



BARBARA ULIASZ-MISIAK\*, KATARZYNA CHRUSZCZ-LIPSKA\*\*

## Aspekty hydrogeochemiczne związane z mieszaniem wód złożowych zatłaczanych do złoża węglowodorów

### Wprowadzenie

Woda jest jednym z płynów złożowych eksploatowanych wraz z węglowodorami. Ilość wydobywanej wody zależy od typu złoża oraz etapu jego eksploatacji (wzrasta wraz z czasem trwania wydobywania). W skali globalnej szacuje się, że wraz z węglowodorami wydobywane jest około 220 mln baryłek wody dziennie (SPE 2011). W większości jest to woda, która nie może być np. zrzucona do wód powierzchniowych, czy bezpośrednio wykorzystana, ponieważ w swoim składzie zawiera nie tylko duże zawartości substancji mineralnych (mineralizacja wód może przekraczać 300 g/L), ale również inne składniki w tym substancje organiczne, gazy lub bakterie. Utylizacja wód złożowych ze względu na ich ilości oraz skład chemiczny stanowi dla firm naftowych duży problem.

W odniesieniu do wód złożowych stosuje się podejście, w którym można wydzielić trzy etapy:

1. Ograniczenie ich ilości.
2. Recykling/ponowne wykorzystanie.
3. Utylizację (NPC 2011).

Można zmniejszyć ilość wody wydobywanej z odwiertu (np. poprzez zastosowanie odpowiednich separatorów) lub dopływającej do odwiertu (np. poprzez zmniejszenie przepuszczalności skały zbiornikowej dla wody) (Dubiel i Uliasz-Misiak 2013). Obydwie metody są

\* Dr hab. inż., prof. AGH, \*\* Dr, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Katedra Inżynierii Naftowej, Kraków; e-mail: uliasz@agh.edu.pl; lipska@agh.edu.pl

skomplikowane, kosztowne i często nieefektywne. Drugim etapem jest wykorzystanie wód, które można zatłaczać w celach: nawadniania złóż węglowodorów (zwiększenia wydobycia) lub uzupełnienia zasobów wód pitnych (woda złożowa musi spełniać kryteria jakościowe dla wód pitnych – jedyny przypadek – Wellington, Kolorado USA). Ponadto wody złożowe można zastosować do: nawadnia pól i mokradeł, hodowli i pojenia zwierząt (musi wtedy spełniać określone wymagania jakościowe). Wody ze złóż węglowodorów można również po odpowiedniej obróbce wykorzystać w przemyśle naftowym (do sporządzania cieczy zabiegowych), w elektrowniach (ciecz do chłodzenia), do mycia samochodów czy jako woda do gaszenia pożarów. Utylizacja wód złożowych może być prowadzona czterema metodami stosowanymi w różnej skali. Najbardziej powszechnym sposobem utylizacji tych wód jest ich zatłaczanie do warstw chłonnych. Druga metoda to zrzut wód, który jest stosowany w przypadku eksploatacji na morzu, praktycznie zabroniony przy eksploatacji na lądzie. Trzeci sposób utylizacji to ewaporacja (stosowana tylko w klimacie suchym i ciepłym). Ostatni sposób to utylizacja wody złożowej przez wyspecjalizowaną firmę zajmującą się oczyszczaniem wód (NPC 2011).

Większość wydobywanych wód złożowych jest zatłaczana do górotworu. W USA zatłacza się ponad 90% wydobytej wody, z tego około 60% wykorzystuje się do nawadniania złóż, pozostałe około 30% zatłaczane jest do warstw chłonnych. W Polsce wody wydobywane ze złóż ropy naftowej i gazu ziemnego są również w większości (ok. 80%) utylizowane poprzez zatłaczanie do górotworu (Środowisko naturalne 2010). Wody zatłaczane są do odwiertów zlokalizowanych na szcerpanych lub eksploatowanych złożach węglowodorów (np. Świdnik, Husów); nie prowadzi się zatłaczania takich wód do innych warstw chłonnych (PGNiG 2010).

Złoże gazu ziemnego Przemyśl jest jednym z największych złóż gazu ziemnego w Polsce, z zasobami geologicznymi rzędu 80 mld m<sup>3</sup>. Jest ono eksploatowane od 1960 roku, obecnie jego zasoby wydobywalne wynoszą około 10 mld m<sup>3</sup>. Na obszarze złoża Przemyśl odwiercono około 540 odwiertów, z czego czynnych jest około 300 odwiertów eksploatujących gaz ziemny.

Wydobywane wraz z gazem ziemnym wody złożowe są zatłaczane do złoża specjalnie przystosowanymi odwiertami w jego północno-zachodniej, północnej i centralnej części. Celem artykułu była analiza oddziaływań hydrochemicznych związanych z zatłaczaniem wód różnych typów chemicznych pochodzących ze złoża gazu ziemnego Przemyśl. Szczególną uwagę zwrócono na analizę procesu mieszania wód, zachodzącego w przypadku zatłaczania wód o różnym składzie chemicznym.

## 1. Charakterystyka wód złoża gazu ziemnego Przemyśl

Złoże gazu ziemnego Przemyśl jest zlokalizowane na obszarze zapadliska przedkarpackiego, w strefie krawędziowej nasunięcia karpacko-stebnickiego. Akumulacja gazu występuje w utworach miocenu autochtonicznego, w pułapce strukturalnej związanej z na-

sunięciem Karpat fliszowych. Złoże jest uszczelnione przez strefę nasunięcia karpacko-stebnickiego oraz osady ilaste sarmatu (Myśliwiec 2004; Karnkowski 1993).

Jest to złoże typu warstwowego, gaz występuje w ilasto-łupkowo-piaskowcowych utworach wieku badenu górnego i sarmatu (Cisek i Czernicki 1988). W obrębie złoża wydzielono 24 poziomy gazonośne zalegające na głębokości od 465 do 1631 m, o miąższości efektywnej od 0,8 do 54,5 m. Każdy z horyzontów ma odrębny kontur woda-gaz (Karta informacyjna złoża). Karnkowski (1993) wydzielił trzy obszary złożowe, w których utwory gazonośne zalegają na zróżnicowanych głębokościach: 600–900 m w obszarze Jaksmanice, 900–1200 m w obszarze Maćkowice i 1400–2600 m w obszarze Przemyśl. Eksploatacja gazu prowadzona jest w obrębie trzech pól gazowych: Przemyśl, Wapowce i Maćkowice-Tuligłowy.

W poszczególnych obszarach złoża Przemyśl występują wody formacyjne o zróżnicowanym składzie chemicznym i mineralizacji. Ich mineralizacja waha się w szerokim zakresie od kilku do około 150 g/L. Sucha pozostałość około 80% wód złożowych jest rzędu 10–50 g/L. Niewielka ilość wód (ok. 16%) charakteryzuje się suchą pozostałością od 3 do 10 g/L. Dla około 5% wód sucha pozostałość wynosi ponad 50 g/L. Suchą pozostałość powyżej 100 g/L stwierdzono w kilku próbach wód pobranych w południowej części złoża z głęboko zalegających horyzontów gazowych. Na obszarze złoża Przemyśl obserwuje się częściowo zależność mineralizacji od głębokości. Mineralizacja w zakresie 25–35 g/L przeważa w wodach zalegających na głębokości do 1500 m. Wody występujące poniżej 1500 m mają mineralizację w granicach 30–50 g/L. Strefy o zróżnicowanych mineralizacjach występują na różnej głębokości w różnych częściach złoża (Cisek i Czernicki 1988).

Analiza składu chemicznego wód złożowych wskazuje na ich zróżnicowanie. W obszarach Maćkowice i Jaksmanice stwierdzono występowanie wód typu Cl-Ca (według klasyfikacji Sulina), w otworze Jaksmanice 28 stwierdzono wody HCO<sub>3</sub>-Na o niskiej mineralizacji. Odmiernym chemizmem cechują się wody w obszarze Przemyśl. W głębokich horyzontach (poniżej 1700 m) dominują wody zawierające w swoim składzie, w przewodzie jony wodorowęglanowe i sodowe. Na głębokościach mniejszych, rzędu 1500 m stwierdzono wody typu Cl-Mg (Karnkowski 1993).

Przeprowadzone badania wód z obszaru północno-zachodniej części złoża Przemyśl (Wapowce) i jego otoczenia wykazały, że genetycznie są to głównie wody sedimentacyjne i/lub kompakcyjne. Stosunkowo niska mineralizacja tych wód związana jest z wysładzaniem wód w zbiorniku sedimentacyjnym w trzeciorzędzie, od najwyższego badenu górnego przez cały sarmat dolny, co przełożyło się na zmniejszenie się mineralizacji wód w deponowanych osadach. Kolejnym czynnikiem był regionalny przepływ wód infiltracyjnych, który doprowadził do rozcieńczenia i ukształtowania składu chemicznego wód w otoczeniu złoża. Podczas, gdy w wodach w obrębie złoża, które było izolowane od głównego strumienia przepływu wód infiltracyjnych, proces ten zaznaczył się tylko w małym stopniu (Zubrzycki 2004).

## 2. Oddziaływania hydrogeochemiczne związane z zatłaczaniem wód złożowych do złoża Przemysł

Możliwości zatłaczania wód złożowych do warstw chłonnych uwarunkowane są wieloma czynnikami: prawnymi, technicznymi, środowiskowymi i geologicznymi. Do warunków geologicznych – oprócz budowy struktury geologicznej, do której będą zatłaczane wody – zalicza się również warunki hydrogeologiczne, w tym szczególnie właściwości zbiornikowe skał oraz chemizm wód. Cechy te wpływają na procesy związane z zatłaczaniem wód zachodzące w skałach w strefie przyodwiertowej oraz wodach występujących w tych poziomach (Macuda i in. 2007; Macuda i Zawisza 2006).

Jednym z procesów, związanych z zatłaczaniem wód, zachodzących w warstwie chłonnej (złożu) jest mieszanie się różnych rodzajów wód. Proces ten występujący powszechnie w przyrodzie, ma istotne znaczenie dla kształtowania się chemizmu wód. Efekty tego procesu zależą od typu i chemizmu mieszających się wód, proporcji ilościowych między nimi oraz warunków środowiska skalnego. Przyczyny mieszania związane są z czynnikami, które decydują o krążeniu wód podziemnych. Regułą jest to, że mieszanie się wód podziemnych zachodzi stosunkowo szybko i zazwyczaj obejmuje znaczne ilości wód (Macioszczyk 1987).

Procesy mieszania się wód prowadzą do przesunięć stanów równowagi, które występują w wodach podziemnych. Ich rezultatem może być zmiana warunków hydrochemicznych i ewentualnie geochemicznych. Wyróżnia się cztery podstawowe typy efektów mieszania się wód różnych typów, które w regionalnym układzie mogą przechodzić jedne w drugie lub współwystępować; należą do nich: rozcieńczanie wód bez wydzielania gazów lub wytrącania minerałów, zastępowanie jednych minerałów w ośrodku skalnym przez inne, wytrącanie minerałów, cementacja oraz rozpuszczanie i ługowanie matrycy skalnej (Macioszczyk 1987). Mieszanie wód podziemnych o różnym składzie może prowadzić do zmniejszenia lub zwiększenia ich mineralizacji (Pazdro 1990).

### 2.1. Charakterystyka statystyczna chemizmu wód pola Wapowce

W obszarze pola Wapowce występują głównie (55% ) wody typu chlorkowo-wapniowego (wg. klasyfikacji Sulina). Drugie, co do liczności są wody wodorowęglanowo-sodowe (27%). W mniejszych ilościach występują wody chlorkowo-magnezowe (12%) i siarczanowo-sodowe (5%) (tab. 1).

Mineralizacja analizowanych wód zmienia się w zakresie od 3,8 do 140,9 g/L. W rejonie złoża najwyższą średnią mineralizację mają wody Cl-Ca (44 g/L). Najniższą średnią mineralizację mają wody typu SO<sub>4</sub>-Na – 25 g/L (por. tab. 1).

Zawartości poszczególnych składników chemicznych w analizowanych wodach złożowych nie są bardzo zróżnicowane. Średnia zawartość sodu i potasu waha się od 8,9 do 15,7 g/L. Koncentracja wapnia jest bardziej zróżnicowana w zakresie 0,3–1,5 g/L. Średnie

Tabela 1. Wybrane statystyki opisowe właściwości fizykochemicznych wód złożowych pola Wapowce (na podstawie: Słupczyński i Przystas 2002; Zubrzycki 2004)

Table 1. Selected descriptive statistics of the physicochemical properties of the reservoir waters of the Wapowce gas field (based on: Słupczyński and Przystas 2002; Zubrzycki 2004)

Zmienna	Wody typu HCO <sub>3</sub> -Na			Wody typu SO <sub>4</sub> -Na			Wody typu Cl-Mg			Wody typu Cl-Ca		
	N	średnia	odchylenie stand.	N	średnia	odchylenie stand.	N	średnia	odchylenie stand.	N	średnia	odchylenie stand.
Temperatura [°C]	26	71,21	13,24	5	69,12	28,59	12	64,20	17,75	54	59,41	20,11
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	26	1,02	0,01	5	1,02	0,01	12	1,03	0,01	54	1,03	0,02
pH	26	7,60	0,48	5	7,78	0,46	12	7,52	0,48	54	7,21	0,59
Mineralizacja [g/L]	26	27,52	9,64	5	25,31	12,63	12	34,92	12,50	54	44,35	29,86
K+Na <sup>+</sup> [g/L]	26	9,97	3,52	5	8,98	4,24	12	12,43	4,45	54	15,70	11,07
Ca <sup>2+</sup> [g/L]	26	0,31	0,18	5	0,38	0,25	12	0,51	0,24	54	1,54	1,43
Mg <sup>2+</sup> [g/L]	26	0,08	0,05	5	0,10	0,06	12	0,19	0,07	54	0,40	0,32
Cl <sup>-</sup> [g/L]	26	14,58	5,37	4	13,62	6,34	12	19,45	6,95	54	27,48	20,12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [g/L]	26	2,28	0,77	5	1,07	0,72	12	1,71	0,95	54	1,06	0,75
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [g/L]	25	0,01	0,04	-	0,004	0,01	12	0,01	0,01	54	0,00	0,02
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [g/L]	26	0,25	0,18	5	0,95	1,27	12	0,27	0,17	54	0,21	0,27
SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [g/L]	8	0,06	0,12	-	-	-	7	0,03	0,02	32	0,03	0,09
Fe <sup>3+</sup> [g/L]	26	0,03	0,05	5	0,07	0,13	12	0,03	0,04	54	0,08	0,15
Br <sup>-</sup> [g/L]	20	0,07	0,04	5	0,05	0,06	8	0,04	0,06	36	0,06	0,17
J <sup>-</sup> [g/L]	26	0,02	0,02	5	0,01	0,01	12	0,01	0,01	53	0,02	0,01

N – liczba próbek wody.

zawartości magnezu w obszarze złoża zmieniają się od 0,08 do 0,4 g/L. Chlorki występują w ilości od 10,5 do 16,9 g/L. Przeciętne zawartości wodorowęglanów wahają się od 0,7 do 1,9 g/L (por. tab. 1).

## 2.2. Modelowanie składu jonowego wód pola Wapowce

Do obliczeń składu jonowego wód pola Wapowce użyto programu PHREEQC (Parkhurst i Appelo 2013). Z uwagi na wysoką mineralizację tych wód większość symulacji przeprowadzono używając bazy danych *pitzer.dat*, ponieważ baza ta umożliwia obliczenia dla solanek będących poza zakresem zastosowań teorii Debye'a-Hückla. Testowano również inne standardowe bazy, które dawały bardzo zbliżone rezultaty obliczeniowe.

W pierwszym etapie program PHREEQC umożliwił ocenę jakości wyników analiz laboratoryjnych wód opartą na ich bilansie jonowym oraz porównaniu oznaczonego eksperymentalnie pH wody z wartością pH obliczoną numerycznie. Małe wartości błędów (<5% – bilans jonowy, <0,1 – różnica pH ( $pH_{\text{exp}} - pH_{\text{teor}}$ )) świadczą o poprawności tych analiz (Macioszczyk 1987), a zarazem ich użyteczności w dalszych obliczeniach.

Kolejnym krokiem było modelowanie wartości stężeń poszczególnych jonów obecnych w roztworze wodnym, na podstawie których symulowano zdefiniowane poniżej wartości wskaźników nasycenia SI (ang. *saturation index*) (Paces 1972; Macioszczyk 1987).

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{KT} \right)$$

- ↪ IAP – (ang. *ion activity product*) iloczyn aktywności składnika w roztworze,  
KT – stała równowagi reakcji w danej temperaturze.

Trzymając się ściśle teorii:  $SI = 0$  w stanie nasycenia (równowagi termodynamicznej),  $SI < 0$  w stanie niedosycenia, a  $SI > 0$  w stanie przesylenia względem danego składnika stałego. W praktyce jednak, ze względu na naturalnie występujące zróżnicowanie minerałów, czy też błędy analizy wód przyjmuje się, że stan nasycenia mieści się w zakresie wartości  $\pm 5\% \log KT$ . Ujemna wartość wskaźnika nasycenia wskazuje na stan niedosycenia wody danym minerałem, a zrazem na tendencję do jego rozpuszczania. Z kolei dodatnia wartość wskaźnika nasycenia wskazuje na stan przesylenia i teoretyczną możliwość wytrącania się fazy stałej z wody. W tabeli 2 przedstawiono wartości wskaźników nasycenia (SI) obliczonych dla wybranych minerałów w wodach pola Wapowce.

Tabela 2. Wartości wskaźników nasycenia (SI) obliczonych dla wybranych minerałów mogących wytrącać się z wód pola Wapowce w temperaturze 20°C

Table 2. Values of saturation indexes (SI) calculated for selected minerals that can precipitate from formation waters of Wapowce gas field in temperature 20°C

Minerał	Wzór chemiczny	Typ wód			
		HCO <sub>3</sub> -Na	SO <sub>4</sub> -Na	Cl-Mg	Cl-Ca
Anhydryt	CaSO <sub>4</sub>	-1,98	-1,29	-1,9	-1,68
Aragonit	CaCO <sub>3</sub>	1,69	1,57	1,61	1,5
Brucyt	Mg(OH) <sub>2</sub>	-2,04	-1,74	-2,22	-2,75
Kalcyt	CaCO <sub>3</sub>	1,8	1,69	1,73	1,62
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,53	3,31	3,61	3,24
Epsomit	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-5,35	-4,6	-4,92	-4,8
Gips	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-2,14	-1,41	-1,97	-1,71
Huntyt	CaMg <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,23	2,73	3,47	2,5
Magnezyt	MgCO <sub>3</sub>	1,24	1,11	1,35	1,07
Neskehonit	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-1,23	-1,35	-1,12	-1,41

### 2.3. Modelowanie procesów zachodzących podczas mieszania wód w obrębie złoża

Obecnie modelowanie hydrogeochemiczne jest coraz szerzej stosowanym narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. W literaturze znane są przykłady zastosowania programów geochemicznych do symulacji procesów zachodzących w zatłaczanych wodach złożowych (Lewkiewicz-Małysa i Winid 2011; Jakubowicz 2010) lub też modelowania mieszania wód (Dobrzyński 2006).

Metodami modelowania chemicznego przeanalizowano oddziaływania hydrochemiczne związane z zatłaczaniem do horyzontów złoża Przemyśl wód różnych typów chemicznych występujących w obrębie złoża. Założono, że wody poszczególnych typów wód mieszają się w proporcji 1:1 (tab. 3 i 4). Wskaźniki nasycenia (SI) obliczone dla wybranych minerałów mogących wytrącić się po zmieszaniu się wszystkich możliwych typów wód pola Wapowce przedstawiono w tabeli 3. Skład chemiczny w obrębie danego typu wód jest zróżnicowany (odchylenie standardowe, dane statystyczne, tab. 1), należy mieć na uwadze fakt, że podane w tabeli 3 dane są uśrednione. Niewątpliwie lepsze przybliżenie rzeczywistej sytuacji panującej w roztworze podczas mieszania wód uzyskamy podczas modelowania hydrogeochemicznego dla konkretnych odwiertów. Dla porównania przedstawiono symulacje mieszania

wód Cl-Ca z odwiertów P-3 oraz P-189 (skład chemiczny wód na podstawie Kluk 2011) z różnymi typami wód złoże Przemysł w stosunku 1:1. Obliczenia wskaźników nasycenia dla wybranych minerałów żelaza, manganu i baru mogących wytrącić się po zmieszaniu wód zawiera tabela 4.

Tabela 3. Wskaźniki nasycenia (SI) obliczone dla wybranych minerałów mogących wytrącić się po zmieszaniu się różnych typów wód złoże Przemysł w stosunku 1:1

Table 3. Values of saturation indexes (SI) calculated for selected minerals that can precipitate after mixing of different type of formation waters of Przemysł gas field in the ratio of 1:1

Minerał	Wzór chemiczny	Typy chemiczne mieszanych wód					
		HCO <sub>3</sub> -Na + SO <sub>4</sub> -Na	HCO <sub>3</sub> -Na + Cl-Mg	HCO <sub>3</sub> -Na + Cl-Ca	SO <sub>4</sub> -Na + Cl-Mg	SO <sub>4</sub> -Na + Cl-Ca	Cl-Mg + Cl-Ca
Anhydryt	CaSO <sub>4</sub>	-1,54	-1,93	-1,72	-1,52	-1,31	-1,52
Aragonit	CaCO <sub>3</sub>	1,65	1,67	1,79	1,59	1,62	1,59
Brucyt	Mg(OH) <sub>2</sub>	-1,93	-2,07	-2,17	-2,00	-2,17	-2,00
Kalcyt	CaCO <sub>3</sub>	1,77	1,79	1,91	1,71	1,74	1,71
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,47	3,65	3,79	3,49	3,45	3,49
Epsomit	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	-4,88	-5,09	-4,96	-4,66	-4,51	-4,66
Uwodniony wodorotlenek żelaza(III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	2,10	2,05	2,45	2,34	2,66	2,34
Goethyt	FeOOH	9,42	9,31	9,64	9,54	9,80	9,54
Gips	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-1,68	-2,05	-1,82	-1,62	-1,39	-1,62
Hematyt	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,04	20,80	21,46	21,26	21,77	21,26
Huntyt	CaMg <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,07	3,53	3,67	3,17	2,97	3,17
Maghemit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,62	7,53	8,32	8,10	8,74	8,10
Magnezyt	MgCO <sub>3</sub>	1,20	1,35	1,35	1,25	1,18	1,25
Magnetyt	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22,52	22,58	24,47	23,13	24,83	23,13
Neskehonit	MgCO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	-1,27	-1,12	-1,12	-1,21	-1,29	-1,21
Syderyt	FeCO <sub>3</sub>	-1,26	-0,69	0,63	-0,78	0,49	-0,78
Jarosyt	NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-0,97	-1,72	-0,54	-0,44	0,66	-0,44



Tabela 4. Wskaźniki nasycenia (SI) obliczone dla wybranych minerałów żelaza, manganu i baru mogących wytrącić się po mieszanii wód chlorkowo-wapniowych z odwiertów P-3 oraz P-189 z różnymi typami wód złoża Przemysł w stosunku 1:1

Table 4. Values of saturation indexes (SI) calculated for selected iron, manganese and barium minerals that can precipitate after mixing of Cl-Ca waters from well P-3 and P-189 with different type of formation waters of Przemysł gas field in the ratio of 1:1

Minerał	Typy chemiczne mieszanych wód					
	HCO <sub>3</sub> -Na + + P-189 (Cl-Ca)	HCO <sub>3</sub> -Na + + P-3 (Cl-Ca)	SO <sub>4</sub> -Na + + P-189 (Cl-Ca)	SO <sub>4</sub> -Na + + P-3 (Cl-Ca)	Cl-Mg + + P-189 (Cl-Ca)	Cl-Mg + + P-3 (Cl-Ca)
BaSO <sub>4</sub> (baryt)	0,59	0,72	1,21	1,35	0,65	0,79
MnO <sub>2</sub> (birnezyt)	-15,99	-15,54	-15,16	-14,99	-14,97	-14,63
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-9,40	-7,62	-8,66	-7,26	-9,25	-7,55
Fe(OH) <sub>3</sub>	2,71	3,16	3,15	3,42	2,99	3,40
FeOOH (goethyt)	9,40	9,85	9,78	10,04	9,54	9,95
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (hausmannit)	-8,43	-5,31	-7,65	-5,01	-8,84	-5,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematyt)	20,92	21,81	21,68	22,20	21,19	22,01
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-10,62	-9,00	-10,47	-8,86	-10,26	-8,65
MnSO <sub>4</sub>	-11,88	-10,23	-11,24	-9,60	-11,94	-10,31
MnO <sub>2</sub>	-14,96	-14,50	-14,13	-13,95	-13,93	-13,59
Mn(OH) <sub>2</sub> (pirochroit)	-5,45	-4,12	-5,28	-4,05	-5,70	-4,35
MnO <sub>2</sub> (piroluzyt)	-10,22	-9,77	-9,65	-9,47	-9,80	-9,46
MnCO <sub>3</sub> (rodochrozyt)	1,05	2,53	0,87	2,31	0,83	2,31
FeCO <sub>3</sub> (syderyt)	2,29	3,33	2,08	3,08	2,04	3,09
BaCO <sub>3</sub> (witeryt)	-0,60	-0,63	-0,88	-0,93	-0,88	-0,88

## Podsumowanie

Na podstawie wyników modelowania można stwierdzić, że generalnie w wodach złożowych złoża Przemysł w temperaturze 20°C może występować niewielki stan przesylenia minerałami węglanowymi, takimi jak: aragonit, kalcyt, dolomit, huntyt i magnezyt. Minerale te mogą wytrącać się z wody, jeżeli natomiast występują w skałach warstw chłonnych nie będą podlegały rozpuszczaniu. Obliczenia wskazują również, że we wszystkich wodach istnieje stan nienasycenia dla minerałów siarczanowych, takich jak: anhydryt, gips i epsomit.

Uśrednione dane z obliczeń wskazują, że po zmieszaniu dowolnych wód złożowych stan równowag fazowych dla przedstawionych w tabeli 2 i 3 minerałów nie zmieni się znacząco. Obserwuje się niewielki stan przesylenia minerałami węglanowymi, takimi jak: aragonit, kalcyt, dolomit, huntyt i magnezyt oraz stan nienasycenia dla minerałów siarczanowych, takich jak: anhydryt, gips i epsomit. Stan nasycenia i nieznacznego przesylenia syderytem charakterystyczny dla wód Cl-Ca utrzymuje się również po zmieszaniu tych wód z wodami  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  i  $\text{SO}_4\text{-Na}$ .

Modelowanie procesu mieszania wód z poszczególnych odwiertów z uwzględnieniem stężeń większej ilości składników kolmatogennych, tj. manganu, żelaza i baru wskazuje, że podczas mieszania wód prócz minerałów węglanowych i żelaza mogą wytrącać się minerały manganu (rodochrozyt) i baru (baryt). Wytrącanie się barytu jest bardziej prawdopodobne przy mieszaniu się wód z wodami typu  $\text{SO}_4\text{-Na}$ .

Wyniki modelowania wskazują, że powrotne zatłaczanie wód eksploatowanych wraz z gazem ziemnym ze złoża Przemysł może skutkować kolmatacją strefy przyodwiertowej. Uzyskane rezultaty mogą zostać wykorzystane do badań nad dobozem metody modyfikacji zatłaczanych wód w celu bardziej efektywnego wykorzystania odwiertów chłonnych.

*Praca została wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.555 Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu, AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.*

## LITERATURA

- Cisek, B. i Czernicki, J. 1988. Pole gazu ziemnego „Przemysł” oraz perspektywy poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w rejonie przemyskim. *Przegląd Geologiczny* 36 (6), s. 334–338.
- Dobrzyński D. 2006. Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce, *Przegląd Geologiczny* 54(11), s. 976–981.
- Dubielski, S. i Uliasz-Misiak, B. 2013. Diagnostyka dopływów wody złożowej do odwiertów wydobywczych na złożach węglowodorów. *Przegląd Górniczy* 69(12), s. 51–58.
- Jakubowicz, P. 2010. Wybrane problemy zagospodarowania odpadowych wód kopalnianych, *Nafta-Gaz* 5, s. 383–389.
- Karnkowski, P. 1993. *Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. Tom 2. Karpaty i zapadlisko przedkarpackie*. Kraków: Wyd. Geos, 256 s.
- Karta informacyjna złoża Przemysł. Baza danych MIDAS PIG-PIB [Online] Dostępne w: <http://geoportal.pgi.gov.pl/midas-web/pages/index.jsf?conversationContext=1> [Dostęp: 20.02.2017].
- Kluk, D. 2011. Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych. *Nafta-Gaz* 2, s. 98–106.
- Lewkiewicz-Małysa, A. i Winid, B. 2011. Geologiczne i geochemiczne aspekty chłonności otworów wykorzystywanych do zatłaczania wód złożowych, *Roczniki Ochrona Środowiska* 13, s. 1985–2000.
- Macioszczyk, A. 1987. *Hydrogeochemia*. Warszawa: Wyd. Geol., 474 s.
- Macuda i in. 2007 Macuda, J., Lewkiewicz-Małysa, A. i Konopka, E. 2007. Techniczne i technologiczne aspekty zatłaczania wód złożowych do górotworu. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 24(2), s. 799–806.
- Macuda, J. i Zawisza, L. 2006. Techniczne uwarunkowania składowania odpadów płynnych w górotworze metodą otworową. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 23(1), s. 333–340.
- Myśliwiec, M. 2004. Typy pułapek gazu ziemnego i strefowość występowania ich złóż w osadach miocenu wschodniej części zapadliska przedkarpackiego. *Przegląd Geologiczny* 52(8/1), s. 657–664.

- NPC 2011. *Management of produced water from oil and gas wells*. Working Document of the NPC North American Resource Development Study, Prepared by the Technology Subgroup of the Operations & Environment Task Group, Paper #2-17, September 15, 2011, 32 s. [Online] Dostępne w: [http://www.npc.org/Prudent\\_Development-Topic\\_Papers/2-17\\_Management\\_of\\_Produced\\_Water\\_Paper.pdf](http://www.npc.org/Prudent_Development-Topic_Papers/2-17_Management_of_Produced_Water_Paper.pdf) [Dostęp: 30.01.2017].
- Paces, T. 1972. Chemical characteristic and equilibration in natural water-felsic rock-CO<sub>2</sub> system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, s. 217–240.
- Parkhurst, D.L. i Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch- reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p. [Online] Dostępne w: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43> [Dostęp: 30.01.2017].
- Pazdro, Z. 1990. *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa: Wyd. Geol., 623 s.
- PGNiG 2010. Środowisko naturalne, 2010. Raport Społeczny PGNiG SA. s. 38–48. [Online] Dostępne w: [http://www.pgnig.pl/documents/10184/247756/07\\_Srodowisko\\_naturalne.pdf\\_/05e262bd-110e-419f-bcbe-12d64119451f](http://www.pgnig.pl/documents/10184/247756/07_Srodowisko_naturalne.pdf_/05e262bd-110e-419f-bcbe-12d64119451f) [Dostęp: 15.02.2017].
- Ślupczyński, K. i Przysaś, G. 2002. *Wody formacyjne utworów miocenu wschodniej części zapadliska przedkarpackiego*. Mat. arch. (niepublikowane).
- SPE 2011. *Challenges in Reusing Produced Water: White paper*. SPE. [Online] Dostępne w: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php> [Dostęp: 20.01.2017].
- Zubrzycki, A. 2004. Miocenne wody formacyjne strefy złoża gazu ziemnego „Przemysł” (SE część zapadliska przedkarpackiego) – wstępna interpretacja ich genezy i ewolucji. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 21(1), s. 493–503.

#### ASPEKTY HYDROGEOCHEMICZNE ZWIĄZANE Z MIESZANIEM WÓD ZŁOŻOWYCH ZATŁACZANYCH DO ZŁOŻA WĘGLOWODORÓW

##### Słowa kluczowe

wody złożowe, zatłaczanie, mieszanie wód, złożo gazu ziemnego

##### Streszczenie

Wody złożowe wydobywane razem z ropą naftową i gazem ziemnym, ze względu na ich ilość oraz skład chemiczny, stanowią problem dla firm naftowych eksploatujących złoża węglowodorów. Przeciętnie na świecie wydobywa się 2 do 3 razy więcej wody niż ropy. Ilość wydobywanych wód wzrasta wraz z czasem eksploatacji złóż, w przypadku złóż na końcowym etapie szczytowej produkcji ropy jest 5 do 8 razy większa niż ropy naftowej. Wody złożowe wydobywane z węglowodorami to najczęściej solanki o wysokiej mineralizacji. Duże ilości wysoko zmineralizowanych wód wydobywanych wraz z ropą i gazem są w różny sposób zagospodarowywane lub unieszkodliwiane. Najbardziej powszechny sposób unieszkodliwiania tych wód to zatłaczanie ich do warstw chłonnych.

W wyniku zatłaczania wód złożowych do złóż węglowodorów dochodzi do oddziaływania wód z formacją do składowania. W formacji tej mogą następować rozliczne reakcje wody złożowej ze środowiskiem skalnym. Zatłaczanie wód złożowych będzie powodowało również mieszanie wód, które naruszy stany równowagi reakcji chemicznych i wpłynie na zmianę chemizmu mieszających się wód.

Przeanalizowano metodą modelowania geochemicznego oddziaływania wód złożowych zatłaczanych do złoża gazu ziemnego Przemyśl. Przy wykorzystaniu programu PHREEQC przebadano reakcje chemiczne związane z mieszaniem wód złożowych różnych typów chemicznych. Stwierdzono możliwość wytrącania się odpowiednich minerałów jako efekt mieszania wód o zróżnicowanym składzie chemicznym.

#### HYDROGEOCHEMICAL ASPECTS ASSOCIATED WITH THE MIXING OF FORMATION WATERS INJECTED INTO THE HYDROCARBON RESERVOIR

##### Keywords

formation water, injection, water mixing, gas field

##### Abstract

Formation waters extracted with crude oil and natural gas, due to their amount and chemical composition can be a problem for petroleum companies operating hydrocarbon deposits. On average, the world generates 2 to 3 times more water than oil. On average, the world generates 2 to 3 times more water than crude oil. The amount of extracted water increases with the time of exploitation of the deposit, in the case of deposits at the final stage of depletion, the amount of extracted water is 5 to 8 times bigger than petroleum. Formation waters from hydrocarbons deposits are usually the highly mineralized brines. Large quantities of highly mineralized waters extracted with crude oil and gas are disposed of in various ways or neutralized. The most common way of disposing of these waters is by injecting them into rock mass.

As a result of injection of reservoir waters into hydrocarbon deposits, the waters interact with the storage formations. In these formations, there may be numerous reactions of mineral water with the rock environment. The injection of reservoir waters will also cause mixing of waters that can disturb the state of thermodynamic equilibrium and will alter the chemistry of these waters.

It was analyzed by the geochemical modeling of the interaction of the reservoir waters of Przemyśl natural gas field. Using the PHREEQC program, the chemical reactions related to the mixing of reservoir waters of different chemical types have been studied. It has been found that is possible to precipitation appropriated minerals as a result of mixing water with different chemical composition.