektrometrii atomowej, natomiast zawartość jonów Cl⁻ wyznaczono metodą argentometryczną. Jak można zaobserwować, solankę cechuje wysoka zawartość jonów siarczanowych, chlorkowych, wapniowych,

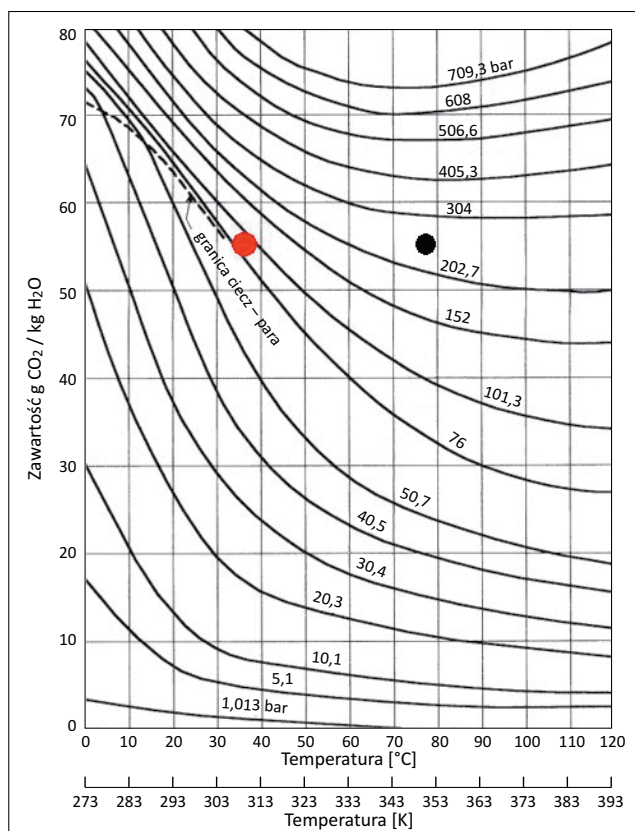
potasowych, sodowych i magnezowych. Wysoka zawartość jonów powoduje wysoką twardość wody, wynoszącą 446°dH. pH tej solanki jest lekko kwaśne. Solanka ta w stanie naturalnym zawiera niewielkie ilości całkowitego dwutlenku węgla.

W zbiorniku ciśnieniowym o objętości 550 ml umieszczono próbki 1 i 3. Próbki te nie były w żaden sposób suszone. Do zbiornika wlewo solankę złożową w ilości wystarczającej, aby przykryć próbki taflą cieczy (około 500 ml). Zbiornik zamknięto, podgrzano do założonej temperatury, a następnie wyssano z niego powietrze, za pomocą pompy próżniowej, pod podciśnieniem 1 bar. Po ustabilizowaniu warunków ciśnieniowo-temperaturowych zatłoczono ciekły CO₂ pompą ISCO do uzyskania planowanego ciśnienia. Objętość zbiornika wypełniona CO₂ pod ciśnieniem wynosiła około 50 ml.

Ponieważ formacja docelowa badanych skał charakteryzuje się dużą przepuszczalnością i posiada dobrą łączność ze skałami otaczającymi, można przyjąć, że ciśnienie porowe (P_p) uległo wyrównaniu i jego wartość jest równa ciśnieniu hydrostatycznemu. Wartość ciśnienia P_p na głębokości docelowej jest zatem zależna od średniej gęstości płynu porowego oraz stałej przyspieszenia ziemskiego (np. Słota-Valim, 2017) i w przypadku omawianej formacji wynosi około 24,4 MPa (3538 psi).

Zatem przy zachowaniu warunków złożowych: ciśnienia P_p około 24,4 MPa i temperatury wynoszącej 77°C, bazując na wykresie Ciężkowskiego et al. (2002), zawartość CO₂ rozpuszczonego w solance powinna wynosić około 55 g/litr (czarna kropka na rysunku 3). Wspomniany wykres dotyczy jednak rozpuszczalności CO₂ w czystej wodzie. Mineralizacja wody zmniejsza jej zdolność do rozpuszczania CO₂. Zgodnie z wynikiem testu rozpuszczania CO₂ przeprowadzonego na potrzeby niniejszych badań w solance złożowej rozpuszcza się o 28% mniej CO₂ niż w wodzie destylowanej w tych samych warunkach (tabela 7). Zatem solanka w tych warunkach powinna zawierać rozpuszczony CO₂ w ilości około 39 g/l.

Ze względu na ograniczoną wytrzymałość użytych zbiorników ciśnieniowych zdecydowano się na obniżenie ciśnienia w trakcie badania. Aby dotrzymać warunków nasycenia CO₂ w solance występujących w temperaturze i pod ciśnieniem



Rysunek 3. Hipotetyczna zawartość CO₂ w wodzie w warunkach złożowych i w warunkach pomiarów laboratoryjnych: czarna kropka – zawartość gCO₂/kgH₂O w warunkach złożowych; czerwona kropka – zawartość gCO₂/kgH₂O w warunkach testu laboratoryjnego (Ciężkowski et al., 2002, zmodyfikowany)

Figura 3. Hypothetical CO₂ content in water: in reservoir conditions and in laboratory measurement conditions: black dot – gCO₂/kgH₂O content in reservoir conditions; red dot – gCO₂/kgH₂O content in laboratory test conditions (Ciężkowski et al., 2002, modified)

złożowym, obniżono temperaturę z 77°C do 35° w celu zachowania stanu nadkrytycznego poduszki gazowej nad taflą solanki. Ciśnienie zostało obniżone do 10 MPa, co pozwoliło utrzymać teoretyczne nasycenie CO₂ na poziomie zbliżonym do złożowego, tj. 55 g/litr (czerwona kropka na rysunku 3) dla wody, czyli około 39 g/l dla solanki.

Nasycenie próbek CO₂ w stanie nadkrytycznym

W celu zasymulowania obecności pozostałości solanki w przestrzeni porowej skały podczas zatłaczania CO₂ – próbki 2 i 4 zostały osuszone do masy, która odpowiadała około 50-proc. nasyceniu przestrzeni porowych solanką. Następnie próbki zostały umieszczone w analogicznym, podgrzanym do założonej temperatury zbiorniku ciśnieniowym, w którym zadano podciśnienie 1 bar. Do zbiornika pompą ISCO zatłoczono CO₂ najpierw w stanie gazowym, następnie przez wzrost ciśnienia został on skroplony, a ostatecznie przeszedł w stan nadkrytyczny. Temperatura podczas testu wynosiła

35°C, a ciśnienie CO₂ 10 MPa. Tabela 4 przedstawia sumarycznie warunki ekspozycji na CO₂ wszystkich próbek badanych w niniejszej pracy.

Tabela 4. Warunki ekspozycji próbek na CO₂

Table 4. Conditions for exposure of samples to CO₂

Zbiornik „3”	
Próbki:	
1 – spoiwo węglanowe, wysoka przepuszczalność	
3 – spoiwo ilaste, niska przepuszczalność	
Warunki:	
– próbki nasycone w 100% solanką złożową	
– próbki zanurzone w solance z rozpuszczonym CO ₂	
– ciśnienie CO ₂ : 10 MPa	
– temperatura: 35°C	
– czas trwania testu: 90 dni	
Zbiornik „1”	
Próbki:	
2 – spoiwo węglanowe, wysoka przepuszczalność	
4 – spoiwo ilaste, niska przepuszczalność	
Warunki:	
– próbki nasycone w około 50% solanką złożową	
– próbki zanurzone w CO ₂ w stanie nadkrytycznym	
– ciśnienie CO ₂ : 10 MPa	
– temperatura: 35°C	
– czas trwania testu: 90 dni	

Metodyka badań geomechanicznych

Badania geomechaniczne wykonywano na urządzeniu AVS-700 firmy Vinci Technologies, służącym do wyznaczania dynamicznych parametrów sprężystości skał w warunkach symulujących warunki złożowe (rysunek 4). Urządzenie jest wyposażone w głowice piezoelektryczne pracujące w częstotliwości 500 MHz, generujące i odbierające fale sprężyste podłużne (P) i poprzeczne (S). Szczegółowe zasady działania urządzenia oraz jego parametry pracy zostały opisane w pracach Moski (2017, 2021) oraz Moski et al. (2018). Dokładność mierzonych na urządzeniu parametrów została przedstawiona w tabeli 5.

Urządzenie oblicza dynamiczne parametry sprężyste na podstawie przedstawionych poniżej zależności.

Współczynnik Poissona ν :

$$\nu = \frac{1/2 - (V_S/V_P)^2}{1 - (V_S/V_P)^2} \quad (1)$$

gdzie:

ν – współczynnik Poissona [–],

V_S – prędkość propagacji fali S [m/s],

V_P – prędkość propagacji fali P [m/s].

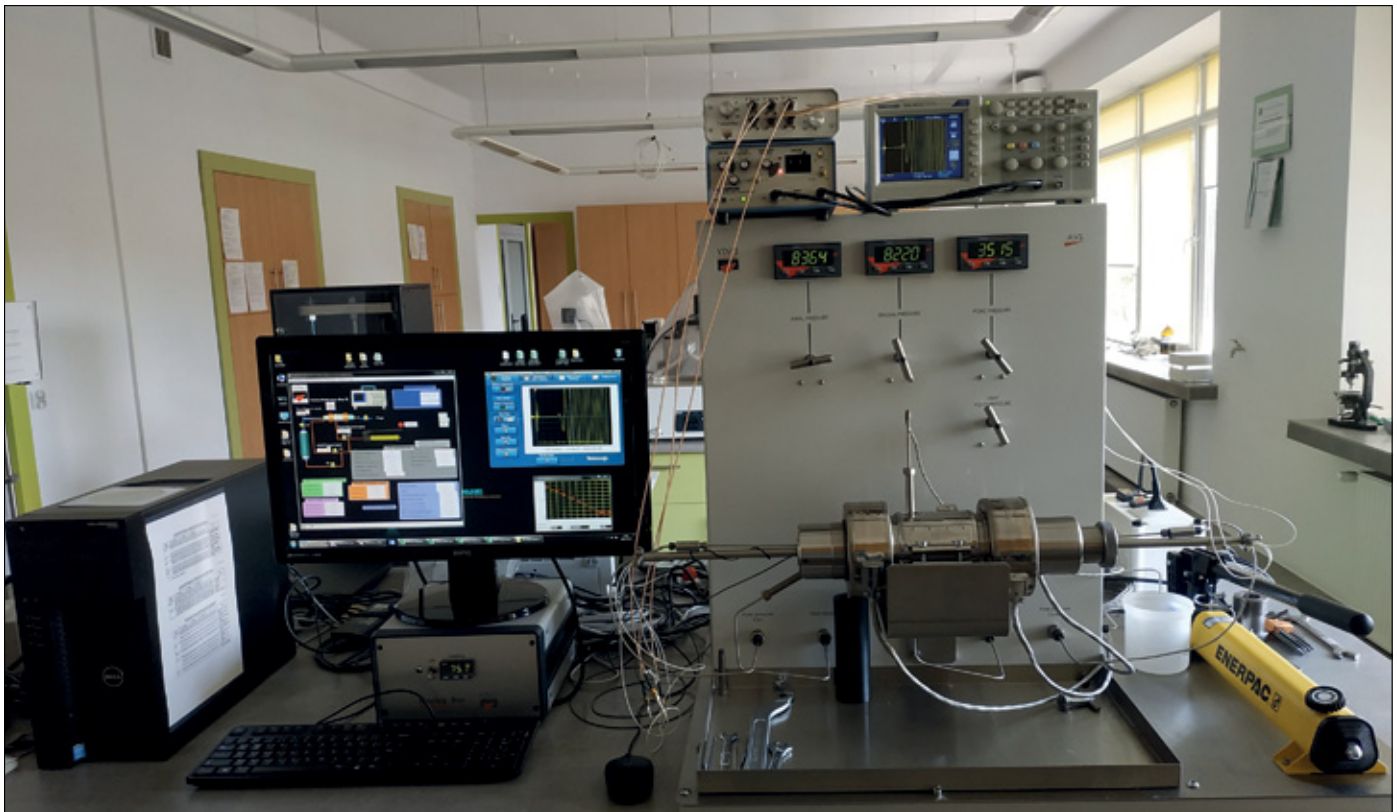
Moduł Younga E :

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

gdzie:

E – moduł Younga [Pa],

ν – współczynnik Poissona [–],



Rysunek 4. AVS700 – urządzenie do wyznaczania dynamicznych parametrów sprężystości skał w warunkach złożowych

Figure 4. AVS700 device for determining the rock dynamic elastic parameters in reservoir conditions

Tabela 5. Dokładność uzyskiwanych wyników pomiarów na urządzeniu AVS 700

Table 5. The measurement accuracy of the AVS 700 device

Parametr	Temperatura, T	Ciśnienia osiowe, radialne, porowe, p	Czas propagacji fal, t	Prędkość propagacji fal, v	Dynamiczny współczynnik Poissona, ν	Dynamiczne moduły sprężystości, E, G, K
	[°C]	[psi]	[μ s]	[m/s]	[-]	[GPa]
Dokładność	0,1	1,0	0,1	1,0	0,01	0,1

ρ – gęstość objętościowa [kg/m³].

Moduł ścinania G :

$$G = \rho V_S^2 \tag{3}$$

gdzie:

G – moduł ścinania [Pa],

ρ – gęstość nasypowa [kg/m³].

Moduł odkształcalności objętości K :

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

gdzie:

K – moduł odkształcalności objętości [Pa].

Ze względu na brak dostępnych informacji o ciśnieniu porowym w strefie docelowej analizowanego otworu, jak również brak danych o wielkości naprężeń pionowych i poziomych

w tej strefie konieczne były pewne uproszczenia przy zdefiniowaniu zakresu ciśnień zadawanych w badaniach geomechanicznych. Zdecydowano o przyjęciu średniego gradientu naprężenia pionowego σ_v na poziomie 0,024 MPa/m – średnia gęstość skał nadkładu 2,4 g/cm³ (Jarosiński, 2005), tak więc na głębokości strefy docelowej naprężenie pionowe powinno wynosić około 55,2 MPa (8006 psi). Reżim tektoniczny na analizowanym obszarze jest ekstensyjny z komponentem przesuwczym (Jarosiński, 2005; Zuchiewicz et al., 2007), co oznacza, że naprężenie pionowe σ_v jest większe od maksymalnego naprężenia horyzontalnego σ_H . Ponieważ wartości naprężeń horyzontalnych, tj. maksymalnego σ_H i minimalnego σ_h , mają charakter lokalny dla danego obszaru i w tym przypadku nie są znane, zdecydowano, że badania geomechaniczne zostaną wykonane w szczególnym przypadku kompleksowego stanu naprężeń, tj. naprężenia hydrostatycznego, w którym

$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$. Ciśnienie uszczelnienia rdzenia w komorze będzie zatem równe z każdej jego strony i będzie zwiększane od wartości zero do 55 MPa (8006 psi) wraz z kolejnymi punktami pomiarowymi. Formacja docelowa charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością i posiada dobrą łączność ze skałami otaczającymi, a więc można przyjąć, że ciśnienie porowe uległo wyrównaniu i jego wartość jest równa ciśnieniu hydrostatycznemu. Wartość ciśnienia porowego na głębokości docelowej może być obliczana wówczas jako iloczyn średniej gęstości płynu porowego i stałej przyspieszenia ziemskiego (np. Słota-Valim, 2017) i w przypadku omawianej formacji wynosi około 24,4 MPa (3538 psi).

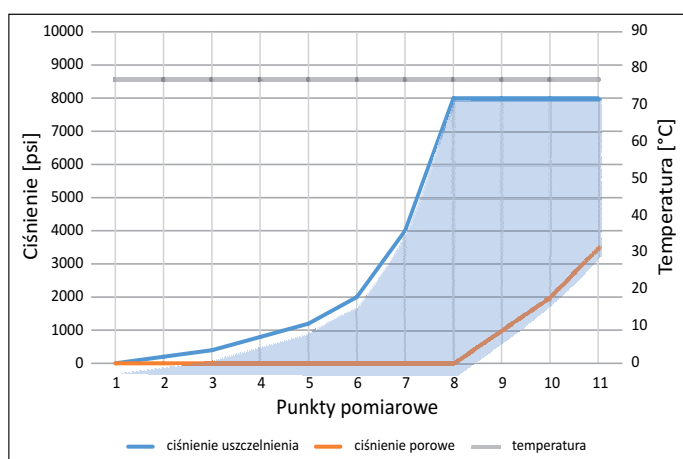
Badanie geomechaniczne każdej próbki rdzeniowej rozpoczyna się od jej podgrzania do temperatury złożowej. Prędkości fal ultradźwiękowych oraz dynamiczne parametry sprężystości były odczytywane przy ustalonych ciśnieniach uszczelnienia oraz porowych. Pierwszy pomiar prędkości był wykonywany przy ciśnieniach atmosferycznych. Następnie w kolejnych punktach pomiarowych podnoszono stopniowo ciśnienie uszczelnienia, osiągając maksymalne ciśnienie efektywne

8000 psi. Następnie podnoszono stopniowo ciśnienie porowe w próbce, za pomocą solanki złożowej, do wartości 3500 psi, uzyskując złożowy stan naprężeń, w którym ciśnienie efektywne wynosi 4500 psi. Zmiany ciśnień uszczelnienia i porowych w poszczególnych punktach pomiarowych podczas badań geomechanicznych przedstawione są na rysunku 5. Pomiar w ostatnim punkcie pomiarowym danej próbki (punkt 11 na rysunku 5) jest pomiarem w pełnym, złożowym stanie naprężenia oraz temperatury.

Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wstępnych rozpuszczania CO₂ w solance pokazane są w tabeli 6.

W pierwszej kolejności należy zaznaczyć, że dane otrzymane w wyniku testu wykazują się pewną niedokładnością, ponieważ próbki do badań nie zostały pobrane pod ciśnieniem. Woda oraz solanka zostały wstępnie rozgazowane, a próbki zostały pobrane bezpośrednio po otwarciu zbiorników. Pomimo rozgazowania wody wyniki jasno pokazują, że już stosunkowo niedługa ekspozycja zarówno wody destylowanej, jak i solanki na obecność CO₂ powoduje ich znaczne nasycenie tym gazem. W przypadku wody destylowanej nasycenie CO₂ po teście wzrosło ponad 10-krotnie. Przełożyło się to na spadek pH o 32%. Należy jednak zwrócić uwagę, że pomierzone pH wody destylowanej jest obciążone niedokładnością ze względu na naturę pomiaru, polegającą na wykrywaniu ruchu jonów, których w wodzie destylowanej znajdują się bardzo małe ilości. Jednakże zakładając zaniżone pH wody destylowanej, spadek pH po nasyceniu CO₂ jest wyraźnie widoczny. Nasycenie solanki spowodowało ponad czterokrotny wzrost zawartości CO₂. Wzrost ten jest mniejszy niż w przypadku wody destylowanej, ponieważ podwyższona mineralizacja wody obniża zdolność do rozpuszczania w niej CO₂. pH uległo obniżeniu nieco mniej – o 25% w stosunku do wartości początkowej.



Rysunek 5. Sposób zadawania ciśnienia uszczelnienia oraz porowego podczas badań geomechanicznych

Figure 5. The scheme of the rock mechanics testing stages

Tabela 6. Wyniki badań wstępnych rozpuszczania CO₂ w solance

Table 6. Results of the preliminary tests of CO₂ dissolution in brine

Test numer	Parametry testu	pH		Całkowita zawartość CO ₂ [mg/l]	
		przed nasyceniem	po nasyceniu	przed nasyceniem	po nasyceniu
Test 1	Medium: woda destylowana – objętość: 500 ml – ciśnienie: 40 bar – temperatura: 20°C – czas ekspozycji: 24 godziny	5,665	3,900	69,3	733,0
Test 2	Medium: solanka złożowa – objętość: 500 ml – ciśnienie: 40 bar – temperatura: 20°C – czas ekspozycji: 24 godziny	5,745	4,360	125,0	525,0

Na rysunkach 6–13 oraz w tabeli 7 przedstawiono wyniki badań geomechanicznych dynamicznych dla analizowanych czterech próbek skał.

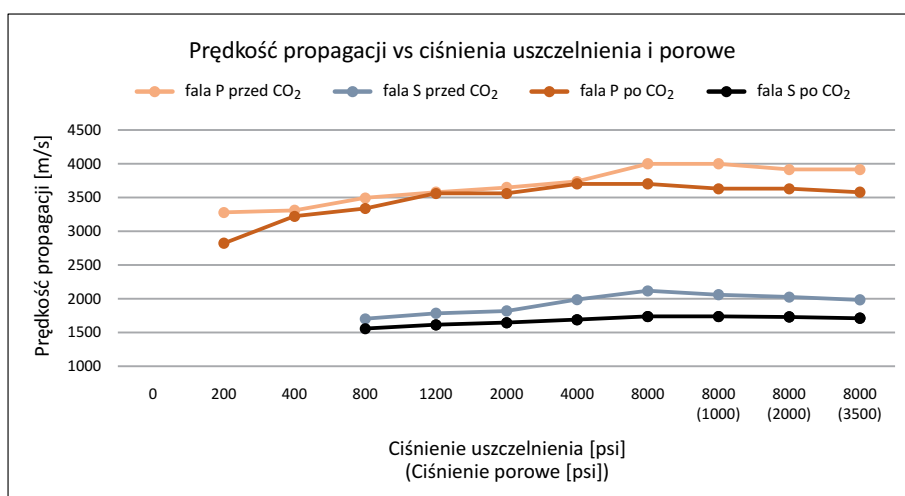
Próbka 1 – piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym, poddany działaniu CO₂ rozpuszczonego w solance.

Prędkość propagacji fali P przed ekspozycją na CO₂ wynosiła od 3281 m/s do 4000 m/s, podczas gdy prędkość fali S – od 1704 m/s do 2119 m/s, w zależności od wartości ciśnienia uszczelnienia i ciśnienia porowego (rysunek 6). Wartości te pozwoliły wyznaczyć moduł *E* w granicach 20,8–31,2 GPa oraz współczynnik *ν* w granicach 0,30–0,34.

Po ekspozycji na rozpuszczony w solance CO₂ wystąpiły spadki prędkości fal: P (2823–3703 m/s) i S (1558–1740 m/s).

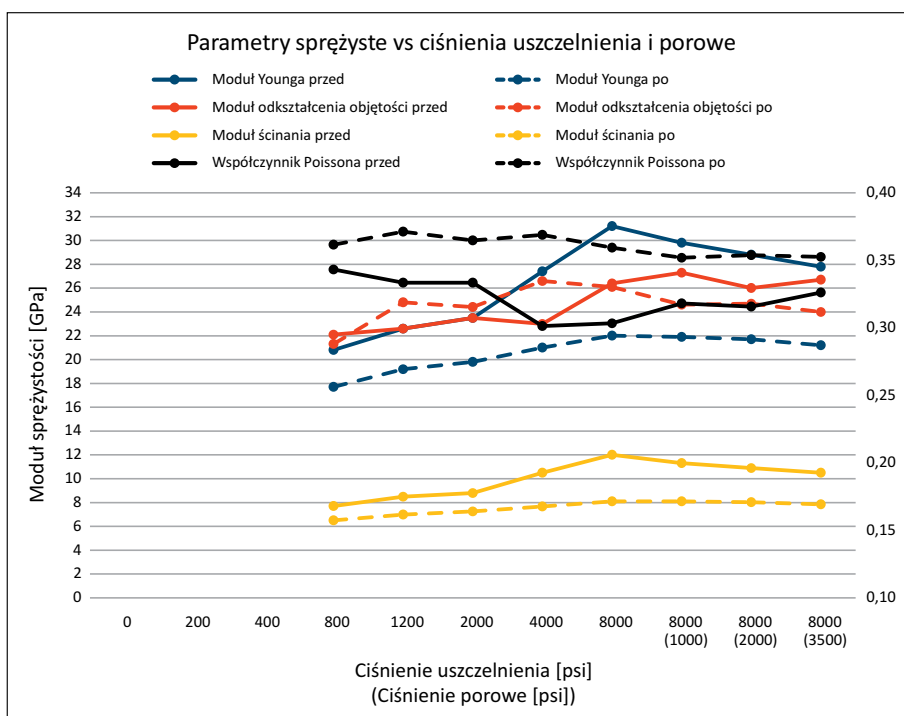
Współczynnik *ν* wzrósł do 0,35–0,37, podczas gdy moduł *E* spadł do 17,7–22,0 GPa (rysunek 7). Wartość modułu *E* po ekspozycji na CO₂ spadła więc o od 15% do 30% w zależności od ciśnienia uszczelnienia podczas badania, a współczynnik *ν* wzrósł od 8% do 16%.

Spadek modułów *E*, *K* i *G* oraz wzrost współczynnika *ν* jasno pokazują, że wytrzymałość skały po ekspozycji na CO₂ uległa zmniejszeniu. Spadek modułu *E* oznacza, że do takiego samego odkształcenia radialnego próbki po ekspozycji na CO₂ potrzebne jest naprężenie osiowe mniejsze o 15–30% niż przed ekspozycją. Wzrost współczynnika *ν* oznacza większe odkształcenie poprzeczne rdzenia przy tym samym odkształceniu wzdłużnym po ekspozycji na CO₂.



Rysunek 6. Zależność prędkości propagacji fal P i S od warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 1: piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym. Ekspozycja na solankę nasyconą CO₂

Figure 6. P- and S-wave velocities vs. pressure conditions. Sample no. 1, clay-carbonate-cemented sandstone. Exposure to CO₂-saturated brine



Rysunek 7. Zależność dynamicznych parametrów sprężystości w funkcji zmian warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 1: piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym. Ekspozycja na solankę nasyconą CO₂

Figure 7. Dependence of the dynamic elastic parameters as a function of the pressure conditions. Sample no. 1, clay-carbonate-cemented sandstone. Exposure to CO₂-saturated brine

Próbka 2 – piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym, poddany działaniu CO₂ w stanie nadkrytycznym.

Prędkość propagacji fali P przed ekspozycją na CO₂ wynosiła od 3270 m/s do 3838 m/s, podczas gdy prędkość fali S – od 1745 m/s do 2149 m/s, w zależności od wartości ciśnienia uszczelnienia i ciśnienia porowego (rysunek 8). Wartościom odpowiadały moduły sprężystości: E w granicach 21,0–30,2 GPa oraz współczynnik ν w granicach 0,27–0,30 [–].

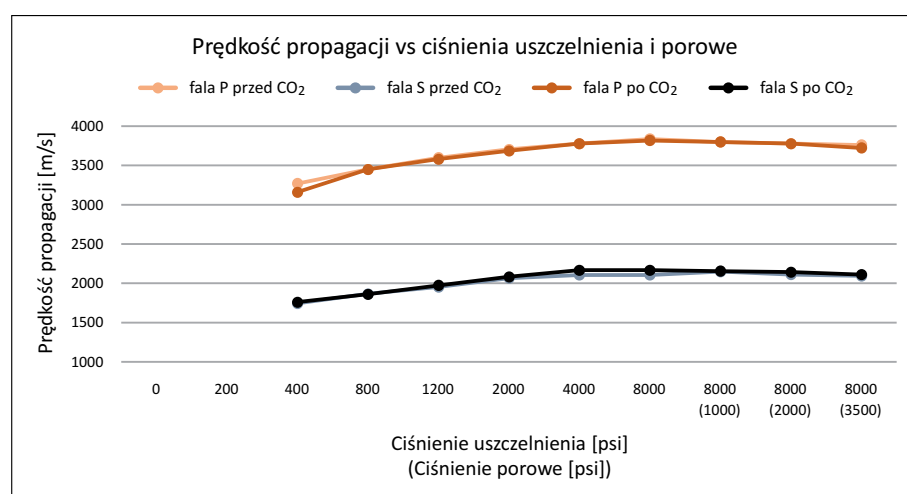
Po ekspozycji na nadkrytyczny CO₂ wystąpiły niewielkie spadki prędkości fali P (3161–3818 m/s), a prędkości fali S kształtowały się na poziomie podobnym do tego sprzed

ekspozycji (1762–2168 m/s). Moduł E oraz współczynnik ν pozostały na bardzo zbliżonym poziomie, odpowiednio 20,9–31,3 GPa i 0,26–0,30 (rysunek 9), co daje zmiany na poziomie maksymalnie poniżej 3% w przypadku E i poniżej 7% w przypadku ν .

Wyniki pokazują, że ekspozycja tej próbki na nadkrytyczny CO₂ spowodowała znacznie mniejsze zmiany dynamicznych parametrów sprężystych w stosunku do próbki 1 wystawionej na działanie rozpuszczonego w solance CO₂.

Próbka 3 – piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów, poddano działaniu CO₂ rozpuszczonego w solance.

Prędkość propagacji fali P przed ekspozycją na CO₂ wynosiła od 2931 m/s do 3842 m/s, podczas gdy prędkość fali S – od 2032 m/s do 2189 m/s, w zależności od wartości ciśnienia uszczelnienia i ciśnienia porowego (rysunek 10). Wartości te pozwoliły wyznaczyć moduł E w granicach 27,6–32,2 GPa oraz współczynnik ν w granicach 0,24–0,28. Wysokie wartości modułu Younga sugerują w tym przypadku, że prawdopodobnie spoiwo tej próbki nie jest wyłącznie ilaste, lecz zawiera dodatkowo domieszki krzemionki. Po ekspozycji na rozpuszczony w solance CO₂ odnotowano znaczne spadki prędkości fal P (2847–3486 m/s) i S (1540–1684 m/s). Spowodowało to duże zmiany w modułach sprężystości (rysunek 11). Współczynnik ν wzrósł do 0,31–0,35, podczas gdy moduł E

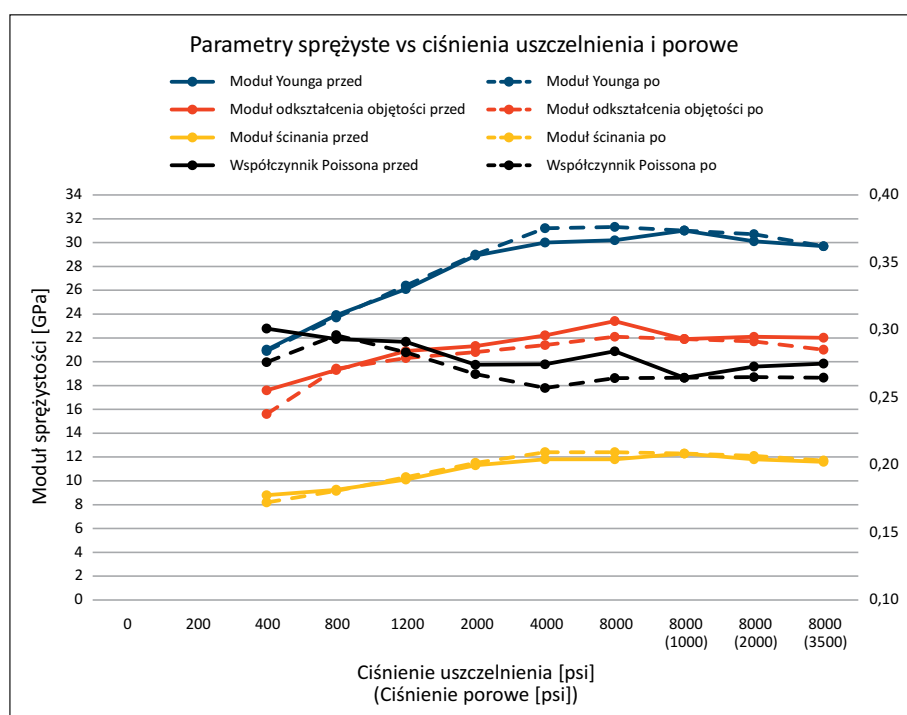


Rysunek 8. Zależność prędkości propagacji fal P i S od warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 2: piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym. Ekspozycja na CO₂ w stanie nadkrytycznym

Figure 8. P- and S-wave velocities vs. pressure conditions. Sample no. 2, clay-carbonate-cemented sandstone. Exposure to supercritical CO₂

Rysunek 9. Zależność dynamicznych parametrów sprężystości w funkcji zmian warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 2: piaskowiec o spoiwie ilasto-węglanowym. Ekspozycja na CO₂ w stanie nadkrytycznym

Figure 9. Dependence of the dynamic elastic parameters as a function of the pressure conditions. Sample no. 2, clay-carbonate-cemented sandstone. Exposure to supercritical CO₂



spadł do 16,6–20,0 GPa. Zatem wartość modułu E po ekspozycji na CO_2 spadła o 38–40%, a współczynnika ν wzrosła o około 27% w stosunku do wartości pierwotnych.

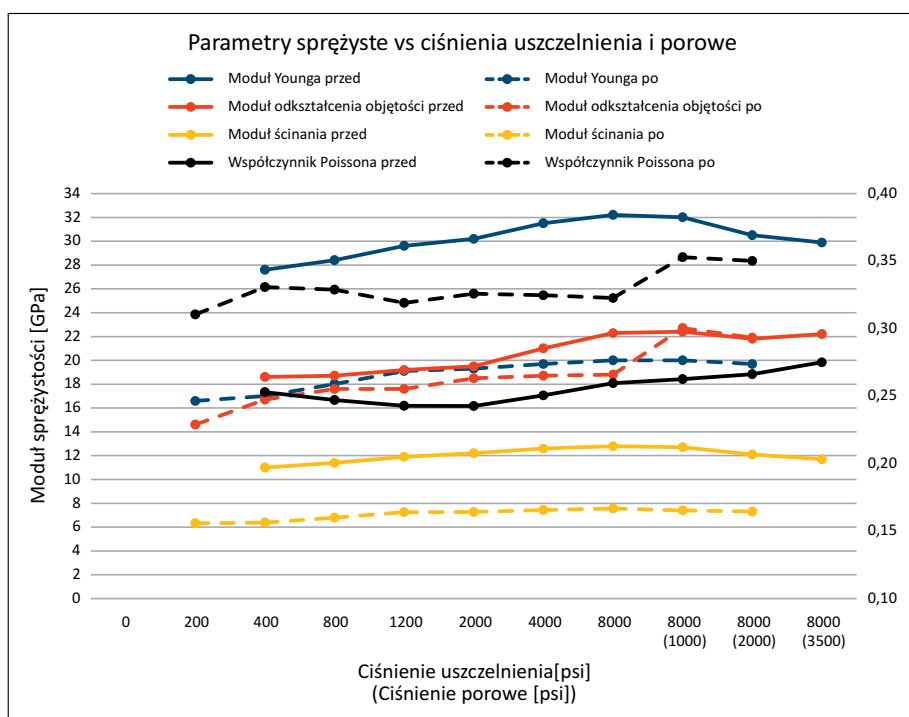
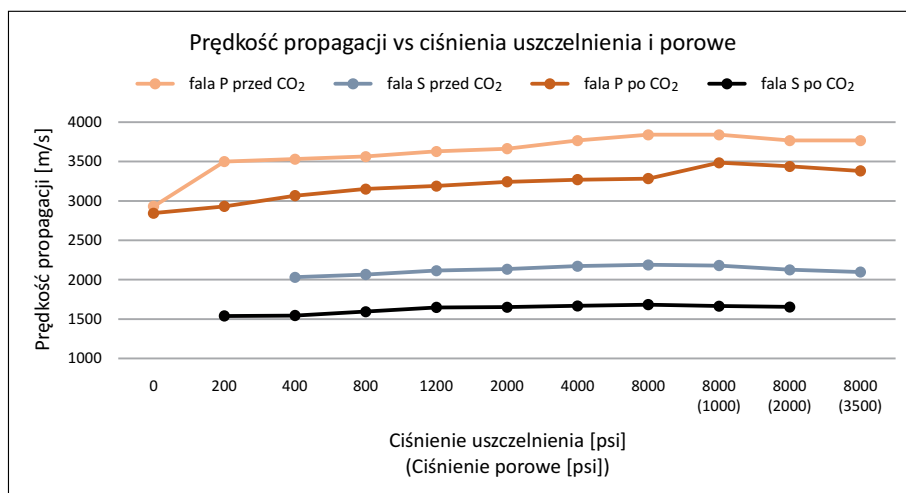
Tak duże zmiany w modułach sprężystości nie są obserwowane w literaturze, w której to podawane są zmiany (spadki) rzędu od kilku do około 30% (np. Al-Ameri et al., 2016). Wydaje się prawdopodobne, że znaczny spadek parametrów w tym przypadku jest związany nie tylko z wpływem CO_2 , ale również z dodatkowymi czynnikami. Wyjaśnieniem może być: (1) – pęcznienie minerałów ilastych zawartych w spoiwie w kontakcie z solanką. Do solanki nie dodawano inhibitora minerałów ilastych, jednakże obecność naturalnego potasu i sodu zmniejsza pęcznienie ilów; (2) – uszkodzenie próbki podczas pomiarów referencyjnych, powstanie mikropęknięć w płaszczynach osłabienia szkieletu skalnego, spowodowanych wejściem w zakres odkształceń nietrwałych i plastycznych.

Pomimo wypełnienia przestrzeni porowej próbki w pełni solanką, której moduł odkształcenia objętości jest bardzo wysoki i ogranicza odkształcenie objętości próbki, wysokie ciśnienie uszczelnienia mogło spowodować mikropęknięcia w płaszczynach osłabionych, co przełożyło się na spadek wytrzymałości.

Należy również wspomnieć, że interpretacja pierwszego wstąpienia fali S w badaniach dynamicznych jest czasem utrudniona ze względu na naturę tej fali, co może powodować niedokładne odczyty i w konsekwencji mniej wiarygodne wartości parametrów sprężystości, szczególnie współczynnika ν . Jednakże w tym przypadku spadki prędkości propagacji po ekspozycji na CO_2 nie dotyczą jedynie fali S, ale także znacznie łatwiejszej do zinterpretowania fali P. Trudno zatem rozgraniczyć tutaj efekt oddziaływania CO_2 na skałę oraz prawdopodobny dodatkowy efekt pęcznienia i/lub mechaniczny, obniżający parametry sprężystości. Dla uzyskania

Rysunek 10. Zależność prędkości fal P i S od warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbkę nr 3: piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów. Ekspozycja na solankę nasyconą CO_2

Figure 10. P- and S-wave velocities vs. pressure conditions. Sample no. 3, clay cemented sandstone. Exposure to CO_2 -saturated brine



Rysunek 11. Zależność dynamicznych parametrów sprężystości w funkcji zmian warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbkę nr 3: piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów. Ekspozycja na solankę nasyconą CO_2

Figure 11. Dependence of the dynamic elastic parameters as a function of the pressure conditions. Sample no. 3, clay-cemented sandstone. Exposure to CO_2 -saturated brine

wiarygodnych danych należałoby powtórzyć powyższy pomiar na tego samego rodzaju, „świeżej” próbce.

Próbka 4 – piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów, poddany działaniu CO₂ w stanie nadkrytycznym.

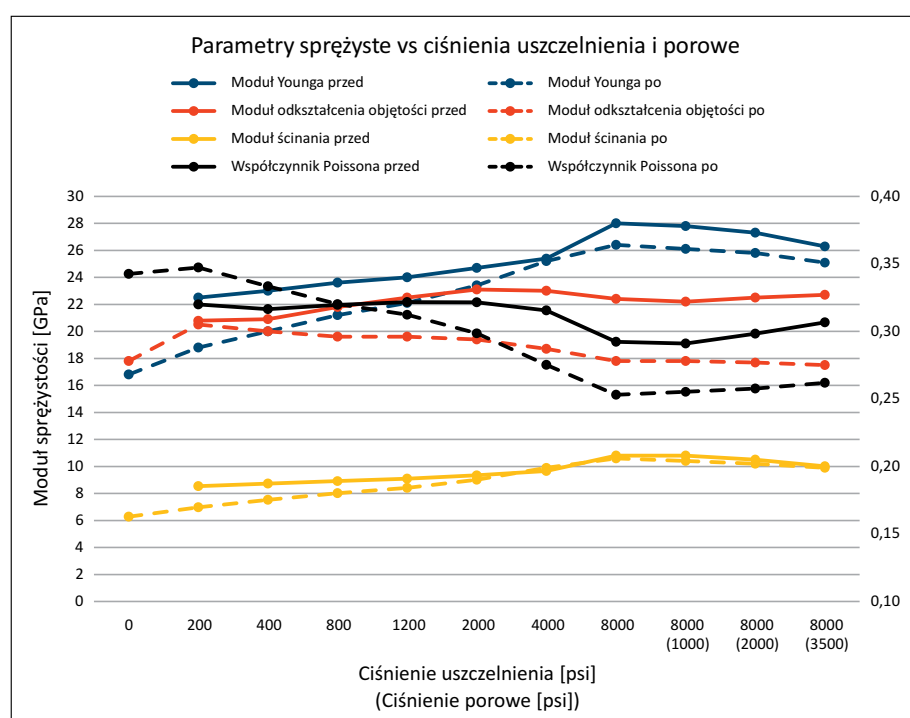
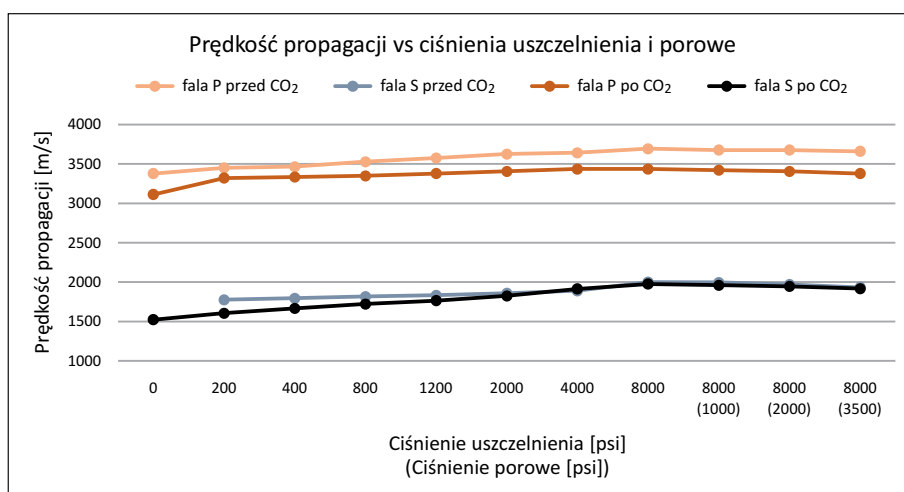
Prędkość propagacji fali P przed ekspozycją na CO₂ wynosiła od 3379 m/s do 3695 m/s, podczas gdy prędkość fali S – od 1777 m/s do 2002 m/s, w zależności od wartości ciśnienia uszczelnienia i ciśnienia porowego (rysunek 12). Wartości te pozwoliły wyznaczyć moduł E w granicach 22,5–28,0 GPa oraz współczynnik ν w granicach 0,29–0,32. Po ekspozycji na rozpuszczony w solance CO₂ odnotowano spadki prędkości fal, w szczególności fali P (3113–3438 m/s) i w niewielkim stopniu S (1524–1997 m/s). Współczynnik ν wynosił 0,25–0,35, podczas gdy moduł E spadł do 16,8–26,4 GPa (rysunek 13). Wartość modułu E po ekspozycji na CO₂ spadła o od 5% do 25% w zależności od ciśnienia uszczelnienia podczas badania,

a współczynnik ν cechował się stałą tendencją spadkową w prawie całym zakresie wzrostu ciśnienia uszczelnienia. Wyniki wyraźnie pokazują, że ekspozycja rdzenia częściowo nasyconego solanką na CO₂ w stanie nadkrytycznym spowodowała osłabienie jego struktury i wytrzymałości. Mimo niewielkiej ilości solanki w przestrzeni porowej rdzenia (około 50% objętości przestrzeni porowej) obecność CO₂ spowodowała prawdopodobnie powstanie wystarczającej ilości kwasu węglowego, który oddziałując przez 90 dni, w wyniku reakcji ze spoiwem próbki spowodował obniżenie jej wytrzymałości mechanicznej.

W tabeli 7 zebrano parametry E i ν dla badanych próbek skał przed ekspozycją i po ekspozycji na CO₂. Analizując tabelę można zauważyć, że moduły E i współczynniki ν próbek 1 i 3, które były poddane działaniu CO₂ rozpuszczonego w solance, obniżyły się bardziej niż moduły próbek, na które oddziaływał CO₂ w stanie nadkrytycznym. Może być

Rysunek 12. Zależność prędkości fal P i S od warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 4: piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów. Ekspozycja na CO₂ w stanie nadkrytycznym

Figure 12. P- and S-wave velocities vs. pressure conditions. Sample no. 4, clay-cemented sandstone (without the content of carbonates). Exposure to supercritical CO₂



Rysunek 13. Zależność dynamicznych parametrów sprężystości w funkcji zmian warunków ciśnieniowych podczas pomiaru. Próbka nr 4: piaskowiec o spoiwie ilastym bez zawartości węglanów. Ekspozycja na CO₂ w stanie nadkrytycznym

Figure 13. Dependence of the dynamic elastic parameters as a function of the pressure conditions. Sample no. 4, clay-cemented sandstone (without the content of carbonates). Exposure to supercritical CO₂

Tabela 7. Parametry E i ν dla badanych próbek skał przed ekspozycją i po ekspozycji na CO_2
Table 7. E and ν parameters for tested rock samples before and after exposure to CO_2

Nr próbki	Spoiwo	Warunki ekspozycji na CO_2	Moduł Younga, E [GPa]			Współczynnik Poissona, ν [-]		
			przed	po	zmienność	przed	po	zmienność
1	węglanowo-ilaste	rozpuszczony w solance	20,8–31,2	17,7–22,0	15–30%	0,30–0,34	0,35–0,37	8–16%
2	węglanowo-ilaste	nadkrytyczny	21,0–32,2	20,9–31,3	3%	0,27–0,30	0,26–0,30	7%
3	ilaste	rozpuszczony w solance	27,6–32,2	16,6–20,0	38–40%	0,24–0,28	0,31–0,35	27%
4	ilaste	nadkrytyczny	22,5–28,0	16,8–26,4	5–25%	0,29–0,32	0,25–0,35	9–13%

to wyjaśnione większą zawartością rozpuszczającego skałę kwasu węglowego, powstałego z rozpuszczenia CO_2 w solance, w otoczeniu tych próbek. Jednocześnie moduły E próbek o spoiwie ilastym zmniejszyły się bardziej niż odpowiednie moduły próbek, których spoiwo zawierało węglany. Efekt ten nie pokrywa się z danymi literaturowymi, zgodnie z którymi tempo rozpuszczania skał węglanowych przez CO_2 jest większe w porównaniu z minerałami glinokrzemianowymi (Credos et al., 2009; Szuffita, 2016).

Wyniki badań prędkości fal ultradźwiękowych, a co za tym idzie – parametry sprężyste próbek mogą być dodatkowo obciążone efektem powstałym podczas ponownej ekspozycji próbek na działanie naprężeń. W metodologii badań dynamicznych dąży się do tego, aby każda próbka była wystawiana na działanie naprężeń w zakresie obowiązywania prawa Hooke’a (nieprzekraczających granicy proporcjonalności) tylko jeden raz, tzw. *first loading test*. Mocne ściśnięcie rdzenia ciśnieniem uszczelnienia lub osiowym podczas pierwotnego pomiaru może prowadzić do zmian w jego strukturze, które będą wpływały na wyniki badania wtórnego – będącego w przypadku niniejszej pracy badaniem po ekspozycji próbki na CO_2 . Należałoby zatem przeprowadzić serię prób w celu wyznaczenia wpływu cyklicznych zmian ciśnienia uszczelnienia na pojawienie się nieodwracalnych odkształceń plastycznych (np. Liu i He, 2012). Jednakże w przypadku wykonanych badań przeprowadzenie serii takich prób nie było możliwe ze względu na niewielką ilość pozyskanego materiału rdzeniowego. Aby podnieść wiarygodność wyników i wykonać opracowanie statystyczne, należałoby wykonać testy geomechaniczne na kilkunastu, a najlepiej kilkudziesięciu próbkach, poprzedzone serią badań podczas cyklicznych zmian ciśnienia uszczelnienia, bez oddziaływania CO_2 . Dodatkowo wykonanie analiz próbek metodą CT przed ekspozycją i po ekspozycji na CO_2 pozwoliłoby zobrazować ewentualne zmiany w ich przestrzeni porowej.

Wnioski

W pracy zostało przedstawione studium przypadku wpływu oddziaływania CO_2 na parametry mechaniczne skały podczas

jego hipotetycznej sekwestracji do poziomu zbiornikowego jednego z polskich złóż geotermalnych. Po okresie ekspozycji próbek na CO_2 rozpuszczony w solance złożowej lub na CO_2 w stanie nadkrytycznym w przypadku każdej z próbek rdzeniowych zanotowano spadek prędkości fal sprężystych, zarówno P, jak i S, co jest potwierdzeniem danych literaturowych. Moduły Younga, odkształcenia postaci i objętości wszystkich mierzonych próbek po ekspozycji na CO_2 obniżyły się w zależności od konkretnej próbki od kilku do kilkudziesięciu procent w stosunku do wartości wyjściowych. Moduły sprężystości próbek, które były poddane działaniu CO_2 rozpuszczonego w solance, obniżyły się w większym stopniu niż moduły próbek, na które oddziaływał CO_2 w stanie nadkrytycznym. Może być to wyjaśnione zwiększoną zawartością rozpuszczającego skałę kwasu węglowego, powstałego z rozpuszczenia CO_2 w solance, w otoczeniu tych próbek. Jednocześnie moduły Younga próbek o spoiwie ilastym zmniejszyły się bardziej niż odpowiednie moduły próbek, których spoiwo zawierało węglany. Może być to spowodowane pęcznieniem w próbkach o spoiwie ilastym lub wejściem w zakres odkształceń nietrwałych i plastycznych podczas badania referencyjnego. Współczynniki Poissona próbek wystawionych na działanie solanki nasyconej CO_2 zwiększyły się od kilku do kilkunastu procent, w zależności od próbki. Jednakże biorąc pod uwagę, że analizowane były jedynie cztery próbki o zróżnicowanej litologii, a także mając na uwadze specyficzne uwarunkowania ekspozycji na CO_2 poszczególnych próbek, trudno jest wyciągać daleko idące wnioski.

Wyniki niniejszej pracy należy traktować jako potwierdzenie, że ekspozycja na dwutlenek węgla wpływa na obniżenie modułów sprężystości piaskowców o spoiwie węglanowym i ilastym, natomiast wysuwanie dalszych wniosków powinno być uzupełnione dodatkowymi badaniami.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena wpływu sekwestracji CO_2 na parametry geomechaniczne skały w systemie geotermalnym*, praca INiG – PIB; nr zlecenia 0031/KS/2022, nr archiwalny DK-4101-0019/2022.

Literatura

Agofack N., Lozovyi S., Bauer A., 2018. Effect of CO_2 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 CO₂ Sequestration on Rock Mechanical Properties. *Journal of Energy Resources Technology*, 138: 012201-1. DOI: 10.1115/1.4032011.
- Alemu B., Aker E., Sodal M., Johnsen O., Agaard P., 2011. Influence of CO₂ on rock physics properties in typical reservoir rock: A CO₂ flooding experiment of brine saturated sandstone in a CT-scanner. *Energy Procedia*, 4: 4379–4386. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.390.
- Choi C.-S., Kim J., Song J.-J., 2021. Analysis of shale property changes after geochemical interaction under CO₂ sequestration conditions. *Energy*, 214: 118933. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118933.
- Choi C.-S., Song J.-J., 2012. Swelling and Mechanical Property Change of Shale and Sandstone in Supercritical CO₂. *Tunnel and Underground Space*, 22(4): 266–275. DOI: 10.7474/TUS.2012.22.4.266.
- Ciężkowski W., Duliński W., Józefko I., Kielczawa B., Liber-Madziarz E., Witzczak S., Zuber A., Żak S., 2002. Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. *Ministerstwo Środowiska, Departament Geologii i Koncesji Geologicznych, Wrocław*.
- Credos A., Bildstein O., Julien M., Rayn J., Petronin J.C., Lilo M., Pozo C., Geniaut G., 2009. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia*, 1: 3445–3452.
- Elwegaa K., Emadi H., Soliman M., Gamadi T., Elsharfi 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.
- Gaus I., 2010. Role and impact of CO₂–rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1): 73–89. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.09.015.
- Gunter W.D., Wiwchar B., Perkins E.H., 1997. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineralogy and Petrology*, 59: 121–140.
- Hangx S., van der Liden A., Marcellis F., Bauer A., 2013. The effect of CO₂ on the mechanical properties of the Captain Sandstone: Geological storage of CO₂ at the Goldeneye field (UK). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19: 609–619. DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.12.016.
- Jarosiński M., 2005. Współczesny reżim tektoniczny w Polsce na podstawie analizy testów szczelinowania hydraulicznego ścian otworów wiertniczych. *Przegląd Geologiczny*, 53(10/1): 863–872.
- Liu E., He S., 2012. Effects of cyclic dynamic loading on the mechanical properties of intact rock samples under confining pressure conditions. *Engineering Geology*, 125: 81–91. DOI: 10.1016/j.enggeo.2011.11.007.
- Liu H., Hou Z., Were P., Gou Y., Xiong L., Sun C., 2014. Modelling CO₂-brine-rock interactions in the Upper Paleozoic formations of Ordos Basin used for CO₂ sequestration. *Environmental Earth Sciences*, 73(5): 2205–2222. DOI: 10.1007/s12665-014-3571-4.
- 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.
- 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 CO₂. *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 CO₂-Water-Rock Interaction. *Materials*, 9: 663. DOI: 10.3390/ma9080663.
- Moska R., 2017. Laboratoryjne badania akustyczne skał pod kątem potrzeb hydraulicznego szczelinowania. *Nafta-Gaz*, 73(2): 38–46. DOI: 10.18668/NG.2017.02.02.
- Moska R., 2021. Brittleness index of coal from the Upper Silesian Coal Basin. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 18(1): 91–101. DOI: 10.13168/AGG.2021.0007.
- Moska R., 2022. Wspomagane systemy geotermalne (EGS) jedną z możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii. *Rynek Polskiej Nafty i Gazu*, 17: 92–95.
- Moska R., Kasza P., Masłowski M., 2018. Rock anisotropy and brittleness from laboratory ultrasonic measurements in the service of hydraulic fracturing. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 15(1): 67–76. DOI: 10.13168/AGG.2018.0005.
- Moska R., Labus K., Kasza P., 2021. Hydraulic Fracturing in Enhanced Geothermal Systems – Field, Tectonic and Rock Mechanics Conditions – A Review. *Energies*, 14(18): 5725. DOI: 10.3390/en14185725.
- Moska R., Labus K., Kasza P., Moska A., 2023. Geothermal Potential of Hot Dry Rock in South-East Baltic Basin Countries – A Review. *Energies*, 16(4): 1662. DOI: 10.3390/en16041662.
- Myer L.R., 2001. Laboratory Measurement of Geophysical Properties for Monitoring of CO₂ Sequestration. *1st National Symposium on Carbon Sequestration, Morgantown, WV, May 14–17*. Paper No. LBNL-47643.
- Niezgoda T., Miedzińska D., Sławiński G., 2018. Energia z głębokich pokładów gorących suchych skał (HDR) do poprawy bezpieczeństwa infrastruktury krytycznej Polski. *Inżynieria Bezpieczeństwa Obiektów Antropologicznych*, 3–4: 65–69.
- Peter A., Yang D., Eshiet K.I.-I.I., Sheng Y., 2022. A Review of the Studies on CO₂-Brine-Rock Interaction in Geological Storage Process. *Geosciences*, 12: 168. DOI: 10.3390/geosciences12040168.
- Rørheim S., Bhuiyan M.H., Bauer A., Cerasi P.R., 2021. On the Effect of CO₂ on Seismic and Ultrasonic Properties: A Novel Shale Experiment. *Energies*, 14: 5007. DOI: 10.3390/en14165007.
- Rutqvist J., 2012. The Geomechanics of CO₂ Storage in Deep Sedimentary Formations. *Geotechnical and Geological Engineering*, 30: 525–551. DOI: 10.1007/s10706-011-9491-0.
- Słota-Valim M., 2017. Predykcja ciśnień parowych w otworach wiertniczych przewiercających dolnopaleozoiczne formacje łupkowe basenu bałtyckiego – północna Polska. *Nafta-Gaz*, 73(4): 219–226. DOI: 10.18668/NG.2017.04.01.
- Sowizdzał A., Gładysz P., Andresen T., Miecznik M., Frengstad B.S., Liszka M., Chmielowska A., Gawron M., Løvseth S.W., Pająk L., Stenvik L.A., Tomaszewska B., 2021. CO₂-enhanced geothermal systems for climate neutral energy supply. *TCCS-11. Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage Trondheim, Norway, June 21–23*.
- Szufflita S., 2016. Badania laboratoryjne oddziaływania gazów kwaśnych na skałę zbiornikową w procesach sekwestracji CO₂. *Nafta-Gaz*, 72(7): 520–527. DOI: 10.18668/NG.2016.07.04.
- Ulusay R., Hudson J.A., 2007. The Complete ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 1974–2006. *Commission on Testing Methods – ISRM*, Ankara, Turkey.
- Wang Z., Cates M.E., Langan R.T., 1998. Seismic monitoring of a CO₂ flood in a carbonate reservoir: A rock physics study. *Geophysics*, 63(5): 1604–1617. DOI: 10.1190/1.1444457.
- Wang Z., Nur A., 1989. Effects of CO₂ Flooding on Wave Velocities in Rocks With Hydrocarbons. *SPE Reservoir Engineering*, 4(04): 429–436. DOI: 10.2118/17345-PA.

- Warnecki M., 2010. Rozpuszczalność CO₂ i rodzimych gazów ziemnych w solance złożowej. *Nafta-Gaz*, 66(1): 19–26.
- Wójcicki A., Sowizdzał A., Bujakowski W., 2013. Ocena potencjału bilansu cieplnego i perspektywicznych struktur geologicznych dla potrzeb zamkniętych systemów geotermicznych (Hot Dry Rocks) w Polsce. *Ministerstwo Środowiska*, Warszawa.
- Xue Z., Ohsumi T., Koide H., 2005. An experimental study on seismic monitoring of a CO₂ flooding in two sandstones. *Energy*, 30(11–12): 2352–2359. DOI: 10.1016/j.energy.2004.07.022.
- 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 CO₂ 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.
- Zuchiewicz W., Badura J., Jarosiński M., 2007. Neotectonics of Poland: selected examples. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 425: 105–128.



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 Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
 Telefon: 13 434 96 01 Faks: 13 436 79 71 E-mail: marek.czupski@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy