На правах рукописи

Гарифуллина Чулпан Айдаровна

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЗАКАЧКЕ В ПЛАСТ И УТИЛИЗАЦИИ CO_2

Специальность 2.8.4 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Альметьевск – 2026

Работа выполнена в лаборатории Инновационного нефтегазового недропользования Центра научно-технических исследований Передовой инженерной нефтяной школы Государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти» (АГТУ ВШН).

Научный руководитель: **Индрупский Илья Михайлович**, доктор технических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем нефти и газа Российской академии наук», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Афанасьев Андрей Александрович,** доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией общей гидромеханики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Морозюк Олег Александрович, кандидат технических наук, старший эксперт Управления НИОКР в области исследования керна и пластовых флюидов Центра исследования керна ООО «РН-Геология Исследования Разработка», г. Тюмень

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Защита диссертации состоится «23» сентября 2026 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.100.01 при ИПНГ РАН по адресу: 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3, аудитория 703.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря диссертационного совета 24.1.100.01 при ИПНГ РАН и на сайте: https://www.ipng.ru/upload/iblock/536/79gpj54a1abumo0f2z72bpcnthptp92z.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.г-м.н Кишанков А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тематики исследования

В связи с ужесточением мер законодательного регулирования для сокращения выбросов парниковых газов, возрастает потребность в создании технологий эффективной утилизации углекислого газа как одного из основных веществ, вызывающих парниковый эффект. Наиболее эффективными технологиями являются: закачка CO_2 в пласт для подземного захоронения (CCS – carbon capture and storage) и утилизация CO_2 с получением ценных химических соединений (CCU – carbon capture and utilization). Закачка углекислого газа в пласт для повышения нефтеотдачи многими авторами также рассматривается как одна из технологий сокращения выбросов CO_2 (CCUS – carbon capture, utilization and storage), однако основная ее цель – это увеличение нефтеотдачи.

Реализация технологий CCU сопряжена с рядом сложностей, к числу которых относятся необходимость проведения процессов при высоких температурах, потребность в стабильном внешнем источнике водорода, а также необходимость разработки эффективных катализаторов. Все эти факторы значительно повышают стоимость проектов CCU. Кроме того, среди всех перечисленных выше вариантов технологий при химической утилизации оперируют сравнительно небольшими объемами CO_2.

В этой связи закачка CO_2 в пласт для подземного захоронения является наиболее масштабным методом снижения выбросов парниковых газов, позволяющим утилизировать значительные объемы CO_2.

Однако для успешной реализации проектов по подземному захоронению CO_2, а также проектов по увеличению нефтеотдачи при закачке CO_2, крайне важно понимание геохимических процессов, протекающих в пласте. Взаимодействие CO_2 с горными породами и пластовой водой может приводить к существенным изменениям минерального состава, пористости и проницаемости коллектора. Наличие комплексных реакций растворения и осаждения минералов, окисления сульфидов, а также влияния различных окислителей существенно влияет на стабильность и безопасность хранения CO_2.

Поэтому детальное изучение геохимических процессов в системе «CO_2 – пластовая вода – горная порода» является ключевым для прогнозирования долгосрочного поведения закачанного углекислого газа, оценки рисков и разработки оптимальных условий для эффективного и безопасного захоронения.

Разработанность темы диссертации

Исследования генерации водорода при взаимодействии углекислого газа с металлическими наполнителями, моделирующими активированные поверхности пор горных пород, освещены в работах А.А. Баренбаума, С.Н. Закирова, Э.С. Закирова, Д.С. Климова,

Я.А. Покусаевой, Ш.Ф. Тагиевой и др., а также иностранных авторов – M. Bown, A. Mohammad, M.A. Nolen, L. Pastor-Perez, M.D. Porosoff, S. Xu, J.W. Zhong и др.

В зарубежной научной литературе геохимические процессы, сопровождающие закачку CO_2 в пластовые коллекторы, освещаются многими авторами, в т.ч. Emad A. Al-Khdheeawi, Andreani Muriel, Arshad Raza, J.P. Caszuba , David R. Cole, I. Czernichowski-Lauriol, Donald J. DePaolo, Doaa Saleh Mahdi, Eldik R.Van, S. Fischer, M. Gan, M. García-Rios, I. Gaus, D. Giammar, R. Gholami, J. Young-Shin, N. Koukouzas, X. Li, L. Luquot, X. Miao, A. Milodowski, E. Moskal, V. Núñez-López, Ch. Rochelle, Ch. Vasilatos, Y. Wang, L. Zhang В российской научной литературе вопросы взаимодействия CO_2 с минералами пластовых пород освещены в ограниченном числе публикаций, среди которых работы А.М. Бондарь, И.А. Гарагаша, Т.А. Зиборовой, А.М. Калинкина, Е.В. Калинкиной, Е.А. Канина, Е.С. Коробейниковой, А.Ф. Мухамедгалиева, А.Д. Назарова, А.Н. Никитенкова, Д.А. Новикова, М.С. Турбакова, Н.М. Рассказова, Б.Ю. Сушенцовой, А.А. Щербакова

Цель исследования

Экспериментально-аналитическая оценка физико-химических процессов взаимодействия диоксида углерода с естественными (горные породы) и искусственными (металлические наполнители) пористыми средами в водной среде для совершенствования технологий закачки в пласт и утилизации CO_2.

Задачи исследования

1. Анализ современных подходов к снижению выбросов CO_2, включая технологии CCS, CCU и CCUS, и геохимических процессов, происходящих при закачке CO_2 в пласт.

2. Экспериментальное исследование утилизации CO_2 в водной среде на металлических наполнителях с оценкой ключевых химических процессов и полного баланса компонентов. Укрупненная технико-экономическая оценка потенциального метода утилизации CO_2 в водной среде на металлосодержащих наполнителях.

3. Экспериментальное исследование процессов взаимодействия «CO_2 – пластовая вода – горная порода», протекающих при реализации технологий подземного захоронения и повышения нефтеотдачи, для характерных условий продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Урало-Поволжья (нефтенасыщенные/водонасыщенные интервалы терригенных и карбонатных коллекторов и пород покрышки, псевдопокрышки).

4. Обобщающий анализ ключевых геохимических процессов, протекающих в системе «CO_2-пластовая вода-горная порода». Оценка их возможного влияния на эффективность и безопасность закачки CO_2 для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

5. Выработка рекомендаций по учету геохимических процессов и связанных с ними рисков и осложнений при планировании и реализации закачки диоксида углерода в водоносные

пласты (технологии CCS) и нефтяные залежи (технологии CCUS, CO_2-МУН) для продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются геохимические процессы, протекающие при взаимодействии диоксида углерода с водой (пресной и пластовой) и пористыми средами; предметом исследования – процессы, протекающие с искусственными средами – металлическими наполнителями, и естественными средами – терригенными и карбонатными породами водо- и нефтенасыщенных интервалов, характерных для отложений нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

Научная новизна работы

1. Выполнено экспериментальное определение полного компонентного баланса и проведена укрупненная технико-экономическая оценка потенциальной технологии для метода утилизации углекислого газа в водной среде на металлических наполнителях с получением водорода при использовании отходов металлообработки (стальной стружки).

2. Обоснована оригинальная методика исследования геохимических процессов взаимодействия CO_2 с пластовой водой и горной породой, включающая комплекс экспериментов для оценки процессов применительно к пластовым условиям с использованием проб пластовой воды, дробленого керна и составных керновых моделей.

3. Экспериментально идентифицированы основные геохимические процессы, протекающие при закачке CO_2 в процессе реализации технологий подземного захоронения в водоносных пластах и методов увеличения нефтеотдачи для ряда характерных нефтенасыщенных и водоносных горизонтов Татарстана и Урало-Поволжья.

4. На основе выполненного комплекса экспериментов получены оценки протекающих геохимических процессов растворения и переотложения быстрорастворимых минеральных соединений в пластовых условиях и выявлены связанные с ними риски солеотложений при снижении давления (обратной дегазации в призабойных зонах и стволах скважин), а также снижения проницаемости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эксперименты по изучению взаимодействия углекислого газа с металлическими наполнителями подтверждают возможность утилизации углекислого газа с одновременной генерацией водорода в водной среде с использованием отходов металлообработки, без необходимости нагрева системы и применения катализаторов.

Результаты, полученные при изучении процессов в системе «CO_2- пластовая вода-горная порода», способствуют более глубокому пониманию геохимических процессов, протекающих

при закачке CO_2 в пластовые системы, включая реакции взаимодействия CO_2 с минералами породы и ионами в составе пластовой водой.

Результаты исследования и выработанные рекомендации могут быть использованы при проектировании и мониторинге закачки CO_2 в пласт для реализации технологий подземного захоронения и методов повышения нефтеотдачи. Полученные данные позволяют более точно прогнозировать возможные геохимические изменения в пласте, связанные с ними изменения фильтрационных свойств пород-коллекторов и технологические риски, что способствует повышению экологической и экономической эффективности процессов захоронения CO_2, а также более обоснованному выбору технологий и условий закачки.

По теме диссертации получен патент на изобретение: RU 2 863 283 C1 «Способ оценки геохимических процессов при закачке CO_2 в геологические структуры, содержащие пластовую воду».

Методы исследования

Для решения поставленных задач проведены лабораторные эксперименты, включающие моделирование взаимодействия CO_2 металлическими наполнителями в водной среде, а также исследование геохимических процессов, протекающих в реальных пластовых условиях при взаимодействии диоксида углерода с пластовой водой и породой пласта. Для обобщения результатов использован анализ литературных источников и теоретический анализ химических процессов, основанный на данных изменения состава воды, газовой фазы и минерального состава керна.

Основные защищаемые положения

1. Экспериментально показано, что метод утилизации CO_2 в водной среде с использованием отходов металлообработки в качестве активного наполнителя позволяет достигать степени утилизации диоксида углерода более 86% при доле водорода в получаемой газовой фазе до 83%, при этом CO_2 связывается в составе нетоксичных твердых соединений. Выполненная технико-экономическая оценка показала, что метод по потенциальной точке безубыточности может быть конкурентноспособным в сравнении с другими существующими методами химической утилизации.

2. Предложенная экспериментально-аналитическая методика, включающая исследования с дробленым керном и составными керновыми моделями и анализ изменения состава воды и минерального состава керна, позволяет достоверно идентифицировать основные геохимические процессы, протекающие при пластовых условиях в системе «диоксид углерода – пластовая вода – горная порода» при закачке CO_2 в пласт, и выявить связанные с ними технологические риски и изменения фильтрационных свойств пород-коллекторов.

3. При закачке CO_2 в пласт в водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалах коллектора близкого минерального состава протекают качественно и количественно одинаковые геохимические процессы с быстрорастворимыми минералами. Наличие адсорбированных углеводородов не оказывает существенного влияния на геохимическое взаимодействие карбонизированной воды с породой.

4. Разработанные рекомендации по применению технологий закачки CO_2 в нефтеносные и водоносные пласты позволяют учесть выявленные геохимические эффекты при планировании и реализации закачки CO_2 в пласт для характерных продуктивных горизонтов нижнего карбона и девона Татарстана и Урало-Поволжья. Они включают условия, при которых протекают процессы растворения и переотложения быстрорастворимых минералов и солей, зоны возможного снижения проницаемости и предложенные меры по минимизации связанных с ними рисков.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается проведением значительного объема экспериментов, включая контрольные; применением утвержденных методик и ГОСТ при анализе состава пластовой воды и минерального анализа состава породы; сопоставлением полученных данных с теоретическими данными из анализа литературы.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.8.4. «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» (технические науки), п. 2: «Геолого-физические, геомеханические, физико-химические, тепломассообменные и биохимические процессы, протекающие в естественных и искусственных пластовых резервуарах и окружающей геологической среде при извлечении из недр и подземном хранении жидких и газообразных углеводородов и водорода известными и создаваемыми вновь технологиями и техническими средствами для развития научных основ создания эффективных систем разработки, обустройства и эксплуатации месторождений и подземных хранилищ жидких и газообразных углеводородов и водорода, захоронения кислых газов, включая диоксид углерода».

Публикации и апробация результатов работы

Результаты исследований были представлены в докладах и прошли обсуждение на следующих научных и научно-технических мероприятиях:

1. VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы нефти и газа», Москва, 2025 г.

2. Международный форум «Нефть и газ – 2025», Российский государственный университет им. Губкина, Москва, 2025 г.

3. Конференции научно-педагогических работников «Нефтяной университет: современные вызовы» и Региональной студенческой научно-практической конференции «Молодые нефтяники», Альметьевск, 2025 г.

4. II научно-практическая конференция «Practice Geochemistry 2023» Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2023 г.

5. XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов участников», Санкт-Петербург, 2023 г.

6. VI Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы нефти и газа». Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, 2023 г.

7. I Научно-практическая конференции по нефтяной гидрогеологии и геохимии «Practice Geochemistry 2022» Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2022 г.

8. XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 2022 г.

9. Международный форум «Нефть и газ – 2022», Российский государственный университет им. Губкина, Москва, 2022 г.

10. VI Международная молодежная научная Конференция «Tatarstan UpExPro 2022», Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2022 г.

11. Российская нефтегазовая техническая конференция SPE-2021. Online, 2021.

12. XVX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 2021 г.

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в научных рецензируемых изданиях, входящих в международные базы Web of Science и Scopus. Получен патент РФ на изобретение. 1 статья опубликована в сборнике трудов SPE, входящем в международную базу Scopus.

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2021-2025 гг. Автором лично выполнен литературный анализ современного состояния исследований по проблеме сокращения выбросов CO_2 и геохимических процессов, сопровождающих закачку CO_2 в пластовые системы, включая его взаимодействие с горными породами, минералами и пластовыми флюидами. При ключевой роли автора в составе коллектива проведены экспериментальные исследования и технико-экономическая оценка,

описанные в данной работе. Автором лично выполнен анализ и обобщение полученных результатов с оценкой протекающих геохимических процессов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 158 наименований, и содержит 190 страниц машинописного текста, 42 рисунка, 75 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.т.н. Индрупскому Илье Михайловичу за внимательное научное руководство, всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения работы, своевременные советы и научные консультации; к.т.н. Ибрагимову И.И. за важную роль в организации и содействие в проведении экспериментальных исследований, а также ценные методические консультации; к.т.н. Климову Д.С. за вклад в подготовку экспериментальных исследований и выполненное геохимическое моделирование, использованное при интерпретации экспериментальных данных. Автор высоко ценит поддержку выполненных работ со стороны ПАО «Татнефть», возможность использования лабораторного оборудования, кернового материала и флюидов и благодарит всех коллег из АГТУ ВШН, института ТатНИПИнефть и ПАО «Татнефть», оказавших содействие и поддержку в проведении представленных в работе исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и основные задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе содержится литературный обзор по теме диссертации: описано современное состояние исследований и технологий в области сокращения выбросов диоксида углерода, физико-химические основы применения углекислого газа в процессах повышения нефтеотдачи (Гиматудинов и др., 2005; Желтов и др., 1986; Gao et al., 2024; Li et al.,2021) обзор исследований в области изучения геохимических процессов при взаимодействии диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы (Czernichowski-Lauriol et al., 2006; Koukouzas et al., 2018; Zhang et al., 2016; García-Rios et al., 2013; Raza et al., 2020; Gholami et al., 2022; Fischer et al., 2011; Luquot et al., 2012; Al-Khdheeawi et al., 2023; Kaszuba et al., 2003; Осипов и др., 2022).

Проведенный анализ показал, что в условиях ужесточения климатической повестки ключевыми направлениями сокращения выбросов CO_2 являются подземное захоронение в геологические формации и закачка в пласт для повышения нефтеотдачи, на которые приходится основная доля реализуемых в мире проектов (Янушанец и др., 2023; Almamoori et al., 2017; Nagireddi et al., 2024; Davoodi et al., 2024; Hanson et al., 2025)

Установлено, что при закачке CO_2 в пласт существенное значение имеют геохимические процессы, протекающие уже на ранних стадиях взаимодействия CO_2 с пластовой водой и минералами породы. Растворение CO_2 сопровождается снижением pH и инициирует реакции растворения и осаждения минералов, способные изменять пористость и проницаемость коллектора, влияя как на эффективность закачки, так и на устойчивость хранения. При этом большинство исследований выполнено на моделях пластовой воды или индивидуальных минералах, что ограничивает применимость результатов к реальным геологическим объектам и определяет необходимость изучения кратко- и среднесрочных эффектов в природных системах.

Анализ работ по химической утилизации CO_2 показал, что каталитические процессы сопряжены с высокими температурами и давлениями, строгими требованиями к чистоте газа и необходимостью внешнего источника водорода (Tsiotsias et al., 2021; Ridzuan et al., 2022; Kondratenko et al., 2013; Zhang et al., 2022). В этой связи актуальным является исследование низкотемпературных систем «CO_2-металл-вода», в которых одновременно происходит связывание CO_2 в твердых продуктах и генерация водорода, а также выявление сходств их физико-химического поведения с системами «CO_2-горная порода-вода» (Закиров и др., 2015; Барренбаум и др., 2015; Климов, 2015; Кантюков и др., 2021; Del-Rio et al., 2023).

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований в части изучения процесса утилизации CO_2 в водной среде на металлосодержащих наполнителях с генерацией водорода и углеводородов.

Эксперименты проводились с использованием каталитической установки «Катакон», и хроматографического комплекса «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Схема установки представлена на рисунке 1. Методика экспериментов заключалась в подготовке карбонизированной воды при заданных давлениях насыщения с последующей подачей в реактор, заполненный металлическим наполнителем, при контролируемых температуре и давлении. После выдержки в течение 3-6 суток проводилось разгазирование системы с разделением жидкой и газовой фаз. Определялись объемы фаз и компонентный состав газа, после чего рассчитывался компонентный баланс по CO_2 и H_2. Проведенные эксперименты явились развитием исследований Климова Д.С. и др. (ИПНГ РАН) и позволили количественно определить степень утилизации CO_2 и выход водорода, а также оценить влияние факторов: начального давления насыщения воды CO_2, температуры, состава и структуры наполнителя, времени выдержки и объема реактора. В таблице 1 приведен диапазон изменения перечисленных параметров и фиксированные параметры в экспериментах.

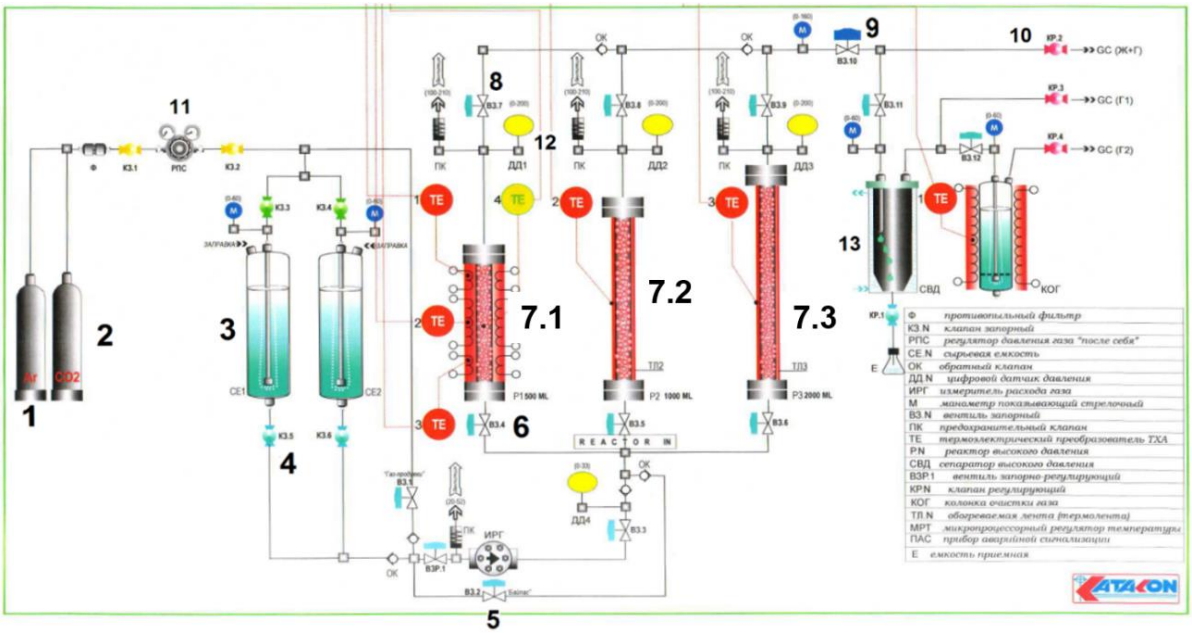


Рисунок 1 – Схема экспериментального стенда для исследования взаимодействия карбонизированной воды с металлическими наполнителями
(1 – баллон с аргоном, 2 – баллон с CO_2, 3 – сатураторы , 4,5 – запорные клапаны, 7.1, 7.2, 7.3 – реакторы разного объема, 8 – верхний запорный кран реактора, 9 – выпускной запорный вентиль,10 – выпускной запорный клапан, 11 – регулятор давления, 12 –цифровой датчик давления, 13 – сепаратор)

Таблица 1 – Параметры проведенных экспериментов

Параметр	Диапазон	Фиксированные параметры
Давление насыщения воды CO_2 $P_{нас}$	от 9 до 25 бар	Температура, наполнитель, продолжительность эксперимента
Температура процесса	От комнатной (~24°С) до 60°С	Давление насыщения воды CO_2, наполнитель, продолжительность эксперимента
Наполнитель	Железо (стружка/дробь), марганец, цинк	Давление насыщения воды CO_2, продолжительность эксперимента, температура
Продолжительность эксперимента	От 72 часов (3 суток) до 144 часов (6 суток)	Давление насыщения воды CO_2, наполнитель, температура
Объем реактора	0,95 л и 2 л	Температура, наполнитель, продолжительность эксперимента, давление насыщения воды CO_2

Существенное содержание водорода и высокая степень утилизации CO_2 зафиксированы преимущественно в опытах с железосодержащими наполнителями. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

Эксперименты показали, что предложенная методика позволяет достичь степени утилизации CO_2 86,6%, а доля водорода в получаемой газовой фазе достигает 83%. При этом углекислый газ связывается в составе нетоксичных твердых соединений (карбонаты железа), что подтверждается качественным химическим анализом воды.

В таблице 3 представлена оценка сводного материального баланса метода. Для оценки практической значимости метода на основе таблицы 2 и анализа себестоимости отдельных этапов по литературным данным проведена технико-экономическая оценка по состоянию на 2022 г.

Таблица 2 – Результаты экспериментов по исследованию взаимодействия CO_2 с металлосодержащими наполнителями

№ эксп.	Наполнитель	$P_{нас}$, атм	Объем реактора, л	Время, час	t, °C	Масса наполнителя, кг	Объем CO_2, поданный в реактор, л	Состав газовой фазы после эксп., мл		Степень утилизации CO_2, %	Выход водорода, %
								CO_2	H_2		
1	Стальная дробь	25	0,95	72	25	2	11,69	6,69	4,82	41,8	41,5
2	Стальная дробь	25	2	72		2	28,57	22,65	4,82	21	17,5
3	Стальная дробь	10,6	0,95	72		2	4,74	0,64	3,71	86,6	83,48
4	Стальная дробь	9,8	0,95	144		1,25	4,89	1,32	3,03	72,88	59,46
5	Стальная стружка	9,8	2	144		1,25	11,02	8,04	4,46	27,05	32,12
6	Цинковая дробь	8,9	2	144		1,25	14,00	10,48	1,56	16,37	12,25
7	Марганец (пластины)	9,5	2	72		0,85	11,32	9,43	0,57	16,71	5,67
8	Стальная стружка	9,5	2	72	30	0,867	11,36	8,03	2,58	29,35	21,76
9	Стальная стружка	9,5	0,95	72	60	0,867	5,33	1,98	2,67	62,91	49,68

Таблица 3 – Материальный баланс процесса утилизации углекислого газа

Приход		Расход	
Компонент	Масса, т	Компонент	Масса, т
CO_2	1	Карбонат железа	2,637
Вода	0,409	Водород	0,045
Железный наполнитель	1,273		
Сумма	2,682	Сумма	2,682

Для технико-экономической оценки потенциальной технологии утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей была рассчитана возможная выручка от реализации полезных продуктов и удельные экономические показатели за 10 лет по трем вариантам, различающимся объемами утилизации или реализации образующегося карбоната железа. Для сравнения с существующими технологиями была рассчитана минимальная и максимальная точки безубыточности по рассматриваемому методу в расчете на 1 т утилизируемого CO_2. Определение точки безубыточности (себестоимости с учетом дохода от реализации полезных продуктов) утилизации одной тонны CO_2 является одним из способов оценки экономики утилизации. По результатам расчетов потенциальная технология оценивается как затратная, однако сравнение с существующими технологиями показало, что предложенный

метод может быть конкурентноспособным при стимулирующих мерах или повышении штрафов за выбросы CO_2.

На основании полученных результатов, описанных во второй главе, сформулировано **первое защищаемое положение**.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований в части изучения геохимических процессов при реализации технологий закачки CO_2 в пласт: описаны методика и результаты серии экспериментов по взаимодействию диоксида углерода с пластовой водой и породой ряда характерных для Урало-Поволжья горизонтов. Эксперименты проводились на образцах породы 4 горизонтов, помимо коллекторов исследованы также образцы псевдопокрышки и покрышки:

1) отложения нижнего карбона (тульско-бобриковский горизонт, турнейский ярус): терригенные песчаники с карбонатным цементом (водо- и нефтенасыщенные), песчаники с углистыми включениями, псевдопокрышка (низкопроницаемые алевролиты и аргиллиты с включениями алевролитов, пиритизированные), карбонатные породы (водо- и нефтенасыщенные);

2) девонские отложения (кыновский, пашийский горизонты): девонские отложения: глинистые терригенные породы (пиритизированные и непиритизированные), покрышка.

Эксперименты проведены при пластовых условиях рассматриваемых объектов. В таблице 4 приведены пластовые условия и оценочное давление насыщения карбонизированной пластовой воды для исследованных горизонтов. На рисунке 2 представлена обвязка установки «Катакон» для проведения экспериментов с дроблеными образцами керна.

Таблица 4 – Пластовые условия и оценочное давление насыщения пластовой карбонизированной воды в экспериментах

Горизонт	$P_{пл}$, бар	$t_{пл}$, °C	$P_{нас.}$, бар
Тульско-бобриковский	100	24-25°C	55
Турнейский ярус	100	24-25°C	55
Кыновский	130	35-40°C	126,92
Пашийский	130	35-40°C	126,92

Методика экспериментов с дробленым керном включала подготовку керна, отбор пластовой воды на скважине, насыщение пластовой воды углекислым газом при пластовых условиях (таблица 4), перевод полученной карбонизированной пластовой воды в реактор, заполненный дробленым керном для последующей выдержки длительностью около 1 месяца (рисунок 2). Для каждого эксперимента проводился контроль изменения состава пластовой воды после отбора на скважине, после насыщения CO_2 и после выдержки с керном; а также анализ изменения состава газовой фазы и минерального состава керна до и после выдержки.

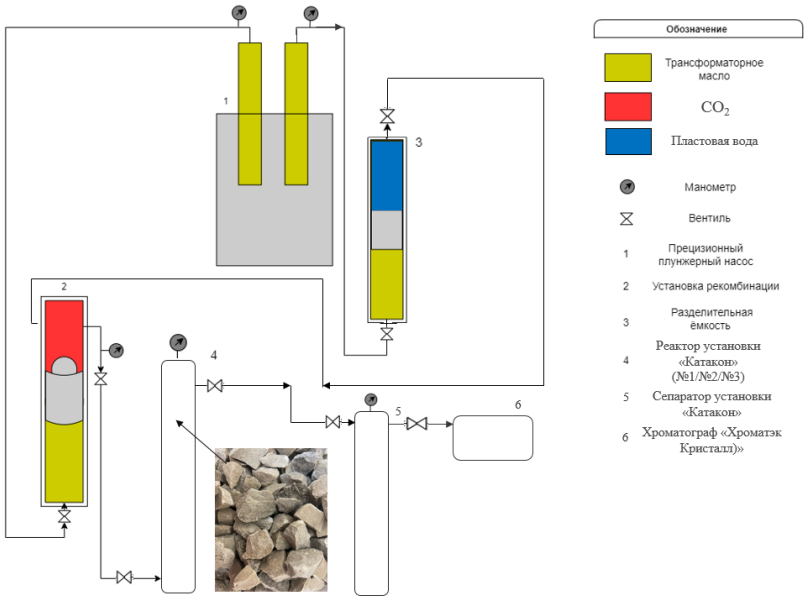


Рисунок 2 – Схема обвязки установки «Катакон»
для проведения экспериментов с дроблеными образцами керна

В таблицах 5 и 6 в качестве примера получаемых в экспериментах данных приведены результаты анализа состава пластовой воды и минерального состава керна по эксперименту №1.

Таблица 5 – Состав воды в эксперименте №1

Компоненты	Пластовая вода	Вода после насыщения	Вода после реактора
HCO_3^-, мг/дм^3	111	136	1175
SO_4^{2-}, мг/дм^3	712	794	731
Cl^-, мг/дм^3	172611	170141	163648
Ca^{2+}, мг/дм^3	15647	14036	15006
Mg^{2+}, мг/дм^3	4828	4499	4699
Na^++K^+, мг/дм^3	115960	115536	113121
Железо общее, мг/дм^3	4,83	17,59	31,95
pH при 20,2˚C	6,01	4,75	5,96
Минерализация, мг/дм^3	309870	305141	303370

Таблица 6 – Минеральный состав образцов керна до и после выдержки в эксперименте №1

Состав керна до эксперимента		Состав керна после эксперимента	
1	2	3	4
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Галит	<1	Галит	2
Кальцит	1	Кальцит	<1

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Каолинит	2	Каолинит	1
Мусковит	3	Пирит	<1
Кварц	93	Кварц	96

По результатам экспериментов с дробленым керном для отложений нижнего карбона установлено, что:

1) основными результатами взаимодействия карбонизированной пластовой воды с карбонатными и терригенными породами являются растворение кальцита и выпадение галита;

2) отсутствуют существенные различия в характере протекающих процессов для керна из водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одного горизонта, следовательно, наличие остаточных углеводородов не влияет на количественные и качественные эффекты;

3) взаимодействие керна с углистыми включениями и псевдопокрышки с карбонизированной водой, в отличие от других исследованных пород отложений нижнего карбона, приводит к значительному снижению pH среды, интенсивным процессам растворения минералов, образованию водорода в газовой фазе, окислению пирита и образованию гипса.

По результатам экспериментов с дробленым керном девонских отложений установлено:

1) основные геохимические эффекты при контакте глинистых терригенных пород девонских отложений с CO_2 связаны с галитом и глинистыми минералами; не отмечается существенных эффектов, связанных с карбонатными минералами или пиритом.

2) процессы, связанные с галитом включают его растворение в карбонизированной пластовой воде и последующее переосаждение при снижении давления; возможные изменения проницаемости оцениваются первыми процентами, а риски существенного ускорения солеотложений являются незначительными.

Для девонских песчаников дополнительно проведены эксперименты на керновых колонках, составленных из консолидированных (стандартных) образцов.

Выдержка образцов керна с карбонизированной пластовой водой в кернодержателе проводилась в два этапа при пластовых условиях. На первом этапе исходная пластовая вода в порах керна замещалась карбонизированной водой (рисунок 3), после чего образцы выдерживались в кернодержателе 14–15 дней. По окончании этапа карбонизированная вода вытеснялась жидким (сверхкритическим) CO_2 (рисунок 4) для отбора проб и анализа состава воды. Затем проводилось замещение CO_2 на пластовую воду, после чего проводилось повторное замещение пластовой воды карбонизированной водой для второго этапа выдержки. После второго этапа проводилось аналогичное вытеснение воды CO_2 и подготовка керна к анализу. В экспериментах были проведены оценки изменения проницаемости керновой модели путем

измерения индикаторных линий на начальном этапе перед выдержкой и после каждого из двух этапов выдержки с карбонизированной водой. Производился контроль стабильности вязкости используемой карбонизированной воды на каждом этапе для исключения ее влияния на оценку изменения проницаемости.

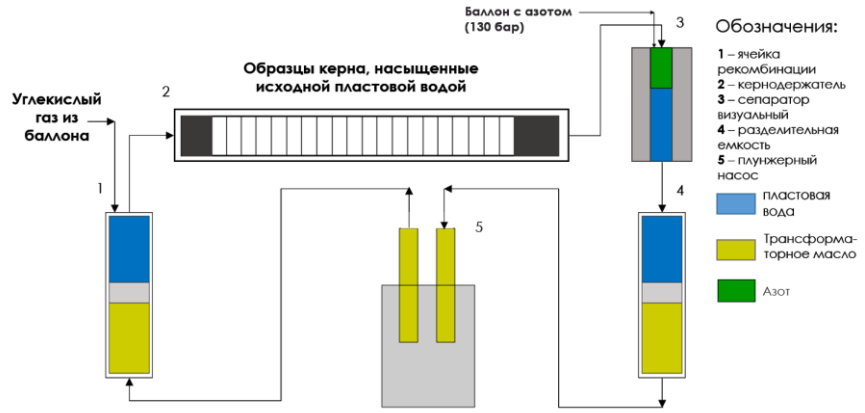


Рисунок 3 – Схема проведения этапа замещения
исходной пластовой воды карбонизированной пластовой водой

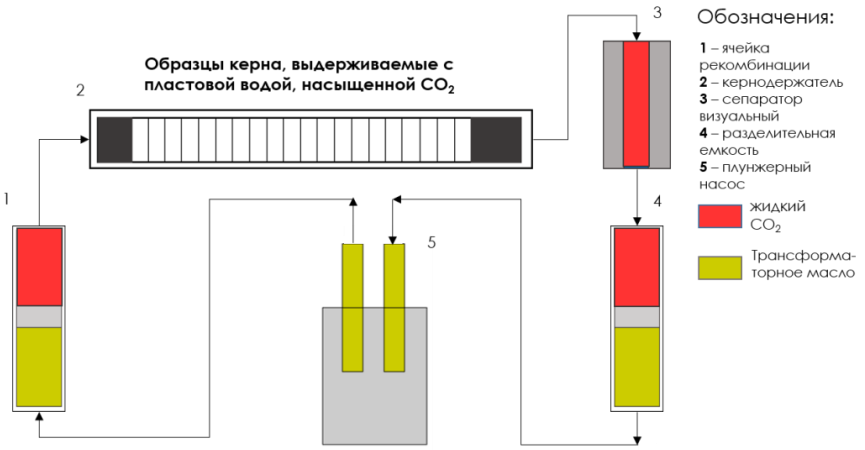


Рисунок 4 – Схема проведения этапа вытеснения
карбонизированной пластовой воды жидким CO_2

По результатам эксперимента с песчаником кыновского горизонта наблюдался небольшой закономерный рост проницаемости после двух этапов выдержки: на 1,7% и 1,3%, соответственно. По результатам эксперимента с песчаником пашийского наблюдалось снижение проницаемости после двух этапов выдержки: на 13% и 5%, соответственно.

По результатам анализов проб пластовой воды до эксперимента, после насыщения воды углекислым газом и после выдержки с керном не отмечается интенсивных процессов растворения минералов или осаждения солей, что ожидаемо для исследуемых объектов ввиду отсутствия карбонатного цемента. В то же время, отмечаются изменения, связанные с взаимодействием с карбонизированной водой глинистых минералов.

Анализ взаимосвязи изменения ФЕС в экспериментах с характеристиками образцов и их минеральным составом показал, что ключевые эффекты снижения проницаемости связаны с

растворением, переносом и осаждением/переосаждением глинистых минералов в интервалах коллектора с абсолютной проницаемостью менее 1000 мД и усилением эффекта при проницаемости менее 500-800 мД.

В четвертой главе проведен углубленный анализ протекающих в экспериментах процессов с учетом литературных данных и результатов геохимического моделирования проведенных экспериментов с калибровкой на лабораторные данные. Гидрогеохимическое моделирование выполнялось при участии автора с применением пакета PHREEQC по специальной разработанной методике, учитывающей как выдержку при пластовых условиях, так и вспомогательные экспериментальные процедуры. Это позволило отделить процессы, протекающие при пластовых условиях, от эффектов, возникающих в процессе дегазации раствора при отборе и исследовании проб.

По итогам анализа сформулированы выводы и рекомендации для учета при планировании и мониторинге закачки в пласт CO_2. В таблице 7 приведена сводная информация по экспериментам с дробленым керном:

1. Геохимические процессы для терригенных пород с карбонатным цементом (нижний карбон, тульско-бобриковский горизонт) при взаимодействии с пластовой водой, насыщенной CO_2, близки к процессам для карбонатных пород. Основным эффектом является растворение кальцита (и доломита), что подтверждается согласованным ростом содержания гидрокарбонат-ионов и кальция (магния) в составе воды (эксперименты №№1-2, 5-6).

Для данных пород также отмечаются процессы растворения и переосаждения галита, проявляющиеся в изменениях концентраций хлорид-ионов и ионов натрия и калия в воде. Изменения минерального состава керна не всегда однозначно согласуются с изменениями состава воды, что объясняется неоднородностью кернового материала и использованием разных фрагментов керна для анализов до и после эксперимента.

2. Для водонасыщенных и нефтенасыщенных интервалов одного горизонта не выявлено существенных различий в характере протекающих геохимических процессов, что свидетельствует об отсутствии значимого влияния остаточных углеводородов на взаимодействие карбонизированной воды с карбонатным цементом (эксперименты №№1-2, 5-6)

3. В экспериментах с песчаниками с углистыми включениями и с псевдопокрышкой (нижний карбон, тульско-бобриковский горизонт) наблюдались сильное снижение pH (повышением кислотности воды), интенсивные признаки растворения галита, пирита, образование гипса и появление водорода в газовой фазе.

4. Эксперименты с карбонатными породами (нижний карбон, турнейский ярус) подтвердили их высокую реакционную способность при контакте с пластовой водой,

насыщенной диоксидом углерода. Основным геохимическим процессом является интенсивное растворение карбонатных минералов (кальцита, доломита).

Даже после выдержки и частичной дегазации значения pH пластовой воды остаются ниже 7, что указывает на отсутствие условий для образования устойчивых карбонатов, формирование которых возможно при pH выше 8,3. Таким образом, процессы карбонизации в исследуемых условиях не приводят к фиксации CO_2 в виде стабильных карбонатных фаз.

5. Глинистые песчаники девонских отложений отличаются сложным и неоднородным составом по глинистым минералам. При закачке CO_2 отмечается быстрое взаимодействие с карбонизированной пластовой водой, приводящее к растворению и переосаждению глинистых минералов – в первую очередь, микроклина, клинохлора, каолинита. Для идентификации возможных геохимических процессов необходимо выделение зон неоднородности минерального состава дифференцированных геохимическим моделированием.

На основе полученных результатов были сформулированы рекомендации в отношении планирования и мониторинга закачки CO_2 в терригенные и карбонатные коллекторы:

1. Для отложений нижнего карбона при снижении давления и обратной дегазации карбонизированной воды по комплексу экспериментов и геохимического моделирования прогнозируется выпадение осадков, преимущественно галита. С точки зрения эксплуатации залежи это означает наличие рисков солеотложений на насосном и другом внутрискважинном, а также устьевом оборудовании. А также, возможно, в призабойных зонах добывающих скважин.

2. Ключевой фактор, определяющий возможное влияние процессов с глинистыми минералами для кыновского и пашийского горизонтов – распределение проницаемости в зоне закачки CO_2. В зонах повышенных проницаемостей (абсолютная проницаемость по газу 1000 мД и более) следует ожидать преимущественного растворения глинистых минералов и их переноса с пластовым флюидом. Для зон меньшей проницаемости (менее 1000 мД, с усилением эффекта при проницаемости менее 500-800 мД) характерно преобладающее переосаждение и «оседание» глинистого материала, вызывающего кольматацию и снижение проницаемости на десятки процентов. Количественные оценки возможного снижения проницаемости в экспериментах составили около 20% на временах около 1 месяца, с постепенным затуханием эффекта.

3. В отличие от галита, процессы переосаждения глинистых минералов не имеют однозначной зависимости от давления при пластовой температуре. Но их также можно контролировать, проводя мониторинг изменения состава добываемой воды (по комплексному анализу содержания ионов натрия+калия, магния, кальция, хлоридов) и анализируя результаты с применением многовариантного гидрогеохимического моделирования.

Таблица 7 – Сводная информация об экспериментах по исследованию геохимических процессов в системе «CO_2-пластовая вода-дробленая порода»

Литология/тип керна	Горизонт	Основные минералы	Изменение состава воды	Изменение минерального состава	Основные процессы (результаты анализов + уточнение по результатам моделирования)	
					При пластовых условиях	При дегазации
1	2	3	4	5	6	7
Терригенная порода с карбонатным цементом из водонасыщенного интервала	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (мусковит, каолинит), карбонатный цемент (кальцит)	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$ восстановление pH	Увеличение доли галита, появление пирита, снижение доли кальцита	Растворение кальцита и галита	Обратное осаждение кальцита и галита
Терригенная порода с карбонатным цементом из нефтенасыщенного интервала	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), карбонатный цемент (кальцит)	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$ восстановление pH	Появление галита, снижение доли кальцита	Растворение кальцита и галита	Обратное осаждение кальцита и галита
Аргиллиты с включениями алевролитов – «псевдопокрышка»	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), пирит, галит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; ионов SO_4^{2-} и общего железа; интенсивный рост ионов Cl^- и $Na^+ + K^+$; снижение pH	Увеличение доли пирита, галита, появление гипса	Интенсивные процессы растворения галита, пирита, образование гипса, подкисление среды	Обратное осаждение галита, окисление пирита, кальцита
Терригенная порода с углистыми включениями	тульско-бобриковский	Кварц, глинистые (каолинит), кальцит, пирит	Согласованный рост ионов SO_4^{2-} и общего железа; интенсивный рост ионов Cl^- и $Na^+ + K^+$; снижение pH	Снижение доли кальцита, появление гипса, галита	Интенсивные процессы растворения галита, пирита, кальцита, подкисление среды	Осаждение доломита, кальцита, галита
Карбонатная порода из водонасыщенного интервала	турнейский ярус	Кальцит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}, Mg^{2+}; снижение Cl^-, $Na^+ + K^+$	Снижение доли кальцита, появление галита	Растворение кальцита, доломита и гипса	Осаждение галита, кальцита, дорастворение доломита
Непиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	кыновский	Кварц, глинистые минералы (клинохлор, слюда, гидрослюда, каолинит), галит	Рост гидрокарбонатов; рост ионов SO_4^{2-}; рост Cl^-, $Na^+ + K^+$	Снижение доли глинистых минералов, галита	Растворение гидрослюд и осаждение клинохлора, растворение галита, нет интенсивных процессов с другими минералами	Обратное осаждение галита

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7
Пиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	кыновский	Кварц, глинистые (каолинит), пирит	Рост гидрокарбонатов; согласованный рост ионов SO_4^{2-} и общего железа; рост $Na^+ + K^+$	Снижение доли пирита, появление галита	Растворение пирита, растворение галита, нет интенсивных процессов с другими минералами	Не прогнозируется обратное осаждение галита
Пиритизированная глинистая терригенная порода из водонасыщенного интервала	пашийский	Кварц (и кристобалит), глинистые (клинохлор), доломит, сидерит	Согласованный рост гидрокарбонатов и Ca^{2+}; ионов SO_4^{2-} и общего железа, рост $Na^+ + K^+$	Появление галита	Растворение доломита, галита, сидерита, кристобалита, клинохлора	Обратное осаждение галита, клинохлора
Покрышка	кыновский	Кварц, глинистые (слюда, гидрослюда, каолинит, микроклин, клинохлор), галит	Рост гидрокарбонатов, рост Cl^-, $Na^+ + K^+$, снижение общего железа, восстановление pH до нейтрального	Снижение доли глинистых минералов, появление галита	Перераспределение глинистых минералов: растворение мусковита, клинохлора и микроклина, выпадение гидрослюды и каолинита; адсорбция железа на глинистых минералах, возможно образование гематита; растворение гипса	Обратное осаждение галита

4. При проектировании подземной закачки CO_2 в терригенные пласты девонских отложений для анализа возможного влияния изменений ФЕС, вызванных геохимическими процессами, рекомендуется проведение анализа чувствительности на гидродинамической модели с детализацией зон по проницаемости и минеральному составу. Вариации подлежат пороговая проницаемость для проявления эффектов кольматации при переосаждении глинистого материала (в экспериментах – 500-1000 мД), степень снижения проницаемости (в эксперименте – около 20% суммарно в течение месяца), скорость затухания эффекта (в эксперименте относительное снижение проницаемости во вторые 2 недели ослабилось в 2-2,5 раза по сравнению с первыми двумя неделями). Глинистые минералы, подверженные растворению и переосаждению, можно приближенно учитывать в симуляторе без включения геохимических расчетов – как растворимые в воде компоненты твердой фазы, переосаждение которых оказывает влияние на ФЕС коллектора.

5. Процессы растворения и переосаждения / переформирования глинистых минералов отмечаются не только для коллекторов, но и для покрышки кыновского и пашийского горизонтов. Для обоих типов пород рекомендуется исследование влияния геохимических процессов на их механико-прочностные характеристики.

6. В экспериментах с покрышкой отмечается рост pH пластовой воды при взаимодействии силикатных минералов с карбонизированной водой. Повышение pH может создавать условия для образования вторичных карбонатов. Карбонизация при контакте CO_2 с покрывающими породами оказывает положительный эффект с точки зрения надежности захоронения CO_2. Протекание карбонизации вблизи нагнетательной скважины, напротив, может оказать негативный эффект на приемистость скважин.

7. В экспериментах с глинистыми терригенными песчаниками для галита характерны типичные процессы растворения в карбонизированной пластовой воде при пластовых условиях с переосаждением по мере снижения давления вблизи и в стволах добывающих скважин. Возможные изменения проницаемости (в сторону увеличения) оцениваются первыми процентами. Риски существенного ускорения солеотложений на оборудовании также незначительны, в первую очередь, из-за малого содержания галита в породе этих горизонтов (и, возможно, вторичного характера его появления в керновом материале).

Тем не менее, при реализации закачки CO_2 рекомендуется мониторинг возможных процессов переосаждения галита путем контроля изменения содержания хлоридов и ионов натрия-калия в пробах добываемой воды.

8. Пластовые взаимодействия карбонизированной воды в глинистых песчаниках и ее постепенная дегазация по мере снижения давления в призабойных зонах не приводят к существенному восстановлению pH. Поэтому риски коррозионных процессов в стволах

добывающих скважин остаются высокими. Исследования коррозионной стойкости и эффективности мер по предотвращению коррозии следует проводить для значений pH 3,5-3,7.

На основании полученных результатов, описанных в третьей и четвертой главах, сформулированы **второе, третье и четвертое защищаемые положения**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы было выполнено экспериментальное и исследование и обобщающий анализ взаимодействия диоксида углерода с искусственными (металлические наполнители) и естественными (горные породы отложений нижнего карбона и девона Урало-Поволжья) пористыми средами в водной среде. Исследования были направлены на оценку потенциала метода утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей и влияния геохимических эффектов на процессы закачки в пласт углекислого газа для подземного захоронения и повышения нефтеотдачи.

Экспериментальные исследования с металлическими наполнителями подтвердили возможность утилизации CO_2 с образованием водорода и углеводородов без внешнего источника водорода, катализаторов и нагрева. Наиболее высокую эффективность показали наполнители из стали, особенно в форме дроби. Предложенная в работе методика утилизации углекислого газа на металлических наполнителях позволяет достичь степень утилизации CO_2 до 86,6% и содержание водорода в газовой фазе до 83,48%.

По итогам оценки удельной себестоимости (с учетом доходов от реализации полезных продуктов) потенциальная технология утилизации CO_2 с генерацией водорода оценивается как дотационная. При этом диапазон значений точки безубыточности находится в пределах, характерных для других технологий утилизации CO_2.

Предложенная в работе методика исследования взаимодействия диоксида углерода, горной породы и пластовой воды позволила получить представление о геохимических процессах, протекающих при контакте карбонизированной пластовой воды с породами различной литологии, характерными для нефтенасыщенных и водоносных горизонтов нижнего карбона и девона Татарстана и Урало-Поволжья в целом.

Особенностью методики является проведение экспериментов как с дробленым керном и, так и на составных керновых моделях. Эксперименты с дробленым керном позволяют выявить и идентифицировать основные геохимические процессы (растворение, осаждение, переосаждение минералов) и установить их связь с изменениями ионного состава пластовой воды и минерального состава породы. Эксперименты на составных моделях дают возможность оценить влияние выявленных геохимических процессов на фильтрационно-емкостные свойства породы, в первую очередь на проницаемость, и проследить динамику изменений во времени. Такое сочетание подходов обеспечивает комплексную оценку как геохимических эффектов, так и их

влияния на коллекторские свойства при взаимодействии в системе «CO_2 – пластовая вода – порода».

По результатам проведенных экспериментов установлены эффекты, оказывающие различное влияние на процессы закачки CO_2. Для карбонатных пород и терригенных пород с карбонатным цементом нижнего карбона характерна высокая реакционная способность и преобладание процессов растворения, что делает такие объекты менее предпочтительными для долгосрочного хранения CO_2 с точки зрения геохимической стабильности и приводит к высоким рискам солеотложений в призабойных зонах и стволах добывающих скважин при применении CO_2-МУН. Для условий Урало-Поволжья наиболее предпочтительным для подземного захоронения CO_2 являются терригенные коллектора девона. Для них ключевые риски связаны с перераспределением глинистого материала и возможным снижением проницаемости, особенно в интервалах с низкими значениями абсолютной проницаемости.

Выполненное обобщение экспериментальных данных и результатов гидрогеохимического моделирования позволило сформулировать рекомендации по учету процессов растворения, переосаждения и переноса минералов при проектировании и мониторинге систем закачки CO_2 для пород нижнего карбона и девона Урало-Поволжья.

На основе полученных результатов представляется целесообразным и перспективным развитие исследований в следующих направлениях:

1) Расширение геохимических исследований на породы, характерные для отложений различных геологических возрастов и регионов, с целью выявления универсальных и локальных закономерностей взаимодействия CO_2 с породами.

2) Изучение влияния геохимических процессов на изменение структуры порового пространства и упруго-прочностные свойства коллекторов и покрышек при закачке CO_2.

3) Дальнейшее развитие экспериментальных методик и геохимического моделирования, направленное на количественную оценку кинетики геохимических взаимодействий и их влияния на пластовые процессы на разных временных масштабах, включая краткосрочные и долговременные эффекты.

ОСНОВНЫЕ ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, Web of Science)

1. **Гарифуллина Ч.А.,** Индрупский И.М., Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М., Климов Д.С. Экспериментальное исследование геохимического взаимодействия углекислого газа с пластовой водой и породой водонасыщенных и нефтенасыщенных горизонтов // Георесурсы. – 2024. – Т. 26. – № 4. – С. 237–247.

2. Климов Д.С., Индрупский И.М., **Гарифуллина Ч.А.,** Ибрагимов И.И., Лутфуллин А.А., Закиев Б.Ф., Ахметзянов Ф.М. Моделирование гидрогеохимических процессов взаимодействия диоксида углерода с пластовой водой и минералами породы при повышении нефтеотдачи и подземном захоронении // Георесурсы. – 2024. – Т. 26. – № 2. – С. 114–123.

3. **Гарифуллина Ч.А.,** Халиуллин Т.Ф., Индрупский И.М., Валиуллин И.В., Залятдинов А.А., Бурлуцкий Е.А., Садреева Р.Х., Афлятунов Р.Р., Кашапов И.Х. Опыт исследования и применения закачки дымовых газов для повышения нефтеотдачи // Георесурсы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 149–163.

4. **Garifullina Ch. A.**, Indrupskiy I. M., Klimov D. S., Ibragimov I. I., Lutfullin A. A., Zakiev B. F., Akhmetzyanov F. M. Experimental and simulation study of geochemical processes during interaction of carbonated formation water with terrigenous and carbonate rocks // Petroleum Science. – 2025. – Vol. 22, No. 12. – P. 4954–4974.

5. **Гарифуллина Ч.А.,** Индрупский И.М., Ибрагимов И.И., Климов Д.С., Халиуллин Т.Ф., Дроздов А.Н. Экспериментальная оценка возможности повышения эффективности утилизации CO_2 на железосодержащих наполнителях с генерацией экологически чистых энергоносителей // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2022. – № S2. – С. 10–19.

6. **Гарифуллина Ч.А.,** Индрупский И.М., Ибрагимов И.И., Дроздов А.Н. Оценка себестоимости потенциальной технологии утилизации CO_2 с генерацией экологически чистых энергоносителей в сравнении с существующими технологиями утилизации // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2022. – № S2. – С. 1–12.

Публикации в научных сборниках, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus, Web of Science)

7. **Garifullina C.A.,** Ibragimov I.I., Indrupskiy I.M., Klimov D.S., Zakirov E.S., Sakhabutdinov R.Z. Investigation of CO_2 utilization processes on metal-containing fillers with generation of hydrogen and hydrocarbons // Society of Petroleum Engineers – SPE Russian Petroleum Technology Conference 2021, RPTC 2021, Virtual, Online, 12–15 October 2021.

Патенты

1. Индрупский И.М., **Гарифуллина Ч.А.,** Климов Д.С., Ибрагимов И.И. «Способ оценки геохимических процессов при закачке CO_2 в структуры, содержащие пластовую воду» / Патент РФ на изобретение RU 2863283 C1. Опубликовано: 01.06.2026 г. Дата подачи заявки: 09.12.2025.