

DOI: 10.17353/2070-5379/43_2023

УДК 552.578.061.4:551.763.3(571.121)

Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Аргунова К.К., Бубнова А.Р.
Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН - обособленное подразделение
ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН), Якутск, Россия,
lpko@mail.ru, iva-izabella@yandex.ru, al220282@mail.ru, viktorklimentievich@gmail.com,
a_kira@mail.ru, bubnova03121999@gmail.com

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАХОРОНЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГИДРАТНОМ СОСТОЯНИИ В ПОДМЕРЗЛОТНЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ ВИЛЮЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

Представлены результаты экспериментальных исследований процессов образования и разложения гидратов диоксида углерода в пористых средах с различным типом засоленности методом дифференциально-термического анализа. Получены равновесные условия гидратообразования диоксида углерода в пористых средах, засоленных растворами гидрокарбоната и хлорида натрия, концентрация которых соответствует составу и минерализации пластовых вод подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы. Проведена оценка границ зоны стабильности гидрата диоксида углерода на примере геологоразведочной площади 15-Кенкеменская. Установлено, что в зависимости от глубины и термобарических условий процессы гидратообразования могут протекать из воды (льда) и газообразного и жидкого диоксида углерода.

Ключевые слова: гидрат диоксида углерода, пористая среда, равновесные условия гидратообразования, зона стабильности гидрата диоксида углерода, подмерзлотные водоносные горизонты, гидрокарбонат натрия, хлорид натрия, Вилюйская синеклиза.

Введение

Увеличение количества диоксида углерода в атмосфере, приводящее к глобальному потеплению климата и экологическим катастрофам, ставит перед всем миром задачу по сокращению его выбросов. Средняя концентрация диоксида углерода в атмосфере за последние 20 лет выросла более чем на 10% [Vachu, 2000; Punnam, Krishnamurthy, Surasani, 2021]. В настоящее время около 140 стран мира взяли на себя обязательства по углеродной нейтральности. Для сокращения выбросов диоксида углерода с целью смягчения последствий изменения климата рассматриваются потенциально эффективные технологии его улавливания, использования и хранения [Yan, Zhang, 2019; Jia, Tsau, Varati, 2019; Kim, Cho, Lee, 2017]. На сегодняшний день существуют наземные и морские хранилища диоксида углерода. Наземные геологические хранилища включают закачку CO₂ в соленые водоносные горизонты, соляные и угольные пласты, истощенные месторождения нефти и газа, а также в магматические и метаморфические породы [Vachu, 2000; Переверзева и др., 2014; Осипов и др., 2022; Корзун и др., 2023]; морские позволяют хранить углекислый газ непосредственно на дне моря, в дополнение к его хранению в геологических структурах ниже морского дна.

Поскольку большинство промышленных предприятий находятся на континенте, геологическая утилизация диоксида углерода является наиболее привлекательным вариантом [Bachu, 2000; Mohammadian et al., 2023].

При закачке углекислого газа в геологическую среду существует возможность его миграции под действием градиента давления через нарушенные и проницаемые породы; молекулярной диффузии; конвективного переноса в жидкой, газовой и сверхкритической фазах под действием различий в плотности флюидов; миграции растворенного в воде CO_2 с потоком подземных вод; физико-химических взаимодействий с породами [Переверзева и др., 2014; Bachu, 2000; Mohammadian et al., 2023].

Таким образом, для выбора геологической структуры с целью захоронения диоксида углерода необходимо оценивать фазовое состояние диоксида углерода с учетом термического градиента в закачиваемом пласте, фильтрационно-емкостные свойства породы-коллектора, взаимодействие диоксида углерода с породой, растворимость диоксида углерода в пластовых водах.

Водоносные пласты осадочных бассейнов, расположенных в арктических регионах, характеризуются низкими температурами и высокими гидростатическими давлениями, которые способствуют образованию гидрата диоксида углерода при его закачке. В последние годы для улавливания и секвестрации диоксида углерода предлагается метод его перевода в гидратное состояние [Zhang et al., 2023; Gaidukova et al., 2023; Luo et al., 2023], в числе которых хранение CO_2 в различных геологических формациях [Дучков и др., 2009, 2019; Kim, Santamarina, 2014; IPCC special report..., 2005].

При взаимодействии CO_2 с пластовыми водами происходит изменение термодинамического равновесия системы, сопровождаемое изменением pH, который влияет на равновесное состояние пород-коллекторов, то есть на возможность растворения минералов в породах и выпадение осадков [Li et al., 2018]. Таким образом, стабильность минералов, целостность покрывающей породы, фильтрационно-емкостные свойства, общая емкость хранения CO_2 зависят от изменения pH пластовых вод при закачке диоксида углерода.

В воде при температуре 0°C в интервале давлений 0,1-2,3 МПа pH растворов диоксида углерода изменяется от 3,5 до 3,2, а при температуре 25°C в интервале давлений 0,1-1,8 МПа - от 3,7 до 3,3 [Carlson, 1946; Справочник химика..., 1965].

Присутствие солей влияет на изменение pH растворов диоксида углерода. Состав и минерализация природных вод изменяется в широких пределах. Основным компонентом морской воды является хлорид натрия; солёность морской воды в среднем составляет около 3,5%. Наиболее широко распространенными ионами пластовых вод водоносных горизонтов являются катионы натрия, кальция и магния, а также хлорид, гидрокарбонат и сульфат-ионы.

Например, пластовые воды месторождений нефти и газа Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (НГП) характеризуются высокой минерализацией (до 400 г/л) хлоридно-кальциевых вод (подгруппа кальциевая), а в Лено-Вилюйской НГП преобладают воды хлоридно-кальциевого (подгруппа натриевая) и гидрокарбонатно-натриевого типов с невысокой минерализацией [Воды нефтяных..., 1989].

Измерение pH воды и водных растворов хлорида натрия до концентраций 25% мас., насыщенных диоксидом углерода, показало, что в чистой воде $\text{pH} = 3,9$ и постепенно снижается до значений $3,2 \div 3,6$ для наиболее концентрированного раствора. Расхождение значений pH для 25% масс. раствора хлорида натрия авторы объяснили сложностью получения надежных данных при высокой ионной силе раствора [Hinds et al., 2009].

Значение pH морской воды, насыщенной CO_2 при высоком давлении, измерено с целью оценки возможности захоронения диоксида углерода в глубоком океане в интервале температур $276 \div 293$ и давлений $10 \div 32$ Мпа [Kimuro et al., 1994]. Как показали полученные данные, значение pH морской воды, насыщенной CO_2 , не зависит от температуры и уменьшается по мере увеличения давления морской воды. При давлении около 3,0 МПа значение pH морской воды, насыщенной CO_2 , оценивается примерно в 3,5.

Прямые измерения pH в системах «вода - диоксид углерода» и «раствор хлорида натрия - диоксид углерода» при сверхкритических условиях проведены при температурах от 200 до 280°C и давлениях до 150 бар [Truche et al., 2016]. Показано, что pH растворов, насыщенных CO_2 (чистая вода и 1,4 М водный раствор NaCl), уменьшается с повышением давления и понижением температуры, причем при заданных температуре и давлении pH в водных растворах NaCl ниже, чем в чистой воде. На основе измерений получена расширенная до 280°C модифицированная эмпирическая модель для описания зависимости pH от температуры и давления в системах « $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ » и « $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-1,4 \text{ M NaCl}$ » на основе подхода, разработанного С. Peng [Peng et al., 2013].

Измерения pH растворов с содержанием гидрокарбонат-ионов, насыщенных диоксидом углерода, приведены в опубликованных статьях [Steffansson, Benezeth, Schott, 2013; Wang et al., 2014; Wong, Tishchenko, Johnson, 2005; Li et al., 2018].

Для исследования насыщенных диоксидом углерода водных растворов NaCl и NaHCO_3 использовалась система измерения pH под высоким давлением [Li et al., 2018]. Измерения проводились при температурах 308, 323, 343, 363 и 373 К и давлениях до 15,3 МПа при молярных содержаниях хлорида натрия 1, 3, 5 моль/кг и гидрокарбоната натрия 0,01; 0,1 и 1 моль/кг. Обнаружено, что pH снижается с повышением давления и с уменьшением температуры как для насыщенных диоксидом углерода растворов NaCl, так и для NaHCO_3 . Для растворов NaCl наблюдалось снижение pH с увеличением молярной концентрации соли,

в то время как для растворов NaHCO_3 наблюдалось противоположное поведение. Особенностью полученных результатов является то, что рН быстро повышается с увеличением молярности раствора гидрокарбоната натрия. Если для 0,01 М раствора NaHCO_3 при давлении 2 МПа в указанном интервале температур рН изменяется от 4,31 до 4,81, то в 1 М растворе - от 6,71 до 7,17. Соотношение между рН и молярной концентрацией диоксида углерода в растворе гидрокарбоната натрия не является линейным, и это отражает буферную способность раствора гидрокарбоната натрия.

В целом исследования показывают увеличение рН растворов гидрокарбоната натрия, насыщенных диоксидом углерода, в отличие от растворов хлорида натрия.

Изменение рН пластовых вод при закачке диоксида углерода в водоносные горизонты может привести к растворению минералов в породах или выпадению осадков, изменяя свойства вмещающей породы.

В.У. Anabaraonye с соавторами исследована растворимость кальцита в растворах хлорида и гидрокарбоната натрия, а также многокомпонентного рассола, насыщенных диоксидом углерода [Anabaraonye, Crawshaw, Trusler, 2019]. Как показали результаты этого изучения, растворимость кальцита зависит от рН раствора. В системах, содержащих хлорид натрия, насыщенных CO_2 , в соответствии с ожидаемым снижением рН наблюдалось увеличение скорости растворения кальцита по сравнению с системой « $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ » при сопоставимых условиях температуры и давления. А в растворах NaHCO_3 , насыщенных CO_2 , происходило значительное снижение скорости растворения кальцита при всех исследованных концентрациях соли.

При закачке углекислого газа в силикатные породы, содержащие значительные количества оксидов магния или кальция, протекают реакции карбонатизации, в результате которых образуются такие минералы, как кальцит, магнезит и доломит [Lackner et al., 1995; Попов, 2021]. В растворе эти реакции могут протекать при $\text{pH} \geq 9$ [Soong et al., 2002; Isahak et al., 2015].

Таким образом, захоронение углекислого газа в виде гидратов в подмерзлотных водоносных горизонтах, насыщенных водами гидрокарбонатно-натриевого типа, наиболее предпочтительно, так как их наличие может снижать негативное воздействие закачиваемого CO_2 на породу коллектора за счет установления кислотно-щелочного равновесия.

Как показано выше, процессы образования газовых гидратов можно использовать для хранения и утилизации диоксида углерода в различных геологических формациях [Дучков и др., 2009, 2019; Kim, Santamarina, 2014; IPCC special report..., 2005]. Наиболее перспективной территорией для этих целей может стать Республика Саха (Якутия), особенностью которой является то, что практически вся ее континентальная часть представляет собой

многолетней мерзлоты, которая только на крайнем юго-западе переходит в зону ее прерывистого распространения. Средняя мощность мерзлого слоя достигает 300-400 м, а в бассейне р. Вилюй - 1500 м. Следовательно, исходные термобарические условия залегания пород предполагают переход диоксида углерода в гидратное состояние при его закачке в пласт.

В криолитозоне Вилюйской синеклизы, где нижние границы зоны стабильности гидрата (ЗСГ) диоксида углерода могут достигать от 500 до 1600 м, показана принципиальная возможность захоронения диоксида углерода в газогидратной форме [Дучков и др., 2019]. Глубина ЗСГ зависит от равновесных условий гидратообразования CO₂, геотермических условий в разрезе, состава пластовых вод и фильтрационно-емкостных свойств породы. На указанных глубинах подмерзлотные водоносные горизонты в зависимости от местоположения разведанных площадей охватывают отложения мела и юры, которые характеризуются наличием хлоридно-кальциевых (подгруппа натриевая) (минерализация до 100 г/л) и гидрокарбонатно-натриевых (минерализация до 20 г/л) типов пластовых вод [Kalacheva et al., 2021].

Нижнеюрские отложения в Вилюйской синеклизе представлены песчаниками, чередующимися с прослоями алевролитов и аргиллитов. Открытая пористость пород изменяется от единицы до 30%, проницаемость - до $3 \cdot 10^{-12}$ м². Коллекторские свойства ухудшаются при приближении к складчатой области. Пластовые давления в нижнеюрских горизонтах близки по величине к условным гидростатическим. В нижнеюрских отложениях, в зоне затрудненного водообмена, широко распространены воды хлоридно-кальциевого и гидрокарбонатно-натриевого типов [Геология СССР, 1979]. В районах неглубокого залегания комплекса распространены воды гидрокарбонатно-натриевого и сульфатно-натриевого типов с минерализацией около 1 г/л [Грубов, Славин, 1971].

Отложения средней юры представлены песчаниками, чередующимися с невыдержанными по простиранию пластами и пачками переслаивающихся алевролитов и аргиллитов. Коэффициент пористости достигает 31-35%, проницаемость - $2-7 \cdot 10^{-12}$ м². Пластовые воды среднеюрских отложений образуют единый гидрогеологический комплекс с водами нижневилуйской и марыкчанской свит верхнеюрских отложений. Тип вод в большинстве случаев - гидрокарбонатно-натриевый [Геология СССР, 1979].

Верхнеюрские отложения на территории Вилюйской синеклизы и прилегающих районов Предверхоянского прогиба представлены толщей угленосных пород, среди которых преобладают песчаники. Среднее значение открытой пористости составляет 26%, проницаемость - $3 \cdot 10^{-12}$ м². Воды по составу - хлоридно-гидрокарбонатные натриевые, практически бессульфатные [Геология СССР, 1979].

Нижнемеловые отложения представлены преимущественно песчаниками. Коллекторские свойства нижнемеловых песчаников и алевролитов близки к таковым верхнеюрских пород. Водоносность нижнемеловых отложений изучена очень слабо [Геология СССР, 1979].

Таким образом, для утилизации и хранения диоксида углерода в гидратной форме в подмерзлотных водоносных горизонтах Вилюйской синеклизы необходимо определить их геологию, литологию и гидростратиграфию, исходные термобарические условия, фильтрационно-емкостные свойства пласта, а также состав и минерализацию пластовых вод с целью исключения разрушения и карбонатизации пород. При этом важно подчеркнуть, что наличие гидрокарбонатно-натриевых пластовых вод может уменьшать негативное воздействие закачиваемого диоксида углерода на породу коллектора. Изучение гидратообразования в пористых средах, засоленных гидрокарбонатом натрия, вызывает особый интерес.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований равновесных условий гидратообразования углекислого газа с учетом состава пород и пластовых вод подмерзлотных водоносных горизонтов Вилюйской синеклизы выбраны следующие системы:

- 1) CO_2 - песок - H_2O ;
- 2) CO_2 - песок - 0,25% раствор NaHCO_3 ;
- 3) CO_2 - песок - 2% раствор NaHCO_3 ;
- 4) CO_2 - песок - 3% раствор NaCl ;
- 5) CO_2 - песок - 10% раствор NaCl .

В качестве модельной пористой среды использовался кварцевый, бидисперсный песок, мелко-среднезернистый с преобладанием частиц 0,5-0,25 мм (54%), пористость и плотность в плотном сложении составляют 36,99% и 1,724 г/см³, соответственно. Засоленность песка задавалась растворами гидрокарбоната натрия с концентрациями 0,25 и 2,0% мас.; 3 и 10% мас. растворами хлорида натрия. Изучение равновесных условий гидратообразования углекислого газа (99,9% мол.) в этих системах проводилось методом дифференциального термического анализа.

Гидратные числа в исследованных системах определены по экспериментально полученным равновесным кривым разложения гидратов диоксида углерода в пористой среде по методике В.П. Воронова [Воронов и др., 2014], с допущением того, что вся вода связалась в гидрат.

Результаты и их обсуждение

В системах 1, 4 и 5 экспериментально полученные значения равновесных условий гидратообразования сопоставлены с расчетными по программе CSMHyd [Sloan, Koh, 2007] только для воды, 3% и 10% растворов хлорида натрия в объемной системе, так как для растворов гидрокарбоната натрия не существует аналитических зависимостей. Значения P, T-условий гидратообразования диоксида углерода в этих системах совпадают с расчетными (рис. 1). В пористых средах, засоленных растворами гидрокарбоната натрия, экспериментальные точки расположены левее равновесной кривой гидратообразования в системе «CO₂ - песок - H₂O», и чем выше концентрация раствора, тем больше смещение равновесных условий гидратообразования диоксида углерода в область низких температур.

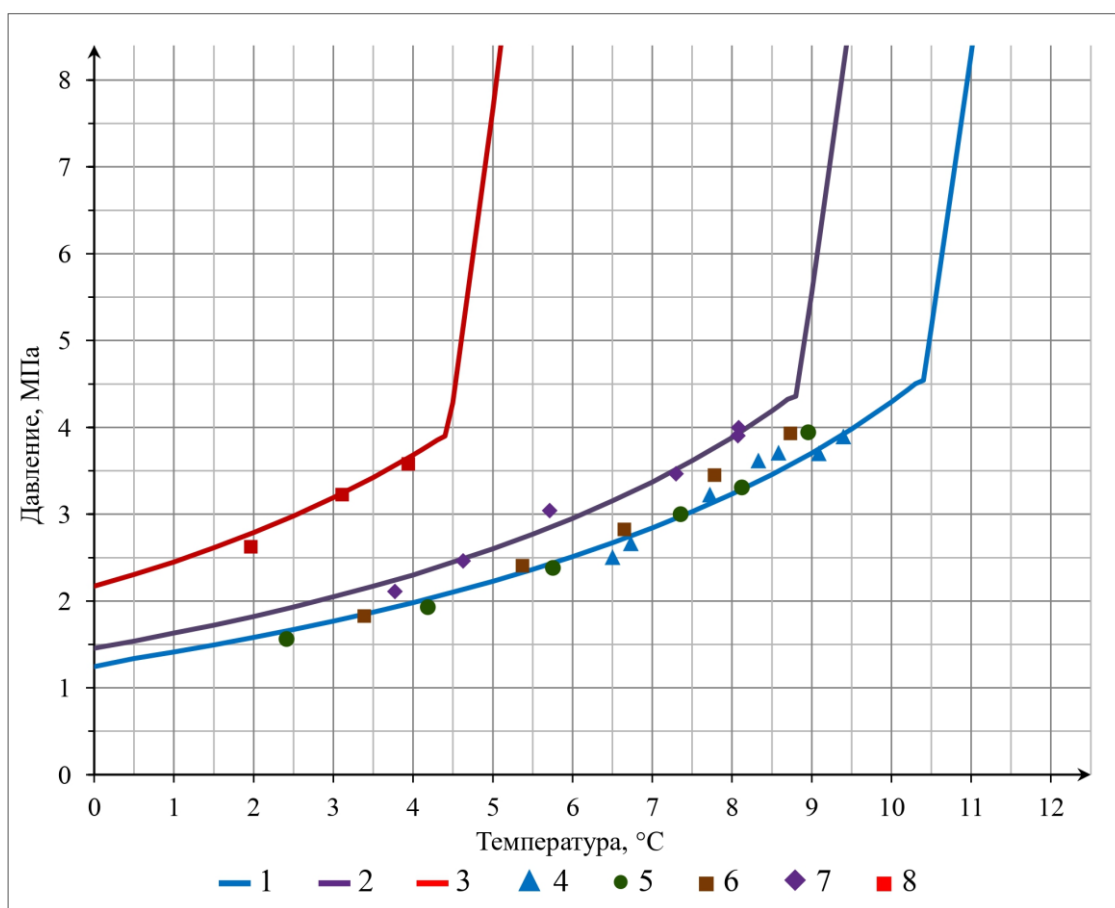


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования диоксида углерода в исследуемых системах и их сопоставление с расчетными данными

Расчетные кривые гидратообразования: 1 - CO₂ + вода; 2 - CO₂ + 3% NaCl_(р-р); 3 - CO₂ + 10% NaCl_(р-р); экспериментальные точки гидратообразования в системах: 4 - CO₂ + песок + вода; 5 - CO₂ + песок + 0,25% NaHCO₃ (р-р); 6 - CO₂ + песок + 2% NaHCO₃ (р-р); 7 - CO₂ + песок + 3% NaCl (р-р); 8 - CO₂ + песок + 10% NaCl (р-р).

Гидратные числа гидратов углекислого газа, полученных в пористых средах с водой, растворами хлорида и гидрокарбоната натрия, рассчитаны по экспериментальным кривым

разложения. В табл. 1 приведены значения гидратных чисел гидратов при разном исходном давлении диоксида углерода в рассматриваемых системах. Известно, что в идеальном случае при полном заполнении полостей гидрата диоксида углерода гидратное число $n = 5,75$. В случае реальных систем за счет неполного заполнения полостей молекулами диоксида углерода могут наблюдаться более высокие значения гидратного числа. По данным разных источников гидратное число гидрата диоксида углерода может изменяться от 5,77 до 7,23 [Истомин, Якушев, 1992; Sloan, Koh, 2007]. Полученные в настоящей работе значения гидратных чисел согласуются с литературными данными. Из табл. 1 видно, что с увеличением исходного давления диоксида углерода в системе происходит более полное заполнение полостей гидрата газом, что приводит к уменьшению гидратных чисел во всех рассмотренных системах.

Таблица 1

Значения гидратных чисел гидратов диоксида углерода в зависимости от исходного давления и состава порового раствора

Модельная система	Исходное давление, МПа	Гидратное число
CO ₂ - песок - H ₂ O	3,06	7,39
	3,42	6,67
	3,82	5,99
CO ₂ - песок - 0,25% раствор NaHCO ₃	3,09	6,93
	3,46	6,25
CO ₂ - песок - 2% раствор NaHCO ₃	2,52	7,55
	2,97	6,82
	3,56	6,05
CO ₂ - песок - 3% раствор NaCl	3,12	6,72
	3,54	6,35
	3,95	5,78
CO ₂ - песок - 10% раствор NaCl	3,09	7,19
	3,55	6,41

Сравнение гидратных чисел для систем, засоленных одним и тем же раствором, показывает, что с увеличением концентрации раствора значения n возрастают, то есть состав гидрата все больше отклоняется от идеального. По-видимому, это связано с высаливающим эффектом растворов электролитов при растворении в них диоксида углерода. В опубликованных работах [Намиот, 1991; Wong, Tishchenko, Johnson, 2005] показано уменьшение растворимости диоксида углерода в растворах хлорида и гидрокарбоната натрия с увеличением их концентрации.

Для оценки емкости хранения диоксида углерода в подмерзлотных водоносных горизонтах Вилюйской синеклизы, которая определяется положением границ ЗСГ гидрата CO_2 , применен графический метод. На рис. 2 сопоставлены по глубине и температуре термический профиль геологоразведочной площади 15-Кенкеменская [Железняк, Семенов, 2020], равновесные кривые гидратообразования диоксида углерода в объеме воды, 3% и 10% растворов хлорида натрия и экспериментально определенные точки равновесных условий гидратообразования в системах 1-5. Точки пересечения термического профиля с равновесными кривыми гидратообразования диоксида углерода в различных системах определяют верхнюю и нижнюю границы ЗСГ и их положение в зависимости от концентрации растворов. Для определения фазового состояния диоксида углерода и процессов, протекающих при его закачке в пласт, с учетом термического градиента на рис. 2 нанесены кривая равновесия $\text{CO}_2(\text{газ}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{жид})$ и нижняя граница многолетнемерзлых пород (ММП) геологоразведочной площади 15-Кенкеменская [Железняк, Семенов, 2020]. Нижняя граница ММП на рассматриваемой площади находится на глубине 380-400 м, что, по мнению авторов работы [Chuvilin, Guryeva, 2011], является благоприятным условием для захоронения CO_2 , и в зависимости от геотермического градиента мощность ЗСГ диоксида углерода может достигать 700-900 м и более. При этом образование гидратов диоксида углерода возможно из воды (или льда) и жидкого или газообразного CO_2 в зависимости от глубины [Chuvilin, Guryeva, 2011].

Анализ диаграммы показывает, что верхняя граница ЗСГ диоксида углерода на площади 15-Кенкеменская располагается в области ММП на глубине ~ 130 м (для пород, насыщенных пресной водой) и опускается с увеличением концентрации раствора, насыщающей пористую среду. Нижняя граница (для пород, насыщенных пресной водой) – на глубине ~ 1000 м и с увеличением концентрации раствора смещается вверх до ~ 630 м для 10% раствора хлорида натрия. Таким образом, ЗСГ диоксида углерода на площади 15-Кенкеменская охватывает как мерзлые, так и талые породы, а также в пределах ЗСГ происходит фазовый переход $\text{CO}_2(\text{газ}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{жид})$.

С учетом этого процессы гидратообразования на данной площади можно разделить на следующие. В мерзлой зоне образование гидрата диоксида углерода будет происходить из углекислого газа и льда: $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{лед}) \leftrightarrow \text{CO}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$. В поровом пространстве мерзлых пород (до -8°C), несмотря на снижение скорости гидратообразования углекислого газа по сравнению с положительными температурами, наблюдается достаточно высокая степень гидратонасыщенности [Чувилин, Гурьева, 2009], причем в процессах гидратообразования метана и углекислого газа - из льда, во втором случае происходит более интенсивное гидратонакопление.

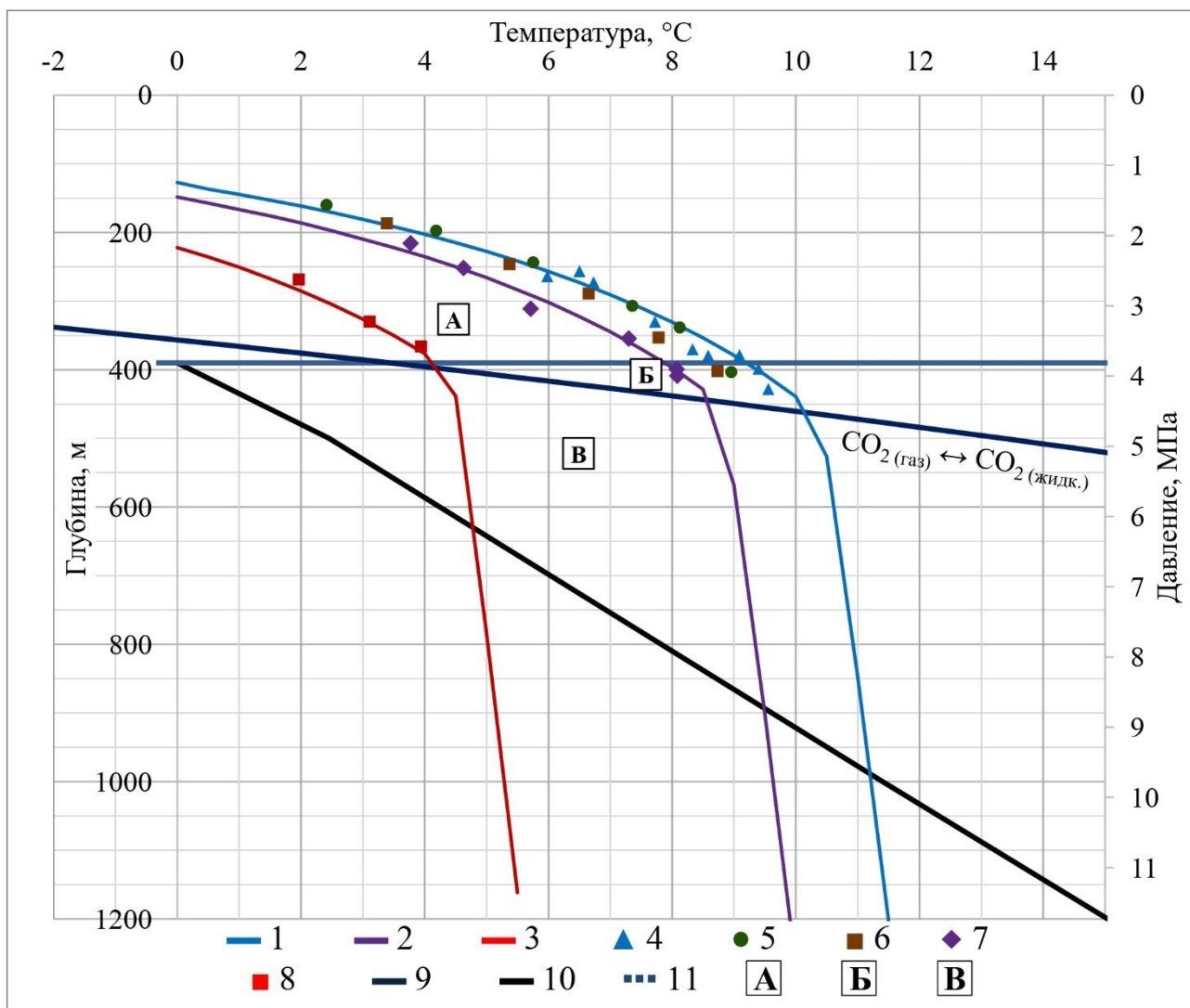


Рис. 2. Зона стабильности гидрата диоксида углерода на площади 15-Кенкеменская

Расчетные кривые гидратообразования: 1 - CO_2 + вода; 2 - CO_2 + 3% $\text{NaCl}_{(p-p)}$; 3 - CO_2 + 10% $\text{NaCl}_{(p-p)}$; экспериментальные точки гидратообразования в системах: 4 - CO_2 + песок + вода; 5 - CO_2 + песок + 0,25% $\text{NaHCO}_3_{(p-p)}$; 6 - CO_2 + песок + 2% $\text{NaHCO}_3_{(p-p)}$; 7 - CO_2 + песок + 3% $\text{NaCl}_{(p-p)}$; 8 - CO_2 + песок + 10% $\text{NaCl}_{(p-p)}$; 9 - линия фазового равновесия $\text{CO}_2(\text{газ})$ - $\text{CO}_2(\text{жидк.})$; 10 - термический профиль площади 15-Кенкеменская; 11 - нижняя граница ММТ; зоны гидратообразования: А - $\text{CO}_2(\text{газ})$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{лёд})$ - $\text{CO}_2(\text{гидрат})$; Б - $\text{CO}_2(\text{газ})$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.})$ - $\text{CO}_2(\text{гидрат})$; В - $\text{CO}_2(\text{жидк.})$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.})$ - $\text{CO}_2(\text{гидрат})$.

В талой зоне при низких давлениях гидрат углекислого газа образуется по схеме: $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}) \leftrightarrow \text{CO}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$. На рассматриваемой площади протекание данного процесса ограничено узкими интервалами температур (от +4 до +10,2°C) и давлений (от 3,8 до 4,5 МПа). Кинетические параметры гидратонакопления в этой зоне будут зависеть от термобарических условий, фильтрационно-емкостных свойств породы, состава и минерализации поровой влаги. Ранее исследована кинетика образования и диссоциации гидрата углекислого газа в неуплотненном кварцевом песке с пористостью 38%, засоленном 3,3 мас.% раствора хлорида натрия, и для сравнения эксперименты проведены во влажном незасоленном песке [Rehman, Pendyala, Lal, 2021]. Показано, что при образовании гидрата в

засоленной пористой среде по сравнению с чистой водой происходит увеличение времени индукции на 30% и уменьшение объема поглощения диоксида углерода на 32%. Кроме того, в засоленной пористой среде увеличивается скорость диссоциации гидрата с 0,0127 моль/ч до 0,0656 моль/ч, что указывает на снижение стабильности гидратов. Таким образом, засоленность песка затрудняет достижение долгосрочного стабильного хранения гидратов диоксида углерода в пористых средах.

Степень превращения диоксида углерода в гидрат в песке Tououra (с диаметром 100-500 мкм и объемом пор 0,217 см³/г) в зависимости от концентрации растворов хлорида натрия изучена в работе S.H.V. Yang с соавторами [Yang et al., 2016]. Образование гидрата диоксида углерода во влажном песке характеризуется более высокой степенью превращения углекислого газа в гидрат, чем в засоленном песке (59,3±5,8, 49,6±2,5 и 49,1±5,1% для воды, 1,5 и 3,0% NaCl, соответственно).

X. Zhang с соавторами изучено влияние размера пор (13,8; 14,2 и 26,7 нм) на процессы образования и длительного хранения гидратов диоксида углерода в пористых средах [Zhang et al., 2015]. Получено, что гидратообразование углекислого газа в пористой среде с наименьшим исследуемым размером пор протекает с наибольшей средней скоростью по сравнению с другими пористыми средами. Средняя скорость образования и газоаккумулирующая способность гидрата диоксида углерода с увеличением размера пор достигают: 0,01328; 0,01199 и 0,01112 моль/ч и 53,558; 48,227 и 44,845 л/л.

При возрастании гидростатического давления плотность CO₂ увеличивается, и на глубинах от 350 до 600 м происходит переход углекислого газа в жидкое состояние. Следовательно, в талой зоне при высоких давлениях процесс гидратообразования будет описываться схемой: CO_{2(жид)} + H₂O_(жид) ↔ CO₂ * 6H₂O. Область протекания данного процесса охватывает широкие интервалы температур (до +11,2°C) и давлений (от 3,8 до ~ 9,5 МПа). Как и в случае процессов, протекающих в талой зоне при низких давлениях, гидратонасыщенность в пласте будет зависеть от P, T-условий, свойств и состава пород и пластовых вод. Экспериментальное исследование гидратообразования жидкого диоксида углерода во влажной пористой среде в диапазоне давлений от 4,0 до 5,4 МПа показало, что давление не оказывает значительного влияния на кинетику гидратонакопления из жидкого CO₂. Однако, установлено существенное влияние температуры на этот процесс: при уменьшении температуры от +7,2 до -3°C скорость гидратонакопления значительно возрастает. Еще одним важным фактором, влияющим на нуклеацию и гидратообразование жидкого диоксида углерода, является начальное влагосодержание. Скорость гидратонакопления уменьшается практически в 3 раза с увеличением влажности песка от 5,9 до 15%. Сравнение величин гидратонакопления из газообразного и жидкого диоксида

углерода в пористой среде показало, что процесс образования гидрата из углекислого газа протекает в 3 раза интенсивнее, чем из жидкого диоксида углерода [Гурьева, 2010].

Таким образом, при закачке диоксида углерода в геологические формации, расположенные в областях распространения многолетней мерзлоты, возможно образование гидратов в зоне мерзлых и талых пород.

Заключение

В результате проведенных аналитических и экспериментальных исследований можно сделать следующие предварительные выводы.

Анализ литературных данных показал, что для захоронения диоксида углерода желательнее выбирать водоносные пласты с гидрокарбонатно-натриевым типом вод, так как в них существует возможность сохранения стабильности минералов и целостности пород, их фильтрационно-емкостных свойств, которые влияют на общую емкость хранения CO₂.

Экспериментально определены равновесные условия гидратообразования диоксида углерода в пористых средах, засоленных растворами гидрокарбоната натрия (0,25 и 2%) и хлорида натрия (3 и 10 %). Расчет гидратных чисел гидратов диоксида углерода в зависимости от исходного давления и состава порового раствора позволил установить, что закачка углекислого газа при более высоких давлениях приводит к более полному заполнению полостей гидрата газом, а, следовательно, к концентрированию газа и увеличению емкости гидратного хранилища.

С увеличением минерализации пластовых вод подмерзлотных водоносных горизонтов уменьшается глубина залегания нижней границы ЗСГ диоксида углерода. Основной объем захороняемого диоксида углерода распределяется на две части: на зону распространения ММП, где протекают процессы гидратообразования из льда и углекислого газа; и на талую зону на глубинах от 350 м и ниже, в которой гидрат образуется из воды и жидкого диоксида углерода.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (Рег. №122011100157-5) с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН и гранта №13.ЦКП.21.0016.

Литература

Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. - Москва: Недра, 1989. - 382 с.

Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Муратов А.Р., Поднек В.Э., Григорьев Б.А. Равновесные свойства гидрата двуокиси углерода в пористых средах // Вести газовой науки. - 2014. - №2(18). - С. 135-149.

Геология СССР / Гл. ред. Е.А. Козловский. Т. XVIII. Якутская АССР. Полезные ископаемые. Ред. тома Ю.В. Архипов. - М.: Недра, 1979. - 411 с.

Грубов Л.А., Славин В.И. Сравнительная оценка гидрогеологических условий различных районов Якутского артезианского бассейна в связи с нефтегазоносностью // Гидрогеологические исследования в нефтегазоносных районах. - Л.: Изд-во ВНИГРИ, 1971. - С. 184-203.

Дучков А.Д., Железняк М.Н., Соколова Л.С., Семенов В.П. Зоны стабильности гидратов метана и диоксида углерода в осадочном чехле Вилюйской синеклизы // Криосфера Земли. - 2019. - Т. XXIII. - № 6. - С. 19-26.

Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермьяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в криолитозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. - 2009. - Т. XIII. - № 4. - С. 62-68.

Железняк М.Н., Семенов В.П. Геотемпературное поле и криолитозона Вилюйской синеклизы. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. - 123 с.

Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. - Москва: Недра, 1992. - 235 с.

Корзун А.В., Ступакова А.В., Харитонова Н.А., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Вайтехович А.П., Осипов К.О., Лопатин А.Ю., Асеева А.В., Карпушин М.Ю., Сауткин Р.С., Перегудов Ю.Д., Большакова М.А., Ситар К.А., Редькин А.С. Применимость природных геологических объектов для хранения, захоронения и утилизации углекислого газа (обзор) // Георесурсы. - 2023. - Т. 25. - № 2. - С. 22-35. DOI: [10.18599/grs.2023.2.2](https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.2)

Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде. - Москва: Недра, 1991. - 167 с.

Осипов А.В., Мустаев Р.Н., Монакова А.С., Бондарева Л.И., Данцова К.И. Механизмы и варианты утилизации и захоронения углекислого газа в недрах // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. - 2022. - № 4. - С. 40-53. DOI: [10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53](https://doi.org/10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53)

Переверзева С.А., Коносавский П.К., Тудвачев А.В., Хархордин И.Л. Захоронение промышленных выбросов углекислого газа в геологические структуры // Вестник Санкт-Петербургского университета. - 2014. - Сер. 7. - Вып. 1. - С. 5-21.

Попов С.Н. Проявление механико-химических эффектов при экспериментальных исследованиях изменения упругих и фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов под воздействием фильтрации воды, насыщенной углекислым газом // Актуальные проблемы нефти и газа. - 2021. - Вып. 2(33). - С. 3-14.

Справочник химика: в 7 т. / гл. ред. Б.П. Никольский. - 2-е изд., перераб. и дополн. - М.-Л.: Химия, 1965. - Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. - 1008 с.

Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. - 2009. - Т. XIII. - № 3. - С. 70-79.

Anabaraonye B.U., Crawshaw J.P., Trusler J.P.M. Brine chemistry effects in calcite dissolution kinetics at reservoir conditions // Chemical Geology. - 2019. - Vol. 509. - P. 92-102. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2019.01.014](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.014)

Bachu S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change // Energy Conv. Mgmt. - 2000. - Vol. 41. - P. 953-970.

Carlson H.A. The pH of water from gas-condensate well saturated with carbon dioxide at

various pressures // Petr. Eng. - 1946. - Vol. 18. - No. 2. - P. 160-164.

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. The role of hydrate formation processes in industrial CO₂ sequestration in permafrost area, in: Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), 2011, pp. 220.

Gaidukova O., Misyura S., Morozov V., Strizhak P. Gas Hydrates: Applications and Advantages // Energies. - 2023. - Vol. 16. - 2866. DOI: [10.3390/en16062866](https://doi.org/10.3390/en16062866)

Guryeva O.M., Chuvilin E.M., Moudrakovski I.L., Lu H., Ripmeester J., Istomin V.A. Peculiarities of CO₂ sequestration in the permafrost area // EGU, 2010, vol. 12, pp. 5379.

Hinds G., Cooling P., Wain A., Zhou S., Turnbull A. Technical note: measurement of pH in concentrated brines // Corrosion. - 2009. - Vol. 65. - P. 635-638.

IPCC, 2005 - Carbon Dioxide Capture and Storage. Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos and Leo Meyer (Eds.) Cambridge University Press, UK. - P. 431.

Isahak W.N.R.W., Ramli Z.A.Ch., Hisham M.W.M., Yarmo M.A. The formation of a series of carbonates from carbon dioxide: Capturing and utilization // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2015. - Vol. 47. - P. 93-106.

Jia B., Tsau J., Barati R. A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs // Fuel. - 2019. - Vol. 236. - P. 404-427.

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Rozhin I.I., Argunova K.K., Nikolaev A.I. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the subpermafrost horizons of the Yakut arch of the Vilyui syncline, saturated with bicarbonate-sodium type waters // SOCAR Proceedings, Special Issue. - 2021. - No. 2. - P. 1-11.

Kim S., Santamarina J.C. Engineered CO₂ injection: The use of surfactants for enhanced sweep Efficiency // International Journal of Greenhouse Gas Control. - 2014. - Vol. 20. - P. 324-332.

Kim T.H., Cho J., Lee K.S. Evaluation of CO₂ injection in shale gas reservoirs with multi-component transport and geomechanical effects // Appl. Energ. - 2017. - Vol. 190. - P. 1195-1206.

Kimuro H., Kusayanagi T., Yamaguchi F., Ohtsubo K., Morishita M. Basic experimental results of liquid CO₂ injection into the deep ocean // IEEE Transactions on Energy Conversion. - 1994. - Vol. 9. - No. 4. - P. 732-735.

Lackner K.S., Wendt C.S., Butt D.P., Sharp D.H., Joyce E.L. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals // Energy. - 1995. - Vol. 20(11). - P. 1153-1170.

Li X., Peng Ch., Crawshaw J.P., Maitland G.C., Trusler J.P.M. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa // Fluid Phase Equilibria. - 2018. - Vol. 458. - P. 253-263.

Luo J., Xie Y., Hou M.Z., Xiong Y., Wu X., Lüddeke C.T., Huang L. Advances in subsea carbon dioxide utilization and storage // Energy Reviews. - 2023. - Vol. 2. - 100016. DOI: [10.1016/j.enrev.2023.100016](https://doi.org/10.1016/j.enrev.2023.100016)

Mohammadian E., Hadavimoghaddam F., Kheirollahi M., Jafari M., Chenlu X., Liu B. Probing Solubility and pH of CO₂ in aqueous solutions: Implications for CO₂ injection into oceans // Journal of CO₂ Utilization. - 2023. - Vol. 71. - P. 102463

Peng C., Crawshaw J.P., Maitland G.C., Trusler J.P.M., Vega-Maza D. The pH of CO₂-saturated water at temperature between 308 K and 423 K at pressure up to 15 MPa // Journal Supercrit. Fluid. - 2013. - Vol. 82. - P. 129-137.

Punnam P.R., Krishnamurthy B., Surasani V.K. Investigations of Structural and Residual Trapping Phenomena during CO₂ Sequestration in Deccan Volcanic Province of the Saurashtra Region, Gujarat // International Journal of Chemical Engineering. - 2021. - ID 7762127. - 16 p.

DOI: [10.1155/2021/7762127](https://doi.org/10.1155/2021/7762127)

Rehman A.N., Pendyala R., Lal B. Effect of brine on the kinetics of Carbon dioxide hydrate formation and dissociation in porous media // *Materials Today: Proceedings.* - 2021. - Vol. 47. - P. 1366-1370. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.04.024](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.024)

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. - Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2007. - 752 p.

Soong Y., Jones J.R., Hedges S.W., Harrison D.K., Knoer J.P. CO₂ sequestration using brines // *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.* - 2002. - Vol. 47(1). - P. 43-44.

Steffansson A., Benzeth P., Schott J. Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200 C-A potentiometric and spectrophotometric study // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2013. - Vol. 120. - P. 600-611.

Truche L., Bazarkina E.F., Berger G., Caumon M.-C., Bessaque G., Dubessy J. Direct measurement of CO₂ solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280 C and 150 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2016. - Vol. 177. - P. 238-253.

Wang L., Kan A.T., Zhang Z., Yan F., Liu Y., Dai Z., Tomson M.B. Field method for determination of bicarbonate alkalinity, in: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers. 2014. P. 1-13. DOI: [10.2118/169758-MS](https://doi.org/10.2118/169758-MS)

Yan J., Zhang Z. Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) // *Appl. Energ.* - 2019. - Vol. 235. - P. 1289-99.

Yang S.H.B., Babu P., Chua S.F.S., Linga P. Carbon dioxide hydrate kinetics in porous media with and without salts // *Applied Energy.* - 2016. - Vol. 162. - P. 1131-1140. DOI: [10.1016/j.apenergy.2014.11.052](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.052)

Zhang X., Li J., Wu Q., Wang C., Nan J. Experimental study on the effect of pore size on carbon dioxide hydrate formation and storage in porous media // *Journal of Natural Gas Science and Engineering.* - 2015. - Vol. 25. - P. 297-302. DOI: [10.1016/j.jngse.2015.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.05.014)

Zhang X., Li P., Yuan Q., Li J., Shan T., Wu Q., Wang Y. A comprehensive review of the influence of particle size and pore distribution on the kinetics of CO₂ hydrate formation in porous media // *Greenhouse Gases: Science and Technology.* - 2023. - Early View. - P. 1-17. DOI: [10.1002/ghg.2239](https://doi.org/10.1002/ghg.2239)

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Ivanov V.K., Argunova K.K., Bubnova A.R.

Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences - a separate subdivision of the Yakut Scientific Center SB RAS, Yakutsk, Russian, lpko@mail.ru, ivazabella@yandex.ru, al220282@mail.ru, viktorklimentievich@gmail.com, a_kira@mail.ru, bubnova03121999@gmail.com

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF CARBON DIOXIDE BURIAL IN A HYDRATE STATE IN THE SUB-PERMAFROST AQUIFERS OF THE VILYUY SYNECLISE

The paper presents the results of experimental studies of the carbon dioxide hydrates formation and decomposition processes in porous media with different types of salinity using the method of differential thermal analysis. Equilibrium conditions of carbon dioxide hydrate formation in porous media salinized with solutions of bicarbonate and sodium chloride, the concentration of which corresponds to the composition and mineralization of sheet waters in the sub-permafrost aquifers of the Vilyuy syncline, were obtained. The boundaries of the carbon dioxide hydrate stability zone were assessed using as the example a geological exploration area 15 - Kenkemen. It has been established that, depending on thermobaric conditions and depth, hydrate formation processes can occur from water (ice) and gaseous and liquid carbon dioxide.

Keywords: carbon dioxide hydrate, porous media, equilibrium conditions of hydrate formation, carbon dioxide hydrate stability zone, sub-permafrost aquifers, sodium bicarbonate, sodium chloride, Vilyuy syncline.

References

Anabaraonye B.U., Crawshaw J.P., Trusler J.P.M. Brine chemistry effects in calcite dissolution kinetics at reservoir conditions. *Chemical Geology*, 2019, vol. 509, pp. 92-102. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2019.01.014](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.014)

Bachu S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conv. Mgmt.*, 2000, vol. 41, pp. 953-970.

Carlson H.A. The pH of water from gas-condensate well saturated with carbon dioxide at various pressures. *Petr. Eng.*, 1946, vol. 18, no. 2, pp. 160-164.

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. *Ekspperimental'noe izuchenie obrazovaniya gidratov CO₂ v porovom prostranstve promerzayushchih i merzlyh porod* [Experimental investigation of CO₂ gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments]. *Kriosfera Zemli*, 2009, XIII, no. 3, pp. 70-79.

Chuvilin E.M., Guryeva O.M. The role of hydrate formation processes in industrial CO₂ sequestration in permafrost area, in: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, 2011, p. 220.

Duchkov A.D., Sokolova L.S., Ayunov D.E., Permyakov M.E. *Ocenka vozmozhnosti zaxoroneniya uglekislogo gaza v kriolitozone Zapadnoy Sibiri* [Assesment of potential of West Siberian permafrost for the carbon dioxide storage]. *Kriosfera Zemli*, 2009, XIII, no. 4, pp. 62-68.

Duchkov A.D., Zheleznyak M.N., Sokolova L.S., Semenov V.P. *Zony stabil'nosti gidratov metana i dioksida ugleroda v osadochnom chexle Vilyujskoy sineklizy* [Methane and carbon dioxide hydrate stability zones in the sedimentary cover of the Vilyui syncline]. *Kriosfera Zemli*, 2019, XXIII, no. 6, pp. 19-26.

Gaidukova O., Misyura S., Morozov V., Strizhak P. Gas Hydrates: Applications and Advantages. *Energies*, 2023, 16(6), 2866. DOI: [10.3390/en16062866](https://doi.org/10.3390/en16062866)

Geologiya SSSR. [Geology of the USSR]. Ed. E.A. Kozlovskiy, vol. XVIII. Yakutskaya ASSR. *Poleznye iskopaemye*. Ed. Yu.V. Arkhipov, Moscow: Nedra, 1979, 411 p.

Grubov L.A., Slavin V.I. *Sravnitel'naya ocenka gidrogeologicheskikh usloviy razlichnykh rayonov Yakutskogo artezianskogo basseyna v svyazi s neftegazonosnost'yu* [Comparative assessment of the hydrogeological conditions of various areas of the Yakut artesian basin in connection with oil and gas potential]. *Gidrogeologicheskie issledovaniya v neftegazonosnykh rayonakh*, Leningrad: Izd-vo VNIGRI, 1971, pp. 184-203.

Guryeva O.M., Chuvilin E.M., Moudrakovski I.L., Lu H., Ripmeester J., Istomin V.A. Peculiarities

of CO₂ sequestration in the permafrost area. EGU, 2010, vol. 12, pp. 5379.

Hinds G., Cooling P., Wain A., Zhou S., Turnbull A. Technical note: measurement of pH in concentrated brines. Corrosion, 2009, vol. 65, pp. 635-638.

IPCC, 2005 - Carbon Dioxide Capture and Storage. Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos and Leo Meyer (Eds.). Cambridge University Press, UK, p. 431.

Isahak W.N.R.W., Ramli Z.A.Ch., Hisham M.W.M., Yarmo M.A. The formation of a series of carbonates from carbon dioxide: Capturing and utilization. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, vol. 47, pp. 93-106.

Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas hydrates in natural conditions]. Moscow: Nedra, 1992, 235 p.

Jia B., Tsau J., Barati R. A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. Fuel, 2019, vol. 236, pp. 404-427.

Kalacheva L.P., Ivanova I.K., Portnyagin A.S., Rozhin I.I., Argunova K.K., Nikolaev A.I. Determination of the lower boundaries of the natural gas hydrates stability zone in the sub-permafrost levels of the Yakut arch of the Vilyuy syncline, saturated with bicarbonate-sodium type waters. SOCAR Proceedings, Special Issue, 2021, no. 2, pp. 1-11.

Kim S., Santamarina J.C., Engineered CO₂ injection: The use of surfactants for enhanced sweep Efficiency. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, vol. 20, pp. 324-332.

Kim T.H., Cho J., Lee K.S. Evaluation of CO₂ injection in shale gas reservoirs with multi-component transport and geomechanical effects. Appl. Energ., 2017, vol. 190, pp. 1195-1206.

Kimuro H., Kusayanagi T., Yamaguchi F., Ohtsubo K., Morishita M. Basic experimental results of liquid CO₂ injection into the deep ocean. IEEE Transactions on Energy Conversion, 1994, vol. 9, no. 4, pp. 732-735.

Korzun A.V., Stoupakova A.V., Kharitonova N.A., Pronina N.V., Makarova E.Yu., Vaytekhovich A.P., Osipov K.O., Lopatin A.Yu., Aseeva A.V., Karpushin M.Yu., Sautkin R.S., Peregudov Yu.D., Bolshakova M.A., Sitar K.A., Redkin A.S. *Primenimost' prirodnykh geologicheskikh ob'ektov dlya hraneniya, zahoroneniya i utilizatsii uglekislogo gaza (obzor)* [Applicability of natural geological objects for storage, disposal and utilization of carbon dioxide (review)]. Georesursy, 2023, issue 25(2), pp. 22-35. DOI: [10.18599/grs.2023.2.2](https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.2)

Lackner K.S., Wendt C.S., Butt D.P., Sharp D.H., Joyce E.L. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy, 1995, vol. 20(11), pp. 1153-1170.

Li X., Peng Ch., Crawshaw J.P., Maitland G.C., Trusler J.P.M. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa. Fluid Phase Equilibria, 2018, vol. 458, pp. 253-263.

Luo J., Xie Y., Hou M.Z., Xiong Y., Wua X., Lüddeke C.T., Huang L. Advances in subsea carbon dioxide utilization and storage. Energy Reviews, 2023, vol. 2, 100016. DOI: [10.1016/j.enrev.2023.100016](https://doi.org/10.1016/j.enrev.2023.100016)

Mohammadian E., Hadavimoghaddam F., Kheirollahi M., Jafari M., Chenlu X., Liu B. Probing solubility and pH of CO₂ in aqueous solutions: Implications for CO₂ injection into oceans. Journal of CO₂ Utilization, 2023, vol. 71, pp. 102463

Namiot A.Yu. *Rastvorimost' gazov v vode* [Solubility of gases in water]. Moscow: Nedra, 1991, 167 p.

Osipov A.V., Mustaev R.N., Monakova A.S., Bondareva L.I., Dantsova K.I. *Mekhanizmy i varianty utilizatsii i zahoroneniya uglekislogo gaza v nedrakh* [Mechanisms and options of the utilization and burial of carbon dioxide in the earth interior]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Geologiya i razvedka, 2022, issue 64(4), pp. 40-53. DOI: [10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53](https://doi.org/10.32454/0016-7762-2022-64-4-40-53)

Peng C., Crawshaw J.P., Maitland G.C., Trusler J.P.M., Vega-Maza D. The pH of CO₂-saturated water at temperature between 308 K and 423 K at pressure up to 15 MPa. J. Supercrit. Fluid, 2013, vol. 82, pp. 129-137.

Pereverzeva S.A., Konosavskiy P.K., Tudvachev A.V., Kharkhordin I.L. *Zaxoronenie promyshlennykh vybrosov uglekislogo gaza v geologicheskie struktury* [Disposal of carbon dioxide industrial emissions in geological structures]. Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2014, ser. 7, issue 1, pp. 5-21.

Popov S.N. *Proyavlenie mekhaniko-khimicheskikh effektov pri eksperimental'nykh issledovaniyakh*

izmeneniya uprugikh i fil`tracionno-emkostnykh svoystv porod-kollektorov pod vozdeystviem fil`tracii vody, nasyshhenoy uglekislym gazom [Manifestation of coupled mechanical and chemical effects in experimental studies of the fluid filtration influence on the physical and mechanical properties of carbonate reservoirs]. *Aktual`nye problemy nefi i gaza*, 2021, issue 2(33), pp. 3-14.

Punnam P.R., Krishnamurthy B., Surasani V.K. Investigations of Structural and Residual Trapping Phenomena during CO₂ Sequestration in Deccan Volcanic Province of the Saurashtra Region, Gujarat. *International Journal of Chemical Engineering*, 2021, ID 7762127, 16 p. DOI: [10.1155/2021/7762127](https://doi.org/10.1155/2021/7762127)

Rehman A.N., Pendyala R., Lal B. Effect of brine on the kinetics of Carbon dioxide hydrate formation and dissociation in porous media. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 47, pp. 1366-1370. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.04.024](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.024)

Sloan E.D., Koh C.A. *Clathrate hydrates of natural gases*. Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2007, 752 p.

Soong Y., Jones J.R., Hedges S.W., Harrison D.K., Knoer J.P. CO₂ sequestration using brines. *Prepr. Pap, Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.*, 2002, vol. 47(1), pp. 43-44.

Spravochnik khimika: v 7 t. [Chemist's reference book; in 7 vol.]. Gl. ed. B.P. Nikol'skiy, 2-e izd., pererab. i dopoln., Moscow-Leningrad: Khimiya, 1965, vol. 3: *Khimicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektrodneye process*, 1008 p.

Steffansson A., Benezeth P., Schott J. Carbonic acid ionization and the stability of sodium bicarbonate and carbonate ion pairs to 200 C-A potentiometric and spectrophotometric study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, vol. 120, pp. 600-611.

Truche L., Bazarkina E.F., Berger G., Caumon M.-C., Bessaque G., Dubessy J. Direct measurement of CO₂ solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280 C and 150 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 177, pp. 238-253.

Vody neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy SSSR: spravochnik [Waters of oil and gas fields of the USSR]. Ed. L.M. Zor'kina. Moscow: Nedra, 1989, 382 p.

Voronov V.P., Gorodeczkiy E.E., Muratov A.R., Podnek V.E., *Grigor`ev B.A. Ravnovesnye svoystva gidrata dvoukisi ugleroda v poristyx sredax* [Equilibrium properties of carbon dioxide hydrate in porous media]. *Vesti gazovoy nauki*, 2014, no. 2(18), pp. 135-149.

Wang L., Kan A.T., Zhang Z., Yan F., Liu Y., Dai Z., Tomson M.B. Field method for determination of bicarbonate alkalinity, in: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2014, pp. 1-13. DOI: [10.2118/169758-MS](https://doi.org/10.2118/169758-MS)

Yan J., Zhang Z. Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS). *Appl. Energ.*, 2019, vol. 235, pp. 1289-1299.

Yang S.H.B., Babu P., Chua S.F.S., Linga P. Carbon dioxide hydrate kinetics in porous media with and without salts. *Applied Energy*, 2016, vol. 162, pp. 1131-1140. DOI: [10.1016/j.apenergy.2014.11.052](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.052)

Zhang X., Li J., Wu Q., Wang C., Nan J. Experimental study on the effect of pore size on carbon dioxide hydrate formation and storage in porous media. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 25, pp. 297-302. DOI: [10.1016/j.jngse.2015.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.05.014)

Zhang X., Li P., Yuan Q., Li J., Shan T., Wu Q., Wang Y. A comprehensive review of the influence of particle size and pore distribution on the kinetics of CO₂ hydrate formation in porous media. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2023, Early View, pp. 1-17. DOI: [10.1002/ghg.2239](https://doi.org/10.1002/ghg.2239)

Zheleznyak M.N., Semenov V.P. *Geotemperaturnoe pole i kriolitizona Vilyujskoy sineklizy* [Geotemperature field and permafrost zone of the Vilyuy syncline]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2020, 123 p.

