

Подземные Воды И Нефть

*Юсиф Харака, Брайан Хитчон
и Джеффри Ханор*

Подземные воды и нефть

The Groundwater Project

i

Юсиф Харака

Почетный - исследователь геохимик.
Геологическая служба США
Менло Парк, Калифорния. США

Брайан Хитчон

Президент ООО «Хитчон геохимические услуги»
Эдмонтон, Альберта. Канада

Джеффри С. Ханор

Почетный профессор. Отделение геологии и геофизики
Университета Луизианы, Батон-Руж, Луизиана. США.

Переводчики и научные редакторы перевода:

Чудаев Олег Васильевич

Доктор геолого-минералогических наук, профессор

Челноков Георгий Алексеевич

кандидат геолого-минералогических наук,

Геологический институт РАН,

Москва. Россия

Подземные воды и нефть

The Groundwater Project

Гельф, Онтарио, Канада

Эта оригинальная публикация проекта подземные воды (проект GW) не защищена авторским правом. Любая часть этой книги может быть воспроизведена в любой форме или любыми средствами без разрешения в письменном виде от авторов. Однако коммерческое распространение и воспроизводство строго запрещены.

Обратите внимание, что большинство книг проекта GW защищены авторским правом, и не допускается размещение документов проекта GW на других веб-сайтах или прямая отправка копий документов другим лицам. Работы проекта GW можно бесплатно скачать с веб-сайта gw-project.org. Любой может использовать публикации проекта GW и распространять ссылки gw-project.org. Пожалуйста, уважайте этот источник бесплатных знаний, который приносит пользу вам и всем тем, кто хочет узнать о подземных водах.

Издано: The Groundwater Project, Гельф, Онтарио, Канада, 2023.

Харака, Юсиф К.

Подземные воды и нефть / Авторы (Юсиф К. Харака, Брайан Хитчон и Джеффри С. Ханор) - Гельф, Онтарио, Канада, 2023.

423 страниц

ISBN: 978-1-77470-107-2

Рассмотрите возможность подписки на рассылку проекта GW, чтобы быть в курсе новых выпусков книг, событий и способов участия в этом проекте. Когда вы подписываетесь на наш список рассылки, вы помогаете нам создавать глобальное сообщество по подземным водам. Подпишитесь.

Ссылка APA (7-е изд.): Харака, Ю. К., Хитчон, Б. и Ханор, Д. С. (2023). Подземные воды и нефть®. Проект подземных вод. <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-041-9>.

Редакторы домена: Айлин Пётер и Джон Черри.

Совет: Джон Черри, Пол Хси, Инеке Калвей, Эвертон де Оливейра и Айлин Пётер.

Комитет по руководству: Джон Черри, Аллан Фриз, Пол Хси, Инеке Калвей, Дуглас Маккей, Эвертон де Оливейра, Бет Паркер, Айлин Пётер, Инг Фан, Уоррен Вуд, Ян Женг.

Переводчики и научные редакторы перевода на русский язык: Чудаев Олег Васильевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор; Челноков Георгий Алексеевич, кандидат геолого-минералогических наук.

Изображение на обложке: Поперечный разрез из публикации (Kharaka et al., 2007). Аэросъемка любезно предоставлена Кеном Джуэллом, USEPA, Ада, Оклахома (2005).



Посвящение

Мы посвящаем эту книгу нашим семьям и ученым, которые вдохновили нас провести глубокие исследования в области геологии и геохимии, включая Роберта М. Гаррелса, Дональда И. Уайта, Харольда С. Хельгесона и Фредерика А. Ф. Берри.

Содержание

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ И НЕФТЬ	I
AUTHORS	II
COPYRIGHT	III
ПОСВЯЩЕНИЕ	IV
СОДЕРЖАНИЕ	V
ПРЕДИСЛОВИЕ СОВЕТА ДИРЕКТОРОВ ПРОЕКТА «ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ»	X
ПРЕДИСЛОВИЕ РУКОВОДИТЕЛЯ ПРОЕКТА «ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ»	XII
ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ КНИГИ	XIV
ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ	XVI
БЛАГОДАРНОСТИ	XVIII
БЛАГОДАРНОСТИ	XIX
1 ВВЕДЕНИЕ	1
1.1 Темы, обсуждаемые в этой книге	5
1.2 Упражнения к разделу 1	8
2 КРАТКАЯ ИСТОРИЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	9
2.1 ВВЕДЕНИЕ В ИСТОРИЮ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	9
2.2 СОВРЕМЕННАЯ НЕФТЯНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	10
2.3 САММИТ ООН ПО ИЗМЕНЕНИЮ КЛИМАТА: КС26, 2021, Глазго, Шотландия	15
2.4 УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 2	16
3 БУРЕНИЕ, ЗАВЕРШЕНИЕ И ДОБЫЧА ФЛЮИДА ИЗ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН	17
3.1 ВВЕДЕНИЕ В БУРЕНИЕ, ЕГО ЗАВЕРШЕНИЕ И ДОБЫЧУ	17
3.2 БУРЕНИЕ СКВАЖИНЫ	17
3.3 ЗАВЕРШЕНИЕ СКВАЖИНЫ	18
3.4 ДОБЫЧА НЕФТИ	19
3.5 ЗАКРЫТИЕ СКВАЖИНЫ	20
4 ПОПУТНАЯ ВОДА ПРИ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДОВ	23
4.1 ВВЕДЕНИЕ, ПОПУТНАЯ ВОДА ПРИ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДАХ	23
4.2 ИСТОРИЧЕСКАЯ ПЕРСПЕКТИВА ОБЪЕМОВ И МЕНЕДЖМЕНТА ВОДЫ	24
4.3 ПОЛОЖЕНИЯ О КАЧЕСТВЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	30
4.4 КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ ДЛЯ ОРОШЕНИЯ	32
4.4.1 Опасность засоления	33
4.4.2 Опасность натрия	34
4.4.3 pH и щелочность	34
4.4.4 Токсичность специфических ионов	35
4.5 ПРАВИТЕЛЬСТВЕННЫЕ ПОСТАНОВЛЕНИЯ ПО ЗАЩИТЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	35
4.6 УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 4	37
5 ПОПУТНАЯ ВОДА ПРИ ДОБЫЧЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ	38
5.1 ВВЕДЕНИЕ, ПОПУТНАЯ ВОДА В НЕТРАДИЦИОННОЙ ДОБЫЧЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	38
5.2 ОБЪЕМ И СОСТАВ ЖИДКОСТИ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ПРИ ГИДРОРАЗРЫВЕ ПЛАСТА (ГРП)	42
5.3 ВОЗВРАТНАЯ ВОДА	44
5.4 ПЕРМСКИЙ БАССЕЙН: ПРОБЛЕМА ВОДЫ ПРИ НЕТРАДИЦИОННОМ СПОСОБЕ ДОБЫЧИ	47
5.5 ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДЫ И ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД	53
5.6 НЕФТЕНОСНЫЕ ПЕСКИ	57
5.6.1 Управление водными ресурсами	58
5.7 УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 5	60

6	НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОПУТНОЙ ВОДЫ	61
6.1	ВВЕДЕНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОПУТНОЙ ВОДЫ	61
6.2	МЕТОДЫ И ПРОЦЕДУРЫ В ПОЛЕ И В ЛАБОРАТОРИИ	65
6.3	ПОПУТНАЯ ВОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СКВАЖИН	73
6.4	КАРОТАЖ СКВАЖИН	73
6.5	ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ВОДНОГО ГОРИЗОНТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЧЕТЫРЬМЯ МЕТОДАМИ ОТБОРА ПРОБ	74
6.5.1	Результаты и обсуждение.....	77
6.6	НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОПУТНЫХ ВОД: В БАССЕЙНЕ И СТРАНЕ В ЦЕЛОМ	84
6.6.1	Критерии отбора стандартной формационной воды	84
6.6.2	Статистическая классификация элементов в попутной воде	87
6.6.3	Соленость	89
6.6.4	Основные элементы.....	90
6.6.5	Малые элементы	99
6.6.6	Микроэлементы	110
6.6.7	Индекс насыщения минералов.....	121
6.7	НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОПУТНОЙ ВОДЫ: ЛОКАЛЬНЫЙ МАСШТАБ НА МЕСТНОСТИ.....	124
6.7.1	Соленость воды	124
6.7.2	Катионы в попутной воде	131
6.7.3	Контроль концентрации катионов.....	134
6.7.4	Химическая геотермометрия и барометрия.....	136
6.7.5	Основные анионы в попутной воде	139
6.7.6	Рассолы богатые металлами	143
6.7.7	Геохимическое моделирование рудных флюидов	146
6.8	Влияние сланцев и других геологических мембран	147
6.9	ВЕКОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХИМИИ МОРСКОЙ ВОДЫ: ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ БАССЕЙНОВЫХ ВОД	149
6.10	УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 6	150
7	ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПОПУТНОЙ ВОДЕ	151
7.1	ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ	151
7.2	Монокарбоксильные кислотные анионы	151
7.3	Дикарбоксильные Кислотные Анионы	154
7.4	ДРУГИЕ РЕАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	155
7.5	ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕАКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	156
7.6	Токсичность попутной воды и сырой нефти.....	157
7.6.1	Токсичность сырой нефти и органических химических соединений	157
7.6.2	Токсичность неорганических химических соединений	159
7.7	УПРАЖНЕНИЯ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К РАЗДЕЛУ 7	161
8	ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПОПУТНОЙ ВОДЫ	162
8.1	ВВЕДЕНИЕ В ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ	162
8.2	ИЗОТОПЫ ВОДЫ	164
8.2.1	Формационная вода, возникшая из голоценовой метеорной воды.....	165
8.2.2	Формационная вода, возникшая из "старой" метеорной воды	166
8.2.3	Формационная вода, возникшая из коннатной морской воды	168
8.2.4	Коннатная вода, ассоциированная с эвапоритами	172
8.2.5	Рассолы смешанного происхождения.....	174
8.3	ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	175
8.3.1	Изотопы бора.....	176
8.3.2	Изотопы лития	177
8.3.3	Изотопы углерода	178
8.3.4	Изотопы серы.....	179
8.3.5	Изотопы Хлора.....	180

8.3.6	Изотопы Брома	181
8.3.7	Изотопы стронция	181
8.3.8	Изотопы кальция	182
8.4	ТРАДИЦИОННЫЕ И НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИЗОТОПЫ	183
8.5	РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА	184
8.6	УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 8	185
9	ГЕОХИМИЯ ПОПУТНОЙ ВОДЫ В БАСЕЙНАХ С СОЛЯНЫМИ КУПОЛАМИ	186
9.1	ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ ВОДЫ СОЛЯНЫХ КУПОЛОВ	186
9.2	ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БАСЕЙНА МЕКСИКАНСКОГО ЗАЛИВА	187
9.3	ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ СОЛЯНЫХ КУПОЛОВ	189
9.3.1	Соль, соленость и гидрогеология	190
9.3.2	Растворение соли: соляной купол залив Бей Маршан	191
9.3.3	Растворение соли: Уэльский соляной купол.....	193
9.3.4	Региональные вариации солености	194
9.4	ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФОРМАЦИОННОЙ ВОДЫ МЕКСИКАНСКОГО ЗАЛИВА.....	195
9.4.1	Химический состав формационной воды в отдельных соляных структурах.....	198
9.4.2	Влияние растворения соли на ресурсы подземных вод	201
9.5	УПРАЖНЕНИЯ, К РАЗДЕЛУ 9	202
10	ПОЛЕВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПОПУТНОЙ ВОДОЙ И НЕФТЮ 203	
10.1	Случай 1: Загрязнение подземных вод разливом сырой нефти	203
10.1.1	Устранение загрязнения на участке Бемиджи	204
10.1.2	Результаты и обсуждение.....	209
10.2	Случай 2: Загрязнение подземных вод попутной водой и нефтью на участке Осейдж, Оклахома.....	215
10.2.1	Введение	215
10.2.2	Исследование участка.....	218
10.2.3	Случай 2А: Загрязнение подземных вод на действующем нефтяном проявлении.....	220
10.2.4	Случай 2В: Загрязнение подземных вод на старых проявлениях нефти	235
10.3	Случай 3: Потенциальное влияние обмена катионов на состав и подвижность попутной воды	244
10.3.1	История участка	244
10.3.2	Полевые методы	246
10.3.3	Данные по почве	246
10.3.4	Мультикомпонентный катионный обмен.....	246
10.3.5	Рассчитанные составы поровой воды	249
10.3.6	Состав адсорбированных катионов в сравнении с анионным зарядом и соленостью... ..	249
10.3.7	Обсуждение	250
10.4	Случай 4: Ограничения использования уровней воды для определения направления потока жидкости в системах с переменной плотностью подземных вод. Полевые наблюдения.	253
10.4.1	Расположение и история участка.....	253
10.4.2	Геология участка.....	253
10.4.3	Распространение солености вблизи ям с попутной водой	254
10.4.4	Общая латеральная протяженность загрязнения солью.....	255
10.4.5	Гидрогеология участка: Модель с постоянной плотностью жидкости	257
10.4.6	Гидрология участка: Учет жидкости переменной плотности.....	260
10.4.7	Гидрология участка: Концептуальная модель.....	261
10.5	УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 10	262
11	ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАХОРОНЕНИЕ CO₂: ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОДЗЕМНУЮ ПИТЬЕВУЮ ВОДУ	263
11.1	ВВЕДЕНИЕ	263
11.2	ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ МОРЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ.....	265
11.3	УЛАВЛИВАНИЕ УГЛЕРОДА И ЕГО ЗАХОРОНЕНИЕ (CCS).....	271
11.3.1	Концепция хабов	275

11.3.2	Проекты, демонстрирующие хранение CO ₂ в недрах земли	279
11.4	Углекислый газ для увеличения извлечения нефти (EOR) и другое использование.....	285
11.5	Мониторинг CO ₂ и утечки рассолов из мест хранения.....	290
11.5.1	Близповерхностный мониторинг на участке Фрио (Frio), Техас	291
11.5.2	Близповерхностный мониторинг на участке ЗЕРТ (ZERT), Боземан, Монтана.....	293
11.5.3	Растворенные неорганические соединения.....	296
11.5.4	Изотопы углерода	301
11.6	Потенциальные воздействия на окружающую среду и риски для здоровья	302
11.6.1	Воздействие на окружающую среду	303
11.6.2	Проблемы здоровья и безопасность.....	304
11.7	УПРАЖНЕНИЯ К РАЗДЕЛУ 11	306
12	ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	307
12.1	РЕЗЮМЕ ТРЕХ ОСНОВНЫХ ЧАСТЕЙ КНИГИ	308
12.2	Важность попутной воды	309
12.2.1	Состав попутной воды.....	311
12.3	Будущие исследования.....	312
13	УПРАЖНЕНИЯ	316
	УПРАЖНЕНИЕ 1	316
	УПРАЖНЕНИЕ 2	316
	УПРАЖНЕНИЕ 3	316
	УПРАЖНЕНИЕ 4	317
	УПРАЖНЕНИЕ 5	317
	УПРАЖНЕНИЕ 6	317
	УПРАЖНЕНИЕ 7	318
	УПРАЖНЕНИЕ 8	318
	УПРАЖНЕНИЕ 9	319
	УПРАЖНЕНИЕ 10	319
	УПРАЖНЕНИЕ 11	319
	УПРАЖНЕНИЕ 12	319
	УПРАЖНЕНИЕ 13	320
	УПРАЖНЕНИЕ 14	320
	УПРАЖНЕНИЕ 15	320
	УПРАЖНЕНИЕ 16	321
	УПРАЖНЕНИЕ 17	321
	УПРАЖНЕНИЕ 18	321
	УПРАЖНЕНИЕ 19	321
	УПРАЖНЕНИЕ 20	322
	УПРАЖНЕНИЕ 21	322
	УПРАЖНЕНИЕ 22	322
	УПРАЖНЕНИЕ 23	323
	УПРАЖНЕНИЕ 24	323
	УПРАЖНЕНИЕ 25	324
	УПРАЖНЕНИЕ 26	324
14	ЛИТЕРАТУРА	326
15	ПРИЛОЖЕНИЯ	386
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1: СЛОВАРЬ.....	386
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ НОРМЫ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ	391
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3. НАЦИОНАЛЬНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ НОРМЫ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ, США	403
16	РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЙ.....	404

РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 1	404
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 2	404
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 3	404
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 4	405
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 5	405
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 6	406
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 7	406
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 8	406
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 9	407
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 10	407
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 11	408
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЮ 12	408
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 13	409
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 14	410
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 15	410
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 16	411
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 17	411
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 18	412
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 19	412
РЕШЕНИЯ УПРАЖНЕНИЯ 20	413
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 21	414
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 22	414
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 23	415
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 24	415
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 25	416
РЕШЕНИЕ УПРАЖНЕНИЯ 26	416
17 ОБ АВТОРАХ	418
17 ПЕРЕВОДЧИКИ.....	421

Предисловие совета директоров проекта «Подземные воды»

На Саммите Организации Объединенных Наций по воде, прошедшем в декабре 2022 года, делегаты договорились о том, что декларации всех основных мероприятий, связанных с подземными водами, будут объединены в 2023 году в одно обширное послание о подземных водах. Это послание было опубликовано на Саммите ООН по воде в 2023 году, историческом событии, которое привлекло внимание на самом высоком международном уровне к важности подземных вод для будущего человечества и экосистем. Послание определило проблемы, перед которыми стоит человечество, в области подземных вод и действия, необходимые для их решения. Ключевую роль в этом отводилась образованию населения. Тема всемирного дня воды 2023 года — "Ускорение перемен" соответствует целям проекта по подземным водам (GW-Project). Проект «Подземные воды» — это зарегистрированная канадская благотворительная организация, основанная в 2018 году и нацеленная на развитие образования в области подземных вод, как средство по ускорению действий, связанных с сохранением жизненно важных ресурсов подземных вод. Для этой цели мы создаем и распространяем знания через уникальный подход: демократизация знаний о подземных водах. Мы действуем в соответствии с этой задачей через наш веб-сайт gw-project.org, глобальную платформу, основанную на следующем принципе:

*"Знание должно быть бесплатным, и лучшее знание должно быть свободным знанием."
(Неизвестный).*

Миссия проекта — содействовать изучению подземных вод во всем мире. Это достигается путем предоставления доступных, увлекательных и высококачественных учебных материалов, бесплатно и на многих языках, всем, кто хочет узнать о подземных водах. Другими словами, проект предоставляет необходимые знания и инструменты для достижения устойчивого развития учения о подземных водах в интересах будущего человечества и экосистем. Это новый тип глобального образовательного проекта осуществляется благодаря участию преданной международной группы добровольных профессионалов из различных областей. Ученые, консультанты и пенсионеры вносят свой вклад, путем написания и/или рецензирования книг, направленных на разные категории читателей, от детей до студентов старших классов, бакалавров и магистров или профессионалов в области подземных вод. В этом участвуют более 1000 добровольцев из 127 стран и шести континентов - и их число растет.

В ближайшие годы будут онлайн опубликованы сотни книг, сначала на английском языке, а затем на других языках. Важным принципом книг проекта является привлечение внимания к визуализации; с четкими иллюстрациями для стимулирования пространственного и критического мышления. В будущем публикации будут также включать видео и другие динамичные учебные пособия. Издания со временем переиздаются с изменениями и дополнениями. Читатели приглашаются вносить свои рекомендации по улучшению публикаций.

Мы благодарим вас за участие в сообществе проекта «Подземные воды». Мы надеемся услышать о вашем опыте работы с материалами проекта и приветствуем ваши идеи и добровольцев!

Совет директоров проекта по подземным водам, январь 2023 года.

Предисловие руководителя проекта «Подземные воды»

Нефть и газ в течение последних ста лет были основой для бурного развития промышленности и процветания по всему миру. Это произошло, поскольку нефть заменила уголь и стала основным источником энергии в мире. В Соединенных Штатах Америки было пробурено пять миллионов нефтяных и газовых скважин, некоторые из которых достигли глубины пять километров, и почти миллион из них находятся в эксплуатации сегодня. Глобальное количество скважин намного больше.

На каждой буровой площадке происходит разрушение почвенного слоя и грунта, а вода вместе с нефтью с большой глубины, может случайно вылиться на дневную поверхность. Обычно эта соленая вода, и некоторая ее часть может проникнуть в неглубоко залегающие пресные подземные воды и загрязнить их. Помимо высокой концентрации основных солей, в ней содержится много других токсичных химических элементов, включая органические соединения. Таким образом, загрязнение является химически сложным и включает множество геохимических процессов.

Воздействие человека на окружающую среду и водные ресурсы проявляется в различных формах, но загрязнению вблизи устьев нефтяных и газовых скважин уделяется минимальное внимание общественности и большинство людей остаются в неведении. Эта книга посвящена загрязнению вблизи устья скважин с акцентом на традиционные нефтяные и газовые скважины. Она также рассматривает другие факторы влияния нефтяной промышленности на экологию и климат, включая нетрадиционные методы добычи, такие как гидравлический разрыв пластов, а также непосредственные выбросы парниковых газов при добыче углеводородов. Книга с более подробной информацией о нетрадиционных аспектах добычи нефти и газа готовится к публикации проектом по подземным водам.

Несмотря на то, что в этой книге используются примеры из Северной Америки, она является беспрецедентной по своему всестороннему охвату данной темы. Описывается широкий спектр химических элементов, их изотопные отношения во флюиде, в также геохимическое поведение, как на глубине, так и в близповерхностных условиях для многих нефтяных регионов мира. Рассматривается воздействие разлива нефти и сопутствующих вод на неглубоко залегающие подземные воды, в которых образуются загрязненные плюмы (шлейфы).

Трое авторов этой книги обладают большим опытом и выдающимися достижениями в изучении влияния нефтегазового бурения на водовмещающие породы и подземные воды. Они являются основными авторами научной литературы по этой теме. Доктор Юсиф Харака - почетный научный сотрудник Геологической службы США (USGS) в Менло-Парке, Калифорния; доктор Брайан Хитчон -

почетный научный сотрудник Альбертского исследовательского совета и президент компании «Хитчон геохимические услуги», Эдмонтон, Альберта; и доктор Джеффри Ханор - почетный профессор Луизианского университета в Батон-Руж, Луизиана. Вместе они описывают полную историю о воздействии добычи нефти на наши подземные водные ресурсы.

Джон Черри, Руководитель проекта по подземным водам Гвельф, Онтарио,
Канада, июнь 2023 года

Предисловие авторов книги

Эта книга посвящена влиянию разведки и добычи нефти и природного газа на окружающую среду, и в первую очередь на подземные воды. Добыча оказывают негативное воздействие на воздух, почву, поверхностные и подземные воды, а также экосистемы в США и по всему миру. Например, на каждый баррель нефти, производимый сегодня в США, мы получаем около десяти баррелей воды высокой солености (5000 до 300 000 мг/л растворенных веществ) и множество токсичных неорганических и органических химических соединений, которые значительно превышают критерии качества для питьевых и ирригационных вод. Эти воздействия происходят в первую очередь из-за неправильной утилизации больших объемов производимой (попутной) воды, случайных выбросов нефтепродуктов, а также из-за утечек неправильно законсервированных скважин.

Информация в этой книге представлена в трех основных разделах. Первый раздел - общее введение в проблему, за которым следует краткое введение в нефтяную промышленность, описывающее, как нефть и попутная вода доставляются на поверхность скважинами, пробуренными для добычи традиционным и нетрадиционным способами. Мы также предоставляем краткий обзор истории нефтяной промышленности, начиная с 1859 года, когда была пробурена первая коммерческая нефтяная скважина (скважина Дрейка) недалеко от Титусвилла, Пенсильвания.

Дана историческая перспектива по объему добычи сопутствующей воды и ее менеджменту. В течение почти столетия производители нефти просто сливали сопутствующие воды на земную поверхность, загрязняя реки и озера, некоторая их часть, естественно, проникала в природные подземные воды и загрязняла их также. Однако управлением сточной водой, в соответствии с нормами качества окружающей среды, начали серьезно заниматься только в 1970-х годах, после создания агентства по охране окружающей среды США (EPA).

Второй, и самый большой раздел книги - это подробное описание происхождения и эволюции химического и изотопного состава попутных и подземных вод. Мы обсуждаем органические и неорганические химические соединения и изотопы, которые являются токсичными для здоровья человека и окружающей среды, а также те, которые являются уникальными трассерами загрязнения нефтью.

Третий, и самый важный раздел, подробно описывает различные виды загрязнения природных подземных вод, как нефтью, так и сопутствующей ей водой. Именно здесь мы даем подробные полевые исследования загрязненных подземных вод на действующих нефтяных месторождениях, а также на месторождениях прошлых лет. В разделе, перед заключением, обсуждается глобальное потепление и его смягчение с помощью улавливания и хранения углерода в недрах земли (CCUS).

Книга предназначена для студентов магистрантов и профессионалов в области гидрогеологии, нефтяной добычи, геохимии и экологии. Она будет способствовать:

- пониманию сходства и различия между химией подземных вод и попутных нефтяных вод, так как эти различия могут быть применены к выявлению потенциального загрязнения подземных вод;
- развитию способности определять, когда деятельность и аварии нефтяной добычи могут повлиять на региональные подземные воды и окружающую среду, чтобы задавать соответствующие вопросы, основанные на глубоком знании геологии, нефтяных ресурсов и гидрогеохимии в каждой конкретной ситуации.

Наконец, если эти знания помогут читателю лучше защищать подземные воды и окружающую среду, то мы достигнем нашей основной цели - уменьшить риск негативного воздействия на окружающую среду при нефтегазодобыче.

Предисловие к русскому переводу

Для нас большая честь перевести на русский язык замечательную книгу “Groundwater and Petroleum” (Подземные воды и Нефть) известных гидрогеохимиков и гидрогеологов Ю. Харака, Б. Хитчон и Дж. Ханор. Авторы книги имеют международное признание во всем мире и хорошо известны в России своими достижениями. Юсиф Харака и Брайан Хитчон были одними из вдохновителей проведения международных симпозиумов «Взаимодействие вода-порода». Юсиф Харака активно продвигал и поддерживал проведение этих симпозиумов в Российской Федерации (Владивосток-1995г; Томск-2019г.). Он неоднократно участвовал в полевых и морских исследованиях на Дальнем Востоке России и внес неоценимый вклад в развитие гидрогеохимического направления в России, за что был награжден почетной грамотой Российской академии наук.

В предлагаемой книге изложены фундаментальные научные проблемы, практические шаги их решения, а также возможные негативные последствия скорого будущего, если не минимизировать отрицательные риски, от добычи углеводородов, их хранения и транспортировки. Безусловно, рассмотрение теоретических и практических сторон захоронения углекислого газа в водоносные слои земной коры, является актуальной и крайне перспективной целью, которой авторы уделяют большое внимание в своих исследованиях. Совершенно очевидно, чтобы предотвратить утечки CO₂, выбор места для его подземного хранения, требует детального анализа геологической и гидрогеологической ситуации, а также постоянного мониторинга за текущим состоянием. Для этого необходимы квалифицированные геологи, гидрогеологи, геохимики и другие специалисты. Огромный передовой научный и практический опыт авторов, изложен доступным языком для понимания широкому кругу специалистов, не только в области геохимии, гидрогеологии и геологии, но и студентам, изучающих науки о Земле. Образовательный тренд книги очень важен и совпадает с целями проекта «Подземные воды».

Авторы неоднократно повторяют, что приведенные в книге конкретные случаи загрязнения поверхностных и подземных вод углеводородами могут служить примером для других территорий. Российская Федерация-одна из ведущих стран в мире по добыче нефти и газа сталкивается с теми же проблемами, что изложены в книге. Особенно ценен опыт захоронения углекислого газа для основной нефтедобывающей провинции России - Западной Сибири. Для продвижения этой идеи здесь есть все необходимые предпосылки, в том числе специалисты высокого уровня в области гидрогеологии, гидрогеохимии и нефтедобычи, подготовленные видным ученым международного класса профессором С.Л. Шварцевым. Мы уверены, что книга будет востребована в университетах и на производстве.

Все вышесказанное, мотивировало нас взяться за перевод на русский язык этой книги и как можно скорее донести ее ценность до российской аудитории.

При переводе книги с английского на русский язык, естественно, основной задачей было донести адекватно до читателя смысл оригинала. Трудности возникали при нахождении соответствия русскоязычному пониманию, использованных в книге тех или иных терминов, названий, определений и т. д. Учитывая, что в геологической науке много терминов описательных, не имеющих четких количественных границ, они и трактуются разными исследователями по-разному, даже в пределах одной страны. Примеров можно приводить много. На наш взгляд, в сложных случаях будет полезным сравнить перевод с оригиналом, посмотреть в каком контексте тот или иной термин употребляется, чтобы избежать неправильного толкования.

Часть обозначений, названий, которые уже прижились в русскоязычной литературе, мы оставили без изменений, например TDS (общая минерализация) DOC (растворенный органический углерод) и др. Так же мы поступили с названиями органических соединений, оставив их в англоязычном написании. Географические названия мы старались давать, как на языке оригинала, так и в переводе. Мы не исключаем, что в переводе возможны неточности, поэтому будем благодарны за ваши предложения по улучшению качества перевода.

Д.г.-м.н., профессор О.В. Чудаев, к.г.-м.н. Г.А. Челноков

Благодарности

Мы благодарны Джону Черри (John Cherry), лидеру Проекта по подземным водам, за приглашение написать эту книгу, а особенно за его виденье и способность начать и поддерживать этот важный проект. Заявленная миссия проекта по подземным водам - глобальное продвижение обучения о подземных водах, и мы рады быть участниками такой важной цели.

Мы также благодарим следующих лиц за их тщательные рецензии и многочисленные полезные материалы для нашей книги.

❖ Прадип Аггарвал (Pradeep Aggarwal), работник Международного агентства по атомной энергии, Вена, Австрия, ныне пенсионер;

❖ Уильям Гантер (William Gunter), исследователь Альбертского исследовательского совета, Эдмонтон, Альберта, Канада, ныне пенсионер;

❖ Уильям Херкельрэт (William Herkelrath), почетный гидролог, Геологическая служба США (USGS), Менло-Парк, Калифорния, США;

❖ Жан-Филипп Нико (Jean-Philippe Nicot), старший научный сотрудник, Бюро экономической геологии, Геологическая школа Джексонов, Университет Техаса, Остин, Техас, США.

Отдельная благодарность Аманде Силлс, Джейми Бейну, Конни Брайсон (Amanda Sills, Jamie Bain, Connie Bryson), Вирджиния. МакГоуэн и Даниэлю Ноблу (McGowan, and Daniel Noble) из проекта по подземным водам за их корректуру текста этой книги. Мы благодарим Айлин Петер (Eileen Poeter) (Колорадская школа горных наук, Голден, Колорадо, США) за рецензирование, редактирование и подготовку этой книги.

Мы также хотели бы поблагодарить Атосу Абедини, Гила Амбатса, Евангелоса Какураса, Джеймса Тордсена, Марка Хьюбнера и Маттиаса Колера (Abedini, Gil Ambats, Evangelos Kakouros, James Thordsen, Mark Huebner, Matthias Kohler) за помощь в создании оригинальных иллюстраций, таблиц и форматировании текста в этой книге и оригинальных отчетах Ю. Хараки (Yousif Kharaka). Многие исследования Дж. Ханора по флюидам в осадочных бассейнах получили поддержку от Национального научного фонда. Проекты Frio и Cranfield управлялись Сью Ховорка (Sue Novorka) (Бюро экономической геологии, Университет Техаса, Остин), с финансовой поддержкой Национальной энергетической лаборатории (NETL) Министерства энергетики США. Исследование Zero Emission Research and Technology (ZERT) проводилось в рамках проекта ZERT под руководством Ли Спэнглера (Lee Spangler) и управлялось Лаурой Добек (Laura Dobeck) (Монтанский университет (MSU), Боземан, Монтана. Исследование ZERT в основном финансировалось Институтом электроэнергетики (EPRI), но также средства предоставлены EPA, DOE, Лабораторией Лоуренса Беркли и Геологической службой США (USGS).

Любое использование торговых наименований, фирм или продуктов приводится исключительно для описательных целей и не подразумевает одобрения со стороны правительства США.

Благодарности

Мы в первую очередь благодарим авторов книги, которые блестяще обобщили уникальные собственные и литературные данные, по подземным водам, связанных с нефтью и газом. Прекрасный и профессиональный язык авторов книги в заявительной степени облегчило нам перевод на русский. Мы также благодарим организаторов проекта, взявших на свои плечи благородную миссию-продвигать знания по подземным водам.

Большую практическую помощь нам оказала Emily Horodezny, Translation Coordinator - The Groundwater Project, за что мы очень благодарны.

1 Введение

Вода - неотъемлемый ресурс по всему миру, и поддержание ее качества имеет первостепенное значение для обеспечения здоровья населения и охраны окружающей среды. Данные Организации Объединенных Наций показывают, что более двух миллиардов человек в мире в настоящее время живут без достаточной безопасной питьевой воды, и это число, скорее всего, будет расти в будущем из-за увеличения населения, плохого управления водными ресурсами и изменениями климата (ООН, 2021).

Подземные воды, которые существуют под землей в насыщенных зонах, составляют более 95 процентов пресной воды на планете. Они могли бы сыграть важную роль в смягчении существующего и будущего глобального водного стресса, но для этого необходимы научные оценки, управление и защита подземных вод от всех источников загрязнения. Примерно 50 процентов населения мира зависит от подземных вод в повседневной жизни. Последние данные о воде (рисунок 1), предоставленные Геологической службой США (USGS), показывают, что в 2015 году подземные воды обеспечивали потребление пресной воды в США в объеме 31×10^{10} л/сут (литров в сутки или 8.3×10^{10} галлонов в день). Это более чем в два раза превышает потребление по сравнению с 1950 годом (13×10^{10} л/сут).

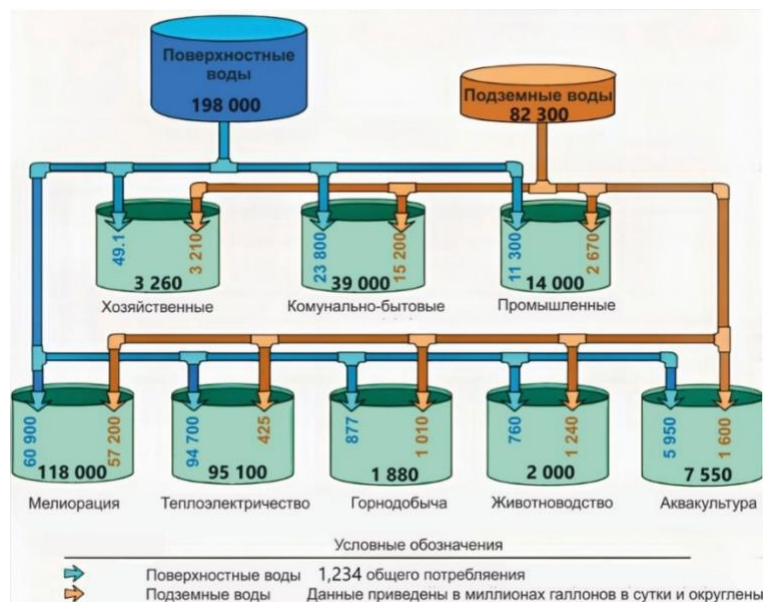


Рисунок 1 - Источники пресной воды (подземные или поверхностные) и цели ее использования в США в 2015 году. Данные представлены в миллионах галлонов в день (М гал/сут); 1 галлон = 3.79 литра (по данным Dieter et al., 2018).

В 2015 году в США доля использования подземных вод составляла:

- примерно 30% всей пресной воды;
- почти всю бытовую воду;

- 40% общественного водоснабжения;
- более 40% воды для полива;
- более половины всей воды, используемой в животноводстве (Dieter et al., 2018).

Подземные воды пополняются за счет атмосферных осадков, которые выпадают на поверхность земли, затем фильтруются через почву и ненасыщенную зону, пока не достигнут уровня грунтовых вод. Подземные воды добываются из водоносных горизонтов, которые располагаются в осадочных, магматических и метаморфических породах с высокой пористостью и проницаемостью и располагаются близко к поверхности Земли (Freeze & Cherry, 1979). Подземные воды движутся медленно, обычно со скоростями в диапазоне от 7 до 60 см/сут., поэтому вода может оставаться в бассейне сотни или тысячи лет.

Бассейны могут быть закрытыми, в случае если вода собирается под действием гравитации или давления жидкости между двумя слоями непроницаемых пород, а также открытыми, когда сверху нет непроницаемого слоя (*например, глин. прим. перевод.*). Залегание водоносных горизонтов, как правило, неглубокое, с уровнем воды менее 30 м, но в пустынях и аридных регионах зеркало подземных вод может, находится на глубине более 1500 метров (Freeze&Cherry, 1979; Reilly et al., 2008).

Энергия также является неотъемлемым товаром, который обеспечивает рост мировой экономики. Начиная с 1950-х годов, нефть и природный газ стали основными источниками первичной энергии для быстро растущего мирового населения, и их доминирование продолжается по сегодняшний день (Kharaka & Otton, 2007; Управление информации по энергетике США (EIA), 2021). В 2019 году нефть составляла 33% производства мировой энергии, природный газ - 24%, уголь - 27%, гидроэнергетика - 6%, возобновляемые источники - 5%, а ядерная энергетика - 4% (EIA, 2021). Прогнозы EIA (2021) показывают, что к 2050 году ядерная энергетика не увеличится значительно по сравнению с уровнем 2019 года, природный газ превысит уголь, и возобновляемые источники энергии опередят жидкие топлива, включая биотопливо, как основной источник мировой энергии. Однако нефть и природный газ в совокупности будут продолжать доминировать среди источников мировой энергии.

В отличие от водоносных горизонтов, нефтяные и газовые месторождения, как правило, находятся гораздо глубже - до 12 000 метров под поверхностью земли и для их добычи нужны глубокие скважины, пробуренные через один или несколько водоносных слоев. Техника защиты подземных вод давно играет важную роль в обеспечении экологической и человеческой безопасности во время бурения и добычи нефти и газа. Для предотвращения загрязнения подземных вод утечками из нефтяных или газовых скважин используются несколько слоев стальной обсадки и цемента (рисунок 2). Буровые растворы, состоящие в основном из бентонитовой

глины и воды с растворенным хлоридом калия (KCl), а также небольшими количествами других химических веществ и минералов, используются для смазывания буровых коронок, удаления обломков горной породы и поддержания давления в скважине во время бурения.

Большинство веществ в буровых растворах не токсичны и не вредны для окружающей среды, потому что регулирующие органы наложили ограничения на добавки, которые можно использовать при бурении скважин через пресные водоносные горизонты. Тем не менее, были случаи незаконного использования добавок к буровым растворам при бурении скважин через пресные подземные воды, что привело к их загрязнению (Phillips, 2015). Протечки буровых растворов, особенно когда они смешиваются с водами высокой минерализации и поступают в скважину из зон с высоким давлением, могут быть опасными для пресных подземных вод.

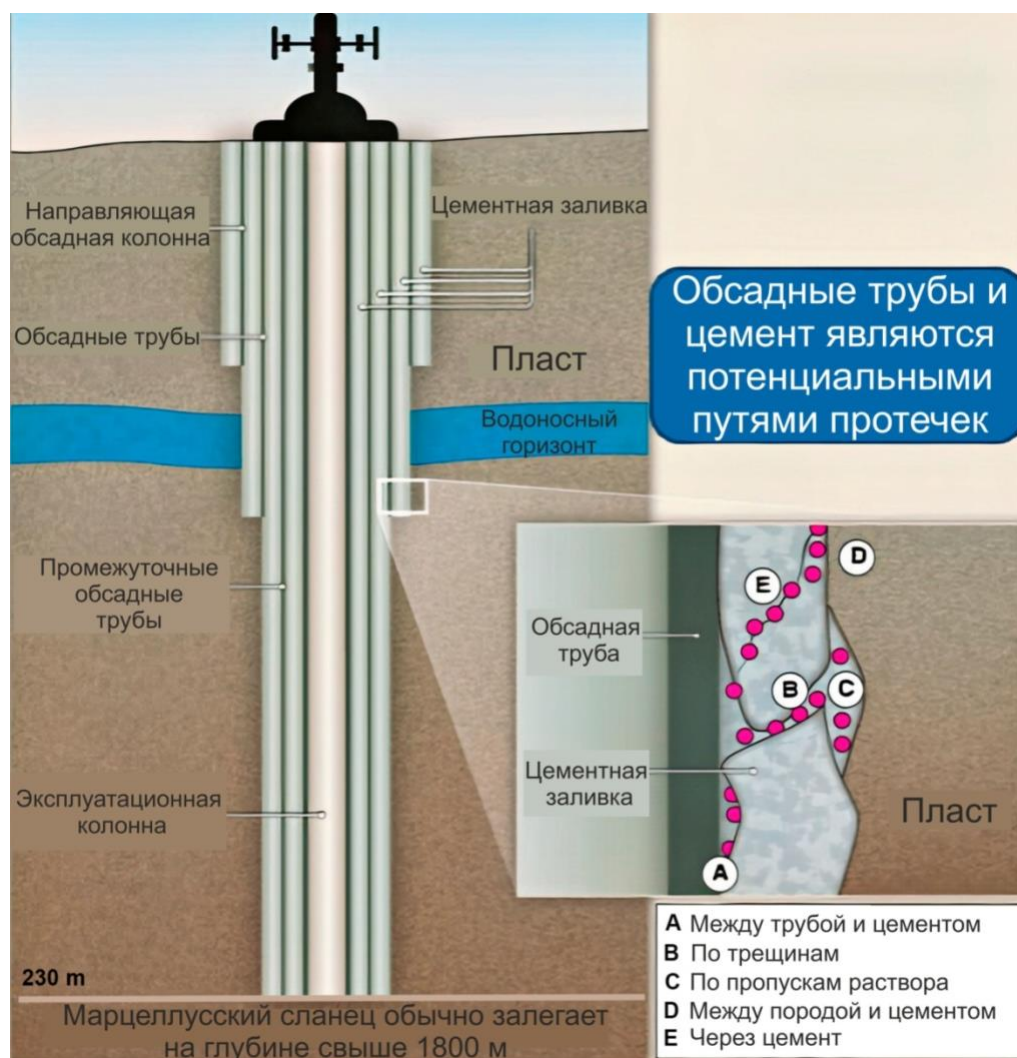


Рисунок 2 - Схема защиты водных горизонтов от загрязнения в результате протечек технологических вод и нефти. Используются несколько слоев стальных обсадных труб и цементирования. В типичной конструкции скважины Марцеллус (1) обсадная труба-кондуктор, длиной 12 метров, образует наружный барьер, ближайший к поверхности; (2) внешняя обсадная труба и цементный слой вокруг нее, которые простираются как минимум на 15 метров ниже водоносного горизонта; (3) кольцевое пространство между промежуточной обсадной трубой и внешней обсадной трубой заполняется цементом; и (4) эксплуатационная колонна погружается до зоны добычи (900-2800 метров) (изменено по Vidic et al., 2013).

Так очевидные преимущества использования углеводородов (угля, нефти и природного газа) сопровождаются серьезными негативными воздействиями на здоровье и окружающую среду. Эти процессы могут иметь масштаб локального, регионального и глобального характера (Everett et al., 2020; Kharaka & Otton, 2007; Meckel et al., 2021; Shaheen et al., 2022; EPA, 2019). Локальные и региональные последствия, включая загрязнение подземных вод, связанные с деятельностью в области добычи нефти, подробно обсуждаются в данной книге.

Глобальные последствия включают загрязнение воздуха и связанное с этим глобальное потепление, которое происходит из-за продолжающегося поступления больших и увеличивающихся объемов углекислого газа (CO_2) в атмосферу. По

сравнению с 31 миллиардом тонн CO₂ в 2011 году и 20 миллиардами тонн CO₂ в 1991 году, в 2019 году в атмосферу поступил 40,1 миллиард тонн CO₂, которые были получены в основном из-за сжигания ископаемого топлива (Friedlingstein et al., 2020).

Последствия этих событий кратко обсуждаются в книге, но подробно не раскрываются. Мы также в деталях не рассматриваем загрязнение подземных вод в результате утечек из подземных хранилищ топлива (USTs) или из-за крупных нефтяных разливов. USTs в домах и автозаправочных станциях представляют собой наибольшую угрозу качеству подземных вод в США. По всей стране насчитывается около 1,2 миллиона USTs, многие из которых были установлены до введения новых нормативов в 1988 году. Они вызывают опасения, потому что старые резервуары быстро корродируют, когда они погружены в почву без защиты (Управление по охране окружающей среды США (EPA), 2021).

Крупные нефтяные разливы привели к серьезным негативным последствиям в окружающей среде по нескольким разным сценариям, включая следующие:

- во время международных конфликтов, таких как вторжение Ирака в Кувейт в 1990 году, когда иракские солдаты подожгли 600 кувейтских нефтяных скважин и спустили 11 миллионов баррелей (1,49 миллиона м³) сырой нефти в Персидский залив (Michel, 2011);
- во время транспортировки по океану, как, например, разлив нефти с танкера Exxon Valdez в 1989 году, когда было выпущено 260 000 баррелей (42 000 м³) нефти в пролив Принц-Уильям, Аляска;
- из-за крупных выбросов из скважин, как, например, из скважины Lakeview Gusher #1, который произошел из-за высокого давления в нефтяной скважине пробуренной на месторождении Мидвей-Сансет в округе Керн, Калифорния, в 1910–1911 годах. Этот выброс был крупнейшим разливом нефти в истории, продолжавшийся 18 месяцев и выпустивший 9,4 миллиона баррелей (1,5 миллиона м³) сырой нефти и попутной воды; менее половины вылившейся нефти было собрано. Остальное испарилось или просочилось в землю, загрязняя воздух, почву и подземные воды (Franks & Lambert, 1985). Аналогично, 4,9 миллиона баррелей (0,78 млн м³) сырой нефти и попутной воды, были выпущены в течение 87 дней в 2010 году из скважины Deerwater Horizon в Мексиканском заливе. Это было самым крупным морским разливом нефти в истории (McNutt et al., 2012; Michel et al., 2013; Национальное управление по океану и атмосфере (NOAA), 2020).

1.1 Темы, обсуждаемые в этой книге

Книга "Подземные воды и нефть" посвящена в первую очередь экологическим воздействиям на подземные воды, которые возникают во время разведки и добычи нефти и природного газа, включая природный газ из угольных пластов (CBNG). Эти

операции вызывают негативное воздействие на воздух, почву, поверхностные и подземные воды, а также экосистемы в тридцати шести производящих штатах США и по всему миру (Kharaka & Dorsey, 2005; Kharaka & Hanor, 2014; Richter & Kreitler, 1993; Soeder & Kent, 2018). Негативное воздействие возникло в основном из-за случайных выбросов и неправильной утилизации части производимой воды, которая представляет собой соленую воду, добываемую вместе с нефтью и природным газом.

В настоящее время в США на каждый баррель добываемой нефти приходится приблизительно десять баррелей высоко соленой попутной воды, что составляет приблизительно 20 миллиардов баррелей в год (3,2 миллиарда м³/год) (Kharaka et al., 1995; Kharaka & Otton, 2007; Solomon, 2021; Veil, 2020). В последние двадцать лет в США значительно увеличился объем производства нефти и природного газа из сланцевых и плотных пластов, требующих внедрения под значительным давлением больших объемов воды с проппантом (песком или керамическими частицами, а также химикатами). Так, например, в 2019 году, 63% (7,7 миллиона баррелей/сут. или 1,2 миллиона м³/сут.) добычи сырой нефти и 87% добычи природного газа в США пришлось на сланцевые и плотные залежи (EIA, 2021).

В следующих разделах этой книги мы обсудим химические аспекты попутно извлекаемой (сопутствующей добыче нефти) воды, которая добывается вместе с нефтью и газом в результате гидроразрыва пласта, а также связанное с этим процессом возможное загрязнение природных подземных вод и индуцированные сейсмические явления.

Негативное воздействие на окружающую среду и нарушение поверхности, в размере нескольких гектаров на каждую скважину, возникают в результате подготовки и непосредственной добычи нефти и газа. В первую очередь это вырубка леса, строительство дорог, резервуаров для нефтяных отходов, солевых водохранилищ, а также строительство производственных объектов.

Кумулятивное воздействие этих операций велико, поскольку в США с 1859 года, когда была пробурена первая нефтяная скважина Дрейка, недалеко от Титусвилля, Пенсильвания, было пробурено около 5 миллионов нефтяных и газовых скважин. В настоящее время в эксплуатации находится приблизительно 900 000 скважин (Information Handling Services (IHS), 2018; Kharaka & Otton, 2007; Rostrom & Arkadakskiy, 2014; Veil, 2020).

Для данной книги мы предполагаем, что читатели обладают базовыми знаниями в области геологии, гидрологии и химии, но менее знакомы с практикой добычи нефти.

В приложении 1 представлен словарь терминов, имеющих отношение к темам, обсуждаемым в этой книге.

Книга разделена на три основные части:

1. Первая часть включает в себя общее введение, за которым следует введение в нефтегазовую индустрию, описывая добычу нефти путем бурения скважин традиционным и нетрадиционным способами. Каким образом поступает сопутствующая нефти вода, известная как формационная или поднефтянная рассол. Мы кратко рассматриваем историю добычи нефти и менеджмент попутной воды в США. Хотя нефть и природный газ загрязняют в некоторых местах непосредственно подземные воды, мы более подробно обсуждаем загрязнение именно попутной водой.
2. Вторая часть является самой обширной, поскольку она подробно описывает химический и изотопный состав сопутствующей воды на основе анализа литературы, включающей множество публикаций, авторами или соавторами которых мы являлись за последние пятьдесят или более лет исследований в области взаимодействия воды, горных пород и нефти. Мы акцентируем внимание на двух обширных базах геохимических данных, одна из которых предоставляет данные Альбертского седиментационного бассейна (Hitchon, 2023), а вторая содержит данные для нескольких нефтяных месторождений и бассейнов в США (Blondes et al., 2019; Kharaka & Hanor, 2014). Информация сравнивается и противопоставляется с химическими и изотопными данными, иллюстрирующими средний состав атмосферных осадков, подземных вод и рассолов в седиментационных бассейнах. Это позволяет читателям оценить, насколько сильно химический состав неглубоких подземных вод отличается от состава попутной воды, которая может быть значительным загрязнителем. Мы обсуждаем органические и неорганические химические вещества, а также изотопы, которые являются токсичными для человеческого здоровья и окружающей среды, но некоторые из которых могут служить уникальными маркерами для выявления загрязнения поступающего из нефти.
3. Третья часть, возможно, самая важная, поскольку она описывает различные способы загрязнения подземных вод попутной водой и нефтью. Мы иллюстрируем случаи подобного загрязнения на существующих нефтяных месторождениях, а также на старых месторождениях, где добыча нефти закончилась много лет назад (Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007). Обсуждается разлив сырой нефти в регионе Бемиджи, который был предметом мультидисциплинарных исследований на протяжении более чем тридцати лет. Около 10 000 баррелей (1590 м³) сырой нефти пролилось из поврежденного трубопровода диаметром 34 дюйма недалеко от Бемиджи, Миннесота, 20 августа 1979 года (Delin et al., 1998). Нефть просочилась через почву и плавала по поверхности грунтовых вод в моренных отложениях. Мероприятия по ликвидации не привели к

полному извлечению нефти и токсичных химических веществ из подземных вод (Delin & Herkelrath, 2014; Delin et al., 2020). В последнем разделе третьей части, мы обсуждаем вопросы, связанные с местным, региональным и глобальным воздействием на окружающую среду при улавливании, утилизации и геологическом хранении углерода (CCUS).

Наши основные цели для читателей этой книги - аспирантов, геохимиков-нефтяников, экологов и других ученых и инженеров, интересующихся гидрогеологией, геохимией и экологией, - заключаются в том, чтобы, во-первых, понять сходства и различия между химическим составом подземных и попутных нефтяных вод, которые могут быть применены к потенциальному загрязнению одних вод другими. Во-вторых, развить понимание, когда производственная деятельность и аварии в нефтяной промышленности могут оказать влияние на местные грунтовые воды, чтобы задавать соответствующие вопросы, опираясь на глубокое понимание геологии, нефтяного дела и гидрогеохимии в каждой конкретной ситуации. И, наконец, для того чтобы читатели могли продвинуться вперед в защите окружающей среды, включая подземные воды.

Если, таким образом, читатели улучшат свои знания, то мы достигнем нашей основной цели - содействовать полезному использованию углеводородных ресурсов при минимальном негативном воздействии на окружающую среду.

1.2 Упражнения к разделу 1

[Ссылка на упражнение 1](#) ↓

2 Краткая история нефтяной промышленности

2.1 Введение в историю нефтяной промышленности

Нефть имеет долгую историю: ее находили в нефтяных выходах и смоляных ямах и использовали для освещения, медицины и даже военных целей в древности. Ее полутвердая форма, асфальт (битум), который естественным образом находится в больших количествах у реки Евфрат в Ираке, был использован согласно Геродоту, более четырех тысяч лет назад для мощения улиц и строительства стен и башен в Вавилоне (Beloe, 1830). В Китае, одно из ранних китайских письменных источников, упоминает о добыче и использовании нефти в первом веке. Кроме того, китайцы были первыми, кто использовал нефть в качестве топлива уже в четвертом веке до нашей эры, согласно Форбсу (Forbes, 1958). Первые известные нефтяные скважины были пробурены в Китае примерно в 347 году нашей эры. Они имели глубину до 800 футов (240 метров) и бурились с использованием насадок, присоединенных к бамбуковым жердям. (*Трудно представить вращающую колонну из бамбуковых жердей, длиной 240 м., прим. Перевод.*) Нефть сжигали, чтобы испарить воду и получить соль. К десятому веку обширные бамбуковые трубопроводы соединяли нефтяные скважины с соляными источниками. Говорится, что в древних записях Китая и Японии содержится много упоминаний об использовании природного газа для освещения и отопления (Gorman, 1993). Улицы Багдада, Ирак, во время его основания в 762 году н.э., были мощены смолой, полученной из природных месторождений нефти в регионе. В девятом веке начали использовать нефтяные месторождения в районе современного Баку, Азербайджан. Эти месторождения были описаны Марко Поло в тринадцатом веке, который оценил их объем в сотни корабельных погрузок. Дистилляцию (перегонку) нефти для производства топлива для керосиновых ламп подробно описали персидские и арабские химики девятого века (Forbes, 1958). Арабские и персидские химики также перегоняли сырую нефть для производства легко воспламеняющихся продуктов для военных целей. Благодаря Исламской Испании перегонка нефти стала доступной в Западной Европе уже в двенадцатом веке (Boverton, 1911). Первое упоминание о нефти в Америке датируется 1595 годом и связано с отчетом сэра Уолтера Ролея об озере Ла-Бреа на современном карибском острове Тринидад, Республика Тринидад и Тобаго. Тридцать семь лет спустя отчет о посещении нефтяных источников в Нью-Йорке францисканцем Жозефом де ла Рошем д'Альоном был опубликован в "Истории Канады" Габриэля Сагарда. Нефтяные выходы в Пенсильвании были обозначены на карте Питера Калма в его работе "Путешествие в Северную Америку", впервые опубликованной в 1753 году (Boverton, 1911). С 1745 года начали добывать нефть из песчаных пластов в Мерквильер-Пешельбронне в регионе Эльзас, Франция. Месторождение нефти Пешельбронн было активно до 1970 года и было местом рождения семьи

Шлюмберже; их нефтепромышленное предприятие сейчас является крупнейшей в мире компанией по бурению в море. Первый современный нефтеперерабатывающий завод был построен в Пешельбронне в 1857 году (New York Times, 1880).

2.2 Современная нефтяная промышленность

Нефтегазовая отрасль сегодня – это многомиллиардная индустрия, которая начала свой путь скромно с примерно 1850 года, когда в нескольких странах были пробурены коммерческие скважины для добычи сырой нефти, в основном для керосина и нефтяных ламп. На вопрос о том, где и когда была пробурена первая коммерческая нефтяная скважина, трудно дать однозначный ответ. Биби-Гейбат является нефтегазоконденсатным месторождением, расположенным на западном побережье Каспийского моря в современном Азербайджане, который тогда входил в состав Российской империи и был известен как Страна Огня из-за древних горящих нефтяных и газовых выходов. В 1846 году, за двенадцать лет как нефть была обнаружена в Ойл-Спрингс, Онтарио, Канада, нефтяная скважина на крупном нефтяном месторождении Биби-Гейбат в столице Баку, заложила основу для промышленного производства "черного золота" в Азербайджане. К 1899 году Азербайджан возглавлял мировое производство и переработку нефти и выработал половину всей нефти в мире в тот год. С 1899 по 1901 год российская нефтяная индустрия в Баку была первой в мире по общему объему добычи, достигая 84,3 миллиона баррелей (13,4 миллиона м³) нефти ежегодно. В то время производство в США составляло около 66,7 миллионов баррелей в год (10,6 миллионов м³) (Mir-Babayev, 2021). Однако скважина Эдвина Л. Дрейка, пробуренная в 1859 году и изначально производившая 25 баррелей нефти в день (4 м³/день) с глубины 21 метр (69 футов) в долине Ойл Крик недалеко от Титусвила, Пенсильвания, США, считается первой современной скважиной (Brice, 2009). Есть несколько причин, почему выбрали скважину Дрейка:

1. Она была пробурена, а не вырыта вручную.
2. Для бурения скважины использовался паровой двигатель.
3. С ней была связана компания (компания Seneca Oil с Дрейком в должности президента).
4. Это вызвало крупный нефтяной бум, первую нефтяную лихорадку не только в Пенсильвании, но и на всей территории США.

Титусвилль и другие города на берегах Ойл Крик быстро расширились, поскольку количество нефтяных скважин и нефтеперерабатывающих заводов значительно увеличилось в регионе. В 1875 году сырая нефть была обнаружена Дэвидом Бити у себя дома недалеко от Уоррена, Пенсильвания. Это привело к открытию нефтяного месторождения Брэдфорд, которое к 1880-м годам производило 77 процентов всей мировой нефти. Нефть быстро стала одним из самых

ценных товаров в США, и железные дороги расширялись в западной Пенсильвании для доставки нефти по всей стране и на экспорт. Ежегодный объем добычи сырой нефти в США стремительно увеличивался с 2000 баррелей (318 м³) в 1859 году до 4,2 миллионов баррелей (0,72 миллиона м³) в 1869 году и 20 миллионов баррелей (3,17 миллиона м³) в 1879 году. В это время США были главным производителем нефти в мире, и их быстрое развитие стимулировалось непрерывным промышленным развитием Европы. Европейские, и особенно британские фабрики, начали массово импортировать большие объемы дешевой американской нефти в 1860-х годах. К середине 1870-х годов нефтяная индустрия была хорошо отлажена, бурение скважин и контроль над производством был установлен. Добыча нефти в Пенсильвании достигла пика в 1891 году и позже была превзойдена западными штатами, такими как Калифорния, Техас и Оклахома, но часть нефтяной индустрии осталась в Пенсильвании. К концу девятнадцатого века Российская империя, в частности компания Вранobel в Баку, Азербайджан, заняли лидирующие позиции в производстве нефти (Мир-Бабаев, 2021).

В 1908 году Галицийские нефтяные месторождения сделали Австро-Венгерскую империю третьей по величине страной-производителем нефти после США и Российской империи. К 1910 году крупные нефтяные месторождения были обнаружены и добывались на коммерческом уровне во многих странах, включая Голландскую Восточную Индию (1885, на острове Суматра), Персию (1908, Масджед Солейман), Венесуэлу (1914, в бассейне Маракайбо) и Мексику (1901, нефтяное месторождение Эбано). В 1920-1940 годах были обнаружены значительные нефтяные запасы и добыто большое количество нефти в Ираке, Иране, Саудовской Аравии и странах Персидского залива. Начиная с 1947 года важные нефтяные месторождения были открыты в Альберте (Канада). Бурение на нефть на месторождении Oil Rocks (Нефть Дашлары, или *Нефтяные Камни*, прим. Перевод.) в Каспийском море у Азербайджана в итоге привело к постройке города на сваях в 1949 году. Доступность нефти и возможность её добычи стали важными для военной мощи до и после Первой мировой войны, особенно для нескольких национальных флотов (например, США, Великобритании, Италии), поскольку они перешли с угля на более эффективные масла в горелочных котлах. Автомобили, танки и самолеты перешли на двигатели, использующие продукты переработки нефти, что заложило базу для бурного развития нефтепереработки и химической промышленности. (Fromkin, 1989). Важность нефти продолжала расти в последующих конфликтах двадцатого века, включая Вторую мировую войну, во время которой нефтяные объекты были ключевыми стратегическими активами, которые часто подвергались атакам и разрушению (Baldwin, 1959).

В 1950-1960 годах развитие современной сейсмической технологии позволило расширить поиск нефти и природного газа на континентальном шельфе. С 1970-х годов все большая часть мирового поиска проходит в морских акваториях, используя

передовые сейсмические методы, улучшенные технологии каротажа скважин и компьютерной обработки данных. Рост цен на нефть и новые технологии сделали разведку финансово привлекательной в областях, которые ранее не вызывали интереса, в том числе в глубоководной части акваторий. Высокие цены на нефть также обеспечивают улучшенное извлечение углеводородов из пластов, включая применение метода нагнетания углекислого газа (Bjørlykke, 2010).

До середины 1950-х годов уголь был основным источником энергии в мире; нефть и природный газ заменили уголь и продолжают своё доминирование до сегодняшнего дня. Согласно BP Statistical Review of World Energy 2020, в 2019 году по всему миру было добыто более 95 миллионов баррелей нефти в день (~15 миллионов м³/день сырой нефти), что немного превышает уровень 2018 года, но на 17 процентов выше, чем в 2009 году. Несмотря на растущее международное устремление, особенно после Парижского соглашения 2016 года, перехода от нефти и других углеводородов на альтернативные источники энергии, в связи с глобальным потеплением и связанным с ним изменением климата, нефть и природный газ остаются на данный момент доминирующими компонентами мирового энергоснабжения.

США стали крупнейшим производителем сырой нефти в мире в 2017 году, а в 2019 году произвели 12,2 миллиона баррелей в день (1,94 миллиона м³/день), что эквивалентно 18 процентам глобальной добычи. США опередили Саудовскую Аравию благодаря существенному увеличению добычи нефти и природного газа из неконвенциональных (нетрадиционных) источников энергии: сланцевые и другие плотные пласты (об этом подробнее рассказано в разделе 4). Добыча из нетрадиционных источников стала возможной благодаря революции в гидравлическом разрыве пород (ГРП), вызванной недавними достижениями в области горизонтального бурения слабопроницаемых пластов, телеметрии на забое скважины и массовому гидравлическому разрыву пластов с использованием «скользящей воды» (вода с добавлением химических веществ для увеличения потока).

Начиная с 1991 года, но в основном после 2007 года, в США значительно увеличилась добыча газа и нефти из сланцевых, алевритовых и других пластов с очень низкой проницаемостью (менее 0,1 мД; миллидарси) (Arthur&Cole, 2014; Kharaka et al., 2020; EIA, 2018). Добыча сырой нефти в США резко увеличилась с 5,0 миллионов баррелей в день (0,80 миллиона м³/день) в 2008 году до 12,2 миллионов баррелей в день (1,94 миллиона м³/день) в 2019 году, при этом 63 процента производства были получены из нетрадиционных источников. Добыча природного газа в США также резко увеличилась — с 0,4 триллиона кубических футов (Tcf) в 2000 году до 34 Tcf в 2019 году; 87 процентов были получены из сланцевых и плотных пластов (EIA, 2021).

Однако добыча нефти и природного газа из нетрадиционных источников имеет свой набор воздействий на окружающую среду, включая загрязнение

подземных и поверхностных вод, а также сейсмичность, о чем подробнее будет рассказано в разделе XX (Bonetti et al., 2021; Maloney et al., 2017; Patterson et al., 2017). Гидроразрыв требует больших объемов пресной воды, что представляет собой проблему в западных штатах США, где водные ресурсы ограничены и необходимы для других нужд. Галлегос и другие (Gallegos et al., 2015) рассчитали медианные объемы в 15 000 м³/скв. и 19 000 м³/скв. для гидравлического разрыва нефтяных и газовых скважин соответственно.

Саудовская Аравия занимает второе место по добыче сырой нефти, производя 11,8 миллиона баррелей в день (1,87 миллиона м³/день), что составляет 12,4 процента глобальной добычи в 2019 году. Саудовская Аравия является крупнейшим в мире экспортером нефти и возглавляет Организацию стран-экспортеров нефти (ОПЕК), которая пытается контролировать мировую добычу нефти и цены на нефть. Россия произвела 12 процентов мировой нефтяной продукции в 2019 году, составив 11,5 миллионов баррелей в день (1,82 миллиона м³/день). Канада заняла четвертое место, производя 5,6 миллиона баррелей в день (0,89 миллиона м³/день), что составляет около 6 процентов глобальной добычи. После Венесуэлы и Саудовской Аравии у Канады есть третьи по величине подтвержденные запасы нефти, в основном в нефтяных песках Альберты. Наконец, Ирак, один из основных членов ОПЕК, занял пятое место по добыче нефти в 2019 году, производя 4,6 миллиона баррелей в день (0,73 миллиона м³/день), что близко к 5 процентам общей мировой добычи.

В истории произошло несколько нефтяных кризисов, вызванных национальными и международными конфликтами. Самый серьезный нефтяной кризис случился в 1973-1974 годах, когда арабские члены ОПЕК объявили о нефтяном эмбарго. Эмбарго было нацелено на США, но включило в себя также Великобританию и другие страны за их поддержку Израиля во время войны «Судного дня» (1973 год). К концу эмбарго в марте 1974 года цена на баррель нефти выросла почти на 300 процентов: с 3 долларов США до почти 12 долларов США по всему миру (Black, 2012). Эмбарго вызвало нефтяной кризис, или "шок", с множеством краткосрочных и долгосрочных последствий для мировой экономики и политики (Mauger, 2006).

После энергетических кризисов, вызванных нефтяным эмбарго арабов в 1973-1974 годах и исламской революцией в Иране в 1979 году, было много обсуждений и беспокойства по поводу нефти как ограниченного ресурса, который в конечном итоге иссякнет, по крайней мере, как экономически выгодный источник энергии. Хотя тогда прогнозы будущего снабжения были довольно мрачными, последующий период увеличения производства и снижения спроса, привел к нефтяному избытку и значительному снижению цен на нефть в 1980-х годах. Однако избыток не продолжался долго, и к 2010-м годам вновь возникли опасения относительно "пика нефти". Цикл нефтяного избытка и снижения цен вернулся в 2016 году после использования новых технологий, позволяющих добывать нефть и природный газ из

нетрадиционных источников: сланцевых и плотных пород. Кроме того, пандемия вируса COVID-19 в 2020-2021 годах снизила использование ископаемого топлива по всему миру примерно на 7 процентов и привела к обвалу цен на сырую нефть и бензин.

Основная озабоченность по поводу использования угля, нефти и других горючих ископаемых, сегодня (2023 год) обусловлена глобальным потеплением и связанным с ним климатическими проблемами, вызванными постоянным увеличением больших объемов выброса CO₂ в атмосферу при сжигании горючих полезных ископаемых (Friedlingstein et al, 2020). Глобальная температура уже повысилась на 1,2 °C по сравнению с до индустриальным периодом (1885–1900 гг.) и прогнозируется, что к 2100 году она увеличится до 2,7°C. Потенциально неблагоприятные последствия, связанные с потеплением климата, включают в себя следующие:

1. подъем уровня мирового океана из-за таяния горных ледников, полярных ледяных шапок и потепления океанов;
2. увеличение частоты и интенсивности лесных пожаров, наводнений, засух и тропических штормов;
3. изменения в количестве, времени и распределении осадков, снега и водного стока.

Повышение концентрации CO₂ в атмосфере также увеличивает количество растворенного CO₂ в океанской воде, повышая ее кислотность (уменьшая pH с 8,1 до 8,0), что может вызвать нарушения в коралловых рифах, морском планктоне и некоторых морских экосистемах (Межправительственная группа по изменению климата (IPCC), 2022; Kharaka & Hanor, 2014; NRC, 2020; Sundquist et al., 2009).

Для борьбы с изменением климата и его многочисленными негативными глобальными последствиями лидеры мира из 195 стран на Конференции ООН по изменению климата (COP21) в Париже достигли исторического Парижского соглашения 12 декабря 2015 года. Стороны обязались существенно сократить свои выбросы парниковых газов для ограничения глобального повышения температуры к 2100 году до уровня значительно ниже 2°C и продолжать усилия по ограничению повышения температуры до 1.5 °C относительно до индустриальных времен. Страны также пообещали пересматривать и усиливать свои обязательства по сокращению выбросов каждые пять лет, обеспечивая тем самым устойчивую тенденцию, направляющую глобальные усилия на многие десятилетия вперед (UN, 2015).

В 2021 году IPCC ООН выпустила свою первую крупную оценку глобального потепления, вызванного человеком с 2013 года. Доклад показывает, как мир резко изменился за восемь лет. Произошло потепление более чем на 0,3°C и на 1,2°C выше до индустриального уровня. Погода стала более суровой, уровень моря заметно повысился, горные ледники, и полярные льды сильно уменьшились. Будущее

изменение климата окажет значительное воздействие на водный цикл Земли, и ожидается, что оно усилит интенсивность как осадков, так и засух. Эти изменения, в свою очередь, влияют на другие связанные риски, такие как наводнения и лесные пожары, которые имеют серьезное воздействие на подземные воды. Под давлением обеспокоенной общественности и корпораций многие страны выразили готовность сдерживать свои выбросы углерода (IPCC, 2021, 2022).

2.3 Саммит ООН по изменению климата: КС26, 2021, Глазго, Шотландия

13 ноября 2021 года дипломаты из приблизительно 200 стран достигли крупного соглашения, направленного на усиление борьбы с изменением климата, призывая правительства вернуться к обсуждению в 2022 году с более сильными планами по сдерживанию выбросов, приводящих к потеплению планеты. Саммит призвал богатые страны, включая США, Канаду, Японию и Западную Европу, "как минимум удвоить" финансирование к 2025 году для защиты наиболее уязвимых стран от опасностей более жаркой погоды. Богатые страны, на сегодняшний день, составляют всего 12 процентов глобального населения, но несут ответственность за 50 процентов всех выбросов парниковых газов, высвобождаемых из ископаемого топлива и промышленности за последние 170 лет (IPCC, 2021).

Приоритетом саммита было ограничение роста глобальной температуры не больше чем на $1,5^{\circ}\text{C}$ по отношению до индустриального уровня. Это порог, о котором предупреждают ученые, за которым растет риск бедствий, таких как смертельные тепловые волны, дефицит воды и крах экосистем (IPCC, 2021). Соглашение установило четкий консенсус о том, что все страны должны немедленно предпринять намного больше усилий, чтобы предотвратить катастрофическое повышение глобальных температур. Соглашение определяет конкретные шаги, которые мир должен предпринять, начиная с сокращения глобальных выбросов CO_2 почти наполовину к 2030 году и сдерживания выбросов метана, еще одного мощного парникового газа. Устанавливаются новые правила, согласно которым страны несут ответственность за прогресс или отсутствие такового.

Было достигнуто соглашение о том, как регулировать быстро растущий глобальный рынок компенсаций углеродных выбросов, в котором одна компания или страна компенсирует свои собственные выбросы, оплачивая уменьшение выбросов у кого-то другого. Одним из наиболее сложных технических вопросов является правильный учет этих глобальных сделок, чтобы уменьшения выбросов не были переоценены или дважды учтены.

Другие международные соглашения, достигнутые на саммите, включают следующие:

- США и Китай объявили совместное соглашение о более активных действиях по сокращению выбросов парниковых газов в этом десятилетии. Китай обязался (впервые) разработать план по снижению выбросов метана. Соглашение было краткосрочным по конкретным моментам, и, хотя Китай согласился "постепенно уменьшать" уголь с 2026 года, не было указано, насколько и в течение какого периода.
- Лидеры более чем 100 стран (включая Бразилию, Китай, Россию и США) пообещали прекратить вырубку лесов к 2030 году. Соглашение охватывает около 85 процентов лесов мира, которые имеют решающее значение для поглощения углекислого газа и замедления темпов глобального потепления.
- Более 100 стран согласились сократить выбросы метана на 30 процентов к концу 2030 года. Обещание стало частью инициативы администрации президента США Байдена, который также объявил, что Агентство по охране окружающей среды США ограничит количество метана, выбрасываемого примерно миллионом нефтяных и газовых вышек по всей территории США.
- Индия присоединилась к другим странам и обещала достичь "нулевых выбросов", к 2070 году. Другие страны обещали достичь нулевых выбросов к 2050 году или раньше. Индия, один из крупнейших потребителей угля в мире (55 процентов от общего объема энергии), также заявила, что к 2030 году половина ее энергии будет поступать из источников, отличных от ископаемых топлив.

2.4 Упражнения к разделу 2

[Ссылка на упражнение 2](#) ↴

[Ссылка на упражнение 3](#) ↴

3 Бурение, завершение и добыча флюида из нефтяных скважин

3.1 Введение в бурение, его завершение и добычу

В ранние дни нефтяной промышленности нефтяные скважины были относительно простыми, мелкими и вертикальными, подобными скважине Дрейка 1859 года в западной Пенсильвании, которая добывала нефть с глубины 21 м. После 1859 года нефтяные скважины начали буриться на суше, на большие глубины и добывать большие объемы нефти. Сейчас нефтяные скважины гораздо более сложные, включая те, которые бурятся традиционным способом для добычи нефти и природного газа из песчаников и карбонатных коллекторов с высокой пористостью и проницаемостью. Эти источники нефти могут располагаться как на суше, так и в море и находится на больших глубинах, достигая 12 000 м. В начальный период нефтяной промышленности для разведки не требовалось знание местной или региональной геологии, потому что нефтяные скважины обычно размещались вблизи существующих нефтяных выходов и смоляных ям. Скоро стало понятно, что нефть и природный газ встречаются там, где осадочные породы образуют антиклинальные структуры, и что для предотвращения подъема и утечки нефти и газа должен присутствовать слой низкой проницаемости или плотный герметичный слой. Геологическое картографирование антиклиналей и соляных куполов стало одной из важных задач для разведки. Гораздо более сложные геологические, геофизические и геохимические исследования, а также детальное картирование и моделирование бассейнов стали применяться в начале двадцатого века перед выбором целевого коллектора для разведки и бурения. Хотя эти методы выходят за рамки данной книги, они подробно описаны в нескольких недавних отчетах и книгах по нефтяной геологии, включая Ханта (Hunt, 1996), Бьёрликке (Bjørlykke 2010), Селли и Зонненберг (Selley&Sonnenberg, 2014), Стильман и другие (Steelman et al., 2017), Стефанс и другие (Stephens et al., 2018).

3.2 Бурение скважины

После выбора целевого коллектора углеводородов, выравнивается и очищается место для нефтяной скважины, затем готовится буровая "грязь" (как правило, большой резервуар, наполненной буровой жидкостью). Скважину бурят диаметром от 12 до 100 см с помощью буровой установки, которая вращает буровую колонну труб с присоединенным долотом. Перед началом бурения, в случае традиционных скважин, устанавливаются несколько резервуаров для воды и химикатов. После проходки на глубину 10-20 м в ствол скважины помещаются секции стальных труб немного меньшего диаметра, чтобы сформировать обсадную колонну. Затем между внешней стороной обсадной колонны и скважиной, которое называется

затрубным пространством, заливается цементный раствор, чтобы обеспечить структурную целостность, только что пробуренной скважины; это также изолирует неглубокие водоносные слои от загрязнения в процессе бурения. Затем скважину бурят дальше с помощью долота меньшего диаметра и обсаживают обсадными трубами меньшего диаметра.

Вторая обсадная колонна, называемая первой промежуточной обсадной колонной, простирается от поверхности земли до глубин от 150 до 500 метров; она предназначена для изоляции глубоких водоносных горизонтов от загрязнения в процессе бурения, так как она опускается на 10–60 метров ниже водоносных горизонтов, вода которых может быть использована. Современные скважины часто состоят из двух-пяти комплектов обсадных колонн все меньшего диаметра, пробуренных одна в другой, каждая колонна зацементирована снаружи (рис. 2).

Буровой раствор (буровая грязь) закачивается внутрь буровой штанги и выходит через долото. Основными компонентами бурового раствора обычно являются вода и бентонитовая глина; однако она также может содержать сложную смесь жидкостей и твердых частиц, включая барит, KCl и другие химические вещества, подобранные для обеспечения необходимых физических и химических характеристик для безопасного и эффективного бурения скважины. Основные функции бурового раствора - охлаждение долота, вынос мелких обломков пород (шлама), предотвращение повреждения ствола скважины и преодоление давления жидкостей внутри породы, чтобы эти жидкости не проникали в ствол скважины.

Буровая жидкость с обломками пород поступает на поверхность, проходит через грохоты (вибрирующие сита), которые разделяют обломки от буровой жидкости, и возвращается в грязевой резервуар для повторного использования. Оператор скважины проверяет возвращающийся раствор на наличие признаков углеводородов и на уменьшение объема буровой жидкости, поскольку это может свидетельствовать о ее проникновении в окружающие породы или пустоты. Оператор также следит за "киками" (сигналами резкого повышения давления), которые указывают на то, что в скважину начинает поступать вода, содержащаяся в породах под высоким давлением. Если не контролировать такой приток - сначала путем закрытия клапанов противовыбросового устройства, а затем путем повышения плотности бурового раствора, - то могут произойти небольшие или крупные прорывы, которые могут привести к загрязнению почв и водоносных горизонтов.

3.3 Завершение скважины

После бурения и обсадки скважину готовят к эксплуатации. Выбирается продуктивный интервал, и создается 13–20 перфораций на метр в обсадной колонне. Эти перфорации позволяют потоку нефти или газа из окружающего коллектора

углеводородов проникать внутрь обсадной трубы. В некоторых скважинах производят перфорацию двух или более зон добычи, и их может разделять множество метров сланца или других образований, не содержащих углеводороды. При завершении скважин открытым способом в последнем пробуренном и необсаженном участке пласта устанавливаются песчаные сетки или гравийная пачка (гравий размером с горошину), которые обеспечивают структурную целостность ствола скважины при отсутствии обсадной колонны, но при этом пропускают поток из пласта в ствол скважины. После перфорации в скважину часто закачивают кислотные растворы и жидкости для образования трещин, очистки и стимулирования породы коллектора, чтобы улучшить поступление углеводородов в ствол скважины. Наконец, область над пластовой частью скважины изолируется внутри обсадной колонны и соединяется с поверхностью с помощью трубы меньшего диаметра.

Эта конструкция обеспечивает второй барьер для предотвращения утечек углеводородов в подземные воды. В новой скважине естественное давление флюида в коллекторе обычно достаточно высокое для того, чтобы нефть или газ могли подниматься на поверхность. Однако это не всегда так, особенно в истощенных месторождениях, где давления были снижены другими добывающими скважинами, или в месторождениях с низкой проницаемостью нефти. Установка труб меньшего диаметра может быть достаточной для подъема потока на поверхность. Когда этого недостаточно используются дополнительные методы подъема, например, установка донных насосов, газлифт или насосы-качалки на поверхности.

3.4 Добыча нефти

Буровая установка, используемая для бурения скважины, после ее завершения, удаляется с места, и верхнюю часть скважины обычно оснащают набором клапанов, называемых рождественской елкой или фонтанной арматурой. Клапаны рождественской елки регулируют давление, контролируют поток и позволяют получить доступ к стволу скважины в случае необходимости дополнительных работ по ее завершению. От устья скважины поток нефти и природного газа присоединяется к сепараторам, которые позволяют выделять и накапливать производимую попутную воду, в верхней части бака. Обычно вода из нескольких баков направляется в инъекционную скважину и возвращается под землю, чтобы не допустить загрязнения поверхностных вод. В итоге нефть и природный газ направляются в распределительную сеть трубопроводов и резервуаров для поставки продукции на нефтеперерабатывающие заводы, компрессорные станции для природного газа или терминалы для экспорта нефти.

В истощенных месторождениях и старых скважинах, помимо искусственного подъема, часто необходимы ремонтно-восстановительные работы с использованием буровых установок. Это может включать в себя установку труб меньшего диаметра,

удаление накопившихся отложений или парафина из скважины, использование кислот для увеличения проницаемости пласта или даже перфорацию и завершение одной или нескольких новых зон добычи.

Количество добытой нефти из месторождения с естественным потоком и искусственным подъемом, называется *первичной добычей (primary recovery)*, которая обычно составляет менее 30 процентов от первоначального запаса нефти в месторождении. Методы улучшения добычи, использующие водоотлив и поддержание давления, называемые *вторичной добычей (secondary recovery)*, позволяют извлекать до 50 процентов нефти из месторождения. Наконец, новые *методы стимулирования нефтяного пласта (tertiary recovery)* с использованием пара и других методов нагрева, инъекций CO₂ или других газов и иногда микробных инъекций, могут использоваться для увеличения давления на месторождении и создания "вымывающего" эффекта для экстракции углеводородов из месторождения. Такие методы могут привести к извлечению до 80 процентов нефти из месторождения (Bjørlykke, 2010). Однако необходимо обеспечить, чтобы повышенные давления, созданные при этих методах усовершенствованной добычи, не вызывали утечку углеводородов и производственной воды напрямую или через близлежащие старые скважины.

3.5 Закрытие скважины

Нефтяную скважину могут останавливать по многим причинам, включая, но не ограничиваясь, ценой на нефть и природный газ. На этом этапе некоторые заброшенные скважины тампонируют, а место под них рекультивируют для других целей, но стоимость этого процесса очень высока. Тампонаж скважины означает удаление труб и заполнение секций ствола скважины бетоном, чтобы изолировать поток между нефтеносными слоями и зонами USUW? (*вероятно, опечатка в оригинале, имеется в виду зоны USDW- водоносные горизонты с минерализацией < 10 000 мг/л, попадающие под закон охраняемых вод для водоснабжения- прим. Перевод.*) друг от друга, а также от поверхности. Затем земля вокруг устья скважины удаляется, устье и обсадная колонна обрезаются, наваривается крышка и засыпается (Агентство по охране окружающей среды США, 2019).

В случае первичных и вторичных добывающих скважин большая часть нефти остается в месторождении к моменту достижения экономического предела. Бывает соблазн откладывать фактическое консервирование таких скважин на продолжительный период в надежде на повышение цен на нефть или на то, что новые методы извлечения позволят дополнительно освоить нефть. В таких случаях в скважинах устанавливают временные пробки, которые могут подвергаться коррозии, а на устье устанавливают замки для предотвращения вмешательства. В США существует множество таких заброшенных скважин. Тем не менее, условия аренды,

ответственность и законодательные нормы обычно не позволяют затягивать этот процесс (Hunt, 1996).

Эти заброшенные скважины, вероятно, являются основными источниками загрязнения подземных вод в США и других нефтедобывающих странах. С начала 1930-х годов штаты, добывающие нефть в США, а также федеральные регулирующие органы к 1970 году, требовали от операторов нефтяных месторождений цементировать заброшенные скважины выше и ниже водоносных пластов, чтобы предотвратить перемещение жидкостей между пластами и загрязнение окружающей среды. Однако не все операторы следовали этим правилам, и в старых месторождениях многие скважины были заброшены до того, как регулирующие органы установили адекватные процедуры ликвидации.

В некоторых заброшенных скважинах происходило перемешивание жидкости между пластами. Инъекционная скважина, если она находится рядом с плохо законсервированной скважиной, может способствовать движению формационной воды и её подъему в законсервированной скважине, и/или перемещаться из одного водоносного слоя в другой. Иногда это может вызывать загрязнение подземных вод (рисунок 3).

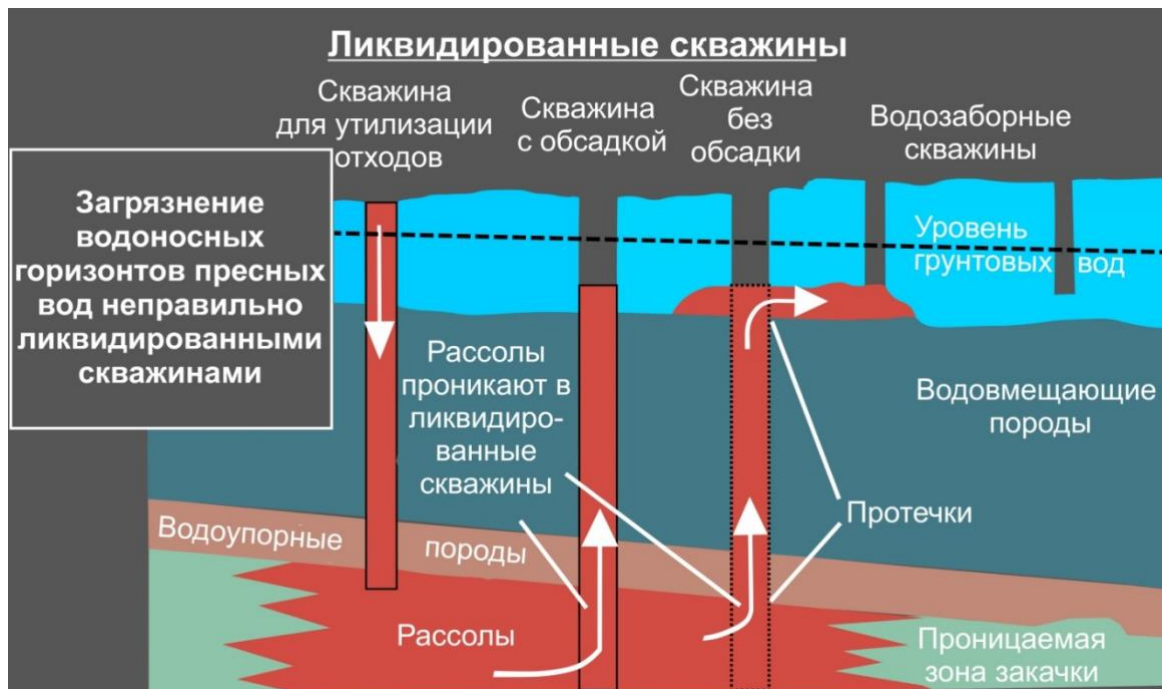


Рисунок 3 - Загрязнение грунтовых вод попутной водой, закаченной в инъекционную скважину, расположенную рядом со старыми, текущими или заброшенными нефтяными, или газовыми скважинами (неопубликованный рисунок, используемый для презентаций по материалам (Kharaka et al., 2005).

Кроме того, инъекционная скважина с поврежденной обсадной колонной может быть источником поступления жидкостей в различные геологические формации, включая водоносные горизонты. Кроме того, если вблизи инъекционной

скважины есть разлом, жидкости также могут подниматься по этому разлому и загрязнять окружающую среду (Kharaka & Otton, 2007).

4 Попутная вода при традиционных методах добычи углеводородов

4.1 Введение, попутная вода при традиционных методах

Попутно добываемая вода (также часто называемая нефтяной рассол, формационной водой или нефтесодержащими стоками) - это соленая вода, которая совместно добывается с нефтью и природным газом. В этой книге термин попутная вода используется для обозначения всей воды, попадающей на поверхность из скважин, пробуренных для разведки, добычи нефти или природного газа. Основную часть попутной воды, как правило, составляет вода, связанная с углеводородами и находящаяся в порах пород вместе с ними. Также это может быть вода осадочных отложений залегающих рядом с залежью нефти и/или природного газа. Однако с увеличением времени эксплуатации нефтяных месторождений, ниже водной зоны или рядом с ней, иногда может появляться закаченная модифицированная пресная вода, пар, морская вода или вода с добавлением химических веществ для поддержания давления и улучшения добычи. Некоторая часть этой добавленной жидкости смешивается с водой и совместно добывается с нефтью и природным газом. Химический состав попутной воды, получаемой из нефтяных месторождений в США и других странах, о котором мы подробно расскажем в разделе 5, сильно варьирует, так как её солёность (TDS) может колебаться от примерно 3000 до более чем 40 000 мг/л. Она может содержать различные токсичные металлы, органические и неорганические компоненты, а также $^{226/228}\text{Ra}$ и другие природные радиоактивные материалы. Объем пластовой воды, полученный при данном объеме нефти (соотношение В/Н) или природного газа на обычном нефтяном месторождении, также сильно варьирует. Соотношение вода/нефть или вода/газ изменяется от близкого к нулю и до более 50, что указывает на то, что данная нефтяная скважина дает более 98 процентов воды и месторождение, по сути, истощено (Kharaka & Otton, 2007). Старые нефтяные месторождения производят гораздо больше воды относительно нефти, даже при отсутствии инъекции воды для поддержания давления и улучшения добычи нефти. Это иллюстрируется на примере нефтяного месторождения Прадхо-Бей, Северный склон, Аляска, США (рисунок 4). В 1977 году это месторождение давало примерно 0,7 миллиона баррелей в день (0,11 млн.м³/день) сырой нефти, практически без попутной воды. Добыча нефти велась из группы Садлерочит (Sadlerochit Group) на глубине примерно 2750 м и продолжала увеличиваться до примерно 1,6 миллиона баррелей в день (0,25 млн.м³/день), при этом объем попутной воды оставался очень низким. Значительное увеличение объема попутной воды началось только в 1983 году, когда на месторождении впервые была начата закачка модифицированной морской воды для поддержания давления и улучшения параметров добычи нефти (Kharaka et al., 1995). Отношение вода/нефть

(В/Н) достигло значения 1,0 примерно в 1992 году, а затем увеличивалось по мере снижения добычи нефти; в 2019 году отношение В/Н составило 4,3, когда было произведено 1,2 миллиона баррелей воды и 0,279 миллиона баррелей в сутки (0,044 млн.м³/день) сырой нефти. Когда добыча нефти из скважин в Прадхо-Бей или других нефтяных месторождениях будет исчерпана, отношение В/Н может достичь значения 50. При этом количество нефти от общего объема выдаваемой на поверхность жидкости составит менее 2%.



Рисунок 4 - Добыча нефти и попутной воды из нефтяного месторождения Прадхо-Бей, Аляска, США. Объем попутной воды низок в начале добычи и увеличивается по мере снижения добычи нефти (Kharaka et al., 1995).

4.2 Историческая перспектива объемов и менеджмента воды

Нефтедобывающие компании в США начали отделять и утилизировать попутную воду со времен скважины Дрейка в 1859 году. Однако ни нефтяная индустрия, ни какое-либо государственное или федеральное агентство в течение почти столетия не уделяли этой деятельности особого внимания. Ранние производители просто позволяли соленой сопутствующей воде стекать в естественные каналы: реки и озера, причем некоторая часть сточной воды проникала и загрязняла грунтовые воды (Gorman, 1999).

В общем, утилизация этой соленой воды не была основной проблемой на ранних нефтяных месторождениях Западной Пенсильвании, потому что производители добывали относительно небольшие объемы нефти и воды, и попутная вода имела относительно низкую концентрацию растворенных веществ. Кроме того, частые дожди и текущие потоки, характерные для этой местности, быстро разбавляли сбрасываемую соленую воду до безопасных концентраций.

Общий объем сточной воды в США увеличивался по мере увеличения добычи нефти. К 1965 году было добыто 23 миллиона баррелей в сутки (3,65 млн. м³/сутки) воды, а нефти 7,67 миллионов баррелей в сутки (1,22 млн.м³/сутки), что соответствовало отношению В/Н=3,0 (Gorman, 1999). В настоящее время отношение В/Н в США достоверно не известно, потому что объем сточной воды на многих нефтяных месторождениях достойным образом не измеряется, и не сообщается, но, вероятно, находится в диапазоне от 8 до 12. В обзоре по объемам и управлению сточной водой в США, Вейл (Veil, 2020) сообщает, что в 2012 г. отношение В/Н составило 9,4, а в 2017 г. - 7,4; снижение соотношения в 2017 году в основном обусловлено увеличением добычи нефти из нетрадиционных источников энергии.

Отношения В/Н и обводненность нефти (объем воды x 100 / объем воды + объем нефти) на нефтяных месторождениях Саудовской Аравии и других стран обычно намного ниже, чем в США, потому что нефтяные месторождения в этих странах, в большинстве своем, не столь истощены; нефтяные пласты обычно обладают высокой пористостью, проницаемостью и нефтяными скоплениями. Большинство скважин останавливается, когда добыча воды становится высокой. Фахрул-Рази с коллегами приводят данные о мировом объеме добычи пластовых вод на суше и на шельфе за период с 1990 по 2015 год (рисунок 5) (Fakhru'l-Razi et al., 2009). В 2015 году объем добываемой воды из месторождений на суше и на континентальном шельфе составил 310 миллионов баррелей в сутки (49,4 млн. м³/сутки) при одновременной добыче сырой нефти (включая США) в объеме 82 миллиона баррелей в сутки (13,0 млн.м³/сутки) (Агентство по энергетической информации США, 2021). Отношение В/Н 3.8 является низким.

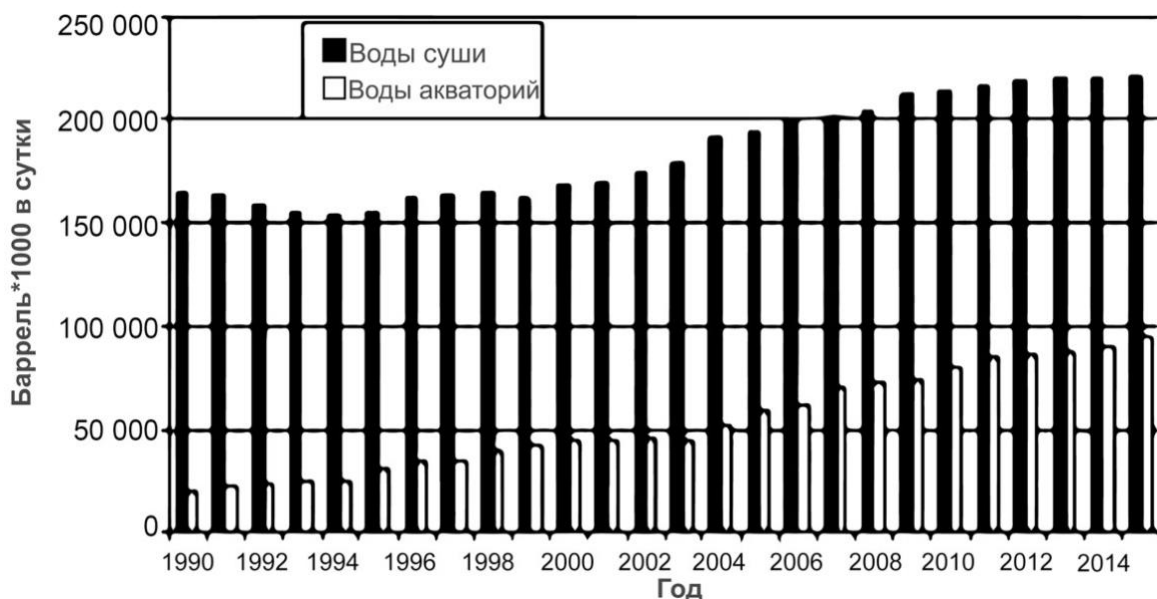


Рисунок 5 - Глобальная оценка поступления попутной воды на суше и на континентальном шельфе с 1990 по 2015 год (по данным Fakhru'l-Razi et al, 2009).

В Саудовской Аравии в 2009 году отношение В/Н составляло 3. Однако в случае месторождения нефти Гавар в Саудовской Аравии - самого продуктивного континентального месторождения в мире, добывающего непрерывно около 5 миллионов баррелей в сутки нефти - В/Н отношения намного ниже; в 1993 году водный выход составлял всего 25 процентов. Десять лет спустя водный выход составил 33 процента (рисунок 6), что соответствует очень низким В/Н отношениям 0,25 и 0,33 соответственно (Sorkhabi, 2010).

Соотношение вода/нефть в США сильно варьирует от штата к штату и даже среди месторождений в одном и том же штате. Наивысшие показатели В/Н получаются в штатах с месторождениями, которые добывают нефть уже давно и имеют ограниченную добычу нетрадиционными методами. Например, Канзас, начавший добычу нефти в 1892 году, имеет в основном традиционную нефть с высокими значениями В/Н: в 2012 году - 24,3 и в 2017 году - 33,6. Калифорния, начавшая значительную добычу нефти в 1865 году, имела значения В/Н равные 16 и 18 в 2012 и 2017 годах, соответственно (Gans et al., 2015; Groundwater Protection Council (GWPC), 2019; Kharaka et al., 2019; Veil, 2020). В 2017 году в штате Колорадо было произведено 120 миллионов баррелей сырой нефти (~19,1 млн.м³), 308 миллионов баррелей воды (~49,0 млн.м³), 290 миллиардов кубических футов природного газа (8,2 млрд.м³) из угольных пластов и 1,71 триллиона кубических футов общего газа (48,4 млрд. м³), включая газ угольных пластов. Соотношение В/Н в Колорадо низкое - всего 2,34 в 2017 году, но в 2012 году оно было намного выше - 7,26.

Соотношение В/Н гораздо ниже для нефти и газа, полученных из нетрадиционных скважин, которые в общем добывают гораздо больше сырой нефти и меньше воды. Таким образом, соотношение В/Н составляет всего 0,47 для округа Уэльд, штат Колорадо, США, с преимущественно нетрадиционной добычей, но гораздо выше (18,2) для округа Гарфилд, также в Колорадо (бассейн Писианс), где нефть добывают обычным способом (Kharaka et al., 2019).

Озабоченность отходами нефтедобычи, помимо пластовой воды, возросла после Первой мировой войны. Например, на резкое увеличение спроса на автомобильное топливо нефтяные компании ответили ударным бурением 64 000 скважин в течение двух лет (Williamson et al., 1963). Эта спешка решила проблемы с дефицитом автомобильного топлива, но привела к значительным потерям нефти и увеличению отходов. Перед Горным бюро США, созданным в 1910 году, была поставлена задача выявить и устранить отходы в нефтеперерабатывающей промышленности. Бюро не имело полномочий по регулированию, но его ученые и инженеры проводили исследования, писали отчеты, проводили презентации и демонстрации, считая, что образование - лучший инструмент для устранения неэффективной добычи и работы с отходами, возникающими в результате аварий и из других источников.

Эти усилия привели к уменьшению загрязнения при заданном уровне добычи нефти. Предел этого подхода был достигнут к концу 1950-х годов, когда дополнительные усилия по дальнейшему снижению загрязнения уже не были разумными с экономической точки зрения. Более того, с течением времени, значительное увеличение как добычи нефти и ее использования, так и токсичности сопутствующей воды, привело к ухудшению в стране качества воздуха и воды. Однако потребовалось еще десять лет, чтобы перейти от консервации к охране окружающей среды, то есть от саморегулирования, основанного на экономической эффективности использования ресурсов, к правительственным регулированиям на основе установленных критериев качества окружающей среды.

На проблему с утилизацией рассолов начали обращать внимание после 20-х годов XX века, когда нефтяные компании стали производить значительные объемы соленых вод при увеличении добычи нефти в засушливых регионах США. Проблемы утилизации обычно возрастали со временем, поскольку с увеличением добычи нефти увеличивалось и количество попутных вод, а также коэффициент вода/нефть. Реки, озера и почвы, загрязненные этими водами, постепенно становились более солеными, что вызывало жалобы фермеров, скотоводов и широкой общественности. Фермеры и скотоводы быстро обратились с требованием монетарной компенсации за свои экономические потери (Gorman, 1999).



Рисунок 6 - Добыча нефти и попутной воды из нефтяного месторождения Гавар в Саудовской Аравии с 1993 по 2003 год. Месторождение продолжительное время добывало примерно 5 миллионов баррелей нефти в день (~0,8 миллиона м³/сут), при очень низких соотношениях нефти/вода (0,25-0,33) (Reguly, 2019).

Нефтяные компании в Калифорнии нашли самое прямое решение для утилизации производственных вод: они транспортировали соленые воды к Тихому

океану. К 1930 году в Калифорнии была создана сеть трубопроводов, способная перекачивать соленые воды со скоростью 200 000 баррелей в день (31 800 м³/сут.). Однако в Канзасе сброс в океан не был удобным решением, и производители использовали пруды испарители для утилизации попутных вод - мелкие ямы, окруженные барьерами из грунта. В некоторых районах Техаса производители хранили свои производственные сточные воды в резервуарах, когда русла были сухими. Они выпускали эту воду только тогда, когда дождь превращал эти сухие русла в быстро текущие реки. Несколько нефтяных компаний в Техасе не имели проблем с утилизацией; их сточные воды имели низкую соленость, и фермеры сливали их в водоемы, из которых скот мог пить (Schmidt, 1928).

Использование прудов испарителей в Канзасе и контролируемого выпуска сточных вод из резервуаров в Техасе не решало проблему утилизации соленых вод. В Канзасе высыхающих водоемов было недостаточно для поступающего объема соленых вод. Кроме того, испарение приводило к образованию более концентрированных рассолов, и значительная их часть просачивалась через подстилающие почвы, достигая и загрязняя подземные воды. Высыхающие водоемы стали известными как фильтрационные пруды (*percolation ponds*). К 1930-м годам они повсеместно загрязнили приповерхностные водоносные горизонты в регионах добычи нефти Канзаса. Это вынуждало многих фермеров искать новые источники пресной воды и вызывало множество судебных исков против нефтяных компаний. Закачка попутной воды обратно в нефтеносные пласты началась сначала в Канзасе. К 1936 году более 300 скважин были использованы для закачки соленой воды. Это не только решило проблему утилизации соленой воды, но также помогло поддерживать давление жидкости в пластах и увеличивать долю доступной нефти в пласте, которую можно было извлечь. Утилизация сточной воды также была крупной проблемой второго по величине, после Прадхо-Бей на Аляске, нефтяного месторождения Восточного Техаса, охватывающего площадь 140 000 акров (57 000 га), около 70 км в длину и 8-20 км в ширину. С момента его открытия в 1930 году из этого месторождения было добыто около 6 миллиардов баррелей (0,95 млрд.м³) нефти из более чем 30 000 скважин.

В 1930-х годах из многих скважин Восточного Техаса получали большие объемы сопутствующей воды, даже после того как объем добычи нефти из каждой скважины был ограничен до 20 баррелей в сутки (3,17 м³/сутки). Скважины на некоторых участках давали воду объемом до 300 баррелей в сутки (47,7 м³/сутки), что соответствовало отношению вода/нефть - 15. Изначально полученную воду хранили в резервуарах и прудах (карьерах), а выпускали во время дождливого сезона для защиты водосбора Нечес-Анджеллина от загрязнения солью. Для предотвращения слишком быстрого падения давления в пластах, созданная корпорация по утилизации соленой воды Восточного Техаса начала инъекцию в скважины. К 1946 году корпорация закачивала более 250 000 баррелей в сутки (39 700 м³/сутки) соленой

воды, что удвоилось за следующие два года (East Texas Salt Water Disposal Corporation, 1953). Закачка воды решила проблему ее утилизации, поддерживала давление в пластах и инициировала повторное использование месторождения. На протяжении 1940-х годов бюро по делам шахт и нефтяной промышленности США продолжало продвигать инъекционные системы как способ утилизации рассолов, поддержания давления в пластах и извлечения большего количества нефти из старых месторождений. Это было принято на вооружение по всей стране. Однако экономические стимулы, связанные с повышением эффективности, начали расходиться с усилиями по снижению загрязнения рассолами в 1950-х годах. К тому времени стало понятно, что инъекционные схемы решали наиболее насущные проблемы утилизации соленой воды, но они не могли устранить все загрязнение, вызванное попутной добываемой водой нефтяной промышленности. Во-первых, инъекционные системы не всегда были экономически целесообразными. Многие мелкие производители нефти, работающие на грани рентабельности, продолжали зависеть от традиционных методов утилизации, таких как сброс соленой воды в реки или фильтрационные пруды. Во-вторых, даже на нефтяных месторождениях, где операторы обратились к инъекционным системам, наблюдалось загрязнение там, где плохо заделанные заброшенные скважины или проржавевшие нагнетательные, позволяли соленой воде проникать между пластами. Все штаты требовали, чтобы нефтяные операторы цементировали заброшенные скважины выше и ниже эксплуатируемых горизонтов, чтобы предотвратить протекание жидкости между пластами. Однако в старых месторождениях многие скважины были заброшены до того, как регулирующие органы установили адекватные процедуры консервации. Некоторые из этих заброшенных скважин обеспечивали жидкостям переток между пластами, иногда приводя к загрязнению подземные воды. Кроме того, инъекционные скважины с проржавевшими обсадными трубами, также предоставляли доступ соленой воды к другим пластам, включая пресные водоносные горизонты.

Федеральные правила или программа по борьбе с промышленным загрязнением в целом и проблемами утилизации рассола в частности появились только в 1950-х годах. Главным принципом, в то время, было саморегулирование, ориентированное исключительно на экономические факторы, а не на экологическое качество. Если усилия по контролю за загрязнением не приводили к извлечению нефти, или не снижали расходы на ущерб и судебные иски, компании, как правило, не предпринимали непосредственных действий по снижению выбросов, стоков, утечек и разливов. В то же время многие инженеры и руководители компаний считали, что по мере повышения эффективности производственных операций и в результате сокращения отходов, их усилия также будут оказывать влияние на экологические проблемы.

В штате Техас запрещено сбрасывать пластовую воду в отстойники на нефтяных месторождениях, расположенных над формацией Огаллала, крупнейшим водоносным горизонтом в США. Это решение было вызвано увеличением солености подземных вод, извлекаемых из этого горизонта вблизи нефтяных месторождений. Однако многие операторы на приказ «не создавать отстойники над горизонтом Огаллала» реагировали инъекцией своих соленых сточных вод в старые скважины, в некоторых были корродированные обсадные трубы и плохие цементные уплотнения. В этих скважинах рассол, закаченный под давлением, проникал за обсадную трубу и поступал к водоносному горизонту Огаллала (McMillion, 1965). Плохо заделанные заброшенные скважины на этой площади также вызвали дополнительное загрязнение водоносного горизонта.

Техас не был уникальным в проблемах с утилизацией сопутствующей воды. К середине 1960-х годов операторы нефтяных месторождений США ежедневно добывали более 23 миллионов баррелей нефтяных сопутствующих вод (3,65 млн.м³) и 7,80 миллионов баррелей нефти (1,24 млн.м³). Отношение воды к нефти составляло 3. Приблизительно 71 процент этой сточной воды возвращали обратно в подземные пласты для поддержания давления. Двенадцать процентов этой воды стекало в неизолированные пруды для утилизации, и еще 5 процентов стекало в реки и ручьи. В газетах и журналах публиковались статьи о проблеме загрязнения, но не было предложено никаких хороших решений, как нефтяные компании могли бы проводить экономически эффективную вторичную добычу и при этом не загрязнять водоносные горизонты (Raune, 1966). Однако вскоре ситуация изменилась.

4.3 Положения о качестве окружающей среды

В конце 1960-х годов появился новый подход и руководящая этика, четко сформулированные в терминах экологического качества, для решения проблем воздушного и водного загрязнения. В начале 1970-х годов набирали силу устремления по регулированию качества окружающей среды путем установления четких границ для промышленной деятельности. В частности, Закон о национальной экологической политике (1969), в соответствии с которым в 1970 году было создано Агентство по охране окружающей среды США (EPA) с правилами, нормами, процедурами правоприменения и законодательством, позволил EPA использовать новый подход к контролю промышленного загрязнения, включая утилизацию рассола нефтяных месторождений. Политической целью нового подхода было определение и обеспечение соблюдения четких правил, связанных с использованием общей среды; целью было поддержание качества окружающей среды, а не улучшение экономики. В 1970-х годах и позднее были приняты дополнительные крупные федеральные нормативные акты, включая Закон о чистом воздухе 1970 года; Федеральные поправки по контролю за загрязнением воды 1972 года; Закон о безопасной питьевой

воде 1974 года и поправки к нему 1984 года и позднее; Закон о контроле токсичных веществ 1976 года; Закон о сохранении и восстановлении ресурсов 1976 года; и Закон о комплексном реагировании на загрязнение окружающей среды, компенсации и ответственности за него 1980 года. В соответствии с Законом о безопасной питьевой воде 1974 года EPA разработало программу для систем общественного питьевого водоснабжения. В соответствии с Законом о безопасной питьевой воде и поправками 1986 года EPA устанавливает предельные уровни содержания загрязняющих веществ в питьевой воде, чтобы обеспечить безопасность питьевой воды для населения:

- максимальные уровни загрязнения (MCL), перечисленные в приложении 2, устанавливались для веществ, которые, если присутствуют в питьевой воде, могут вызвать неблагоприятные последствия для здоровья человека. Максимальные уровни загрязнения являются обязательными стандартами (US EPA, 2017).
- Вторичные максимальные уровни загрязнения (SMCL), перечисленные в приложении 3, устанавливались для веществ, которые могут неблагоприятно влиять на вкус, запах или внешний вид воды и могут привести к прекращению ее использования. SMCL являются самостоятельными, обычно не зависящими от здоровья стандартами, связанными с эстетикой использования воды.
- Национальные вторичные нормативы для питьевой воды - это не имеющие обязательной силы рекомендации, касающиеся загрязняющих веществ, которые могут вызывать косметические (например, обесцвечивание кожи или зубов) или эстетические (например, вкус, запах или цвет) эффекты в питьевой воде (приложение 3). EPA рекомендует вторичные стандарты для систем водоснабжения, но не требует их соблюдения. Однако некоторые штаты США могут принять их в качестве обязательных стандартов.

Уровни действия - это концентрации, определяющие необходимость очистки на основе цели по максимальному уровню загрязнения, т.е. уровня содержания загрязнителя в питьевой воде, ниже которого нет известного или ожидаемого риска для здоровья (MCLG, как показано в последней колонке таблицы, приложение 2-1). В таблице 2-1 представлены критерии, стандарты или рекомендуемые пределы качества воды, а также общее значение физических свойств и компонентов, обсуждаемых в этой книге. Концентрации компонентов в любой воде сравниваются с нормами питьевой воды, установленными EPA. Несмотря на то, что нормы EPA применяются только к общественному водоснабжению, домашние хозяйства, использующие воду из частных скважин для своих нужд, могут знать о потенциальных рисках для здоровья, связанных с употреблением этой воды, если нормы превышаются. Установленные EPA нормы питьевой воды основаны на суммарных концентрациях растворенных и взвешенных фаз в образце воды.

Результаты, представленные Геологической службой США, и другими организациями в виде концентраций растворенных компонентов, могут быть меньше, чем результаты, полученные для аналогичных образцов, проанализированных на общую концентрацию компонентов.

Агентство по охране окружающей среды США также установило стандарты концентрации в воде, которые защищают водную флору и фауну, а также соответствуют другим видам использования. Ручьи и некоторые колодцы обычно классифицируются по целям использования: предназначенные для орошения, разведения рыбы и диких животных или водопоя скота. Критерии водной жизни - это оценки самых высоких концентраций в поверхностных водах, которым могут подвергаться водные организмы без возникновения неприемлемых или вредных последствий. *Хронические критерии* основаны на концентрациях, которым водные организмы могут подвергаться в течение неопределенного периода времени без недопустимого или вредного воздействия. *Экстренные критерии* основаны на концентрациях, которым водная жизнь может подвергаться в течение очень короткого периода времени без неприемлемого или вредного воздействия. Для нескольких микроэлементов эти критерии изменяются в зависимости от жесткости воды в реке; как правило, с увеличением жесткости токсичность микроэлемента уменьшается (US EPA, 2017). Критерии полезного использования разработаны EPA для защиты и обеспечения того, чтобы ручей, колодец или другие источники воды могли поддерживать указанные виды полезного использования.

4.4 Критерии качества воды для орошения

При ирригации вода поступает в систему орошения и служит для поддержания роста растений в сельском и садоводческом хозяйстве. Орошение также подразумевает использование воды для химической обработки, борьбы с сорняками, подготовки почвы, сбора урожая, подавления пыли и вымывания солей из корневой зоны (Miller et al., 2020). Оценки расходов на орошение обычно учитываются в точке подключения к водному объекту (скважине, источнику, реке, пруду), а также включают в себя: воду, которая теряется при транспортировке до фактического нанесения на поля; воду, которая может впоследствии вернуться в поверхностный водоем в качестве стока, в результате испарения с растений и поверхности земли; и воду, которая пополняет грунтовые воды, просачиваясь мимо корневой зоны. Для 2015 года Геологическая служба США выяснила, что общий объем водоснабжения для орошения составил 118 000 миллионов галлонов в сутки (450 млн.м³/сут), что составило 42 процента от общего объема пресных водных запасов. Отбор воды из поверхностных источников был 60 900 миллионов галлонов в сутки (230 млн.м³/сут), что составило 52 процента от общего объема водоснабжения для орошения. Отбор подземных вод в 2015 году составил 57 200 миллионов галлонов в сутки (217 млн.м³/сут) (Dieter et al., 2018).

Как правило, критерии качества воды, разработанные для охраны здоровья человека и жизни водных организмов, более строги, чем установленные для вод, используемых в сельском хозяйстве и промышленности, т.к. последние обычно менее чувствительны к качеству воды. Качество воды для орошения является наиболее важным фактором для прогнозирования, управления и уменьшения засоленности почв. Помимо влияния на урожайность и физические условия почвы, качество воды для орошения может влиять на плодородие почвы, производительность и долговечность системы орошения, а также методы подачи воды. Поэтому информация о качестве воды для орошения имеет решающее значение для понимания, какие изменения в управлении необходимы для долгосрочной продуктивности сельского хозяйства. Подробные сведения о влиянии оросительной воды на урожайность и инфильтрацию почвы приводятся в работах Ayers and Westcot (1976), Bauder and others (2014) и Fipps (2021).

Почвоведы используют следующие категории для описания влияния оросительной воды на урожайность и качество почвы, о чем говорится в последующих разделах:

- Опасность засоления: содержание общих растворимых солей;
- Опасность натрия: относительное содержание натрия и ионов кальция и магния;
- рН и щелочность ;
- Щелочность: содержание карбонатов и бикарбонатов;
- Токсичность конкретных ионов: содержание хлорида, сульфата, бора и нитрата.

4.4.1 Опасность засоления

Засоленность оросительной воды - самая главная опасность для продуктивности сельскохозяйственных культур. Поскольку растения могут пропускать только "чистую" воду, а часть почвенной воды фиксируется в гидратационных оболочках на растворенных ионах, полезная для растений вода в почве резко уменьшается при увеличении солености. Оросительная вода с высоким содержанием солей снижает урожайность в степени, напрямую связанной с уменьшением количества пропускаемой воды при данном уровне солености. Снижение урожайности от орошения водой с высокой соленостью существенно различается в зависимости от типа культур. Например, урожай соленостойких растений, таких как ячмень, составляет 100 процентов, если соленость орошаемой воды менее 4250 мг/л, но снижается до 50 процентов при солености воды около 10 000 мг/л. Урожай для чувствительной культуры, такой как лук, составляет 100 процентов при солености менее 510 мг/л, но снижается до 50 процентов при солености орошаемой воды более 2000 мг/л. Соленость добываемой попутной воды может быть

выше порогового значения для сельскохозяйственных культур в десятки и сотни раз, что существенно сказывается на урожаях.

4.4.2 Опасность натрия

Оросительная вода с высоким содержанием натрия по сравнению с кальцием и магнием также может влиять на рост растений в определенных типах почв путем снижения инфильтрации воды. Это условие (называемое содовостью) возникает из-за чрезмерного накопления натрия в почве, что вызывает набухание и дисперсию глинистых частиц почвы, образование корки на поверхности и засорение пор. Это ухудшенное состояние структуры почвы, в свою очередь, мешает инфильтрации и может увеличить сток. Содовость вызывает снижение движения воды вниз в почву, так что активно растущие корни растений могут не получить достаточно воды, несмотря на скопление воды на поверхности почвы после орошения.

Содовость в воде и почве оценивается по отношению сорбции натрия (SAR), которое определяется уравнением (1), где концентрации Na, Ca и Mg указаны в мЭкв/л (миллиэквивалентах на литр).

$$SAR = Na / [Ca^{2+} + Mg^{2+}]^{0.5} \quad (1)$$

Множество факторов (включая текстуру почвы, органическое вещество, систему орошения и ее управление) влияют на то, как натрий в оросительной воде воздействует на почвы. Почвы, наиболее подверженные снижению инфильтрации и образованию корок при наличии воды с повышенным SAR (> 6), включают в себя те, которые содержат более 30 процентов разбухающей глины (смектит) и включают большинство почв с текстурой суглинка, пылевидного суглинка, а также некоторые песчано-глинистые почвы.

4.4.3 pH и щелочность

Нормальный диапазон pH для оросительной воды составляет от 6,5 до 8,4. Аномально низкий pH (кислая вода) обычно не распространена, хотя может вызвать ускоренную коррозию систем орошения. Высокий pH воды (pH > 8,5) часто вызван высокой концентрацией бикарбоната (HCO₃⁻) и карбоната (CO₃²⁻). Высокие концентрации карбонатов могут вызвать образование карбонатных минералов, оставляя натрий как доминирующий ион в растворе, что вызывает проблемы с инфильтрацией и содовыми почвами. Избыточное количество бикарбоната также может создавать проблемы для систем капельного или (пылевидного) орошения, когда образуется налет кальцита, что приводит к снижению расхода через отверстия или форсунки. В таких ситуациях инъекция серной или других кислот в систему может снизить образование отложений.

4.4.4 Токсичность специфических ионов

Проблемы с токсичностью возникают, если определенные химические вещества в почве или воде поглощаются растением и накапливаются в достаточно высоких концентрациях, чтобы вызвать гибель урожая или снижение урожайности. Деревья к этому наиболее чувствительны. Подобное часто возникает при относительно низких концентрациях ионов для чувствительных культур. Обычно это проявляется сначала в виде краевого обгорания листьев и межжилкового хлороза. Если накопление достаточно велико, это приводит к снижению урожайности. Более устойчивые однолетние культуры не чувствительны к низким концентрациям, но почти все культуры повреждаются или погибают при достаточно высоких концентрациях.

Ионы, вызывающие основные опасения, это хлорид, натрий и бор. Хотя проблемы с токсичностью могут возникнуть даже при низких концентрациях этих ионов, токсичность часто сопровождает и усугубляет проблему солености или инфильтрации воды. Повреждения возникают, когда вместе с водой корнями в значительных количествах поглощаются потенциально токсичные ионы. Поглощенные ионы транспортируются в листья, где они накапливаются во время транспирации. Ионы накапливаются в наибольшей степени в областях, где потери воды наибольшие, обычно на кончиках и краях листьев. Накопление до токсичных концентраций занимает время, и визуальные повреждения часто медленно проявляются. Степень повреждения зависит от продолжительности воздействия, концентрации токсичного иона, чувствительности культуры и объема воды, испаряемой культурой. В жарком климате или в жаркую часть года накопление происходит быстрее, чем если бы та же культура выращивалась в более прохладном климате или более прохладное время, тогда повреждений может быть мало или они могут отсутствовать.

Сульфат-ион обычно является основным источником солености в оросительной воде. Как бор, сульфат в оросительной воде полезен для плодородия, и в оросительной воде часто содержится достаточно сульфата для максимальной продукции большинства культур. Азот в орошаемой воде в большей степени это вопрос плодородия, и нитрат-азот (NO_3^--N) может быть значительным источником азота во многих районах. Ион нитрата часто присутствует в оросительной воде в более высоких концентрациях, чем ион аммония. Вода с высоким содержанием азота может вызвать проблемы с качеством урожая, у таких видов как ячмень и сахарная свекла, а также чрезмерный рост вегетативных частей у некоторых овощей.

4.5 Правительственные постановления по защите подземных вод

В то время как регулирующие органы некоторых штатов США занимались солевым загрязнением от прошлых методов утилизации заброшенных скважин,

представители АООС (агентство по охране окружающей среды, *прим. Перев.*) сосредотачивались на предотвращении будущего загрязнения от новых скважин. АООС предложило новые стандарты проектирования нагнетательных скважин, которые требовали трехслойной защиты для предотвращения загрязнения грунтовых вод в результате утечки жидкости. Производители могли продолжать закачивать добываемую воду в существующие скважины с одним и двумя уровнями защиты, но им необходимо было проводить тесты этих скважин ежегодно или раз в три года соответственно (Stewart-Gordon, 1992). Несмотря на то, что некоторые считают эти правила слишком строгими и дорогими, а статья в журнале «Нефть и Газ» (Oil and Gas Journal, 1993) указывает, что лишь небольшая часть инъекционных и заброшенных скважин вызывала загрязнение подземных вод, нужно отметить, что на момент написания статьи в США существовало 170 000 активных инъекционных скважин и 2,2 миллиона заброшенных или неактивных скважин. Эти цифры увеличились к моменту публикации этой книги.

Федеральные регуляторы, беспокоились о загрязнении подземных вод, поэтому закон о чистой питьевой воде 1974 года содержал положения, поручающие АООС защищать подземные источники питьевой воды от возможного загрязнения инъекционными скважинами. Законодательство разделило нагнетательные скважины на пять категорий. Скважины, относящиеся ко второй категории, имеют отношение к операциям на нефтяных месторождениях. Двухлетнее исследование АООС в 1977 году документировало загрязнение подземных вод рассолами на нефтяных полях в семнадцати штатах США; авторы исследования пришли к заключению, что существующие регуляции на уровне штатов недостаточно защищали подземные воды и установили, что необходимо введение новых регуляций. Предложенные АООС правила требовали от операторов регулярного контроля целостности всех инъекционных скважин с помощью испытаний на давление и проверку механической целостности скважин каждые пять лет. Кроме того, от операторов, бурящих новые инъекционные скважины, требовалось искать и устранять утечки в скважинах, находящиеся в четверти мили от новой инъекционной скважины.

Большое сопротивление со стороны промышленности последовало после введения регуляций АООС требующих высоких дополнительных затрат; однако с незначительными поправками предложенные АООС регуляции начали действовать с 1980 года и затронули 160 000 инъекционных скважин класса II в тридцати одном штате производящем нефть. На агентства штатов была возложена основная ответственность (*primacy*) за разработку программ, которые должны соответствовать или превышать критерии, установленные программой АООС по подземным закачкам; реализация программы инъекций осуществлялась Агентством по охране окружающей среды в нескольких штатах, которые не взяли на себя основную ответственность за программу или не соответствовали критериям программы

подземных закачек (underground injection program, UIC), установленным Агентством по охране окружающей среды.

В 1987 году, восемь лет спустя после внедрения программы мониторинга скважин, генеральная счетная палата (GAO) провела оценку деятельности агентств отдельных штатов. Ревизоры пришли к выводу, что некоторые агентства не соблюдают новые правила. В ходе исследования специалисты проверили документацию по случайной выборке нагнетательных скважин расположенных в Техасе, Оклахоме, Канзасе и Нью-Мексико и пришли к выводу, что ведомства в первых трех штатах не соблюдают правила, о чем свидетельствует выдача разрешений без доказательств того, что операторы провели необходимые испытания под давлением. Кроме того, исследование выявило двадцать три случая, когда нагнетательные скважины класса II загрязняли воду (Government Accounting Office (GAO), 1989).

Загрязнение подземных вод рассолами, при добыче нефти, было и остается сложной проблемой, которую трудно решить. Загрязнение можно обнаружить только в случае значительных изменений качества воды в существующих пресноводных скважинах на протяжении времени. В разделе о химии воды в этой книге мы обсуждаем органические и неорганические химические вещества, и изотопы, которые можно использовать для выявления загрязнения от попутной нефтяной воды. Для определения источника загрязнения, разумеется, требуется отбор проб и проведение анализа воды из нескольких скважин с грунтовыми и нефтяными водами, чтобы получить необходимые критерии. Некоторые нефтяные компании сочли эти трудоемкие исследования слишком дорогими и неприоритетными. Как правило, они не проводились нефтяными компаниями, которые чаще всего не имели достаточного количества обученного персонала.

Однако к 1980-м годам соблюдение четко сформулированных федеральных правил стало восприниматься как логичный способ поддержания желаемого обществом США уровня качества окружающей среды. В результате множества принятых в 1970-х годах законов по контролю за загрязнением, Бюро горных разработок США, ориентированное на эффективность, лишилось своей значимой функции; в 1996 году оно было распущено, предоставив АООС полномочия по обеспечению соблюдения законодательства по контролю за загрязнением. Это расширение полномочий АООС сместило акцент в нефтяной промышленности с эффективности на качество окружающей среды, и эта этика сохраняется и сегодня.

4.6 Упражнения к разделу 4

[Ссылка на упражнение 4](#) ↓

5 Попутная вода при добыче углеводородов нетрадиционными методами

5.1 Введение, попутная вода в нетрадиционной добыче углеводородов

В предыдущем разделе мы обсуждали традиционные (конвенциональные) способы нахождения и добычи нефти, природного газа и конденсатов, путем бурения вертикальных скважин в структурные или стратиграфические ловушки. В этом разделе мы рассматриваем нетрадиционные источники энергии, такие как сланцевые нефть и газ, запечатанные в плотных слоях сланцев или песчаников, которые непрерывны и простираются на 50 км и более (рисунок 7).

Согласно Зоу (Zou, 2017), к нетрадиционным (также известным как постоянным) источникам энергии относятся:

- сланцевый природный газ и сланцевая нефть,
- нефть и природный газ в плотных песчаниках,
- тяжелая нефть,
- смолистые пески (строго говоря, битумные пески)
- угольный метан (также называемый природным газом угольных пластов).

Однако категории традиционных и нетрадиционных месторождений не являются неизменными; со временем, по мере развития экономических и технологических условий, ресурсы, которые до сих пор считались нетрадиционными, могут перейти в категорию традиционных (Международное энергетическое агентство -МЭА, 2013). Промышленность и правительства по всему миру вкладывают большие средства в разведку нетрадиционных ресурсов нефти и природного газа в связи с истощением запасов углеводородов в традиционных нефтяных месторождениях и растущей нехваткой традиционных запасов нефти.

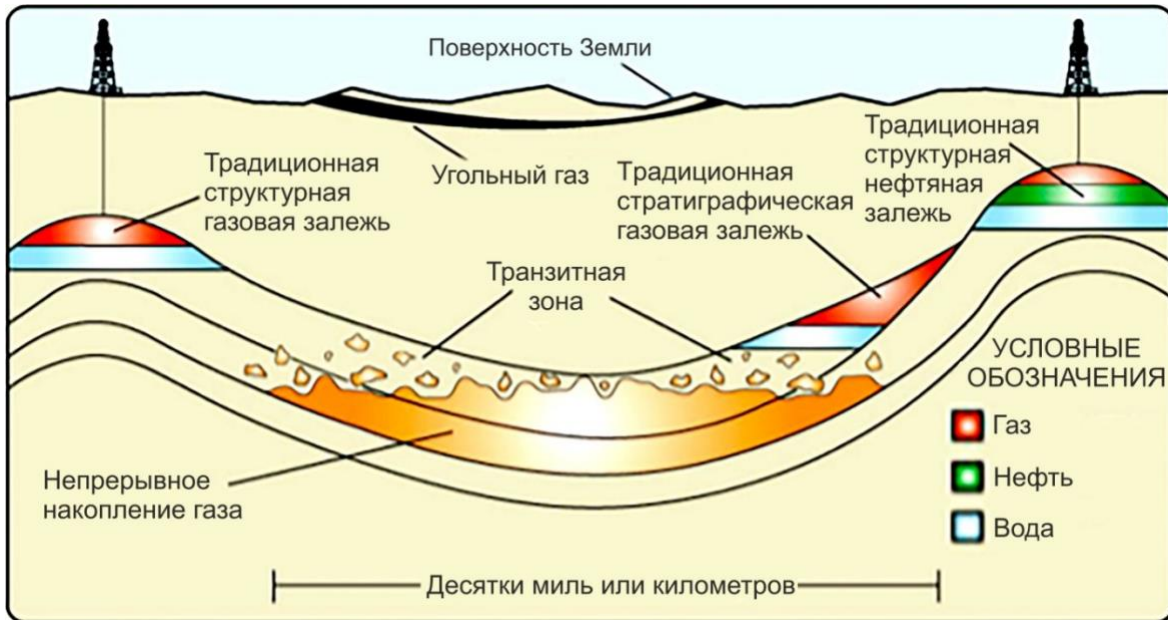


Рисунок 7 - Схема, иллюстрирующая различные типы нахождения природного газа в недрах Земли. Показано, что традиционные скопления природного газа и нефти являются относительно небольшими, по сравнению с большими нетрадиционными (постоянными) энергетическими ресурсами сланцевого газа и плотной нефти (Schenk & Pollastro, 2001).

С начала 1991 года, но в основном за последние пятнадцать лет, производство газа и нефти из сланцев, а также плохо проницаемых ($< 0,1$ мД; миллиард) пород в США значительно увеличилось, благодаря недавним технологическим разработкам в области глубокого горизонтального бурения (рисунок 8), включая телеметрию скважин и многоэтапное гидравлическое разрушение пород с использованием специальных растворов (Arthur & Cole, 2014; Healy et al., 2017; Kharaka et al., 2020; US Energy Information Administration, 2015). Добыча природного газа из сланцевых пластов в США стремительно увеличилась с 0,4 трлн. куб. футов в 2000 году до 34 трлн. куб. футов в 2019 году; 87 процентов было получено из сланцев и плотных песчаников (Управление по энергетической информации США, 2021). Добыча сырой нефти в США также значительно выросла с 5,0 миллионов баррелей в день в 2008 году до 12,2 миллионов баррелей в день в 2019 году, при этом 63 процента было получено из нестандартных источников (Scanlon et al., 2020a).

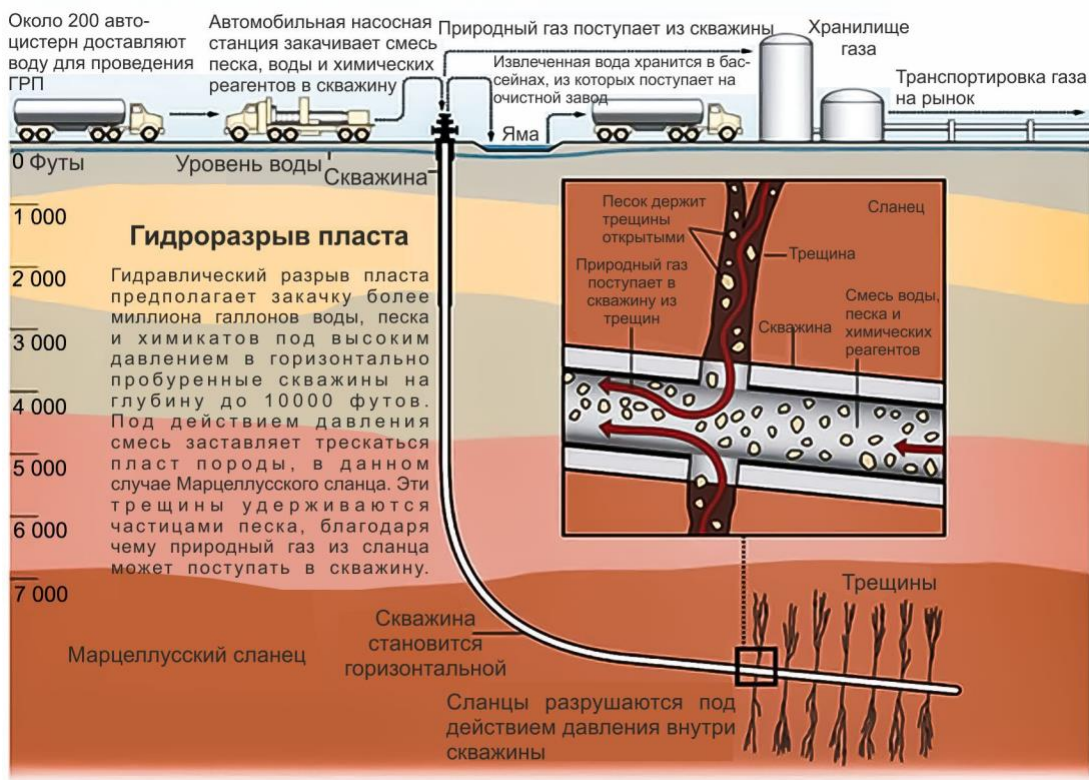


Рисунок 8 - Схема последних технологических разработок в области глубокого горизонтального бурения в скважине. Телеметрия и массовый многостадийный гидроразрыв пласта с использованием воды и проппанта (графика Al Granberg, University of New Haven, 2011).

В США производство сланцевой нефти и природного газа сосредоточено в восьми крупных седиментационных бассейнах: Анадарко, Аппалачи, Баккен, Барнетт, Игл Форд, Хейнсвилл, Найобрара и Пермский (Nicot et al., 2017a, b, c). Пермский бассейн на юго-западе США является самым крупным бассейном в США, по добыче нефти и газа из сланцев и плотных песчаников. Рост добычи начался с 2017 года, когда было произведено более 4,7 миллиона баррелей в день, а в январе 2020 уже добывалось по 17 миллионов кубических футов в день.

В мировом масштабе производство природного газа продолжает увеличиваться с 342 млрд. куб. футов в день в 2015 году до 554 млрд. куб. футов в день к 2040 году, при этом сланцевый газ составит основную долю этого увеличения. Ожидается, что сланцевый газ составит 30 процентов мирового производства природного газа к концу 2040 года (IEA, 2017).

Хотя в 2016 году коммерческая добыча сланцевого газа велась только в четырех странах - США, Канаде, Китае и Аргентине, ожидается, что улучшения технологий будут способствовать развитию этого направления и в других странах, в первую очередь в Мексике и Алжире. Вместе эти шесть стран предположительно будут отвечать за 70 процентов мировой добычи сланцевого газа к 2040 году. Канада начала добывать сланцевый газ с 2008 года, достигнув уровня 4,1 трлн. куб. футов в день в 2015 году. Производство сланцевого газа в Канаде также продолжает расти и будет

составлять почти 30 процентов от общего объема добычи природного газа Канады к 2040 году (IEA, 2017).

Потенциал Южной Америки, как источника нетрадиционного сланцевого газа и нефти в основном заключается в Аргентине и Бразилии, где добыча из слабопроницаемых сланцев бассейна Неукен в формации Вака-Муэрта стабильно увеличивается с 2016 года. Однако до сих пор было разработано всего 4 процента сланцевых ресурсов. Согласно докладу МАГА 2013 года, глобально Бразилия обладает девятыми по величине запасами нетрадиционного сланцевого газа. У Бразилии есть потенциал сланцевой нефти и газа в бассейнах Парана, Солимоэс и Амазонка. Активно осуществляется добыча из нефтяной сланцевой формации Ирати. В 2019 году бразильское министерство энергетики запустило программу REATE 2020 с целью стимулирования инвестиций на суше, включая бурение экспериментальной нестандартной скважины в северо-восточном регионе (Birdwell et al., 2020). Добыча коммерческого сланцевого газа в Аргентине составляла всего 0,07 трлн. кубических футов в день на конец 2015 года, но иностранные инвестиции в производство сланцевого газа увеличиваются, и ожидается, что сланцевая добыча составит почти 75 процентов от общего объема добычи природного газа в Аргентине к 2040 году (МАГА, 2017).

За последнее десятилетие добыча нефти и природного газа в Алжире сократилась, что побудило правительство пересмотреть инвестиционное законодательство, предусматривающее льготный режим для национальных нефтяных компаний в пользу сотрудничества с международными компаниями для разработки сланцевых ресурсов. Алжир приступил к реализации пилотного проекта по разработке сланцевых скважин и разработал двадцатилетний инвестиционный план, предусматривающий коммерческую добычу сланцевого газа к 2020 году. По прогнозам, к 2040 году добыча сланцевого газа в Алжире составит одну треть от общего объема добычи природного газа в стране.

Мексика ожидает постепенное развитие своих сланцевых месторождений нефти и природного газа после недавнего открытия сектора добычи иностранным инвесторам. В настоящее время Мексика расширяет мощность трубопровода для импорта дешевого природного газа из США. Ожидается, что Мексика начнет коммерческую добычу сланцевого газа после 2030 года, и сланцевые объемы должны составлять более 75 процентов общего объема добычи природного газа к 2040 году (МАГА, 2017).

Китай был одной из первых стран за пределами Северной Америки, которая начала разрабатывать сланцевые ресурсы. За последние пять лет в Китае было пробурено более 700 скважин для получения сланцевого газа. В 2015 году было добыто 0,6 трлн. куб. футов сланцевого газа. Ожидается, что сланцевый газ составит более 40 процентов общего объема добычи природного газа в стране к 2040 году, что

сделает Китай вторым по величине производителем сланцевого газа в мире (Ni et al., 2021). Последние двадцать пять лет Китай пытается разрабатывать значительные ресурсы угольного природного газа, оцениваемые Министерством земельных ресурсов Китая более чем в 1000 трлн. куб. футов. В 2015 году, в Китае, около 20 000 скважин выдавали 0,36 трлн. куб. футов угольного природного газа. Тем не менее, продуктивность скважин угольного газа в Китае значительно ниже, чем в Австралии и США. Разработка угольного природного газа в Китае фокусировалась на бассейнах Ордос и Цзиньшуй провинции Шаньси, которые, несмотря на хорошие геологические условия, имеют низкую производительность скважин (Ni et al., 2021).

Трудности, с которыми столкнулся Китай при расширении добычи ПГБНГ, заставили его увеличить субсидии на разработку ресурсов сланцевого газа, объем которых оценивается в 1115 трлн. куб. футов. Первоначальная разработка сланцевого газа была сосредоточена на формации Лонгмакси в Сычуаньском бассейне, технически извлекаемые объемы газа, из которой оцениваются в 287 трлн. куб. футов. В последнее время в разведке сланцевых месторождений в Китае произошел прорыв: в 2019 году объем добычи сланцевого газа составил 353 млрд куб. футов, из которых 60 % приходится на месторождение сланцевого газа Фулинг (Fuling) компании Sinopet, расположенного в бассейне Сычуань. По состоянию на 2018 год разведка сланцевых месторождений была успешной в бассейнах Сычуань и Ордос в центральном Китае, в Джунгарском и Таримском бассейнах на северо-западе, в бассейне Сунляо на севере и в бассейне Бохайского залива на северо-востоке Китая. Увеличение добычи сланцевого газа может в конечном итоге помочь удовлетворить растущий спрос на природный газ в Китае и сократить использование угля для производства энергии (Birdwell et al., 2020; Ni et al., 2021; Zou et al., 2018).

5.2 Объем и состав жидкости, используемой при гидроразрыве пласта (ГРП)

Гидравлический разрыв производится путем впрыска при достаточно высоких давлениях больших объемов воды с добавлением проппанта, а также растворенных органических и неорганических веществ, которые способствуют разрыву горной породы (сланца), а возникшие трещины поддерживаются открытыми частицами проппанта ((Arthur and Cole, 2014; Gregory et al., 2011; Harkness et al., 2017). Для создания первой всесторонней карты использования воды были посчитаны объемы воды, используемой для гидравлического разрыва свыше 260 000 нефтяных и газовых скважин, пробуренных в США с 2000 по 2014 год, (Gallegos et al., 2015). Медианные значения объемов воды, используемой для гидравлического разрыва индивидуальных горизонтальных нефтяных и газовых скважин в 2014 году, составляли 15 000 и 19 000 м³ на одну скважину соответственно. В 2014 году около 40 процентов скважин были вертикальными или направленными (наклонными). Эти скважины требовали значительно меньших объемов воды для

гидравлического разрыва, менее 2600 м³/скважина (Gallegos et al., 2015). Потребность в воде в Пермском бассейне продолжает расти по мере увеличения бурения скважин, и операторы стремятся к бурению более длинных горизонтальных скважин для улучшения эффективности использования воды (Valder et al., 2021). Скэнлон и др. (Scanlon et al., 2020a) проанализировали десятилетние данные по воде с 2005 по 2015 год, отслеживая объем сопутствующей воды, добываемой из традиционных и нетрадиционных скважин, а затем сравнили эти объемы с потреблением воды при гидроразрыве. Анализ показал, что средний объем воды, необходимый для каждой нетрадиционной скважины, увеличился примерно в десять раз за последнее десятилетие, с медианным значением 250 000 баррелей (40 000 м³) воды на скважину в бассейне Мидленд, Техас, в 2015 году. Требуемые объемы в настоящее время на 50 процентов выше, чем в 2015 году; примерно 400 000 баррелей (63 600 м³) на скважину в бассейне Мидленд Уолфкэмп (Villalobos, 2018). В этом полуаридном регионе США большой объем воды, используемой для бурения с использованием гидравлического разрыва, имеет серьезные отрицательные последствия для поверхностных водоемов, водных обитателей и доступности пресной воды для сельского хозяйства.

Используемая для добычи жидкость состоит из 90,5% воды, 9% пропанта и 0,5% органических и неорганических веществ. Большая часть этой воды является пресной поверхностной или подземной водой. В некоторых случаях компании стали использовать вторичную воду после ее разбавления пресной водой до солености 50 000 мг/л (Nicot et al., 2014; Rowan et al., 2011, 2015). Нефтяные компании также добавляют в жидкость для бурения большое количество химических веществ, включая KCl, кислоты, бактерициды, биоциды, поверхностно-активное вещество (ПАВ), уменьшители трения, а также ингибиторы коррозии и ингибиторы отложений для улучшения газодобычи (Таблица 1). Некоторые вещества при этом компаниями не раскрываются, составляя коммерческую тайну. Несколько штатов обязывают делать публичное раскрытие информации о всех химических веществах, используемых в воде при ГРП, но у АОС нет таких требований. Сейчас раскрытие информации обязательно для всех федеральных и племенных земель. Это упрощает исследование природы этих химических веществ: их распределения, токсичности, взаимодействия с водами и горными породами, определение влияния на окружающую среду (GWPC & ALL Consulting, 2009; Kharaka et al., 2020; McFeeley, 2012; Stringfellow et al., 2017)

Поскольку состав жидкости варьируется в зависимости от геологических и других факторов, не существует ее "стандартной" формулы. Большинство добавок включает 10-20 химических веществ, составляющих около 0,5-2% химических добавок.

5.3 Возвратная вода

После завершения гидравлического разрыва жидкостью, ее давление в скважине снижается, что приводит к ее возврату на поверхность через обсадную трубу скважины. При этом эта жидкость часто захватывает и формационную воду.

Таблица 1 - Выбранный список химических добавок, используемых в составе воды при ГРП (изменено по FracFocus, 2021).

Химическая добавка	Состав жидкости, %	Функция
Загуститель	0,5	Загущает воду, чтобы песок мог сохранить трещины открытыми.
Кислота	0,7	Помогает растворять минералы и очищать трещины в породе.
Ингибитор коррозии	0,05	Предотвращает коррозию стальных и обсадных труб, инструментов и резервуаров при использовании кислых жидкостей.
Уменьшитель трения	0,5	Уменьшает воздействие трения в трубе. Остается в породе, где может разлагаться при высокой температуре и воздействии разрушителя, который является средством для снижения вязкости.
Контроль глин	0,34	Взаимодействует с глинами в породе, стабилизируя и закрепляя их в сланце.
Кросслинкер	0,32	Добавка, в основном состоящая из боратных солей, которые сочетаются с разрушителем и гелем, разлагая гели и создавая соли, которые возвращаются в сопутствующую воду. Он также поддерживает вязкость при увеличении температуры.
Ингибитор отложений	0,23	Помогает предотвратить образование отложений в породе и трубах.
Разрушитель	0,2	Облегчает движение жидкости через скважину, создавая реакцию с кросслинкером и гелем, разрушая гель.
Контроль железа	0,004	Делает железо растворимым в воде, чтобы предотвратить выпадение оксидов металлов.
Биоцид	0,001	Уничтожает бактерии, вызывающие коррозию, реагируя с микроорганизмами, которые могут присутствовать в обрабатываемой жидкости и породе.

За две-три недели, в течение которых происходит возврат жидкости из скважины Marcellus Shale обратно, на поверхность возвращается от 10 до 30 процентов жидкости гидроразрыва. После года эксплуатации скважины доля пластовой воды в возвращаемой жидкости увеличивается до ~50 процентов (Rowan et al., 2015). Для сланцевого месторождения Барнетт, Никот и др. (Nicot et al., 2014) сообщают о большой изменчивости соотношений между возвращенной и поступившей в скважину водой: от <20 процентов до> 350 процентов после четырех лет добычи. Скорость возврата жидкости изначально высока, составляя ~1000 м³/сутки для сланцевого месторождения Марцеллус, но быстро снижается до ~50 м³/сут. (рисунок 9). Затем начинается добыча природного газа и сопутствующей воды с приблизительной скоростью от 2 до 8 м³/сутки на скважину (GWPC & ALL Consulting, 2009; Healy et al., 2017; Kharaka et al., 2020).

В нефтяном месторождении Баккен-Три-Форкс Виллистонского бассейна многие нефтяные скважины, которые обычно добывали много нефти с небольшим объемом сопутствующей воды, стали водяными скважинами, которые добывают

некоторое количество нефти. Это происходит, потому что средняя добыча нефти осталась постоянной, а доля воды продолжает увеличиваться.

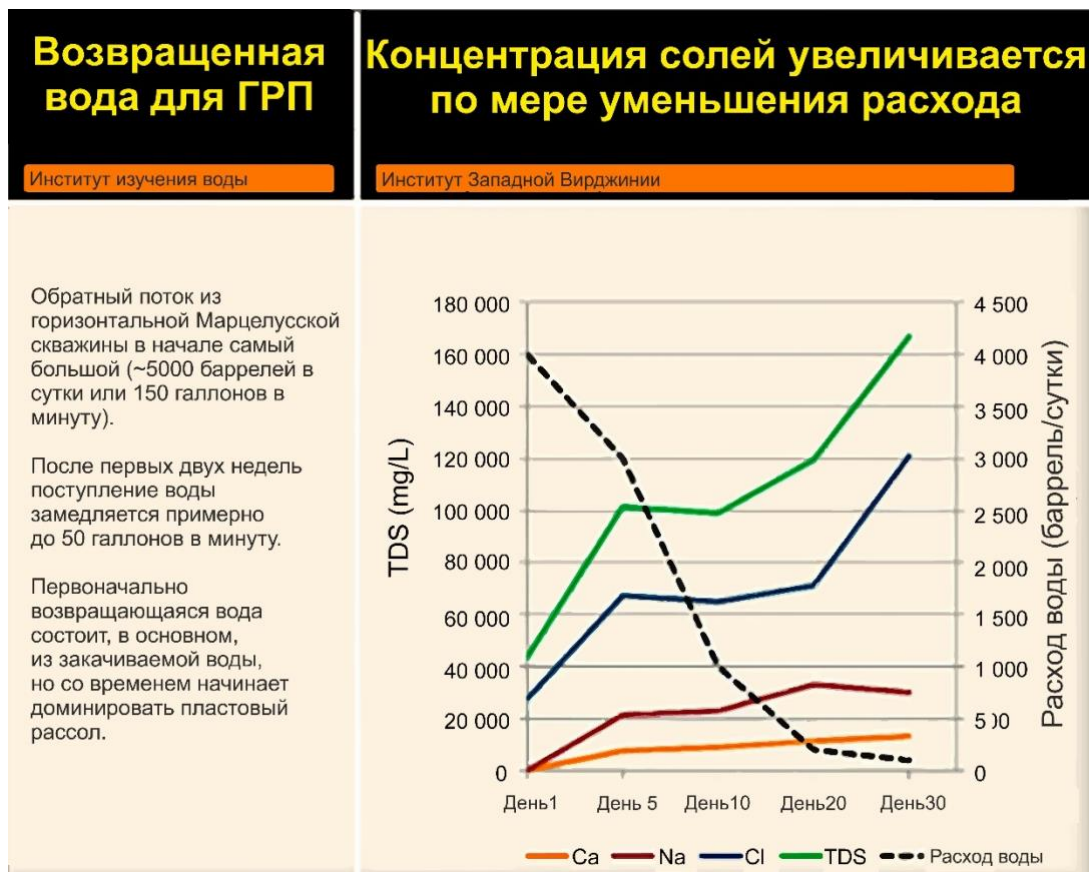


Рисунок 9 - Для сланцевого месторождения Марцеллус скорость добычи жидкости в начале эксплуатации высока и составляет 4000 баррелей в сутки, но затем быстро снижается до ~1000 баррелей в сутки. Затем начинается добыча природного газа и попутной воды с приблизительной скоростью 50 баррелей в сутки. Соленость попутной воды увеличивается с примерно 45 г/л до более чем 160 г/л. TDS - общие растворенные твердые вещества (изменено по Ziemkiewicz, 2012).

Это вызвано расширением основной зоны добычи в область с более высокой насыщенностью водой, а также с использованием более длинных горизонтальных скважин, и более плотного их размещения в зонах с относительно высокой проницаемостью для воды. Все это значительно увеличивает объем производимой воды. Подобные ситуации имеют место в Пермском и других бассейнах. Это серьезная угроза для нефтегазовой промышленности в США, так как менеджмент производимой воды стоит 34 миллиарда долларов в год и подвергает операторов к операционным, экологическим и экономическим рискам.

Во время гидроразрыва значительная часть закачиваемой воды проникает в мелкие поры сланца, процесс пропитки может продолжаться от нескольких недель до нескольких месяцев (Roychaudhuri et al., 2011). Соленость сопутствующей воды из сланцевого месторождения Марцеллус в юго-западной Пенсильвании изначально умеренная (45 г/л, отражая соленость используемой воды для гидроразрыва (50 ± 20 г/л)), но увеличивается до ~170 г/л и может достигать 300 г/л в северо-центральной

Пенсильвании. Концентрации растворенных компонентов также могут увеличиваться с течением времени добычи, но вариации не являются, ни линейными, ни параллельными (GWPC & ALL Consulting, 2009; Haluszczak et al., 2013; Rowan et al., 2015). Происхождение соленой воды, выделяющейся в течение длительного времени (после одного или более лет добычи) из сланцевого месторождения Марцеллус и других сланцевых образований, вызывает споры. Некоторые считают, что сланцевое месторождение Марцеллус является сухим образованием, практически не содержащим природной свободной воды, которая может совместно добываться с газом (Engelder, 2012; Striolo et al., 2012). В этом сценарии природная формационная вода неподвижна, так как представляет из себя воду, удерживаемую в мелких порах капиллярным давлением, и слой связанной воды, удерживаемой на поверхности глинистых минералов силами ван-дер-Ваальса (Passey, 2010). Вся вода, добываемая вместе с природным газом, согласно этой гипотезе, либо отводится из вышележащих или нижележащих пластов по трещинам, либо закачивается в процессе гидроразрыва пласта.

Более высокая соленость производимой воды из месторождения Марцеллус по сравнению с используемой для гидроразрыва (например, 200 против 50 г/л) некоторыми связывается с растворением линз галита, а также кальцита и других минералов, наблюдаемых в образцах керн. Однако следует отметить, что сланцевые образования обычно имеют несколько слоев или линз алевролитов и плотных песчаников, и именно они могут быть источником воды высокой солености. Этот вывод поддерживается данными из сланцевого месторождения Барнетт, показывающими, что соотношение между возвратом и поступлением воды во многих скважинах превышает 350 процентов после четырех лет добычи (Nicot et al., 2014).

5.4 Пермский бассейн: Проблема воды при нетрадиционном способе добычи

Пермский бассейн, охватывающий большую территорию (~400 км в ширину и 500 км в длину) в Западном Техасе и юго-восточной Нью-Мексико, США, включает в себя высоко продуктивные суббассейны Делавэр и Мидленд (Engle et al., 2014). Это один из старейших и наиболее продуктивных нефтегазодобывающих районов в США. Первая разведочная скважина была пробурена в подбассейне Мидленд в июле 1921 года; с тех пор было добыто более 30 млрд. баррелей (4,76 млрд. м³) сырой нефти и 75 трлн. куб. футов природного газа в общем бассейне.

Добыча, начавшаяся с обычных вертикальных скважин, пробуренных в неглубоких зонах, таких как Грейбург, Сан-Андреас и Клир Форк, достигла пика в 1970-х годах во время арабского нефтяного эмбарго, затем стабильно снижалась до минимума после рецессии 2008 года (рисунок 10). Однако нефтяная добыча в

результате горизонтального бурения и более длинных боковых скважин возросла, и сейчас Пермский бассейн производит более 5 миллионов баррелей в сутки (~0,8 миллиона м³/сут.) и составляет приблизительно 30 процентов производства нефти в США (рисунок 10).

В то время как Пермский бассейн добывает нефть на рекордных уровнях, с этой нефтью поступает большой объем попутной воды, который в 2018 году составил 47% от всех нефтяных сточных вод в США. Рост объема этой воды можно объяснить увеличением числа скважин, более длинными горизонтальными участками (боковые стволы составляют обычно ~2 км, максимальная - 5,4 км), а также переходом с кросслинкера на сликовую воду в качестве жидкости для гидроразрыва пласта.

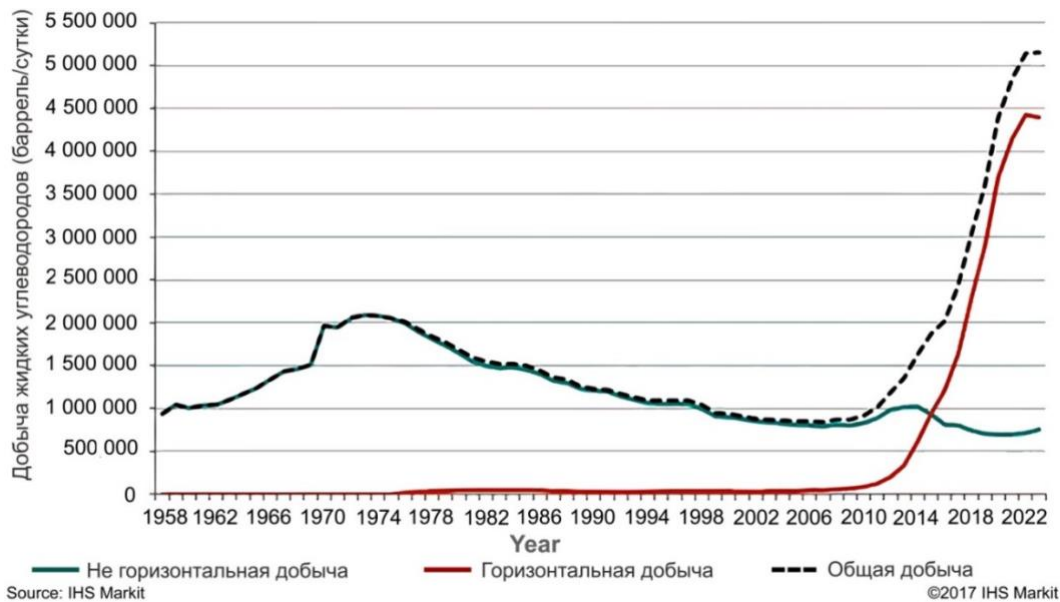


Рисунок 10 - Традиционная (вертикальное бурение) и нетрадиционная (горизонтальное бурение) добыча нефти из Пермского бассейна с 1958 г. по настоящее время. Добыча жидких углеводородов из Пермского бассейна достигла второго пика, превзойдя рекорд 1973 года. Огромный рост общей добычи последовал после начала использования нетрадиционных источников в начале 2000-х годов (по данным IHS Markit, 2017).

За последние пять лет (начиная с 2018 года) в бассейне бурилось по 4620 скважин в год; в июне 2019 года этот показатель увеличился до 550 скважин в месяц. Потребность в воде в Пермском бассейне продолжает расти, поскольку бурится все больше скважин, а операторы стремятся повысить коэффициент эффективности заканчивания скважины (Scanlon et al., 2020b).

Нетрадиционные скважины используют гораздо больше воды для бурения и добычи, чем вертикальные (Gallegos et al., 2015). Согласно исследованию Галлегоса и его коллег, средний объем воды, необходимой для каждой скважины, увеличился примерно в десять раз за последнее десятилетие. Медианное значение составляет 250 000 баррелей (39 700 м³) воды на скважину, использованной в Мидленд-Бейсин, Техас, США, в 2015 году. Нетрадиционные скважины также генерируют гораздо больше сопутствующей воды со временем (рисунок 11), хотя они добывают нефть с более

низкими отношениями воды к нефти (3 против 13 для вертикальных скважин), потому что объем добытой нефти из горизонтальных скважин намного выше (рисунок 10). Объемы воды, требуемые для добычи, сейчас на 50 процентов выше, чем в 2015 году, то есть приблизительно 400 000 баррелей воды на скважину ($63\,600\text{ м}^3$) в Мидленд Вольфкамп. В целом, для добычи требуется объем воды в диапазоне от 300 000 ($47\,700\text{ м}^3$) до миллиона баррелей на скважину ($159\,000\text{ м}^3$) (Villalobos, 2018). В этом полупустынном регионе США, большие объемы воды, используемой для бурения и гидравлического разрыва, оказывают серьезное негативное воздействие на поверхностные воды, водных обитателей и доступность пресной воды для сельского хозяйства. Затраты на поиск, транспортировку и хранение воды перед гидравлическим разрывом значительны.

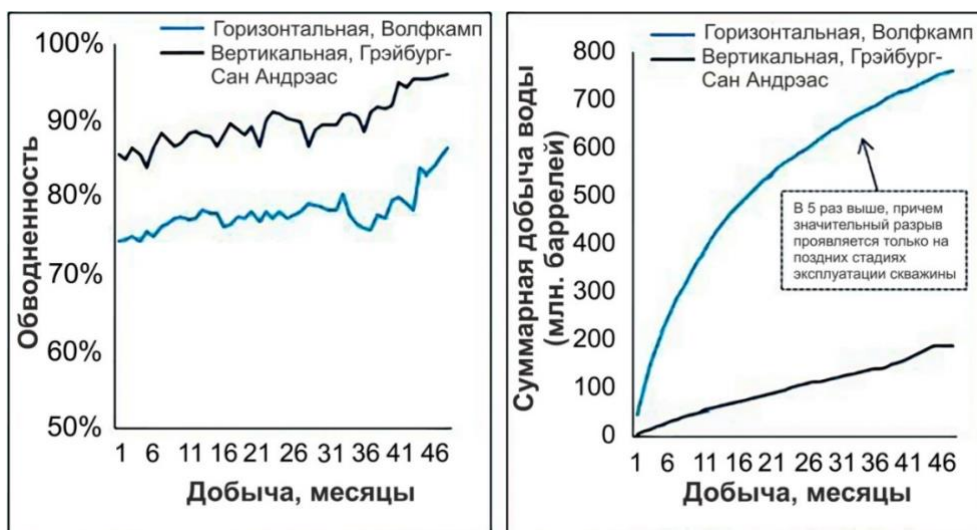
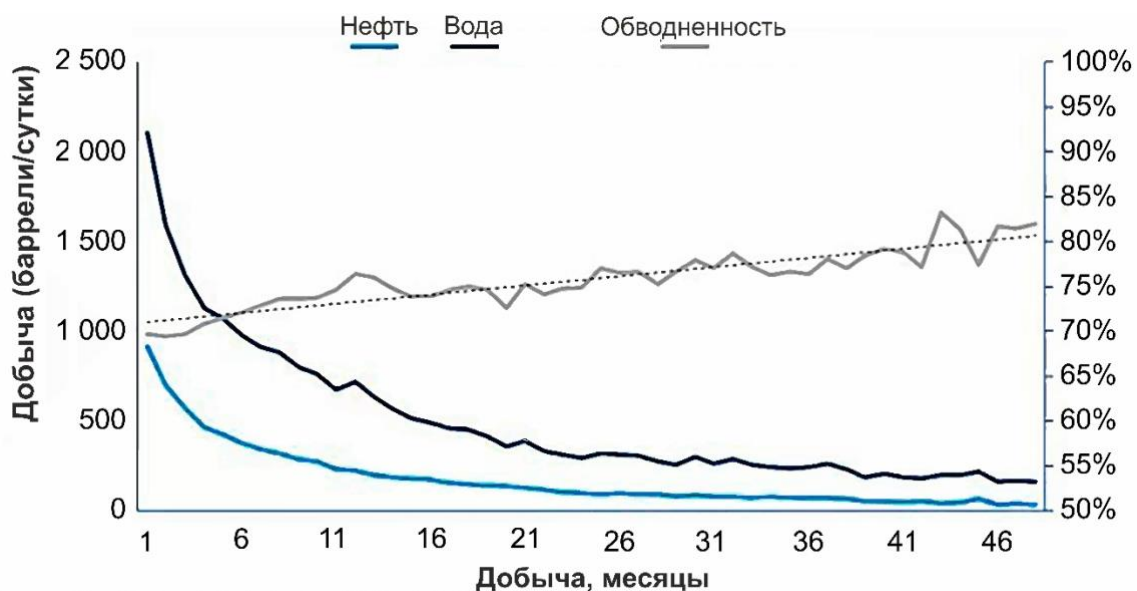


Рисунок 11 - Общий объем попутной воды и обводненность, полученная из нетрадиционных (голубая линия) и обычных (темно-синяя линия) скважин в Пермском бассейне округа Ли, штат Нью-Йорк, США. Видно, что объемы попутно добываемой воды значительно выше из горизонтальных скважин. Производственные единицы на правом графике указаны в миллионах баррелей (по данным Wood Mackenzie North American Analysis Tool, 2019).

Большой объем воды, используемый для добычи, особенно в Делавэрском суббассейне, также приводит к увеличению объема попутной воды, поступающей на поверхность, поскольку пласт Вулфкэмп имеет относительно высокую водонасыщенность и не удерживает жидкости для гидроразрыва пласта, как сланцевый пласт Марселлус или другие сланцевые пласты. Рекордное количество буровых работ усугубляется быстрым подъемом уровня воды в старых горизонтальных скважинах, когда при заканчивании скважин используется больше воды и происходит отбор воды из целевых пластов. Это вызывает особое беспокойство, поскольку в некоторых случаях соотношение вода/нефть в суббассейне Делавэр может достигать 10:1 (рис. 12 и рис. 13) и 15:1 в некоторых районах западного Техаса (Villalobos, 2018). Операторам просто экономически не выгодно закачивать все эти объемы.

Поскольку стоимость инъекции жидкости в плотные пласты очень высока, большую часть полученной попутной воды нельзя реинжектировать в сланцевые или другие плотные пласты для повышения нефтеотдачи (EOR), но ее необходимо инжектировать в другие скважины для утилизации соленой воды (SWD-salt water disposal), перерабатывать или повторно использовать. Очистка воды требует значительных затрат, и единичные издержки будут расти, поскольку простые решения, разработанные для локальных неглубоких инъекций, исчерпываются. Использование большого количества скважин на одной площадке приводит к увеличению объема попутной воды в одном месте. В результате возникает большое давление на близлежащие скважины предназначенные для закачки соленой воды, что может вызвать увеличение давления в отдельных пластах слишком быстро, ограничивая скорость инъекции и вызывая проблемы с обсадными трубами. Это может привести к загрязнению источников подземных питьевых вод (underground source of drinking water или USDW) вблизи нефтяного месторождения (Hamlin, 2006).



Источник: Wood Mackenzie North American Well Analysis Tool

Рисунок 12 - Добыча нефти и попутной воды и обводненность (правая ось) во времени из горизонтальных скважин в Пермском бассейне, США (по данным Wood Mackenzie North American Analysis 2019).

Высокие давления при закачке соленой воды в скважины и во время гидроразрыва вызывают мелкие землетрясения (Scanlon et al., 2019; Savvaidis et al., 2020). Умеренное землетрясение $M = 5,0$ зафиксировано в четверг, 26 марта 2020 года, недалеко от Ментона, Техас. Это было самое мощное землетрясение, которое произошло в Пермском бассейне за десятилетия, и его причина пока не установлена (Lund et al., 2020).

Сложные вопросы управления водой в Пермском бассейне решаются следующим образом:

Использование легкодоступной солоноватой воды (TDS от 1000 до 10 000 мг/л), помимо пресной воды для бурения и гидравлического разрыва пород (Stanton et al., 2017). Рейес и другие (Reyes et al., 2018) исследовали геохимию и пригодность для гидроразрыва пород солоноватой подземной воды водоносного горизонта триасовой группы Докум, простирающегося по всему Мидлендскому бассейну в Техасе. Результаты показали, что большинство подземных вод в бассейне подходит для использования при гидроразрыве пород с флюидом типа "slickwater" (скользящая вода). Тем не менее, несмотря на более низкую соленость, вода на южных и восточных границах бассейна, расположенных в направлении стока, может содержать высокие концентрации сульфат-иона, которые превышают допустимые пределы для использования гелевых жидкостей с поперечной межмолекулярной связью.

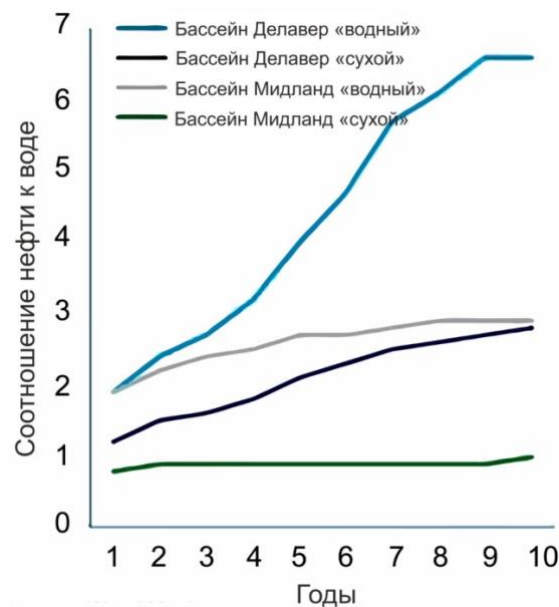


Рисунок 13 - Соотношение воды и нефти в сухом и обводненном районе Мидленда, а также Делавэрского суббассейна Пермского бассейна, США (Wood Mackenzie North American Analysis 2019).

1. Переработка и повторное использование попутной воды в операциях по бурению и гидравлическому разрыву пород (Scanlon et al., 2020b), уже практикуется в данном бассейне (Sharma, 2019) в объеме, по крайней мере, 1,38 миллиона баррелей в день (0,28 млн.м³/сут). Исследование Шармы также показывает, что 75% воды, добываемой в Пермском бассейне, утилизируется в инъекционных скважинах, а оставшиеся 25% подвергаются переработке для использования при гидроразрывах. Исследование также указывает, что объем добываемой попутной воды в Пермском бассейне превышает объем утилизации на 5 миллионов баррелей в день (0,79 млн.м³/сут), и ожидается, что этот разрыв будет

увеличиться. Согласно данным на веб-сайте Chevron Oil, в 2017 и 2018 годах компания использовала 99% переработанной или солоноватой воды (а не пресной воды) в своих операциях по завершению скважин в Пермском бассейне (рисунок 14).

Исследование по экспериментальной обработке воды с высокой соленостью (120 000 до 140 000 мг/л) для повторного использования в гидравлическом разрыве пород в нетрадиционных скважинах в Пермском бассейне было проведено Родригесом и др. (Rodrigues et al., 2020). Сравнивалась химическая коагуляция с использованием феррихлорида и сульфата алюминия в качестве коагулянтов с электрокоагуляцией (ЭК) при применении алюминиевых электродов для удаления взвешенных примесей. Результаты показали, что сульфат алюминия оказался более эффективным и экономически выгодным, чем феррихлорид, для удаления органических веществ (ТОС) в попутной воде. В результате электрокоагуляции удалялось 74% взвешенных частиц и 53%-78% органических веществ. Мелкие частицы и другие загрязнения, оставшиеся после коагуляции, подвергались дальнейшей обработке в колоннах непрерывного потока, заполненных различными фильтрующими материалами.



Рисунок 14 - Процентное отношение пресных и других типов вод, использованных при закачивании в скважины Chevron Oil в Пермском бассейне (США). (<https://www.chevron.com/projects/permian>, по состоянию на 12 августа 2023)

Биоуголь и гранулированный активированный уголь лучше всего удаляли мутность и ТОС в пластовой воде. Таким образом, высокая соленость воды, достигающая 160 000 мг/л в Пермском бассейне (Reyes et al., 2018), возможно, не является ограничивающим фактором для повторного ее использования. Жидкости были протестированы в различных образцах воды с уровнями солености от 43 000 до 350 000 мг/л из Марцеллуского сланца и Пермского бассейна; одинаковые составы

фильтрующего материала показали улучшение производительности при увеличении солености (Whitfield, 2017). Результаты демонстрируют, что такие технологии обработки воды эффективны для удаления взвешенных компонентов и железа, что создает возможность использования рассола для гидравлического разрыва пород (Macêdo-Júnior et al., 2020).

5.5 Воздействие на окружающую среду: использование воды и проблема утилизации сточных вод

Добыча сланцевого газа вызывает значительные локальные нарушения недр земли, загрязнение воздуха и шум, разрушение среды обитания и другие экологические последствия (Arthur & Cole, 2014; Darrah et al., 2014; Khan et al., 2016; Kharaka et al., 2020; Liu et al., 2020; Rowan & Kraemer, 2012; Skalak et al., 2014; US EPA, 2015; Vengosh et al., 2017; Warner et al., 2013). Основными опасениями являются потенциальное загрязнение поверхностных и подземных вод, а также вызванные добычей повышение сейсмической активности некоторых районов (Bonetti et al., 2021; Chaudhary et al., 2019; Jackson et al., 2013; Plata et al., 2019; Vengosh et al., 2014; Vidic et al., 2013; Zhang et al., 2014).

Во время относительно короткого гидравлического разрыва землетрясений достаточной большой магнитуды ($M > 3$) обычно не происходит, но есть исключения. Исследование в Канаде показало, что примерно 0,3% скважин использующих гидроразрыв вызвали землетрясения с $M > 3$. Несмотря на то, что большинство таких землетрясений происходят близко к местам добычи, небольшой процент индуцированных землетрясений может происходить месяцами позже (Yaghoubi et al., 2022).

В штате Огайо и в Полэнд Тауншип (2014), и в Харрисон Каунти (2015) были землетрясения магнитудой $M = 3$, вызванные гидравлическим разрывом пластов. Небольшой процент пройденных скважин в Оклахоме связывается с небольшими землетрясениями (преимущественно $M \leq 3$), инициированными гидравлическим разрывом пласта. Есть свидетельства того, что относительно недавние сильные землетрясения (от $M 4$ до $5,8$), произошедшие в районах добычи сланцевого газа в Арканзасе, Колорадо, Огайо, Оклахоме и Техасе, были индуцированы утилизацией попутной воды или другими связанными с нефтегазодобычей операциями (Ellsworth, 2013; Ellsworth et al., 2012; National Academies of Sciences, Engineering, & Medicine, 2018; National Research Council, 2012; Rubinstein & Mahani, 2015).

В Пермском бассейне высокое давление жидкости в скважинах для утилизации рассола, и давление при гидроразрыве, вызывает небольшие землетрясения (Savvaidis et al., 2020). Примерно с 2009 года частота землетрясений резко возросла в суббассейне штата Делавэр, при этом группы относительно небольших (в основном $M < 4,0$) событий происходили в округах Ривз и Пекос. Однако

землетрясение $M=5$, произошедшее в четверг, 26 марта 2020 года, недалеко от Ментона, штат Техас, США, потрясло жителей даже в Мидленде и Эль-Пасо, и было самым сильным за последнее десятилетие в Пермском бассейне. Оно было самым сильным в центральной и восточной части США с 2016 года. Причина землетрясения не была определена, но, вероятно, была связана с нефтяными операциями, поскольку в непосредственной близости действовали две скважины для сброса сточных вод и одна нагнетательная скважина (Lund et al., 2020).

Сланцевый газ удерживается в поровых пространствах и естественных трещинах или адсорбируется органическим материалом (керогеном) и глинистыми минералами в пласте. Общая пористость сланцев умеренная (от 5 до 10 процентов), но естественная проницаемость сланцев чрезвычайно низка (измеряется в нано-Дарси), поэтому необходимо экономически выгодными операциями освобождать газ и подавать его в скважину. Разрыв осуществляется путем закачки больших объемов воды (до 40 000 м³ на скважину), содержащей пропант, а также органические и неорганические химикаты, под достаточно высоким давлением для разрушения сланца, при этом трещины остаются открытыми за счет частиц песка. Значительные объемы воды, примерно 500 м³ на скважину для сланцев Марцеллус и 5000 м³ на скважину для более глубоких сланцев Хейнсвилл, используются при бурения газowych скважин. Поскольку несколько сотен скважин в сланцах Фейетвилл и Хейнсвилл и около 1000 скважин в сланцах Барнетт и Марцеллус были завершены в годы пикового бурения, общий объем пресной воды, используемой для бурения и гидроразрыва, в некоторых случаях высок, приближаясь к 10 миллионам м³/год для сланцев Барнетт и Марцеллус (GWPC & ALL Consulting, 2009). Расчеты показывают, что общий объем воды, используемый для бурения и гидроразрыва скважин сланцевого газа, относительно невелик по сравнению с общим объемом воды (поверхностных и подземных вод), потребляемого для общих нужд. В Пенсильвании, с относительно влажным климатом, например, только 0,06 процента воды, используемой в жилых, коммерческих и промышленных целях, закачивается в сланцы Марцеллус. Однако он намного выше в засушливых регионах (0,4 процента для сланцев Барнетт и 0,8 процента для сланцев Хейнсвилл), где вода, необходимая для добычи сланцевого газа, может стать серьезным препятствием для разработки газа, поскольку ее использование может повлиять на водоснабжение для бытовых нужд, ирригацию или другие виды использования (GWPC & ALL Consulting, 2009; Nicot & Scanlon, 2012; Scanlon et al., 2022). Общий объем воды, использованной для бурения и гидроразрыва на сланцевый газ по сравнению с общим водопотреблением в полусухом Пермском бассейне еще выше, о чем свидетельствует рост добычи нефти с 2011 года (рисунок 10). Это обусловлено большим количеством пробуренных нетрадиционных скважин и скважин с более длинными стволами.

Повторное использование пластовой воды довольно дорого, но возможно при относительно низкой минерализации (<35 г/л), как это было продемонстрировано на

нефтяном месторождении Пласерита в Калифорнии (Kharaka et al., 1998; Kondash et al., 2020). В то же время чрезвычайно сложно и дорого обходится использование добываемой воды из Марцеллуса, Хейнсвилля и других сланцевых месторождений, где соленость может превышать 200 000 мг/л. Высокие концентрации соли ограничивают использование мембранной технологии, однако в настоящее время изучаются другие варианты очистки, в том числе дистилляция и кристаллизация (Clark & Viel, 2009; Igunnu & Chen, 2014; Macedo-Junior et al., 2020). Повторное использование сопутствующей воды относительно высокой солености (120-140 г/л) для гидроразрыва пласта в нетрадиционных скважинах в Пермском бассейне было экспериментально продемонстрировано Родригесом (Rodrigues et al., 2020).

Неопубликованные данные группы Ю. Харака из Хейнсвилля, восточный Техас, а также опубликованные результаты (Rowan et al., 2015) показывают, что добываемая вода из Хейнсвилля и Марцеллусского сланца — это рассол Na-Ca-Cl с чрезвычайно высокой минерализацией ($\geq 200\ 000$ мг/л), высоким содержанием радиоактивных веществ естественного происхождения (NORMs до 10 000 пКи/л для общего Ra) и концентрацией радона. Также вода из нетрадиционных нефтяных скважин будет содержать дополнительные химические вещества, в том числе токсичные, включая неорганические и органические соединения, которые обнаруживаются в попутной воде. Опасения в отношении органических веществ оправданы, поскольку в них содержатся высокие концентрации токсичных веществ, включая химикаты ВТЕХ (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы до 60 мг/л), фенолы (до 20 мг/л) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, до 10 мг/л) (Akob et al., 2015; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2020; McMahan et al., 2017; Orem et al., 2014).

Помимо натуральных неорганических и органических химикатов, нефтяные компании добавляют большое количество известных и неизвестных химических веществ (включая хлорид калия, кислоты, бактерициды, биоциды, поверхностно-активные вещества, понизители трения, а также ингибиторы коррозии и накипи в жидкости гидроразрыва для улучшения общей добычи газа. Потенциал загрязнения подземных и поверхностных вод природными и добавленными соединениями в используемую при бурении воду, обсуждавшиеся выше, вызывают серьезную озабоченность, при добычи сланцевого газа (Kargbo et al., 2010; Osborn & McIntosh, 2010). Опасения могут быть оправданы, поскольку результаты анализа грунтовых вод, проведенного Осборном и другими авторами (2011), показали, что в частных колодцах в некоторых районах Пенсильвании и Нью-Йорка существует связь между добычей сланцевого газа и загрязнением питьевой воды метаном.

Однако Молофски и др. (Molofsky et al., 2011, 2016) проанализировали пробы подземных вод в том же районе Пенсильвании предложили альтернативную гипотезу: естественные трещины, а не добыча сланцевого газа может быть причиной дополнительного метана, обнаруженного в этих скважинах. Используя подробные

геохимические данные, Уорнер и другие (Warner et al., 2012, 2014) также ссылаются на естественные трещины в породах, а не недавние буровые работы. Этим они объясняют связи между грунтовыми водами и глубокими подземными водами северо-восточной Пенсильвании.

Исследования Розелла и Ривена (Rozell, Reaven 2012) показали, что управление добываемыми и закачиваемыми водами, как и в случае традиционных операций по добыче нефти и газа (Kharaka and Dorsey, 2005), представляет наибольший риск для качества подземных и поверхностных вод. В случае традиционных операций по добыче нефти и газа значительное загрязнение местных подземных вод в основном связано с ошибками при утилизации соленых попутных вод, утечками из-за неправильно законсервированных скважин, а также с выбросами углеводородов и добываемых вод из неисправного оборудования, актов вандализма и аварий (Kharaka & Otton, 2007; Veil, 2020). В случае гидроразрыва, особенно если его сопровождают сейсмические события, может вызвать миграцию используемых жидкостей или пластовых рассолов через природные или искусственные трещины, а также через старые скважины, которые имеют контакт с подземными водоносными горизонтами (Kharaka et al., 2020).

Важно подчеркнуть, что в программах регулирования добычи нефти и газа (включая сланцевый газ) большое внимание уделяется защите подземных вод. Требования к строительству скважин, включая установку нескольких слоев защитных стальных обсадных труб и цемента, специально разработаны для защиты пресных водоносных горизонтов для обеспечения изоляции добывающей зоны. Тем не менее, несмотря на эти программы, обзор всех операций по добыче нефти и газа в Техасе (1993-2008) и Огайо (1983-2007) Советом по защите подземных вод (GWPC & ALL Consulting, 2009) показал, что в 211 случаях загрязнения подземных вод в Техасе и 183 случаях в Огайо, загрязнения в основном обусловлены старыми скважинами, утилизацией попутных вод, а также утечками из резервуаров и трубопроводов. Они не сообщили ни об одном инциденте, вызванном бурением, гидроразрывом пласта или добычей сланцевого газа.

Для более точной оценки загрязнения подземных вод на нефтепромыслах и нефтедобывающих объектах необходимы детальные исследования, подобные тем, которые проводились на объектах Геологической службой США (проект OSPER) в Оклахоме и включали бурение и отбор проб из мониторинговых скважин на загрязненных и фоновых территориях, а также использование природных и дополнительных трассеров для документирования утечек (Ball et al., 2019b; Kharaka & Otton, 2007).

Аналогичное исследование проводилось Агентством по защите окружающей среды США для изучения потенциальных последствий операций на питьевые воды при добыче сланцевого газа на нескольких месторождениях (US EPA, 2011, 2015). На

этих участках проводился мониторинг качества воды до, во время и после ГРП и данные сравнивались с аналогичными измерениями на аналогичных участках, где ГРП не проводился, чтобы получить конкретные данные о воздействии на качество воды. Подобные детальные исследования на месторождениях сланцевого газа по всему миру необходимы для минимизации всех возможных воздействий на окружающую среду, особенно на загрязнение подземных вод и индуцированную сейсмичность, при добыче этого чрезвычайно важного источника энергии.

5.6 Нефтеносные пески

Нефтяные пески, также известные как смолистые пески, битуминозные пески или сверхтяжелые нефтяные пески, относятся к нетрадиционным источникам энергии. Такие пески представляют собой либо свободные пески, либо частично консолидированный песчаник, содержащий битум, форму нефти с высокой плотностью (API гравитация $\sim 8^\circ$, плотность тяжелой нефти превышает плотность воды при 10°). Вязкость этой нефти чрезвычайно высока (100 до 10 000 сПз, где сПз = сантипуаз). В ней содержится до 50 процентов асфальтенов, очень высокомолекулярных углеводородных молекул, включающих атомы гетероэлементов - в основном кислород, азот и серу - в своих решетках (Yen, 1984).

Почти вся тяжелая нефть и природный битум - это продукты изменения традиционной нефти (Head et al., 2003; Larter et al., 2006). Большие месторождения битума имеются в Канаде, Венесуэле, Казахстане и России (Alberta Energy and Utilities Board, 2004), с оцененными мировыми запасами более 2 триллионов баррелей (320 млрд.м³). Разведанные запасы битума составляют примерно 100 млрд. баррелей; общие резервы природного битума в мире оцениваются в 249 млрд. баррелей (40 G м³, где G - это квадрильон), из которых 177 млрд. баррелей (28 G м³), или 71%, находятся в Альберте, Канада (Meyer et al., 2007).

Сырой битум - это густая, клейкая форма сырой нефти, настолько вязкая, что не будет течь, если не будет нагрета или разбавлена легкими углеводородами, такими как легкая сырая нефть или конденсат природного газа. Из-за высокой вязкости битум невозможно добывать традиционными методами, перевозить без нагрева или разбавления легкими углеводородами и перерабатывать на старых нефтеперерабатывающих заводах без значительных модификаций. Битум и тяжелые сырые нефти содержат высокие концентрации токсичных соединений, включая серу, селен, бор и тяжелые металлы, в частности никель и ванадий, которые мешают процессам переработки (Harkness et al., 2018; Yen, 1984).

Ориноковский пояс в Венесуэле включает в себя нефтяные пески, но эти месторождения не являются битуминозными и залегают в резервуарах с более высокой температурой. Они классифицируются как тяжелая или сверхтяжелая нефть (API < 8°) из-за их более низкой вязкости. Природный битум и сверхтяжелая

нефть различаются по степени разложения исходных традиционных нефтей бактериями (Dusseault, 2001; Head et al., 2003). Геологическая служба США (Schenk et al., 2010) оценила средний объем технически извлекаемой тяжелой нефти в 513 млрд. баррелей (81,5 млрд.м³) и средний объем ресурсов растворенного газа в 13 триллионов кубических футов газа (0,36 трлн. м³) в поясе тяжелой нефти Ориноко на востоке Венесуэлы. Таким образом, Венесуэла обладает одним из крупнейших в мире месторождений извлекаемой нефти (Schenk et al., 2010). Добыча нефти в Венесуэле достигла пика в 1997 году и составила 3,5 млн. баррелей в сутки (0,55 млн.м³/сут), но затем резко снизилась из-за политических событий (до 2,8 млн. баррелей или 0,44 млн.м³/сут), а в настоящее время составляет 0,5 млн. баррелей в сутки (0,08 млн.м³/сут) (US Energy Information Administration, 2021).

В 2019 году нефтяные пески составляли 63% канадской добычи нефти, с производством 2,95 млн. баррелей в сутки (0,46 млн.м³/сут); общая добыча на суше и в море традиционных месторождений составила 4,7 млн.баррелей в сутки (0,75 млн.м³/сут). Добыча нефти из нефтеносных песков в целом растет с 2006 года и достигла максимума в 2019 году (Рисунок 15). Добыча традиционной сырой нефти, которая производится во всей Канаде, достигла пика в 2019 году и составила 1,74 млн. баррелей в сутки (0,28 млн.м³/сут). Что касается нефтяных песков, разрабатываемых на поверхности (до 75 м глубины) то они представляет собой половину текущего производства и пятую часть общих ресурсов нефтяных песков. Площадь канадских месторождений нефтяных песков составляет 142 000 км², и все они находятся в Альберте. Общая площадь, которая может разрабатываться, составляет 4800 км²; общая площадь добычи в настоящее время близка к 1000 км² (Правительство Канады, 2020).

5.6.1 Управление водными ресурсами

Управление водными ресурсами представляет собой ключевую задачу при добыче нефтяных песков (Правительство Канады, 2020). Потребности в воде для разработки нефтяных песков различаются в зависимости от используемой технологии добычи. Поверхностная добыча нефтяных песков использует 2,6 барреля воды для производства одного барреля битума, в то время как процессы *in situ* (половина оставшегося производства нефтяных песков) используют в среднем 0,2 барреля пресной воды для каждого барреля добытой нефти. Около 75% воды, используемой в операциях по добыче нефтяных песков, подвергается переработке, в сравнении с примерно 86% для добычи *in situ*.

Тем не менее, для некоторых целей требуется новая вода, и она поступает из различных источников, включая местный дренаж, собранные осадки (дождь и снег), подземные соленые водоносные горизонты и реки. Для удовлетворения новых потребностей в воде проекты *in situ* в основном используют подземные воды, причем все большее количество приходится не на питьевую, а на солоноватую воду (1000–10

000 мг/л). Горнодобывающие предприятия обычно забирают воду из реки Атабаска. Правительство Альберты регулирует использование этой воды, устанавливая жесткие лимиты на ее добычу (Правительство Канады, 2021).

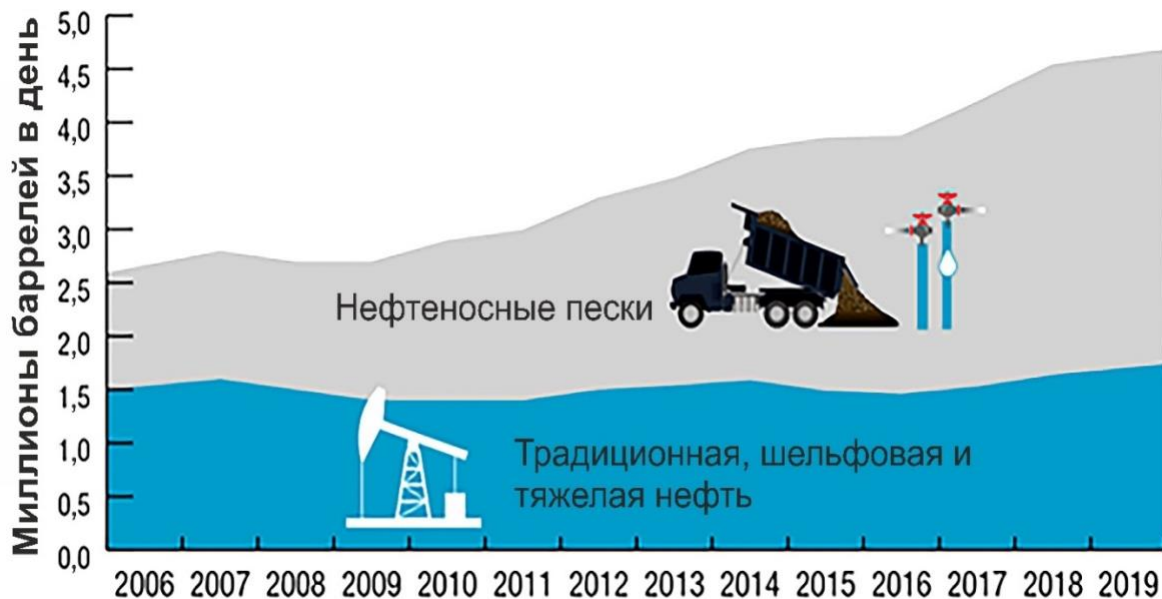


Рисунок 15 - Добыча нефти из нефтеносных песков в Канаде росла с 2006 года, достигнув пика до 2,95 млн. баррелей в сутки в 2019 году. Добыча традиционной сырой нефти, также достигла пика в 2019 году и составила 1,74 млн. баррелей в сутки (правительство Канады, 2021 г.).

В начале 2012 года правительства Канады и Альберты разработали совместную программу мониторинга нефтяных песков. В рамках программы предпринимаются беспрецедентные шаги по усилению мониторинга воздуха, земли, воды и биоразнообразия, чтобы повысить способность обнаруживать изменения в окружающей среде и подземных водах, а также управлять совокупным воздействием. Разработана программа мониторинга воды для количественной оценки загрязнителей от нефтяных песков, поступающих в систему реки Атабаска, а также их воздействия на подземные воды и важные компоненты водных экосистем (как в зоне развития нефтяных песков, так и в окружающих средах вниз по течению). Усовершенствования в области мониторинга водных ресурсов включают в себя мониторинг большего количества участков для расширения географического охвата, а также увеличение частоты отбора проб и количества анализируемых веществ (вода, почва и т. д.). Эти шаги обеспечивают более глубокое понимание долгосрочных накопительных эффектов от разработки нефтяных песков.

При открытой добыче канадского нефтяного песка после извлечения битума образуются остатки материала (хвосты). Эти хвосты представляют собой смесь воды, песка, мелкого ила, глины, остаточного битума и легких углеводородов, неорганических солей и водорастворимых органических соединений. Хвосты хранятся в бассейнах (*tailings ponds*), называемых хвостохранилищами, которые

позволяют твердым осадкам оседать. Песок быстро оседает, а глина и ил образуют жидкие, мелкие или тонкодисперсные хвосты. С годами мелкие твердые частицы также оседают, образуя суспензию, называемую мелкими хвостами. Согласно правилам, объем жидких тонкодисперсных хвостов должен быть уменьшен, а пруды готовы к рекультивации не более чем через пять лет после прекращения их эксплуатации.

Помимо вопросов воды, извлечение нефти из песков требует большого объема вложений капитала, человеческой энергии и земельных ресурсов. Еще одним ограничением является энергия для генерации тепла и электроэнергии, которая в настоящее время производится из природного газа. Специальный отчет 2010 года (IHS) и Cambridge Energy Research Associates (CERA) оценили, что добыча нефти из нефтяных песков Канады выбрасывает примерно на 5–15 процентов больше углекислого газа, чем скважины (IHS CERA, 2010, с. 8).

В 2014 году Латтацио (Lattazio, 2014) сообщил, что выбросы углекислого газа при добыче из нефтяных песков примерно на 20 процентов выше средних выбросов при традиционной добыче нефти. Однако интенсивность выбросов в процессе добычи нефти из песков снизилась примерно на 36 процентов с 2000 по 2018 год благодаря технологическим и эффективным усовершенствованиям, сокращению выбросов газа, и уменьшению процента сырого битума, превращенного в синтетическую нефть (Правительство Канады, 2021).

5.7 Упражнения к разделу 5

[Ссылка на упражнение 5](#) ↓

[Ссылка на упражнение 6](#) ↓

6 Неорганический химический состав попутной воды

6.1 Введение в неорганический состав попутной воды

На сегодняшний день в США и Канаде пробурено около шести миллионов нефтяных и газовых скважин. Мы располагаем подробными данными по многим из этих скважин, включая местоположение, глубину перфорации и типы пород-коллекторов. Меньше данных было собрано по неорганическому и органическому химическому и изотопному составу пластовой воды при добыче нефти и природного газа или получено в результате испытаний буровых колонн (Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2020). Исчерпывающие геохимические данные по более чем 120 000 нефтяных и газовых скважин из основных осадочных бассейнов США были получены из опубликованной литературы, а также от нефтяных компаний и государственных нефтегазовых организаций. Эти данные приведены в обновленной Национальной геохимической базе данных по пластовым водам Геологической службы США (Blondes et al., 2019).

Как утверждается в работах Ю. Хараки и Ханора (Kharaka & Hanor, 2014), Блондеса (Blondes et al, 2016, 2019) и Хитчона (Hitchon, 2023) для бассейнов США и Альберты, наборы данных, полученные от нефтяных компаний, часто являются неполными, особенно в отношении химического и изотопного составов добываемой воды. Списки скважин в работе Блондеса (Blondes et al., 2019) прошли начальную проверку, из которой было исключено множество скважин, у которых отсутствовали данные о конкретном местоположении, достоверной зоне перфорации, основных катионах и анионах, а также у которых баланс заряда анионов и катионов отличался более чем на 5 процентов. Скважины исключались, если насыщения кальцита было выше 1 ккал/моль, а рассчитанные значения геотермометров не соответствовали измеренной подземной температуре. Эти данные содержат много неопределенностей и требуют дополнительной проверки и анализа (Blondes и др., 2016, 2019).

Дополнительная отбраковка, как обсуждается далее во второй части этого раздела, и подробно описана в работе Хитчена (Hitchon, 2023), была проведена в рамках подготовки настоящей книги. Тем не менее, исходная геохимическая база данных Геологической службы США (Blondes et al, 2019) является важным источником для тех, кто интересуется геохимией подземных вод, источниками загрязнения поверхностных и подземных вод, а также экологическими последствиями гидроразрыва и других нефтяных операций. Данные также могут быть использованы для планирования более обширного и тщательного отбора проб на конкретном нефтяном месторождении или наборе месторождений в бассейне или регионе. (Kharaka et al., 2020).

Примерно 90% скважин в базе данных Геологической службы США были пробурены с использованием традиционных технологий; в основном это были вертикальные скважины. Свежие геохимические данные для добываемой воды были также получены при производстве газа и нефти из нестандартных источников энергии, включая сланцевые и низкопроницаемые песчаники (проницаемость менее 0,1 мД) и природный газ из угольных пластов, который составил примерно 3% от добычи газа в США в 2019 году (Управление по информации об энергетике США, 2021). Добыча нефти и газа из сланцев и плотных пластов резко возросла в США благодаря недавним достижениям в области глубокого горизонтального бурения с использованием буровых комплексов, и обширному многоступенчатому гидравлическому разрыву (Ilgen et al., 2017; Nicot, 2017; Kharaka et al., 2020; NRC, 2014; Rowan et al., 2015; Scanlon et al., 2020b, 2022). Текущая версия (v2.3) геохимической базы данных Геологической службы США (Blondes et al., 2019) содержит данные для примерно 15 000 скважин, которые были пробурены для добычи сланцевого газа, плотной нефти и газа, а также природного газа из угольных пластов (дополнительное обсуждение природного газа из угольных пластов предоставлено Райс и др., (Rice et al., 2000).

Добыча природного газа из сланцев началась в 1991 году с бурения скважины в Барнетт-Шейле в Техасе. Затем производство природного газа и нефти из сланцевых и плотных пластов быстро распространилось на другие бассейны, начиная с Аппалачского бассейна в 2005 году, который производит газ из Марцеллюс-Шейла в Пенсильвании и Огайо. В бассейне Уиллистон, занимающем обширные территории в США и Канаде, нефть из формации Баккен начали добывать в 2007 г. В бассейне Пермьян, расположенном на западе Техаса и юго-востоке Нью-Мексико, добыча из нетрадиционных источников началась в 2011 г. Однако с начала 2017 года добыча из этого источника ускорилась и в январе 2020 года достигла рекордного уровня - более 4,7 млн. баррелей в сутки (0,75 млн. м³/сут.) нефти (рисунок 10) и 17 млн. куб. футов в сутки природного газа (USEnergy Information Administration, 2021).

Результаты исследований Блондес (Blonders et al., 2019, 2020) и Эллей (Alley et al., 2011) показывают чрезвычайно широкий диапазон солености пластовой воды (от менее 5000 до более 400 000 мг/л), как показано на рисунке 16 (Kharaka et al., 2020). Соленость обычно намного выше в нефтяных и газовых скважинах в бассейнах, расположенных в южной и восточной частях США, по сравнению с теми, которые находятся в Скалистых горах и бассейнах на западе. Например, содержание солей в попутной воде при добыче сланцевого газа и нефти из сланцев Марцеллюс (Пенсильвания) и формации Баккен (Северная Дакота) превышает 300 000 мг/л.

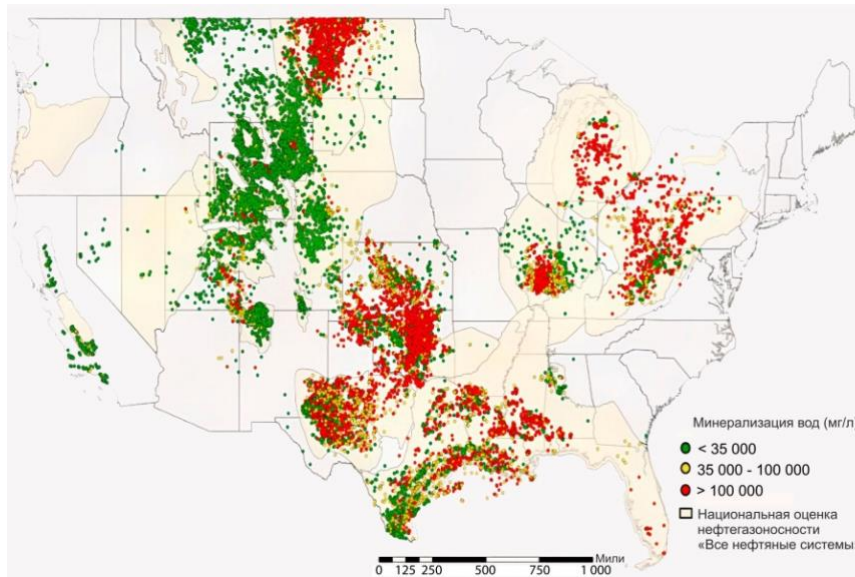


Рисунок 16 - Карта распределения минерализации попутной воды, полученной из традиционных и нетрадиционных нефтяных и газовых скважин. Крупнейшие осадочные бассейны США. Данные взяты из более чем 120 000 точек, приведенных в Национальной базе данных США. База данных геохимических свойств пластовых вод (Blondes et al., 2019; рисунок из Kharaka et al., 2020).

Однако пластовые воды нефтяных и газовых месторождений в Калифорнии имеют низкую минерализацию (рисунок 17), которая варьируется от примерно 5000 до 50 000 мг/л (Gans et al., 2015; Kharaka et al., 2019; McMahon et al., 2017). Концентрации основных, второстепенных и следовых химических веществ также сильно различаются между скважинами одного месторождения и между месторождениями в одном бассейне в зависимости от происхождения пластовой воды и водно-минеральных взаимодействий, определяющих химический и изотопный состав пластовой воды.

Результаты этих геохимических исследований, включая одно или несколько нефтяных месторождений в одном и том же бассейне, предоставляют информацию о ряде важных процессов, происходящих в нефтяных месторождениях и осадочных бассейнах, в частности, следующие:

1. генерация, транспортировка, накопление и добыча нефти;
2. химические аспекты диагенеза, включая растворение, осаждение и изменение пористости и проницаемости осадочных пород;
3. транспортировка и осаждение меди, урана, а особенно свинца и цинка в месторождении Миссисиппи-Валли, залегающего в осадочных породах
4. тектонические деформации;
5. транспорт тепловой энергии для геотермальных систем;
6. взаимодействие, движение и конечная судьба больших количеств жидких опасных отходов, закачиваемых в недра (Hanor et al., 1988; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka & Thordsen, 1992).

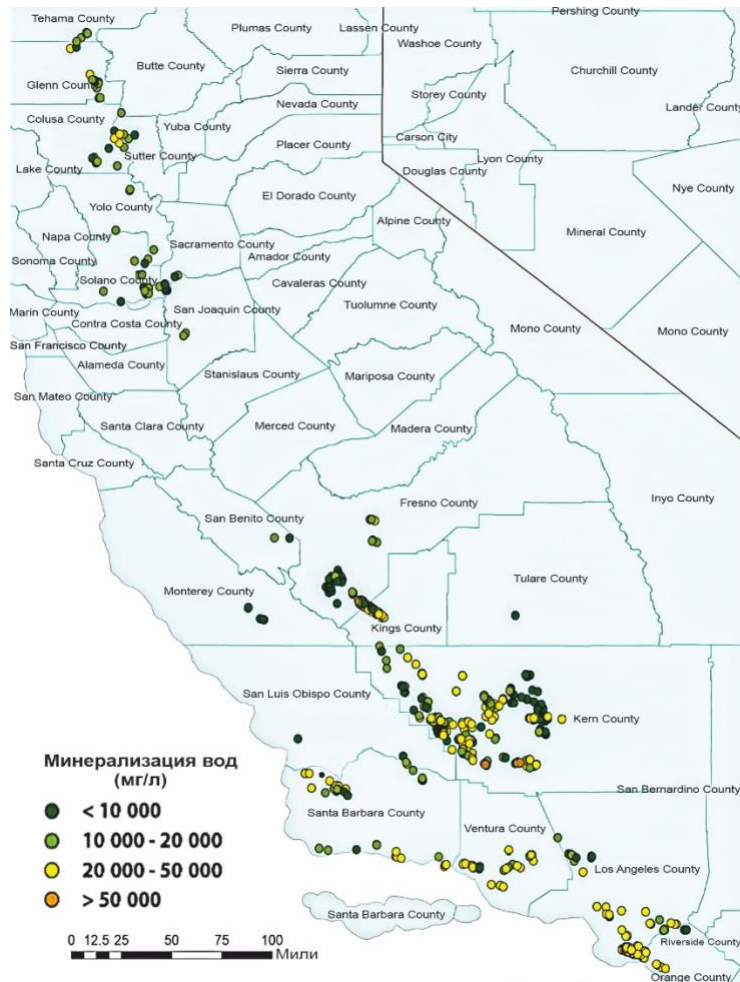


Рисунок 17 - Минерализация попутной воды нефтяных и газовых месторождений Калифорнии. Соленость воды в Калифорнии относительно невелика по сравнению с другими бассейнами США, такими как побережье Мексиканского залива (с изменениями из Gans et al., 2015).

Интерес к геохимии сопутствующей воды возрос в последние тридцать лет по двум основным причинам. Во-первых, истощенные нефтяные месторождения и соленые водоносные горизонты в осадочных бассейнах изучаются как возможные хранилища для хранения большого количества антропогенного CO_2 в недрах в течение тысяч лет, чтобы сдержать ожидаемое в будущем повышение концентрации атмосферного CO_2 и смягчить глобальное потепление, вероятно, наиболее важную экологическую проблему, стоящую сегодня перед миром (Kharaka et al., 2006a; White et al., 2003). Успех таких операций в значительной степени будет зависеть от правильного понимания взаимодействия воды, минералов и CO_2 в подземных горизонтах (Gunter et al., 2000; Hitchon, 1996a; Kharaka & Hanor, 2014; Shelton et al., 2020; Zuddas, 2010). Во-вторых, нефтедобыча, буровые работы и неправильно ликвидированные заброшенные скважины привели к серьезному загрязнению почвы, поверхностных и подземных вод в энергодобывающих штатах США и, вероятно, по всему миру (Kharaka & Dorsey, 2005; Kharaka et al., 1995; Richter & Kreitler, 1993). Загрязнение в основном происходит из-за неправильной утилизации больших

объемов соленой воды, (20 до 30 миллиардов баррелей в год (3,18 до 7,78 млрд.м³), добываемой вместе с нефтью и природным газом, а также выходящей из строя аппаратуры, вандализма и аварий. До введения федеральных нормативов в США в 1970-х годах, добываемая вода часто сбрасывалась в реки, ручьи и в испарительные пруды, которые были плохо защищены от загрязнения.

Поскольку эта вода очень соленая и, как правило, содержит токсичные металлы, органические и неорганические компоненты, а также природные радиоактивные элементы, включая Ra 226 и Ra 228, она вызывает соляные шрамы на поверхности, а также загрязнение поверхностных и подземных вод (Kharaka et al., 1999, 2020; Otton et al., 2007; Vengosh et al., 2019). С начала 1970-х годов наши знания свойств, взаимодействия и происхождения воды в осадочных бассейнах значительно расширились. Это произошло благодаря четырем ключевым событиям:

1. улучшение средств отбора проб, включая зонды в скважинах и U-образные трубки, а также улучшение аналитических методов, которые требуют небольшого объема образца для определения многих элементов при очень низких концентрациях (мкг/л; Freifeld et al., 2005);
2. расширение доступности и использования данных по целому ряду стабильных и радиоактивных изотопов (Clark & Fritz, 2013; Faure, 1986; Faure & Mensing, 2005; Fritz & Fontes, 1986; Johnson et al., 2020; Kendall & McDonnell, 2012; Kraemer & Kharaka, 1986; Kraemer & Reid, 1984);
3. значительные улучшения в химических термодинамических данных и методиках их применения к соленой воде и минералам (Helgeson et al., 1998; Shock, 1995; Zhu & Anderson, 2002; Zuddas, 2010); и
4. разработка и применение подробных геохимических, гидрогеологических кодов (компьютерных программ) для транспорта растворов (Bethke, 2015; Birkle et al., 2002; Hanor, 2001; Kharaka et al., 1988; Thorstenson & Parkhurst, 2004; Wolery, 1992; Xu et al., 2010).

Сейчас мы знаем, что вода в осадочных бассейнах более подвижна, и ее взаимодействие с горными породами более сложно, чем это предполагалось ранее. Кроме того, обнаружение высоких концентраций реакционноспособных органических веществ в этой воде (до 10 000 мг/л) привело к появлению новой области взаимодействия органических и неорганических веществ и созданию мостов взаимосвязи между водой, органическим веществом и нефтью (Crossey et al., 1985; Hanor & Workman, 1986; Kharaka et al., 2000; Willey et al., 1975).

6.2 Методы и процедуры в поле и в лаборатории

Прежде чем говорить о химическом составе, важно подчеркнуть, что подземные и сопутствующие добычи нефти и газа воды, должны быть тщательно отобраны, сохранены и проанализированы с использованием последних методов и

протоколов, предоставленных Всемирной организацией здравоохранения и национальными правительственными агентствами, занимающимися водными вопросами. В США соответствующими федеральными агентствами являются Агентство по охране окружающей среды США (EPA, АООС) и Геологическая служба США (USGS). Геологическая служба США обычно принимается как ведущее федеральное агентство по сбору данных о качестве воды в США. В рамках своих полномочий она собирает химические и другие данные для оценки качества поверхностных и подземных водных ресурсов. Высокая степень надежности и стандартизации этих данных имеет первостепенное значение для выполнения этой миссии. Документация национально принятых методов, используемых сотрудниками службы, способствует поддержанию согласованности и технического качества в работе по сбору данных. Эти методы, процедуры, протоколы и рекомендации документированы и могут быть получены из публикации Геологической службы США "Национальное полевое руководство по сбору данных о качестве воды" (NFM). Это руководство предоставляет документированные рекомендации и протоколы для персонала Геологической службы и других организаций, работающих в поле и собирающих данные о качестве воды. Кроме того, инструкции включают подробные, всесторонние и цитируемые процедуры для мониторинга качества поверхностных и подземных вод. В руководство включены следующие разделы:

- методы и протоколы для отбора образцов подземных и поверхностных вод;
- методы подготовки образцов для анализа качества воды;
- методы измерения полевых параметров, включая рН, щелочность и растворенный кислород; и
- специализированные процедуры, такие как отбор образцов воды для анализа низких содержаний ртути и органических химических веществ в сточных водах, измерение биологических показателей и отбор образцов осадков для химического и биологического анализа.

Национальное полевое руководство по сбору данных о качестве воды (NFM) является конкретной и важной частью исследований подземных вод (Sandstrom & Wilde, 2014; Wilde, 2010; Wilde et al., 2014; USGS, 2018, 2020, 2021).

Агентство по охране окружающей среды США (EPA, АООС) было создано в 1970 году с правилами, регуляциями и процедурами применения в области промышленного загрязнения, включая утилизацию бурового раствора нефтяных месторождений. Основная цель заключается в установлении и соблюдении четких правил, связанных с использованием окружающей среды и поддержание ее качества. На веб-сайте АООС имеется множество отчетов, касающихся водных вопросов, включая Национальные основные и вторичные нормы качества питьевой воды (US EPA, 2009), которые применяются к системам общественного водоснабжения в США.

В отчетах также описываются приемлемые методы обработки и техники для очистки загрязненной воды с целью защиты здоровья населения путем ограничения уровней загрязнителей в питьевой воде (US EPA, 2009).

Национальные нормы качества питьевой воды — это юридически обязательные основные стандарты и методы обработки, применяющиеся к системам общественного водоснабжения. Значения максимально допустимых концентраций загрязнителей (MCL) а также значение общественного здоровья (иногда указанное как MCLG) перечислены в таблице (приложение 2-1). Перечислены следующие загрязнители вместе с их возможными источниками и негативными последствиями:

- микроорганизмы,
- дезинфицирующие средства,
- побочные продукты дезинфекции,
- неорганические химикаты,
- органические химикаты и
- радионуклиды.

Образцы подземных вод, которые могли быть загрязнены, могут быть собраны и подвергнуты подробному химическому и изотопному анализу. Затем результаты можно сравнить с данными из таблицы (приложение 2-1), чтобы увидеть, превышают ли какие-либо неорганические или органические химикаты, или радионуклиды значения MCL или MCLG. Компоненты, превышающие эти значения, считаются загрязнителями.

Источник загрязнения может потребовать дополнительного исследования, поскольку он может быть вызван естественными (геогенными) источниками, например реакциями грунтовых вод с минералами в водоносном горизонте. Основными геогенными загрязнителями подземных вод в США являются Mn (марганец), As (мышьяк), Ra (радий), Sr (стронций) и U (уран) (DeSimone et al., 2014; Erickson et al., 2021). В разделах 6 - 8 мы подробно обсудим концентрации химических веществ, стабильных изотопов и радионуклидов, обнаруженных в попутной воде и незагрязненных подземных водах. Мы также обсудим множество диагностических консервативных химических веществ (например, хлор, бром, бор, ПАУ) и изотопов, которые могут однозначно указать на загрязнение от нефтедобычи.

Большая часть подробной информации о составе формационных вод в осадочных бассейнах была получена из анализа водных растворов, совместно добываемых с сырой нефтью и природным газом, и в книге они часто называются попутной водой. Из примерно 5 миллионов скважин для добычи нефти и природного газа, пробуренных в США с 1859 года, около 900 тысяч в настоящее время находятся в эксплуатации. Остальные заброшены или временно/постоянно закрыты (Breit et al., 2001; Veil, 2020; Kharaka et al., 2020).

Большинство отбора проб происходит на устье скважины, а не на забое внутри неё. Поэтому жидкости подвергаются существенным изменениям по температуре, давлению, потере газа и воздействию окислительных условий в процессе отбора. Специальные методы, которые необходимо использовать при отборе проб, их сохранении, полевых и лабораторных определениях химических компонентов и изотопов в пластовой воде, подробно описаны в работах Lico и других (1982), Kharaka and Hanor (2014 и ссылки на них), Wolff-Boenisch и Evans (2014), Conaway и других (2016).

В связи с важностью природных процессов взаимодействия воды, породы и газа для изучения возможности геологического хранения углекислого газа в отработанных нефтяных месторождениях и глубоко залегающих рассолах осадочных бассейнов (Novotka et al., 2006), был введен более строгий протокол отбора проб. В этом протоколе используются очищенные при высокой температуре и давлении, вакуумированные шприцеобразные скважинные пробоотборники (объемом от 500 до 1000 мл) - известные как пробоотборники Кустера¹ (рисунок 18), которые можно опускать и открывать на заданной глубине для получения точных данных о составе воды и газа в глубинных флюидах (Kharaka et al., 2006a, 2009).

а)



б)



Рисунок 18 - Пробоотборник для использования при высоких температурах и давлении. Состоит из шприца объемом 1 л, который может быть опущен в скважину и открыт на определенной глубине для получения точных данных о составе подземных жидкостей и газов. а) Получение рассола и газа из пробоотборника в лаборатории Геологической службы США, б) Подготовка пробоотборника для использования в районе Фрио (Kharaka et al., 2006a, 2009).

Во время проведения испытания связанного с закачкой углекислого газа в подземные рассолы, в регионе Фрио, который находится к юго-востоку от Хьюстона (штат Техас), был проведен интенсивный сбор жидкостей из наблюдательных

скважин. Была использована новая система трубок U-образной формы внутри скважины (рисунок 19), спроектированная для данного эксперимента с целью отслеживания притока CO_2 (Freifeld et al., 2005). Буровые и циркуляционные жидкости были мечены Rhodamine WT и флуоресцеином, чтобы идентифицировать незагрязненную формационную воду (Kharaka et al., 2006b). Маркерные газы, включая (гексафторид серы), благородные газы, меченый CH_4 (метан), и перфторуглерод (PFTs), были внесены вместе с CO_2 для картирования его пути в песчанике - коллекторе для выявления утечки в вышележащие песчаники (Kharaka et al., 2009; Phelps et al., 2006).

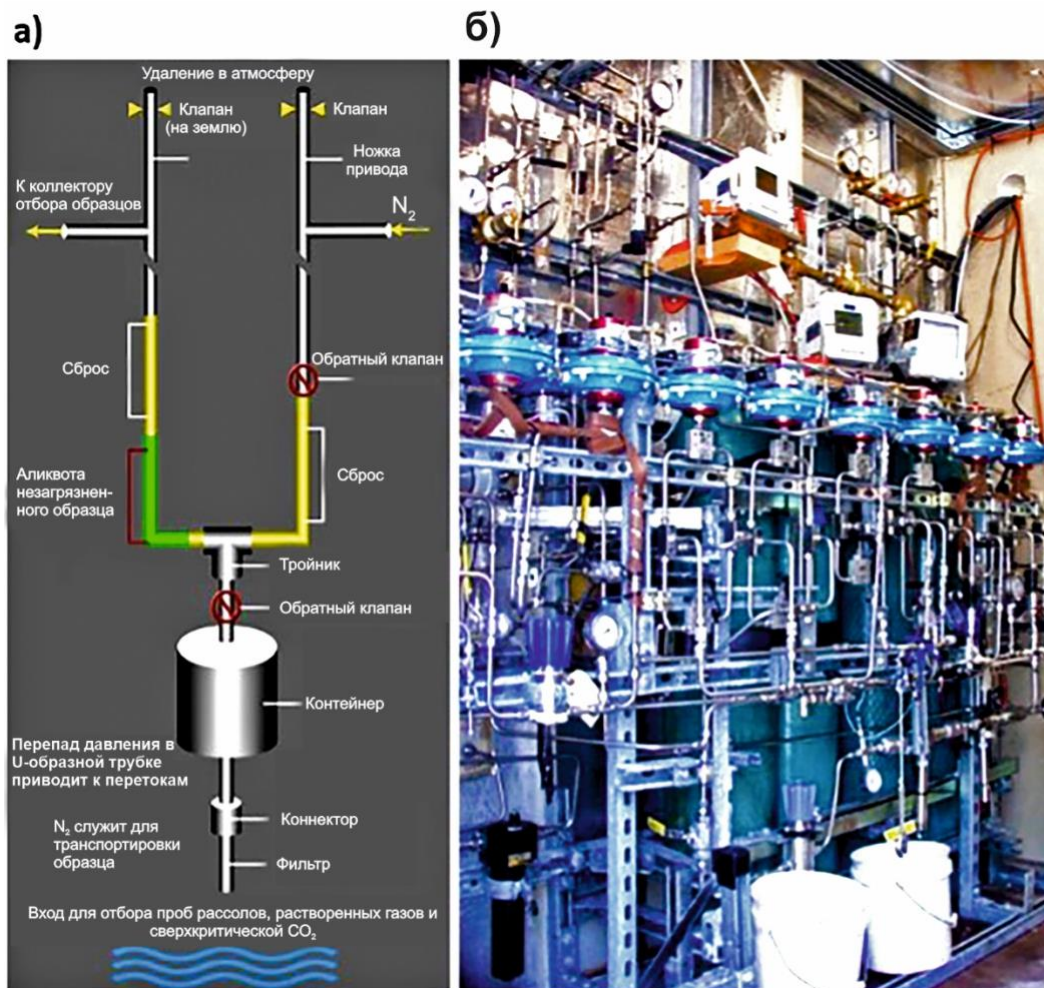


Рисунок 19 - Инструмент с U-образной трубкой, используемый для отбора проб жидкостей в полевых испытаниях Frio I и Frio II. а) Схема U-образной трубы, опускаемой в скважину. Пакер (контейнер), располагается выше уровня поступающих в скважину флюидов. Эксплуатационные жидкости заполняют U-образную трубку, затем газообразный азот под высоким давлением используется в приводной трубке для подачи отбираемой жидкости в коллектор для отбора проб. б) Манометры и датчики температуры, датчики pH, солености и другие датчики, а также отверстия для отбора проб рассола и газа. Для управления операциями используется компьютерная система (изменено из Freifeld et al., 2005).

Для получения точных геохимических данных по добываемой воде нефтяные скважины должны удовлетворять следующим условиям:

1. не подвергались воздействию CO₂ (закачке), затоплению или химической обработке, включая подкисление;
2. Иметь одну узкую зону перфорации;
3. Производить большое количество воды по сравнению с нефтью;
4. Производить большое количество воды по сравнению с природным газом,
5. > 0,16 м³ воды на 3×10⁴ м³ газа (10 баррелей воды на миллион кубических футов природного газа);
6. Иметь технологические разъемы в трубопроводе до сепаратора для присоединения аппаратуры и отбора образцов. В случаях, когда цель исследования заключается в определении вариантов утилизации попутной воды, отбор образцов из резервуаров для утилизации возможен для определения физических и химических свойств воды.

Жидкости из нефтяных скважин собираются в предварительно вымытые и ополоснутые емкости объемом 8 или 20 литров с нижним краном (рисунок 20). Разделение воды и нефти, как правило, занимает от пяти минут до нескольких часов, в зависимости от температуры, соотношения воды и состава нефти и воды. В скважинах, которые выводят жидкость (нефте-водяная эмульсия) при низкой температуре, разделить флюиды можно только при небольшом нагревании или с использованием высокоскоростной центрифуги в лаборатории. Сразу после разделения воды и нефти вода проходит через стекловолокно для удаления твердых частиц и капель нефти. Затем образцы собираются в отдельные 125-мл стеклянные бутылки с крышками для полевого определения проводимости, pH, Eh, гидрокарбонат-иона, а также для дальнейшего лабораторного определения изотопов углерода (Lico et al., 1982; Conaway et al., 2016).

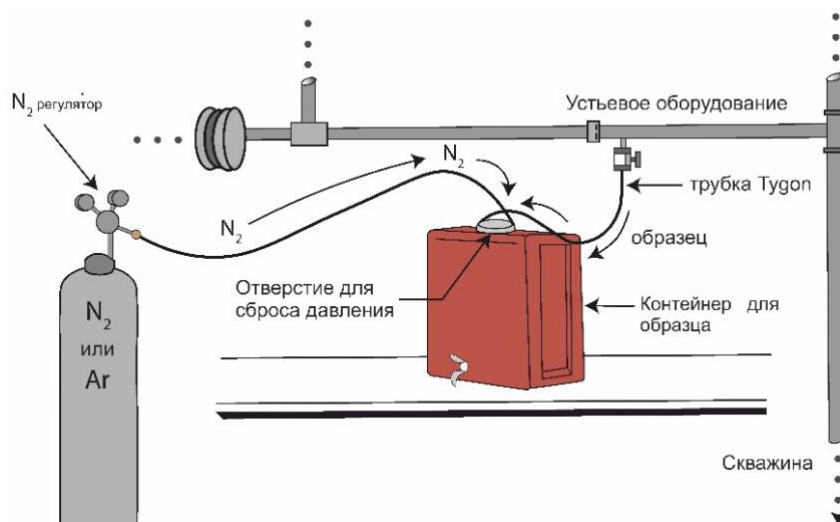


Рисунок 20 - Жидкости из нефтяных скважин отбираются на устье скважины в предварительно промытые бутылки емкостью от 8 до 20 л с нижним краном. Используется чистый азот или аргон для вытеснения кислорода в бутылках для предотвращения окисления и осаждения Fe, Mn и других металлов (из Lico et al., 1982).

Фильтрация и консервация образцов воды при отборе (рисунок 21) крайне важны для предотвращения потери химических элементов при возможном окислении, осаждении и сорбции. Для определения основных катионов и анионов достаточно отфильтровать воду через 0,45 мкм фильтр с использованием сжатого азота или сжатого воздуха для создания давления. Для точного определения алюминия, ртути и других малых элементов, таких как железо, марганец, свинец, цинк, необходима фильтрация через фильтр 0,1 мкм. Это связано с тем, что эти элементы могут попадать в отфильтрованную воду через крупные поры 0,45 мкм фильтра вместе с коллоидами оксидов железа и марганца, как и глинистые частицы, которые растворяются при кислотном воздействии, увеличивая концентрацию этих металлов (Kennedy et al., 1974; Kharaka et al., 1987, 2009).

Фильтрацию и определение химических показателей на месте лучше проводить в передвижной лаборатории, оснащенной рН-метрами, спектрофотометром, фильтрационной установкой, оборудованием для титрования и другим оборудованием для работы в полевых условиях. Из-за наличия нефти измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) затруднено для воды нефтяных месторождений, даже при использовании проточных ячеек (Kharaka et al., 1987, 2007b).

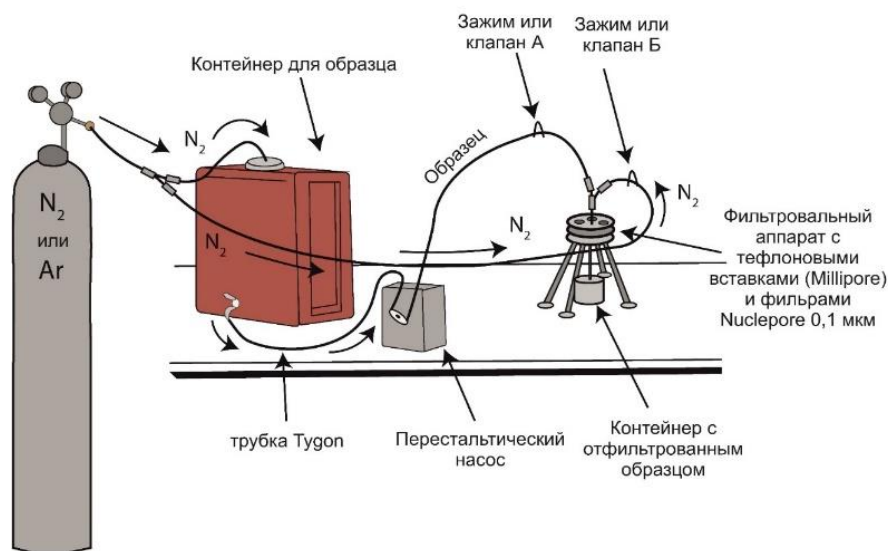


Рисунок 21 - Полевое оборудование для фильтрации и консервации проб воды. Для определения основных катионов и анионов достаточно фильтрации через фильтр 0,45 мкм с использованием сжатого азота или перистальтического насоса. Однако для алюминия, ртути и других микроэлементов требуется фильтрация через фильтр 0,1 мкм (из Lico et al., 1982).

Образцы, собранные для определения тяжелых и следовых металлов, включая железо, марганец, свинец, цинк и ртуть, требуют дополнительной осторожности, чтобы минимизировать контакт с воздухом во время сбора и фильтрации. Это необходимо, чтобы предотвратить окисление металлов (например, железа) и их

осаждение в виде оксигидроксидов, что может привести к совместному осаждению и адсорбции других металлов. Контакт с воздухом минимизируется следующими шагами:

- прокачиванием через емкости для проб азота, аргона или даже природного газа, для удаления воздуха;
- погружением подводящей трубки, идущей от скважины, как можно глубже в емкость, через отверстие в крышке;
- полным заполнением емкости жидкостью;
- закрытием отверстия в крышке резиновой пробкой после заполнения емкости;
- минимизированием длины пробоотборной трубки Tygon, соединяющей фильтровальный блок с емкостью, и ее заполнением формационной водой перед фильтрацией;
- сливом первых 250 мл отфильтрованного образца, а также использованием следующего литра отфильтрованной воды для промывки бутылок для хранения проб (Conaway et al., 2016; Kharaka et al., 1987).

Образцы для анализа растворенных органических соединений фильтруют через фильтр из тефлона™ или серебра с порами 0,45 мкм и хранят в стеклянных бутылках, при этом крышки должны иметь вставки из тефлона™. Для сбора и фильтрации таких образцов используются фильтровальные установки из нержавеющей стали и медные или металлические трубки. В качестве бактерицида добавляется хлорид ртути (40 мг/л ртути); до анализа отфильтрованные образцы хранятся при температуре 4 °С.

Новые методы лабораторного анализа катионов и металлов включают использование индуктивно связанной плазмы с эмиссией (ICP/ES) и комбинацию ICP с масс-спектрометрией (ICP/MS) (Conaway et al., 2016; Harmon & Vannucci, 2006; Ivahnenko et al., 2001). Преимущества плазменных методов включают в себя:

- широкий и линейный динамический диапазон концентраций,
- возможность мультиэлементного анализа и
- относительная независимость от матричных помех.

Также расширяется использование ионной (IC) и газовой хроматографии (GS), а также GS/MS для анализа анионов и растворенных органических соединений (Barth, 1987; Ivahnenko et al., 2001; Kharaka & Thordsen, 1992).

Химические данные полученные из скважины и геофизические измерения всегда вызывают подозрения из-за вероятного загрязнения буровыми растворами и смешивания с водой из различных зон добычи. Химические анализы воды из карбонатных коллекторов должны быть тщательно проверены на признаки загрязнения. Эти пласты часто стимулируются внесением кислоты и ее загрязняющее воздействие остается заметным в течение месяцев после обработки.

Правильно оцененные химические данные из эксплуатационных скважин могут предоставить реальные значения концентраций основных катионов и анионов (Breit et al., 2001; Hitchon, 1996b). Однако точные концентрации многих растворенных компонентов, необходимых для оценки взаимодействия воды с горными породами и диагенеза минералов, включая полевой рН, растворенный кремнезем, алюминий и неорганическая, а не общая щелочность - обычно недоступны (Kharaka & Thordsen, 1992).

6.3 Попутная вода из газовых скважин

Химические анализы формационной воды из газовых скважин, особенно тех, которые находятся в пластах с температурой выше 100°C, могут не отражать истинный химический состав воды зон добычи из-за разбавления конденсированным водяным паром, производимым природным газом. Это также проблема для нефтяных скважин из глубоких (высокотемпературных) пластов с высоким содержанием газа. Проблема особенно острая в скважинах, которые производят малые объемы воды по сравнению с количеством природного газа: $0,16 \text{ м}^3 \text{ воды на } 3 \times 10^4 \text{ м}^3 \text{ газа}$ (<math><10</math> баррелей воды на миллион кубических футов). В этих скважинах производимая вода представляет собой смесь формационной воды и разбавленной воды, получаемой в результате падения температуры и давления при поступлении газов в скважину и сепаратор. Эта проблема, которую можно устранить, не является общепризнанной и, вероятно, является причиной многих сообщений о пресной или солоноватой воде из нефтяных месторождений. (Kharaka & Hanor 2014; Kharaka et al., 1985).

Глубокие скважины, которые производят малые объемы воды с высоким содержанием природного газа, по возможности не следует выбирать для отбора и анализа воды. В скважинах, где жидкости разделяются и направляются к двум сепараторам, необходимо химически анализировать воду и газ из обоих потоков и измерять относительные массы обоих потоков для расчета приблизительного состава в пласте.

6.4 Каротаж скважин

Соленость формационной воды часто вычисляется с использованием каротажа скважины, включая замеры электрического сопротивления и самопроизвольного потенциала; полученные значения являются разумными, за исключением зон аномально высокого пластового давления (АВПД) в сланцах (Gillespie et al., 2019; Hearst & Nelson, 1985; Rider, 1996). Альтернативная методика расчета солености пластовых вод в сланцевых отложениях с АВПД предполагает совместное использование данных гамма-каротажа, каротажа пористости и электропроводности (Revil et al, 1998). Часто с помощью только данных каротажа

можно определить вертикальные изменения солености на глубине в несколько километров.

6.5 Геохимические данные водного горизонта, полученные четырьмя методами отбора проб

Геологическая служба США провела детальный полевой эксперимент по отбору проб пластовой воды и попутного газа с целью изучения различий в химическом и изотопном составах флюидов, полученных из флювиальных песчаников нижнемеловой формации Палукси (*Paluxy Formation*) с использованием четырех различных методов отбора проб (Conaway et al., 2016). Образцы были получены из параметрической скважины в поле Ситронелл, Алабама, в рамках проекта по улавливанию и хранению углерода SECARB, Фаза III - Антропогенный Тест (Esposito et al., 2011).

В этом эксперименте образцы воды и газа были получены из скважины D- 9-8 #2 с глубиной 3597 м и перфорацией в интервале от 2866 до 2875 м. Скважина опробовалась в марте и июне 2012 года. Перед этим была проведена ее подготовка с использованием спиральных трубок и очистки ее от буровых растворов и растворов хлорида калия путем откачки по крайней мере трех объемов скважинной формационной воды. Эта процедура считалась достаточной для получения представительного незагрязнённого образца. Изменения электропроводимости (минерализации) регулярно отслеживались до получения постоянных значений, чтобы обеспечить отбор представительной пробы формационной воды (рисунок 22). Температура и давление, определенные сенсором, связанным с U-образной пробоотборной трубкой, составляли примерно 107 °C и 30 МПа.

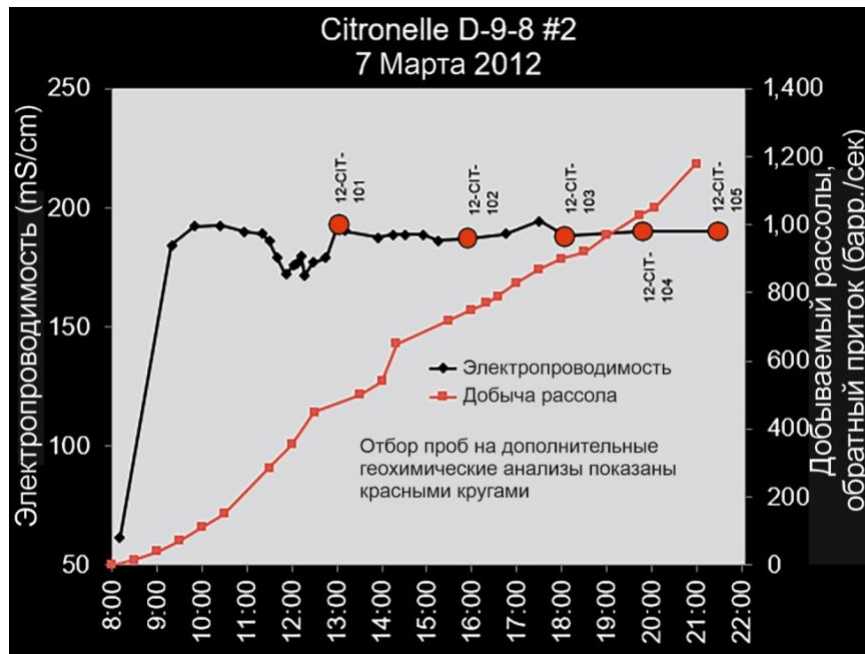


Рисунок 22 - Зависимость электропроводности (мСм/см) от времени, а также изменение объемов добычи рассола (баррель/сек) до и после создания циркуляции в скважине с использованием газлифта (7 марта 2012 года). Взятие первых пяти проб воды в 12-СІТ обозначено красными кругами (по Conaway et al., 2016).

Образцы были получены четырьмя способами отбора воды (таблица 2): газлифтом, электрическим погружным насосом, погружающимся вакуумным пробоотборником и U-образной трубкой. Полученные воды были исследованы одинаковыми полевыми и лабораторными анализами. Полевые химические анализы включали измерение электропроводности, концентрации растворенных сульфидов, щелочности и рН. Лабораторные анализы включали в себя определения основных, малых и микроэлементов; растворенного углерода; летучих жирных кислот, а также определение свободных и растворенных газов. Подготовка образцов и их анализ, соответствовали протоколам, описанным в работах Лико и др. (Lico et al., 1982), Харака и др. (Kharaka et al., 2009) и Харака и Ханор (Kharaka&Honor 2014). Эти процедуры и протоколы подробно описаны в работе Коनावей и др. (Conaway et al., 2016) и не обсуждаются здесь.

Отбор образцов с использованием газлифта выполнялся в марте и июне 2012 года. Образцы были взяты после подготовки скважины, как описано выше. Качество воды контролировалось по стабилизации электропроводности, а пробы отбирались из фонтанирующей скважины на ее устье. Пробы, отобранные с помощью электрического погружного насоса, были взяты в марте 2012 года. Насос был опущен на глубину 213 м; уровень воды в скважине до отбора образцов составлял около 69 м. Вакуумный пробоотборник использовался для отбора в марте и июне 2012 года и опускался на глубину примерно 2834 м, что на 32 м выше перфорации. U-образная трубка была установлена между мартом и июнем 2012 года. Образцы из U-образной трубки были получены в июне 2012 года. Из-за глубины отбора и плотности рассола

колонка с образцами была слишком тяжелой, чтобы приводить ее в движение, используя только давление N_2 (см. рисунок 19). Поэтому в качестве рабочей жидкости использовались местные грунтовые воды до тех пор, пока колонна не стала достаточно легкой для работы с N_2 . Также в мае 2013 года с помощью U-образной трубки было получено еще два образца воды.

Таблица 2 - Сводка четырех методов отбора образцов, использованных в одной и той же скважине (Copaway et al., 2016).

Метод	Основные особенности пробоотбора
Газлифт	Вводит газ под давлением в скважину, снижая плотность флюида в скважине и стимулируя поток под воздействием давления формационной воды. Может использоваться для очистки скважины и дает большие объемы рассола, но он может удалять летучие компоненты и повышать pH, вызывая диссоциацию минералов, осаждение минералов и другие химические изменения.
Электрический погружной насос	Используется для глубоких подземных вод, это обычно центробежный насос с герметичным двигателем, который опускается в скважину и перекачивает жидкость на поверхность. ESP можно использовать для очистки скважины, он дает большие объемы жидкости, однако этот метод может удалять летучие компоненты.
Погружной вакуумный пробоотборник	Также называется замкнутой камерой. Этот пробоотборник опускается в скважину с использованием специального кабеля и состоит из пробирки с входным клапаном, двумя нереверсивными клапанами, устройством блокировки и таймером. Пробоотборник можно очистить и эвакуировать, минимизируя загрязнение, размещать на любой глубине в скважине, но у него небольшой объем отбора образца (~1 л). Рассол и газ могут быть отобраны in situ. Требуется обученный оператор и необходимо учитывать отказы в срабатывании клапанов.
U-образная трубка	Представляет из себя петлю из узкой трубки из нержавеющей стали протянутой от поверхности до интересующей глубины отбора и обратно. К петле подключен вытесняющий насос, использующий либо газ высокого давления, либо нагнетающий воду. Трубка закрепляется в скважине, отбирает пробы только на одной глубине. Отбирает десятки литров проб и может брать пробы под давлением.

Состав газа, выделившегося из отобранных образцов, был определен в образцах 2012 года (с использованием вакуумного пробоотборника в марте и июне), а также метода U-образной трубки (в июне 2012). Образцы газа были собраны в низкоуглеродистые нержавеющие стальные цилиндры (Swagelok®), объемом 75 или 300 мл. Цилиндры были подсоединены к коллектору для сбора образцов из U-образной трубки или к специально изготовленному коллектору для сбора газа, чтобы подключиться к вакуумному пробоотборнику. Отбор газов вакуумным пробоотборником проходил в заранее вакуумированные цилиндры, а образцы из U-образной трубки собирались как с применением проточной техники, так и с использованием вакуумирования. Дополнительные образцы газа были собраны из пространства вокруг устья скважины с использованием метода вытеснения.

После отбора образцов в цилиндрах (при обычных условиях) фиксировались водная, и газовая фазы. Объем и масса полученного рассола были определены аналитически. Объем отобранного газа определялся по разности объемов баллона и объема воды, извлеченной с использованием размера баллона. Давление газов в

баллонах полученных с помощью вакуумных пробоотборников и на устье скважины было ниже атмосферного давления (<30 кПа). Давление в баллонах при отборе проб через U-образную трубку составляло от 10 до 20 МПа, в то время как давление в интервале добычи составляло 30 МПа.

6.5.1 Результаты и обсуждение

Результаты показывают, что формационная вода, полученная из этой скважины, представляет собой рассол Na-Ca-Cl состава с соленостью около 200 000 мг/л (таблица 3). Различия были заметны между методами отбора образцов, особенно в отношении таких показателей как рН, железо и щелочность (таблицы 3-6). В этих образцах содержалось немного газа, и результаты состава газа сильно зависели от методов отбора (таблица 7). Сравнение показывает сложность и важность сохранения летучих компонентов в образцах. Методы вакуумного пробоотбора и система U-образной трубки показали себя наиболее выгодно с этой точки зрения. Конавей и др. (Conaway et al., 2016) подробно рассматривают происхождение формационной воды, а также органических и неорганических растворенных веществ и газов из этой скважины. Интересующиеся читатели могут обратиться к этой статье для получения дополнительной информации по этой теме, так как мы не обсуждаем это в нашей книге.

Результаты демонстрируют сложность сохранения летучих компонентов в образцах. Это вызывает потери растворенного карбоната и сопутствующее увеличение рН, осаждение кальцита и, возможно, других минералов. Эти факты были зафиксированы в исследованиях неглубоких подземных вод при использовании газлифта и различных типов отбора образцов с помощью электрических насосов (Conaway et al., 2016).

Значимость глубины отбора образцов демонстрируется в представленных здесь результатах. Небольшая глубина погружения электрического насоса приводит к потере летучих компонентов и увеличению загрязнения пробы. Другие исследования предполагают, что с учетом глубины установки и других параметров, электрический насос может быть эффективной стратегией отбора образцов в жидкостных геотермальных и подземных водных системах с низкими парциальными давлениями газов (Wolff Boenisch & Evans, 2014). Системы вакуумного пробоотбора и U-образной трубки кажутся наиболее эффективными в сохранении летучих компонентов. Отметим, однако, что для выяснения источников загрязнения медью и свинцом в некоторых образцах, полученных с помощью вакуумного пробоотбора и U-трубки, требуется дополнительное исследование.

Помимо сохранения летучих компонентов, также важна предварительная подготовка скважины перед геохимическим отбором образцов, так как возможно

загрязнение первых проб буровыми и ремонтными жидкостями, это отмечалось для проб, отобранных с помощью газлифта и насосов.

Несмотря на существенное влияние газлифта на химию как соленой воды, так и газа, его использование необходимо для циркуляции большого объема соленой воды чтобы очистить весь ствол скважины. Поскольку из-за газлифта в этом исследовании было получено мало газа в образцах, то аналитическая ценность этих результатов ограничена, в тоже время они дают некоторое представление об эффективности методов отбора образцов. Результаты по составу газа для образцов, собранных с помощью системы U-образной трубки и вакуумного пробоотборника, показали, что эти методы в разной степени подвержены влиянию загрязнения воздухом и остаточным азотом. Воздух присутствует в образцах, собранных с помощью вакуумного пробоотборника, вероятно это остаточный воздух вакуумной камеры или системы отбора образцов. Хотя коррекция на остаточный N₂ возможна для образцов из U-трубки, как показано в других источниках (Freifeld et al., 2005), множественные источники азота (в т.ч. остаточный N₂ из U-трубки и газлифта) делают такой подход проблематичным для данного исследования. Мы считаем, что было бы полезным проведение подобных сравнительных исследований в скважинах с большим содержанием растворенных газов или даже газовых скважинах.

Таблица 3 - Идентификация образцов, методы и параметры, полученные на месте: электрическая проводимость (σ), температура и pH на поверхности, а также рассчитанные общие растворенные твердые вещества (TDS) для газлифта, электрического погружного насоса, пробоотборника с вакуумом и U-образной трубки (по данным Sonaway и et al., 2016).

Образец	Метод отбора	Дата и время (м/д/г, время ^а : ч:м)	σ (mS/cm) Электропроводность, поле ^b	σ (mS/cm) Электропроводность, лаборатория ^b	T °C	pH ^{c,†}	TDS ^d г/л
12-CIT-100*	газлифт	03/07/12 08:10	61,6	62,3	20,5	-	37
12-CIT-101*	газлифт	03/07/12 13:05	193	-	39,0	-	196
12-CIT-102	газлифт	03/07/12 15:55	187	200	49,5	6,6	199
12-CIT-103*	газлифт	03/07/12 18:05	188	201	45,0	-	198
12-CIT-104	газлифт	03/07/12 19:50	190	201	41,3	6,4	203
12-CIT-105	газлифт	03/07/12 21:30	190	201	42,1	6,5	200
12-CIT-106	Погр. насос	03/14/12 09:20	193	201	29,3	6,5	190
12-CIT-107	Погр. насос	03/14/12 11:20	191	195	36,6	6,4	189
12-CIT-108	Погр. насос	03/14/12 13:40	192	198	40,9	6,1	199
12-CIT-109	Вакуум. отбор	03/15/12 11:25	196	199	33,7	5,3	200
12-CIT-110	Вакуум. отбор	03/15/12 17:49	200	-	26,3	5,4	197
12-CIT-220	газлифт	06/04/12 13:15	187	203	42,4	6,4	201
12-CIT-221	газлифт	06/04/12 15:30	182	200	49,8	6,4	204
12-CIT-222	U-трубка	06/04/12 19:30	195	202	27,2	6,0	202
12-CIT-223	Вакуум. отбор	06/05/12 11:10	193	201	31,7	5,7	201
12-CIT-224	U-трубка	06/05/12 15:10	186	193	31,7	6,2	185
12-CIT-225	Вакуум. отбор	06/05/12 18:00	197	201	27,3	5,5	201
13-CIT-103	U-трубка	05/20/13 13:00	182	-	30,5	6,1	202
13-CIT-105	U-трубка	05/20/13 18:15	192	-	27,3	6,1	196

не определено; а - все времена в Центральной часовой зоне; b - измеренные проводимости скорректированы на температуру 25 °C программным обеспечением инструмента; c - не скорректировано для условий местоположения по давлению и температуре или потери летучих компонентов; условия местоположения по температуре и давлению составляли около 106,5 °C и 30 МПа; d - Рассчитывается как сумма массы всех катионов и анионов, включая виды карбонатов и летучие жирные кислоты; *анализы этих образцов были ограничены температурой, проводимостью, анионами и катионами; † считаются оценками из-за сложностей измерения образцов с высокой проводимостью (mS/cm >20).

Таблица 4 - Катионы, определенные методом ICP MS в образцах, полученных из одной и той же формации четырьмя методами отбора (из Conaway et al., 2016).

Образец	Метод отбора	Li мг/л	B мг/л	Na мг/л	Mg мг/л	K мг/л	Ca мг/л	Fe мг/л	Mn мг/л	Zn мг/л	Cu мг/л	Rb мг/л	Sr мг/л	Ba мг/л	Pb мг/л
12-CIT-100	газлифт	3,1	6	5630	124	9400	2830	28	13	0.97	3,5	1.1	125	4	0,31
12-CIT-101	газлифт	11	47	45 090	2220	645	24 600	155	56	49	< 0,3**	1.8	932	16	4,4
12-CIT-102	газлифт	11	48	45 600	2280	647	24 900	136	57	50	< 0,3**	1.8	947	15	1,1
12-CIT-103	газлифт	11	47	45 800	2150	650	25 000	118	57	50	< 0,2*	1.8	952	17	0,66
12-CIT-104	газлифт	11	46	47 000	2200	672	26 300	107	57	50	< 0,3**	1.8	982	17	0,53
12-CIT-105	газлифт	11	48	45 900	2180	648	25 500	102	57	51	< 0,2*	1.8	974	17	0,35
12-CIT-106	Погр. насос	11	45	44 500	2060	676	23 900	299	56	56	< 0,2*	1.8	921	16	0,29
12-CIT-107	Погр. насос	11	45	44 300	1970	667	23 500	309	51	51	< 0,2*	1.8	907	16	0,19
12-CIT-108	Погр. насос	11	47	46 900	2090	646	24 900	243	56	54	< 0,3**	1.9	957	17	0,61
12-CIT-109	Вак.отбор	12	48	46 800	2200	661	25 000	73	57	53	1,8	1.8	959	17	0,54
12-CIT-110	Вак.отбор	11	47	46 300	2100	649	25300	101	57	53	0,79	1.8	962	17	0,52
12-CIT-220	газлифт	11	45	48 000	2070	679	25 500	116	57	52	< 0,2*	1.8	986	17	1,8
12-CIT-221	газлифт	11	48	48 400	2150	679	25 700	99	58	54	< 0,3**	1.9	992	17	0,51
12-CIT-222	У-трубка	11	48	47 200	2210	713	25 200	140	59	55	8,0	1.8	984	17	7,3
12-CIT-223	Вак.отбор	11	47	48 800	2140	690	23 500	129	56	53	4,4	1.8	905	17	9,6
12-CIT-224	У-трубка	10	40	41 800	1730	985	23 000	101	44	38	0,26	1.7	882	15	0,77
12-CIT-225	Вак.отбор	11	47	48 000	2110	685	25300	115	56	53	1,7	1.8	990	17	9,0
13-CIT-103	У-трубка	9,7	47	47 200	2240	882	23 800	311	59	54	1,0	1.9	970	10	0,9
13-CIT-105	У-трубка	9,5	48	45 700	2200	814	23 800	271	59	53	0,8	1.9	959	15	1,3

*Менее предела обнаружения (ПО); **менее предела количественного определения (КПО). Результаты были ниже предела обнаружения (< ПО)

для Al (<0,4), Si (<20), V (<0,2), Cr (<0,6), Mo (<0,4), Cs (<0,4) и U (<0,01).

Таблица 5 - Анионы, определенные с использованием высокоэффективной ионной хроматографии (по данным Conaway et al., 2016).

Образец	Метод отбора	Cl ⁻ мг/л	Br ⁻ мг/л	SO ₄ ⁻² мг/л
12-CIT-100	газлифт	18 700	90	148
12-CIT-101	газлифт	122 000	838	313
12-CIT-102	газлифт	123 000	861	321
12-CIT-103	газлифт	123 000	848	306
12-CIT-104	газлифт	125 000	861	319
12-CIT-105	газлифт	123 000	858	299
12-CIT-106	Погр. насос	117 000	826	316
12-CIT-107	Погр. насос	117 000	825	318
12-CIT-108	Погр. насос	122 000	859	291
12-CIT-109	Вак.отбор	123 000	832	277
12-CIT-110	Вак.отбор	121 000	811	279
12-CIT-220	газлифт	123 000	858	294
12-CIT-221	газлифт	125 000	867	301
12-CIT-222	У-трубка	124 000	856	287
12-CIT-223	Вак.отбор	124 000	828	277
12-CIT-224	У-трубка	115 000	764	318
12-CIT-225	Вак.отбор	122 000	851	280
13-CIT-103	У-трубка	125 000	937	311
13-CIT-105	У-трубка	121 000	859	301

*менее, чем предел обнаружения (ПО). Концентрации F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, и P₄³ были ниже предела обнаружения (<1мг/л) для всех образцов.

Таблица 6 - Щелочность и растворенный сульфид (из Copaway и др., 2016).

Образец	Метод отбора	щелочность [†] мг/л как HCO ₃ ⁻	$\delta^{13}\text{C}$ – DIC (permil)	Сульфид, мг/л	NH ₃ , мг/л	p ²²⁶ RaCi/L
12-CIT-100	газлифт	-	-	-	6	-
12-CIT-101	газлифт	-	-	-	-	-
12-CIT-102	газлифт	180	-10,6	< 1*	33	-
12-CIT-103	газлифт	-	-	-	34	-
12-CIT-104	газлифт	140	-13,3	< 1*	33	-
12-CIT-105	газлифт	130	-12,2	< 1*	33	-
12-CIT-106	Погр. насос	90	-20,2	< 1*	32	-
12-CIT-107	Погр. насос	78	-16,9	< 1*	33	-
12-CIT-108	Погр. насос	240	-12,4	< 1*	33	-
12-CIT-109	Вак.отбор	150	-17,3	-	33	-
12-CIT-110	Вак.отбор	180	-17,7	-	-	-
12-CIT-220	газлифт	150	-	< 1*	34	-
12-CIT-221	газлифт	150	-11,9	< 1*	34	1600 ± 400
12-CIT-222	У-трубка	270	-11,6	-	33	-
12-CIT-223	Вак.отбор	220	-17,5	-	33	-
12-CIT-224	У-трубка	170	-16,2	-	32	1700 ± 350
12-CIT-225	Вак.отбор	190	-17,7	-	33	-
13-CIT-103	У-трубка	182	-	-	-	-
13-CIT-105	У-трубка	196	-8,4	-	-	-

- не определено; *ниже предела обнаружения (ПО); † значения щелочности являются оценочными из-за сложности измерения pH в пробах с высокой проводимостью (>20 mS/cm). Щелочность и растворенный сульфид определялись титрованием; аммиак анализировался с использованием ион-селективного электрода; изотопный состав растворенного неорганического углерода и $\delta^{13}\text{C}$ -растворенного неорганического углерода анализировались методом спектроскопии с кольцевым исследованием при сжигании; природные радиоактивные материалы ²²⁶Ra анализировались с использованием ультрачувствительного высококачественного германиевого детектора для скважин.

Таблица 7 - Состав газа (в процентах) для образцов, собранных с помощью пробоотборников с вакуумной камерой (VS), U-образной трубкой (U-tube) и на устье скважины в 2012 и 2013 годах (из Copaway et al., 2016). Даты указаны в формате м/д/гггг.

Образец	12-CIT-109	12-CIT-110	12-CIT-224	12-CIT-224-R [‡]	12-CIT-225	12-CIT-G1	12-CIT-G2
Скважина	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2	D-9-8 #2
Время отбора	VS 3/15/2012	VS 3/15/2012	U-tube 6/5/2012	U-tube 6/5/2012	VS 6/5/2012	Устье скважины 3/13/2012	Устье скважины 3/14/2012
H ₂	1,3	3,1	9,0	10	2,3	0,99	1,1
Ar	0,94	0,68	0,087	0,10	0,56	0,37	0,013
O ₂	1,5	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	2,8	< 0,0005
N ₂	79	71	58	53	64	90	96
CH ₄	15	21	24	29	32	5,1	3,0
CO ₂	2,6	3,9	9,2	7,8	0,74	0,029	0,0076
C ₂ H ₆	0,029	0,046	0,050	0,052	0,082	0,0081	0,0053
CO	0,009	0,006	< 0,001	< 0,001	0,18	0,44	0,056
C ₃ H ₈	0,0007	0,001	0,002	0,001	0,003	0,0009	< 0,0005
C ₂ H ₄	0,0004	0,0006	0,002	0,003	0,001	0,01	0,01

- не определено, ‡ повторное измерение в поле, H₂S, C₄H₁₀, и изобутан (C₄H₁₀) были ниже минимального предела обнаружения (< 0,0005 процента) во всех образцах.

6.6 Неорганический состав попутных вод: в бассейне и стране в целом

В этом разделе мы рассмотрим химический состав пластовой воды на основе двух больших наборов данных. Первый - это Национальная геохимическая база данных по пластовым водам Геологической службы США (USGS National Produced Waters Geochemical Database), где данные по более чем 120 000 нефтяных и газовых скважин из основных осадочных бассейнов США были взяты из опубликованной литературы и получены от нефтяных компаний и нефтегазовых организаций штатов. Эти данные включены в обновленную Национальную базу данных по пластовым водам Геологической службы США (Blondes et al., 2019).

Второй массив данных получен из скважин бассейна Альберты, который является крупнейшим нефтяным бассейном в мире, и имеет более полный и общедоступный набор геохимических данных, а также содержит информацию о потенциально токсичных элементах, которые редко указываются для других бассейнов (Hitchon, 2023). Несмотря на то, что набор данных относительно небольшой ($N = 631$), он является представительным как с географической, так и с точки зрения крупных стратиграфических единиц Альбертского бассейна (рисунок 4, Hitchon, 1995).

6.6.1 Критерии отбора стандартной формационной воды

Попутную воду также называют формационной (пластовой) водой, и она является самой распространенной жидкостью, добываемой во время разведки и добычи нефти. Для Альбертского бассейна имеется как минимум в десять раз больше анализов формационных вод, чем анализов сырой нефти и природного газа. Большинство анализов формационных вод представляют собой так называемые стандартные анализы, в которых представлены только содержание Na (обычно вычисляемое как разница между эквивалентными концентрациями катионов и анионов), Mg, Ca, Cl, SO_4 , HCO_3 и CO_3 , а также значения pH и плотности.

В Альбертском бассейне было проведено более 118 000 стандартных анализов. В середине 1993 г., Брайан Хитчон и его коллега Мишель Брюлотт разработали электронный метод отбора репрезентативных образцов формационных вод из базы данных (Hitchon & Brulotte, 1994). Они решили отсеивать анализы на основе трех критериев:

1. химический анализ,
2. метод добычи и отбора образцов и
3. стратиграфическая единица.

Включение стратиграфической единицы позволило выявить загрязнение буровыми KCl жидкостями с использованием пороговых значений $K/Na \times 10^3$, специфичных для отдельных подразделений в Альбертском бассейне (Hitchon et al.,

1995). Химические критерии, использованные для автоматического (электронного) отбора, суммированы в таблице 8.

Таблица 8 - Автоматическая отбраковка анализов формационной воды, на основе химических анализов (Hitchon & Brulotte, 1994).

№ Критерии	Возможные причины	Всего анализов*	
		Число	%
1	Любой Ca, Mg, Cl, или SO ₄ , с HCO ₃ или щелочностью, ноль, пропущено, приведено как < или > значение	39 018	27,8
2	Mg ≥ Ca	6901	4,9
3	pH < 5.0 или > 10.0 (не учитывается)	5641	4,0
4	ОН приведено	3509	2,5
5	CO ₃ приведено	36 307	25,8
6	Na (рассчитанный) негативный	88	0,06
7	Плотность < 1.0 не рассматривается	4965	3,5
8	Ограничения по ионному балансу (обычно 5 %)	–	–

“–” не определены; * основано на 140,504 анализах из Западного Канадского бассейна

Таблица 9 - Частота использования методов, используемых при добыче в бассейне Альберты (Hitchon & Brulotte, 1994).

Признак	Метод	Процент	Признак	Метод	Процент
0	Неклассифицированный	19,2	11	Испытание на приток	2,3*
1	Испытания пласта на трубах	73,6	12	Исслед. фонтанных скваж.	2,5
2	Испытание пласта	<0,1*	13	Тест на макс. дебит	0,2*
3	Тест с постоянной скоростью	< 0,1	14	Производ. резервуар	< 0,1*
4	Откачка	0,8	15	Запасы нефти	< 0,1*
5	Очистка желонкой	0,5*	16	Тест интервала пласта	< 0,1
6	Куст скважин	< 0,1*	17	Повтор. пластовый тестер	0,1*
7	Сепаратор	0,2	18	Продувка	< 0,1*
8	деэмульсатор	< 0,1	19	опробование пласта	< 0,1
9	Испытание скважин	0,1*	20	Тест гидроразрыв	< 0,1*
10	Пробная эксплуатация	0,5	21	Газлифт	< 0,1*

* отклонено как исключенный метод производства (отметка 10)

На момент разработки программного обеспечения база данных Альберты включала информацию о методе добычи и способе отбора образцов (таблица 9).

Окончательный отбор проходил по системе последовательного удаления анализов формационных вод, не отвечающих пятнадцати критериям по химическому анализу, методу добычи и способу отбора образцов. Окончательные критерии выбора перечислены в таблице 10, где процент отбраковки из общего объема данных, указан в последнем столбце на основе 141 337 анализов из бассейна Западной Канады.

После публикации работы (Hitchon & Brulotte 1994) стало ясно, что в некоторых районах Альберты, где по химическим данным никогда не фиксировалось загрязнение пресной воды, химические анализы, тем не менее, содержали значения CO_3^{2-} , хотя это не отражалось на значениях pH. Это свидетельствовало о загрязнении буровым раствором или плохом отборе проб из сепаратора или очистителя. Был сделан вывод, что анализы, содержащие CO_3^{2-} следует изучать более тщательно с привязкой к стратиграфическому подразделению. Поэтому в программу был введен критерий под номером 5 (таблица 8) при соответствии которому, анализ не включался в базу.

Таблица 10 - Критерии отбора анализов формационной воды из базы данных бассейна Альберты (Hitchon & Brulotte, 1994).

Отметка	Критерий	Количество удаленных анализов	Процент удалений от общего числа
1	Неполные анализы	39 018	27,6
2	$\text{Mg} \geq \text{Ca}$	6475	4,6
3	$\text{pH} < 5.0$ или > 10.0	1910	1,4
4	ОН указан	1766	1,2
5	CO_3 указано	25 292	17,9
6	Na (расчитанный)	73	< 0,1
7	Плотность < 1.0	1462	1,0
8	Плохой баланс ионов	595	0,4
9	Не указан интервал пробоотбора	3544	2,5
10	Не указан метод добычи	2565	1,8
11	Не указано место отбора пробы	4968	3,5
12	$\text{Fe} > 100$ мг/л (возможно ржавчина)	2	< 0,1
13	Комплексный ИПТ (испытание пластов на трубах)	1422	1,0
14	ИПТ без жидкости	7531	5,3
15	ИПТ воды < 10 % восстановления	572	0,4
Общее количество анализов удаленных		97 195	68,8
Общее количество анализов принятых		4142	31,2

После завершения последовательного сокращения анализы были отнесены к своей стратиграфической единице. На этом этапе также проводилось цифровое отсеивание анализов, показывающих загрязнение буровыми жидкостями с KCl. Окончательное сокращение обычно выполнялось вручную с использованием

различных методов, таких как кумулятивные частотные графики отдельных ионов и карты изменений региональной солености (или других интересующих компонентов).

Пункт 12 применялся для удаления результатов образцов, полученных из сепараторов и деэмульсаторов (*treater*), где содержание Fe было больше 100 мг/л. Этот пункт был обоснован более поздним исследованием, выявившим загрязнение анализируемых формационных вод ржавчиной из добывающих скважин. При этом анализы, взятые ранее в ходе буровых испытаний, не показали признаков загрязнения ржавчиной (Hitchon, 2000). Здесь требуется осторожность, потому что критерии высоких или низких значений, используемые для исключения данных из каталога Альбертского бассейна, могут быть не адекватны данным, полученным по бассейнам США или в других частях мира. Например, в случае Fe, многие образцы попутных вод из металлургических бассейнов Миссисипи с высоким содержанием Fe имеют значения растворенного железа выше 500 мг/л (Kharaka et al., 1987).

Использование метода последовательного сокращения анализов для образцов формационных вод в канадской части бассейна Уиллистон, в сочетании с программным обеспечением для построения карт, позволило выделить группу представительных анализов всего за десять рабочих дней (Hitchon, 1996b).

Для сравнения с бассейном Западной Канады, этим методом можно отсортировать еще одну крупную общедоступную базу данных: базу данных геохимических анализов национальных геологических исследований США. В настоящее время в этой базе содержится почти 166 000 анализов, из которых приблизительно 60 процентов ($n = 98\ 192$) классифицируются как анализы, полученные при обычной добыче углеводородов.

В каждом наборе данных мы выбрали только те анализы, которые прошли начальные критерии сокращения, установленные Хитчон и Брулотте (Hitchon & Brulotte, 1994), за исключением незначительных изменений. Анализы включают значения pH и семь основных элементов: Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO₃ и SO₄. Эти основные элементы составляют более 95% общей минерализации в большинстве исследуемых вод. Критерии отбора также включают местоположение скважины и глубины зоны перфорации, ионный баланс $\leq 5\%$ и насыщенное состояние кальцита, которое ≤ 1 ккал/моль. Более подробно о выборе данных можно прочитать в публикациях (Hitchon & Brulotte, 1994; Hitchon, 2023).

6.6.2 Статистическая классификация элементов в попутной воде

Диапазон концентрации для каждого элемента представлен с использованием статистического распределения элемента в терминах перцентилей (значения P). Таким образом, значение P10 означает, что 10 процентов анализов меньше значения P, и, наоборот, 90 процентов значений больше P10. Мы можем рассматривать P50 как медиану, и она может отличаться от среднего значения.

Для наших целей очень низкие значения, то есть те, которые меньше P10, не рассматривались. Мы рассматривали значения P10, P25, P50 (медиана), P75 и P90, чтобы статистически охарактеризовать диапазон, проявленный в попутной воде из большинства осадочных бассейнов (в базе данных имеются исключения, но они не существенны на уровне глобального обзора). Значения P25 и P75 могут быть непосредственно сравнены с аналогичной статистикой по подземным водам, они также известны как первый, второй и третий квартили (Q1, Q2 и Q3) соответственно. Химические элементы разделены на три группы: основные элементы, малые элементы и микроэлементы. В этой книге мы использовали группировку на основе значений P75 для элементов в попутной воде Альбертского бассейна. Границы разделения - 500 мг/л и 10 мг/л. Элементы, рассматриваемые в этом разделе, перечислены ниже. Хотя калий классифицируется как основной химический элемент, он не входит в исходные критерии отбора; также в это разделение не входят растворимые органические соединения, обсуждаемые в разделе 7. Высокой концентрации достигает только ацетат (CH₃COO) и он включен среди основных элементов; некоторые короткоцепочечные алифатические кислотные анионы могут входить в группу малых элементов, но основная часть органики входит в группу элементов следов.

Основные элементы (P75 > 500 мг/л): Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO₃, SO₄

Малые элементы (P75 10-499 мг/л): Li, Sr, Ba, Br, I, B, SiO₂, NH₃

Микроэлементы (P75 < 10 мг/л): Rb, F, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Se

Сортировка по основным элементам в базе геохимических данных США позволила выявить 73 122 анализа из традиционных скважин и 1535 анализов из скважин, добывающих нефть из сланцев, плотных песчаников и вод, сопутствующих добыче метана из угольных пластов, а также 631 анализ из традиционных скважин в Альбертском бассейне. Для других элементов и ионов количество анализов, использованных для составления статистики, приведено в таблицах. Для сравнения также приведены средние значения для речных и океанических вод из работы Тейлора и Макленнана (Taylor and McLennan, 1985, таблица 2, 3). Данные по подземным водам были суммированы на основе кумулятивных частотных графиков. Актуальные или оценочные статистические значения P25 и P75 для основных и малых компонентов были взяты из работы Аппело и Постма (Appelo & Postma, 1993, рисунки 2, 9), а данные о потенциально токсичных элементах из работ Ньюкомба и Римстита (Newcomb & Rimstidt, 2002) и Ли и Хелсела (Lee & Helsel, 2005). Для основных элементов максимальное количество в пластовой воде обычно не более чем на 5 или 10 процентов превышает значение P90 для этого элемента. Представленная информация, в силу необходимости, довольно обобщенная, но дает общее представление о количестве каждого элемента, обнаруженного в конкретных ситуациях.

Для защиты здоровья АООС (US EPA) устанавливает национально обязательные MCL и необязательные SMCL уровни концентраций для многих неорганических, органических и радиоактивных загрязнителей в питьевой воде. US EPA (2009) содержит более подробную информацию о возможных источниках загрязняющих веществ, характере риска для здоровья человека и перечисляет значения максимального уровня загрязнения (MCLG), который представляет собой уровень содержания загрязнителя в питьевой воде, ниже которого не существует известного или ожидаемого риска для здоровья. Мы привели MCL или SMCL (если они были определены) в Таблице 2-1 для каждого элемента или соединения, рассматриваемого в данном разделе. Также существуют стандарты воды для орошения и воды, используемой для животных. Об этом говорилось ранее в этой книге. Последний момент, прежде чем мы перейдем к рассмотрению отдельных элементов. Большая часть предварительной общей геохимии и описания поведения элементов в водной среде кратко изложены в книге "Введение в геохимию подземных вод" (Hitchon et al., 1999г.).

6.6.3 Соленость

Прежде чем мы обсудим основные элементы, мы кратко опишем диапазон солености (TDS) в природной и попутной воде (Таблица 11). В США охраняемые подземные воды (также известные как USDW), определяются как вода с соленостью <10 000 мг/л. Это значение чуть меньше, чем P25 в выборке данных USGS и означает, что три из четырех образцов формационной (попутной) воды в США имеют достаточно высокую соленость, чтобы потенциально загрязнить местные подземные воды. Допустимое значение MCL для минерализации питьевой воды составляет всего 500 мг/л. Почти вся добываемая попутная вода имеет более высокую соленость и множество органических и неорганических химических веществ, которые могут загрязнять питьевую воду. С точки зрения солености формационная вода может рассматриваться как крайний член эволюции подземных вод, тогда другие подземные воды могут рассматриваться как разбавленная формационная вода. Фактически существует непрерывность между этими двумя классами вод в осадочных бассейнах.

Таблица 11 - Соленость природной и попутной воды (мг/л): Альбертский бассейн (Hitchon, 2023) и USGS (Blondes et al., 2019).

Тип вод	Соленость
Речная вода (среднее)	260
Океаническая вода (среднее)	35 335
Подземная вода (P25–P75)	145–725
MCL значение	500
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Альбертский бассейн (N = 631)	11 000 – 25 000 – 53 000 – 120 000 – 200 000
USGS, традиционная добыча (N = 72843)	4200 – 14 000 – 58 000 – 160 000 – 260 000
USGS, нетрадиционная (N = 1535)	11 000 – 14 000 – 18 000 – 120 000 – 280 000

Харака и Ханор (Kharaka & Hanor, 2014) выявили, что взаимодействия воды с горной породой осуществляет основной контроль химического состава формационной воды в условиях резервуара. Эти реакции зависят от температуры, поэтому информация о температуре необходима для правильного понимания того, как контролируется состав формационной воды. В таблице 12 приведены доступные сведения о температуре для двух баз данных.

Максимальная температура воды для газового месторождения Марш в Альбертском бассейне составляет 152°C, давление 49390 кПа на глубине 5219,5 м от стола ротора (*meters below Kelly Bushing*). Максимальная температура на месторождении Карр на глубине 4076.3 м составляет 125 °C, при давлении 61 097 кПа. Оба месторождения залегают в девонских породах.

6.6.4 Основные элементы

Мы классифицируем семь элементов как основные в попутной воде (рисунок 23). Если в формационной воде определены все основные элементы (включая органические), ионный баланс должен находиться в пределах приемлемых значений, не превышающих 5%.

Таблица 12 - Температура попутной воды (°C): Альбертский бассейн (Hitchon, 2023.; Blondes et al., 2019).

Образцы	Температура (°C)
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	20 - 25 - 35 - 54 - 79
USGS, традиционная добыча нефти (N = 458)	32 - 64 - 82 - 95 - 116

Для нетрадиционного способа добычи углеводородов нет значений температуры.

Натрий (Na)

Натрий - самый распространенный щелочной элемент на Земле с точки зрения атомного содержания и процента веса. В природе натрий существует только в сочетании с атомами кислорода и галогенов. Натрий - литофильный элемент (элемент, который образует, силикаты или оксиды и концентрируется в минералах земной коры). Он намного менее распространен, чем калий в неэвапоритовых осадочных породах. Количество натрия, удерживаемого в осадочных отложениях и в водах океана, составляет важную часть общего его количества. В обоих случаях

количество натрия превышает количество калия. Таблица 13 показывает содержание натрия в природной и формационной воде.

	Group 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

Рисунок 23 - Периодическая таблица, показывающая основные элементы в формационной воде.

Когда натрий растворяется в процессе выветривания, он обычно остается в этом состоянии. Это происходит потому, что нет важных реакций осаждения, поддерживающих низкое содержание натрия в воде, как это делается с содержанием кальция через растворимость карбоната кальция. Натрий адсорбируется на поверхности минералов, особенно на глинистых минералах. В пресноводных системах процессы катионного обмена обычно извлекают двухвалентные катионы из раствора и замещают их одновалентными катионами. Таким образом, натрий в основном присутствует как Na^+ в воде с общей минерализацией менее 1000 мг/л. По мере увеличения солености могут образовываться разнообразные комплексные ионы и ионные пары, включая $NaHCO_3$, $NaSO_4^+$ и NaF (гидрокарбонат натрия/сульфат натрия и фторид натрия соответственно), хотя их концентрация обычно невелика по сравнению с свободными ионами.

Таблица 13 - Натрий в природной и попутной воде.

Образец	Натрий (мг/л)
Речная вода (среднее)	6,3
Океаническая вода (среднее)	10 800
Подземная вода (P25–P75)	10–100*
MCL допустимое значение	
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	4100 - 8800 - 18 000 - 36 000 - 53 000
USGS, традиционная добыча (N = 65,640)	1100 - 4000 - 18 000 - 49 000 - 78 000
USGS, нетрадиционная добыча (N = 1535)	4100 - 5200 - 6500 - 37 000 - 86 000

Альбертский бассейн (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019), *не указано допустимое значение MCL, но значительная часть составляет 500 мг/л, допустимый предел солености.

Высокие концентрации натрия могут достигаться до того, как образуется осадок. В испаряющейся морской воде, насыщенной по отношению к галиту содержание натрия может достигать 150 000 мг/л. В формационной воде высокое

содержание натрия с высоким содержанием хлора ($> 100\ 000$ мг/л) и высоким соотношением Cl/Br (хлор/бром) указывает на растворение галита. Если также присутствует значительное количество сульфата и кальция, то, возможно, растворились смешанные галито-ангидритовые горные породы. При высоком содержании в воде только натрия и сульфатов, возможно, имел место контакт с мелкозернистыми обломочными породами (т.е. породами, состоящими из фрагментов-обломков ранее существовавших пород). В общем, интерпретация процессов, приводящих к конкретному содержанию натрия, должна проводиться в контексте с другими присутствующими элементами и местной гидрогеологией.

Подземные воды неглубокого залегания имеют содержание натрия, варьирующее от содержания в дождевых водах (до 500 мг/л). Насыщение галитом происходит при примерно 150 г/л, поэтому концентрация в формационных водах весьма значительна. Седиментационные бассейны с эвапоритами обычно имеют формационные воды с высоким содержанием натрия.

Калий (K)

Калий имеет только одну степень окисления (+1) и сильное сродство с кислородом и галогенами. Калий - литофильный элемент, в осадочных породах существенной особенностью поведения калия является его легкая адсорбция на коллоидах и глинах, а также преимущественное закрепление в катионообменных реакциях с глинистыми минералами. В таблице 14 показано содержание калия в природных и пластовых водах.

В процессе выветривания калий попадает в раствор в виде K^+ . Обычно, из-за его большего ионного размера, предполагается, что он будет слабее адсорбироваться, чем натрий в реакциях ионного обмена; однако калий в некоторых глинистых минералах включается специфическим образом. Например, в случае иллита (глинистый минерал типа слюды) он занимает пространство между слоями в решетке и связывает их, и, таким образом, не может участвовать в ионных обменных реакциях. В разбавленных природных водах, в которых сумма Na и K составляет менее 10 мг/л, содержание калия может превышать содержание натрия. При более высоком содержании этих двух щелочных металлов содержание калия значительно меньше, чем содержание натрия, но молярное соотношение K/Na увеличивается с повышением температуры резервуара. Только в особых ситуациях в подземных водах молярное соотношение K/Na приближается или превышает соотношение в формационной воде, связанной с отложениями галита ($K/Na = 0,64$).

Таблица 14 - Содержания калия в природной и попутной воде.

Образец	Калий (мг/л)
Речная вода (среднее)	2,3
Океаническая вода (среднее)	399
Подземная вода (P25–P75)	1–5*
MCL допустимое значение	
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	27 - 59 - 170 - 1000 - 2900
USGS, традиционная добыча (N = 16,549)	13 - 38 - 160 - 1200 - 1400
USGS, нетрадиционная добыча (N = 446)	90 - 1600 - 3300 - 4900 - 6200

Альбертский бассейн (Hitchon, 2023), USGS (Blonders et al., 2019), *Не указано значение MCL, но значительный компонент из 500 мг/л, MCL солености.

Содержание калия в пригодных для питья подземных водах варьируется от содержания в дождевой воде до 12 мг/л, что является предельным значением для питьевой воды в некоторых юрисдикциях. Содержания калия в формационных водах варьируется от примерно 10 мг/л до 21 800 мг/л (максимальное документированное значение известно до сих пор). В седиментационных бассейнах, включая эвапориты, содержание натрия и калия в формационной воде наивысшее. Калий удерживается в основном в виде K^+ , но его доля уменьшается с соответствующим увеличением значимости иона KCl . Далее по значимости идет ионный комплекс KSO_4^- .

Магний (Mg)

Магний — это щелочноземельный элемент обладающий высокой электроположительностью с валентностью 2+. Ион Mg^{2+} очень стабилен и имеет характеристики сходные с Fe^{2+} . В седиментационной среде большая часть магния связана с карбонат-анионом, в основном в виде доломита: $CaMg(CO_3)_2$. Таблица 15 показывает содержание магния в природных и попутных водах.

Во время выветривания магний попадает в гидросферу в основном за счет разложения темных ферромагнезиальных минералов, хлоритов, Mg-кальцита и доломита. В большинстве разбавленных подземных водах доминирующей формой магния в растворе является Mg^{2+} . По мере увеличения солености возможны различные ионные пары и ионные комплексы.

Большинство известняков содержат значительное количество магния. Растворение приводит к появлению Mg^{2+} в растворе, но осадок, образующийся из раствора, растворяющего Mg-известняк, практически чистый кальцит. Это означает, что содержание магния, по сравнению с кальцием, увеличивается по пути потока формационной воды, находящейся в контакте с Mg-содержащими отложениями известняков и их растворением.

Таблица 15 - Магний в природной и попутной воде.

Образец	Магний (мг/л)
Речная вода (среднее)	4,1
Морская вода (среднее)	1290
Подземная вода (P25–P75)	5–20*
MCL допустимое значение	
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	22 - 90 - 340 - 950 - 2000
USGS, традиционные источники (N = 73 122)	13 - 68 - 450 - 1500 - 2600
USGS, нетрадиционные источники (N = 1535)	10 - 15 - 24 - 440 - 1200

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019), * Значение MCL не указано, но включено в 500 мг/л, предельное значение MCL для солености

В природных водах содержание магния колеблется от такого же уровня, как в дождевой воде, до чуть более 41 000 мг/л (поле Лемана, Северное море). Концентрации выше примерно 50 000 мг/л часто плохо документированы. Высокая соленость не обязательно означает повышенное содержание магния, поскольку содержание магния зависит от химических условий, которые вызвали повышенную соленость. Большинство незагрязненных подземных вод с содержанием магния более 50 мг/л (предел для питьевой воды) обязаны своему повышенному уровню особым ситуациям. Сюда входят, но не ограничиваются, присутствие гипсовых пород, ассоциация с ультрабазитовыми породами и необычные условия, такие как обнаруженные в долине Сан-Хоакин, Калифорния, где кислотные потоки от выветрелых сланцев привели к повышенным количествам селена и магния (до 7550 мг/л) в близлежащих временных ручьях (Barnes et al., 1973).

В бассейне Альберты содержание магния в формационных водах колеблется и может достигать 13 400 мг/л. Как и ожидалось, формационные воды из других осадочных бассейнов, содержащих карбонаты и гипсовые породы, обычно имеют более высокое содержание магния. Магний в основном присутствует в виде Mg^{2+} , а ионный комплекс $MgSO_4$ и бикарбонатный комплекс $MgHCO_3^+$ выпадают в осадок.

Кальций (Ca)

Кальций - это литофильный элемент и самый распространенный из щелочноземельных металлов. Он является основным компонентом многих распространенных видов горных пород и минералов. В осадочных породах кальций наиболее распространен в известняке и доломите. В отличие от магния, его ионный радиус не позволяет ему вписываться в октаэдрические пространства близкой упаковки атомов кислорода. Его считают самым маленьким основным катионом, и его могут замещать натрий и стронций. Таблица 16 показывает содержание кальция в природных и попутных водах.

Кальций является доминирующим катионом в большинстве речных вод и занимает второе место после натрия в большинстве формационных вод. Основные факторы, ограничивающие растворимость кальция в большинстве природных вод

(включая сопутствующие воды), связаны с минеральными равновесиями, включающими карбонаты, поэтому система $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ изучалась детально. В разбавленных растворах кальций присутствует в форме двухвалентного иона (Ca^{2+}), но с увеличением ионной силы (солености) образуется несколько ионных пар и комплексов.

Таблица 16 - Кальций в природной и попутной воде.

Образец	Кальций (мг/л)
Речная вода (среднее)	15
Морская вода (среднее)	413
Подземная вода (P25–P75)	10–50
MCL допустимое значение	*
Попутная вода (P10–P25–P50–P75– P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	65 –230 –1100–4500–17 000
USGS, традиционная добыча (N = 73,122)	42–330–1800–7700–15 000
USGS, нетрадиционная добыча (N = 1,535)	32–40–80–3900–14 000

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019), * значение MCL не указано, но включено в 500 мг/л, MCL по солености

В неглубоких подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения содержание кальция варьируется от концентраций в дождевой воде до 120 мг/л. В Альбертском бассейне и бассейне Пало-Дуро (Техас, США), содержание кальция в формационных водах может достигать почти 100 000 мг/л и, возможно, выше в других бассейнах, хотя образцы не всегда хорошо задокументированы. Бромистые воды с преобладанием кальция находятся на большой глубине во многих осадочных бассейнах, включая Альбертский, и могут представлять коммерческий интерес.

В большинстве формационных вод кальций присутствует в виде Ca^{2+} , но с увеличением солености количество кальция в этой форме уменьшается одновременно с увеличением ионной пары CaCl_2 . Других ионных комплексов и ионных пар присутствует гораздо меньше.

В Альбертском бассейне кальций присутствует во всех формационных водах. Примерно 60 процентов формационных вод в более глубоких слоях насыщены или слегка недонасыщены ангидритом. Это непосредственно связано с наличием ангидрита.

Хлор (Cl)

Хлор безусловно является наиболее распространенным галогеном в континентальной коре. Это литофильный элемент и накапливается в конечных водных резервуарах (океанах и, в меньшей степени, внутренних озерах с закрытыми бассейнами) из-за следующих причин:

- При миграции он не подвергается воздействию кислых, щелочных и окислительно-восстановительных сред.
- Он практически не образует нерастворимых солей.

- Хлор в природе присутствует только в виде хлорида (Cl^-) с большим ионным радиусом и высокой электроотрицательностью.

В следствии этих причин три четверти хлора находится в океане. В седиментационной среде, где многие породы отлагались в морских условиях, трудно определить настоящее содержание хлора, потому что:

1. Хлор содержится в пластовой воде, захваченной при осадкообразовании,
2. Его легко вымывает пресная вода.

В результате сообщаемые здесь высокие содержания являются предметом многих дискуссий. В приведенной выше информации не учитываются галиты, которые являются основным источником хлора в некоторых формационных водах.

Таблица 17 - Содержание хлора в природной и попутной воде.

Образец	Хлор (мг/л)
Речная вода (среднее)	7,8
Морская вода (среднее)	19 500
Подземная вода (P25–P75)	10–50
SMCL допустимое значение	250
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	5800-14 000-32 000-73 000-120 000
USGS, традиционный способ добычи (N = 73 122)	630-5900-34 000-97 000-160 000
USGS, нетрадиционный способ добычи (N = 1535)	6000-7500-950-71 000- 170000
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019)	

Хлор присутствует в природных водах, преимущественно в форме хлорида (Cl^-). Пропорция основных анионов в дождевой воде меняется с уменьшением влияния моря, от побережья к внутренним районам, то есть от хлорида > сульфата > нитрата к сульфату > нитрату > хлориду. В крупных незагрязненных реках порядок основных анионов - это бикарбонат > сульфат > хлорид, что является отражением выветривания горных пород растворенным диоксидом углерода в дождевой воде, которая имеет характерный уровень pH около 5,0 или менее. Однако в любом дренажном бассейне могут быть реки, протекающие через эвапоритовые отложения или питающиеся подпочвенным стоком вод, растворяющих эвапориты.

Состав питьевых подземных вод изменчив по отношению к основным анионам. Предпочтительным является преобладание бикарбоната с хлоридом <250 мг/л и сульфата <250 мг/л. Замечено, что увеличение глубины (температуры) приводит к постепенному переходу от бикарбоната > сульфата > хлорида к хлориду > бикарбонату > сульфату, обычно с увеличением минерализации. Стоит отметить, что в зависимости от гидродинамической ситуации пластовая вода пригодная для питья была обнаружена на глубинах до нескольких километров.

В подземных водах содержание хлорида может варьироваться от глобального среднего для атмосферных осадков, через среднее значение для речной воды, и до более 200 г/л в пластовой воде. Содержание хлорида, близкое к максимально

известному (362 г/л), можно найти только в формационных водах глубоких осадочных бассейнов с повышенными температурами, принадлежащих к Ca–Na–Cl типу.

В Альбертском бассейне хлорид присутствует во всех формационных водах с концентрациями до 200 000 мг/л. Содержание хлорида увеличивается с ростом температуры и солености, что является характерной тенденцией во многих осадочных бассейнах. Как общее наблюдение, количество хлора, удерживаемого в виде Cl⁻, уменьшается с увеличением солености и температуры, при этом немного увеличивается количество хлорных металлических комплексов.

Углерод (C)

Неорганическая геохимия углерода на Земле связана в основном с реакциями, включающими углекислый газ (CO₂). Среди минералов карбонаты являются наиболее важными соединениями, содержащими углерод.

Содержание углерода изменчиво в основных типах осадочных горных пород. Некоторые осадочные породы практически не содержат ни карбонатных минералов, ни органического вещества, например, гипситы и некоторые песчаники. Максимальное содержание углерода в чистом известняке без органического вещества составляет 12 процентов.

Таблица 18 - Содержание бикарбоната в природной и попутной воде.

Образец	Бикарбонат (мг/л)
Речная вода (среднее)	200
Морская вода (среднее)	142
Подземная вода (P25–P75)	100–400
MCL допустимое значение	*
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	130 - 220 - 410 - 800 - 1700
USGS, традиционная добыча (N = 73,122)	61 - 140 - 340 - 830 - 1700
USGS, нетрадиционная добыча (N = 1535)	140 - 300 - 850 - 1200 - 1400
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019), * Значение MCL не указано, но включено в 500 мг/л, предельное значение MCL для солености	

В водной среде геохимия углерода связана с растворенными видами диоксида углерода. Выделяются три основных вида: угольная кислота (H₂CO₃aq), бикарбонат (HCO₃⁻) и карбонат (CO₃²⁻). Переходы между этими видами происходят при значениях pH 6,4 и pH 10,2. В большинстве формационных вод доминирующим видом является гидрокарбонат-ион (HCO₃⁻). H₂CO₃aq. доминирует в воде с pH <4, а в воде с pH > 10,5 доминирует карбонат-ион (CO₃²⁻).

Среднее содержание бикарбоната в речной воде составляет 200 мг/л; в питьевой воде содержание бикарбоната варьируется от 10 до 500 мг/л. Хотя ни одна юрисдикция не установила верхний предел для содержания гидрокарбонат-иона в питьевой воде, некоторые устанавливают ограничения на pH и соленость, что

фактически приводит к установлению верхнего предела для суммы бикарбоната и карбоната. В незагрязненных подземных водах содержание бикарбоната обычно меньше 1500 мг/л. В работе Уайт и других (White et al., 1963) утверждается, что самое высокое документированное содержание бикарбоната в пластовой воде составляет 15 200 мг/л.

Анализы пластовой воды из Альбертского бассейна подвергались коррекции из-за потери диоксида углерода при поднятии образцов на поверхность. pH рассчитывался при температуре водоносного горизонта, как показано в таблице 19.

В Альбертском бассейне бикарбонат содержится во всех формационных водах и достигает концентрации 13 900 мг/л. Существует общая тенденция уменьшения содержания бикарбоната с увеличением солености как в Альбертском бассейне, так и в бассейне Бофорта-Маккензи (Hitchon et al., 1990).

Таблица 19 - pH рассчитано по температуре воды в водоносном горизонте.

	Min.	P10	P25	P50	P75	P90	Max.
pH	4,3	5,4	5,9	6,4	6,9	7,1	8,9

С использованием программы SOLMINEQ88 (программа для геохимического моделирования взаимодействия воды с горной породой) мы знаем, что количество HCO_3^- уменьшается с увеличением солености, но для H_2CO_3 нет явных тенденций. Баланс анализируемого бикарбоната обусловлен различными комплексами карбоната и бикарбоната металлов, а также, возможно, ацетатом и другими короткими анионами жирных кислот.

Сера (S)

Сера — это типичный халькофильный элемент. У серы есть несколько координационных чисел, среди которых наиболее распространены 3 (марказит и пирит FeS_2), 4 (сфалерит, все сульфаты и ZnS) и 6 (галенит, PbS). В природе сера существует в четырех окислительных состояниях, два из которых, -2 и +6, распространены в геологических породах и минералах. Сера является основным компонентом трех крупных групп минералов: сульфидов, сульфатов и сульфосолей. В осадочных породах наивысшее содержание серы имеется в соленосных отложениях, состоящих из гипса, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или ангидрита, CaSO_4 . В сланцах сера присутствует в основном в виде пирита, FeS_2 , или подобных железистых сульфидов. Уголь является важным носителем серы, как в виде пирита, так и с органическим веществом. Таблица 20 показывает содержание сульфата в различных типах вод.

В большинстве природных подземных вод сера присутствует в виде растворенного сульфата (SO_4^{2-}). Однако в зависимости от значения Eh и pH, форма серы может меняться, и могут доминировать S, H_2Saq , HS^- или HSO_4^- . Концентрация сульфата варьируется на шесть порядков величин от 10^{-1} до 10^5 мг/л, в зависимости от процессов, контролирующих водную систему. Например, бактериальное

восстановление сульфата может снизить его содержание до крайне низких значений. Если в воде имеется большое количество катионов, формирующих плохо растворимые сульфаты, таких как барий, это также может значительно уменьшить количество сульфата, оставшегося в растворе. Напротив, растворение ангидрита или гипса существенно увеличивает содержание сульфата в пластовой воде. При высокой ионной силе возможно образование разнообразных сульфатных ионных пар с различными катионами.

Среднее значение сульфата в атмосферных осадках по всему миру составляет 0,06 мг/л, а среднее значение в речной воде - 11 мг/л. В пригодных для питья подземных водах содержание сульфата может достигать 250 мг/л. Очень высокие концентрации сульфата находятся в особых ситуациях, например, в подземных водах неглубокого залегания бассейна Чеб, Чешская Республика, где Пачес (Pačes, 1987) сообщил о содержании сульфата 54 200 мг/л. В сравнении, максимальное зарегистрированное содержание сульфата в формационной воде составляет 19 230 мг/л.

Таблица 20 - Сульфаты в природной и попутной воде

Образец	Сульфат (мг/л)
Речная вода (среднее)	11
Морская вода (среднее)	2700
Подземная вода (P25–P75)	10–100
SMCL допустимое значение	250
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 631)	13 - 31 - 110 - 590 - 1200
USGS, традиционная добыча (N = 73,122)	21 - 100 - 520 - 1700 - 3400
USGS, нетрадиционная добыча (N = 1,535)	20 - 54 - 110 - 250 - 650

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)

В Альбертском бассейне сульфат присутствует во всех формационных водах с достигая концентрации 6440 мг/л, что свидетельствует о наличии ангидрита в более соленых, глубоких водах. Там, где ангидриты отсутствуют, как в бассейне Бофорта-Маккензи, содержание сульфата гораздо ниже (Hitchon et al., 1990). Помимо SO_4^{2-} , сера также присутствует в небольших количествах в виде HSO_4^- и различных металлических сульфатных комплексов.

Кислотные газы сероводород (H_2S) и углекислый газ (CO_2) играют важную роль в реакциях между водой и горными породами. Обычно увеличение содержания обоих кислотных газов в более глубоких слоях, скорее всего, происходит вследствие термохимических реакций, связанных с преобразованием органического вещества горных пород.

6.6.5 Малые элементы

Здесь мы классифицируем восемь элементов как малые элементы (рисунок 24). Если в природной воде определены все основные и малые элементы (включая

органику), то ионный баланс должен быть в пределах приемлемых значений (дисбаланс менее 5 процентов), и, вероятно, приближаться к дисбалансу менее 1%.

Литий (Li)

Литий обладает множеством сходств с другими щелочными металлами, с различиями, обусловленными, главным образом, маленьким размером атома и иона Li⁺. При осаднении литий концентрируется в сланцах, а наименьшее содержание имеет в карбонатах. Таблица 21 показывает содержание лития в различных видах природных вод.

В процессе выветривания литий высвобождается из первичных минералов в почвенный раствор в виде Li⁺. Позже он вымывается и удаляется с почвенным раствором в гидросферу. Относительная сила связывания однозарядных катионов обычно следующая: Cs > Rb > K > Na > Li. Это означает, что, когда литий переводится в раствор реакциями выветривания, он имеет тенденцию оставаться в растворенном состоянии и, таким образом, является одним из наиболее консервативных элементов. Литий накапливается в океанах, где он адсорбируется из морской воды глинами, марганцевыми гидроксидами и глауконитом. Поэтому сланцы обогащены литием.

Концентрация лития в дождевой воде составляет около 0,0005 мг/л. В речной воде среднее содержание – 0,003 мг/л, хотя и географически и по времени варьируется очень сильно. Содержание лития в питьевых подземных водах обычно находится в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/л. В большинстве слабосоленых формационных вод минимальное содержание лития составляет около 1,0 мг/л, с содержанием до десятков миллиграммов на литр, редко более 100 мг/л. Фактически весь литий в формационной воде находится в виде [Li⁺].

	Group 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

Рисунок 24 - Периодическая таблица, показывающая малые элементы в пластовой воде.

Таблица 21 - Литий в природной и попутной воде.

Образец	Литий (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,003
Морская вода (среднее)	0,17
Подземная вода (P25–P75)	< 0,01–0,05
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 629)	1,9 – 4,2 - 10 - 35 - 62
USGS, традиционная добыча (N = 3572)	1,0 – 2,0 – 4,3 - 11 - 32
USGS, нетрадиционная добыча (N = 23)	Range 0,0076–4

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019).

В Альбертском бассейне литий был обнаружен во всех формационных водах, а максимальные концентрации достигали 140 мг/л. Более высокие содержания лития связаны с более высокими температурами водоносного пласта. Максимальная известная концентрация составляет - 505 мг/л в юрской (оксфордской) формации Смаковер, Техас, США (Collins, 1974).

Стронций (Sr)

Ионный радиус стронция находится между кальцием и барием, и он меньше свинца. Стронций поэтому замещает и может быть замещен этими ионами во многих минералах. Примеры включают изотипы стронцианита, $\text{Sr}(\text{CO}_3)$; витерита, $\text{Ba}(\text{CO}_3)$; церуссита, $\text{Pb}(\text{CO}_3)$; и арагонита, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$. Обратите внимание, что кальцит образует изоморфный ряд с карбонатами меньших катионов. Однако основная часть стронция в континентальной коре присутствует как микроэлемент, рассеянный в породообразующих и аксессуарных минералах. В осадочной среде стронций наиболее распространен в карбонатных породах и в меньшей степени в сланцах. Таблица 22 показывает содержание стронция в природной и попутной воде.

Таблица 22 - Стронций в природной и попутной воде.

Образец	Стронций (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,07
Морская вода (среднее)	7,6
Подземная вода (P25–P75)	0,01–0,5
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 628)	3,2 - 20 - 80 - 200 - 500
USGS, традиционная добыча (N = 4077)	8 - 26 - 100 - 370 - 920
USGS, нетрадиционная добыча (N = 22)	Range 59–2250

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)

Во время выветривания стронций входит в гидросферу в виде ионов Sr^{2+} , и его концентрация контролируется растворимостью стронцианита $\text{Sr}(\text{CO}_2)$, или целестина, $\text{Sr}(\text{SO}_4)$. В Альбертском бассейне pH пластовых вод изменяется от 5,1 до 7,4 (P05 = 5,1 до P95 = 7,4) что означает, что концентрация стронция контролируется

целестином, а не стронцианитом. Это характерно для большинства осадочных бассейнов.

В питьевых подземных водах содержание стронция обычно менее 5,0 мг/л. В формационных водах содержание стронция может достигать до 4700 мг/л (Smackover Formation, Arkansas, USA; Collins, 1974).

Стронций был обнаружен во всех формационных водах Альбертского бассейна. Более высокие количества связаны с повышением температуры и солености в более глубоких водоносных горизонтах, что соответствует увеличению количества формационных вод, в которых целестин находится близко к насыщению. Стронций преимущественно присутствует в форме Sr^{2+} , с балансом, в основном, состоящим из ионных пар $SrHCO_3^+$.

Барий (Ba)

Из двухвалентных положительных ионов барий имеет наибольший ионный радиус, далее близко следует радий. Это означает, что изоморфная замена другими большими катионами, такими как свинец и стронций, довольно распространена. Замена калия и кальция также происходит, но не так часто. В земной коре концентрации бария (250 г/т) и стронция (260 г/т) сходны, но их различные геохимические характеристики приводят к различным распределениям как в изверженных, так и в осадочных породах. Например, сланцы обогащены барием, в то время как карбонатные породы обогащены стронцием. Таблица 23 показывает содержание бария в природных водах.

Количество бария в растворе контролируется растворимостью барита ($BaSO_4$) или витерита ($BaCO_3$), при этом первый имеет более низкое значение произведения растворимости, и, следовательно, занимает значительную часть поля Eh - pH. Поскольку природная вода редко бывает без сульфата, произведение растворимости барита обычно ограничивает содержание бария в формационной воде. Смешивание воды, содержащей барий, с водой богатой сульфатами, может привести к выпадению барита. В пластовой воде содержание бария варьируется от менее 1,0 мг/л до примерно 1000 мг/л. Сообщения о гораздо больших количествах обычно связаны со старыми анализами, где использовались менее точные методы, чем современные.

Таблица 23 - Барий в природной и попутной воде.

Образец	Барий (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,02
Морская вода (среднее)	0,014
Подземная вода (P25–P75)	0,014–0,10
MCL допустимое значение	2
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 530)	0,3 – 0,8 – 2,9 - 13 - 70
USGS, традиционная добыча (N = 5282)	0,6 – 3,0 - 14 - 50 - 140
USGS, нетрадиционная добыча (N = 750)	1,0 – 3,0 – 7,0 - 19 - 38

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019)

В Альбертском бассейне барий был обнаружен в 3,4% анализируемых образцов, его содержание не превышало 0,04 мг/л, а максимальное значение составило 315 мг/л. Барий, в отличие от большинства других катионов, не показал общего увеличения содержания ни с увеличением температуры, ни с увеличением солености. Можно интерпретировать это как доказательство того, что количество бария в формационной воде строго контролируется растворимостью барита. Главным фактором, влияющим на растворимость витерита (минерала бариевого карбоната), является рН. Информация из других осадочных бассейнов не очень достоверна, чтобы подтвердить это утверждение. Барий в пластовой воде в основном встречается в виде Ba^{2+} , при этом преобладает ионная пара $BaHCO_3^+$.

Бром (Br)

По геохимическим характеристикам и поведению бром подобен хлору, но гораздо менее распространен в земной коре. Он присутствует только в виде Br⁻ (бромид), и его ионный радиус слишком велик, для включения в большинство минералов. Иногда он замещает группы OH⁻ в минералах, содержащих гидроксил, таких как роговые обманки, слюды и глинистые минералы. Высокое содержание брома в пелагической глине указывает на важную геохимическую характеристику - адсорбцию на глинистых минералах. Таблица 24 показывает содержание брома в природной и попутной воде.

В морской среде бром накапливается в процессе испарения. В большинстве подземных вод неглубокого залегания содержание брома низкое (10^{-2} до 10^{-1} мг/л). В Альбертском бассейне бром был обнаружен во всех формационных водах, диапазон концентраций 0,5 - 2785 мг/л.

Как хлор, так и бром являются консервативными элементами, и, следовательно, соотношение Br/Cl особенно полезно для отличия воды разных источников или воды, которая подверглась различным преобразованиям. Многие авторы использовали весовое соотношение Br/Cl, но молярное соотношение Br/Cl более точное. Используя данные из Новой Шотландии (Канада), Бриггинс и Кросс

(Briggins & Cross, 1995) предоставили базу данных водных анализов для демонстрации этого положения. Мы используем их исходные данные в таблице 25. Для упрощения таблицы малые элементы и следовые не внесены.

Таблица 24 - Бром в природной и попутной воде.

Образец	Бром (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,02
Морская вода (среднее)	67
Подземная вода (P25–P75)	0,01–0,05
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 601)	23 - 51 - 98 - 190 - 450
USGS, традиционная добыча (N = 2274)	15 - 60 - 190 - 720 - 1700
USGS, нетрадиционная добыча (N = 24)	разброс 74–1070
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

Возможные источники загрязнения подземных вод бромом, специфичные для Новой Шотландии (Канада), включают соль для дорожных работ, интрузии морских вод и выщелачивание осадочных пород. Загрязнение подземных вод солью для дорожных работ обычно первоначально определяется повышенным содержанием натрия и хлора, при этом хлор лучше показывает загрязнение, так как он химически более консервативен. Но молярное отношение Br/Cl водного выщелачивания каменной соли ($Br/Cl \times 10^{-3} = 0,09$) является лучшим индикатором для отличия загрязнения дорожной солью ($Br/Cl \times 10^{-3} = 0,19$) от загрязнения морской водой ($Br/Cl \times 10^{-3} = 3,0$) или загрязнением пластовой водой ($Br/Cl \times 10^{-3} = 3,5$). Однако для различия между последними двумя необходимы другие химические показатели.

Йод (I)

Йод встречается как малый компонент в различных минералах и очень редко образует отдельные минералы. В шестивалентной координации его ионный радиус велик, что позволяет только ограниченную замену. В природе он всегда однозаряден, но, в отличие от других галогенов, йод может находиться в более чем одном окислительном состоянии. Самые высокие содержания йода находятся в сланцах, где он ассоциируется с органическим веществом. Таблица 26 показывает содержание йода в природной и формационной воде.

Фьюдж и Джонсон (Fuge & Johnson, 2015) рассмотрели геохимию йода с точки зрения человеческого здоровья и предоставили диаграмму цикла йода, на которой океан выступает в качестве основного резервуара этого цикла. В морской воде йод присутствует в виде иодида (I^-), иодата (IO_3^-) и различных органически связанных форм. Согласно Хему (Hem, 1985), иодат наиболее вероятная форма йода в подземных водах. Диаграмма Eh - pH для системы $I^- - OH^-$ показывает, что иодат присутствует в сильно окислительных условиях в широком диапазоне pH.

Типичный диапазон содержания иода в питьевых подземных водах составляет от менее 1 мкг/л до 70 мкг/л, хотя экстремальные значения могут достигать 400 мкг/л (0,4 мг/л). Некоторые из более высоких значений находятся в прибрежных районах, где наблюдаются интрузии морских вод.

Таблица 25 - Химический состав и физические свойства разных типов вод, иллюстрирующих молярные отношения Br/Cl в различных источниках соли (Briggins & Cross, 1995).

	Водное выщелачивание каменной соли	Морская вода	Разбав- ленная морская вода	Подземная вода, подвержен- ная влиянию дорожной соли	Подземная вода, подвержен- ная влиянию морской воды	Подземная вода, подвержен- ная влиянию формационной воды
Na	1260	10500	2000	390	206	525
K	0,4	390	70,8	3,9	5,7	3,2
Mg	0,2	1350	229	23,5	49	4,6
Ca	49,8	410	84	72,6	234	111
Cl	1800	19000	3360	696	797	882
Br	0,16	65	10,2	0,13	2,43	3,10
HCO ₃	< 1	71	13	10	37	46
SO ₄	61	2700	511	65	60	28
pH (лаб)	5,9	8,1	6,9	5,9	7,3	7,7
Br/Cl мол. (×10 ⁻³)	0,04	1,5	1,3	0,08	1,4	1,6
Br/Cl вес. (× 10 ⁻³)	0,09	3,4	3,0	0,19	3,0	3,5
Σ катионов (мEq/kg H ₂ O)	57,3	598,2	111,8	22,62	25,01	29,06
Σ анионов (мEq/kg H ₂ O)	52,0	593,3	105,6	21,15	24,34	26,21
Процент дисбаланса	4,84	0,41	2,85	3,36	1,36	5,16
Ионная сила	0,056	0,625	0,118	0,025	0,032	0,031
TDS	3172	34430	6269	1273	1404	1613

*Концентрации в мг/л

Таблица 26 - Йод в природной и попутной воде.

Образец	Йод (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,007
Морская вода (среднее)	0,056
Подземная вода	Разброс 0–0,07
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 606)	4 - 8 - 12 - 19 - 26
USGS, традиционные источники (N = 1815)	1.9 - 4.3 - 12 - 26 - 57
USGS, нетрадиционные источники (N = 13)	Разброс 0,3–57

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)

Колинз и Эглесон (Collins & Egleson, 1967) определили содержание брома и иода в формационных водах, горных породах и нефти из каменноугольных отложений в бассейне Анадарко (США). Они обнаружили до 519 мг/л иода в

формационной воде, что является максимальным значением, зафиксированным до сих пор. Они отметили, что соотношения I/Vr в формационной воде аналогичны современным морским водорослям и кораллам, что подтверждает органическое происхождение иода в пластовой воде.

В Альбертском бассейне иод был обнаружен практически во всех формационных водах, в которых проводилось измерение его содержания, с максимальным значением 66 мг/л. Распределение иода в формационной воде в этом бассейне отличается от профилей других элементов тем, что общее статистическое распределение схоже во всех основных стратиграфических единицах. В других осадочных бассейнах, о которых имеются данные по иоду, профили в некоторых случаях сходны с профилями в Альбертском бассейне; в других случаях количество иода ниже, хотя данные из других бассейнов доступны в небольших объемах.

Бор (B)

Бор - один из менее распространенных элементов и единственный неметалл в Группе 13 периодической таблицы. Он обладает множеством сходств со своим соседом углеродом и его диагональным родственником - кремнием. При осадконакоплении бор адсорбируется глинистыми минералами, что объясняет относительно высокое содержание бора в сланцах. За исключением некоторых случаев, в природе бор существует в химическом сочетании с кислородом, то есть в виде боратов (BO_3 в плоской треугольной группе) или боросиликатов (BO_4 в правильном тетраэдре). Таблица 27 показывает содержание бора в природной и попутной воде.

В целом содержание бора в подземных и формационных водах, вероятно контролируется насыщением с учетом боратов щелочных земель, хотя только некоторые из них растворимы в горячей воде. Ортоборная кислота диссоциирует при pH 9,24, поэтому это обычная форма бора для пластовой воды.

Содержание бора в большинстве подземных вод довольно низкое: в диапазоне от 0,05 до 1,0 мг/л. В Альбертском бассейне, например, бор был обнаружен во всех формационных водах, в которых проводились измерения (концентрации 0,7-285 мг/л). В пластовой воде из силурийских пород Мичиганского бассейна содержится до 500 мг/л бора.

Таблица 27 - Бор в природной и попутной воде.

Образец	Бор (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,01
Морская вода (среднее)	4,5
Подземная вода (P25–P75)	0,05 – 0,2
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 579)	4 - 7 - 12 - 30 - 100
USGS, традиционная добыча (N = 1361)	3 - 8 - 22 - 48 - 90
USGS, нетрадиционная добыча (N = 11)	разброс 0,063–0,56
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

US EPA не установило предельно допустимого значения (MCL) для бора, хотя бор является основным загрязнителем в подземных водах, подверженных воздействию попутных вод в Калифорнии, США (Kharaka, 2016). Несмотря на то, что бор является необходимым элементом для растений, он также является чрезвычайно токсичным для многих плодовых деревьев и овощей, даже при относительно низких концентрациях 0,5 мг/л. Максимально допустимая концентрация бора в воде для орошения виноградных лоз, цитрусовых деревьев и других плодовых деревьев составляет всего 0,75 мг/л, а большинство попутных вод в Калифорнии имеют концентрации бора, которые более чем в 100 раз превышают максимально допустимое значение (Kharaka, 2016).

Кремний (Si)

Два наиболее распространенных элемента в континентальной коре - это кислород и кремний, в тоже время кремний является лишь микроэлементом в воде. Кислород и кремний встречаются вместе в основном в виде тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, которые являются строительными блоками большинства силикатных минералов. Известно, что выветривание силикатных минералов - это, возможно, самый важный процесс, приводящий к образованию ионов в гидросфере. Порядок, в котором выветриваются силикаты, связан с их относительной термодинамической устойчивостью. В общих чертах, порядок легкости выветривания - это оливин > анортит > диопсид, роговая обманка > пироксен, трёмолит > альбит, калиевый шпат, слюда > кварц, рутил, циркон.

С небольшими изменениями этот порядок совпадает с классической серией реакций Боуэна, который все геологи изучают на первом курсе геологии в колледже. Таблица 28 показывает содержание кремния в природной и попутной воде.

Исходя из знаний о составе главных силикатных породообразующих минералов и их относительном порядке выветривания, можно увидеть, что большая часть кремниевой кислоты (H_4SiO_4) в подземных водах образуется при выветривании обычных силикатных минералов, таких как полевые шпаты и слюда. Следовательно, кварц эффективно остается остаточным минералом.

Среднее содержание кремния в речной воде составляет 14 мг/л. В большинстве незагрязненных подземных вод содержание кремния находится в диапазоне от 5 до 50 мг/л. Карбонатные рассолы могут содержать высокие концентрации кремния: например, 1712 мг/л в подземной воде дельты Окаванго в Ботсване и 1055 мг/л в озере Магади в Кении. В термальных водах содержание кремния зависит от температуры, в более горячей воде оно может приближаться к 1000 мг/л. Существует немного отчетов с содержанием кремния в загрязненных подземных водах. Одним из самых высоких значений является 259 мг/л в подземной воде, загрязненной фильтрами угольных отвалов (Hitchon, 2023).

Таблица 28 - Кремний (Si) в природной и попутной воде.

Образец	Кремний (мг/л)
Речная вода (среднее)	14
Морская вода (среднее)	6
Подземная вода (P25–P75)	10–30
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 533)	4,5 – 6,5 – 9,8 - 17 - 28
USGS, традиционная добыча (N = 1938)	7,1 - 14 - 39 - 110 - 190

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023), USGS (Blondes et al., 2019), Кремний не указан в классе добычи углеводородов нетрадиционным способом.

В Альбертском бассейне кремний обнаружен во всех формационных водах, которые были близки к равновесию с кварцем. Как и ожидалось, содержание кремния увеличивается с увеличением температуры и солености. Весь кремний находится в форме H_4SiO_4 , при этом H_3SiO_4 составляет около 10^{-3} процента анализированного кремния. Это ожидаемо, поскольку все эти образцы формационных вод насыщены кварцем.

Азот (N)

Азот - типичный атмосферный элемент (то есть обнаруживается в основном или исключительно в виде газа) и составляет около 78 процентов земной атмосферы. Азот способен демонстрировать все формальные интегральные окислительные состояния от -3 до +5. По общему правилу, степень окисления азота в конкретной молекуле или ионе, содержащем фтор, кислород или водород определяется как заряд на атом азота, если фтор, кислород и водород несут заряд -1, -2 и +1, соответственно. В условиях Земли наиболее распространенными валентными состояниями являются 0 (74,9 процента как N_2 или NH_3 газ), -3 (25,1 процента NH_3 , аммоний) и +5 (следы, как NO_3^- нитраты). В осадочных породах наибольшее содержание азота обнаруживается в сланцах. Таблица 29 показывает содержание азота в природной и попутной воде.

Несмотря на то, что общее количество азота, присутствующего в виде нитрата (+5 валентное состояние), мало по сравнению с общим глобальным азотом, практически весь он находится в гидросфере. Поскольку в природной воде могут присутствовать и другие соединения азота (включая аммониевый ион, нитрит и органический азот). В отчетах часто NO_3^- означает - общий азот. Важно в водных анализах обращать внимание на содержания нитрата, нитрита и аммониевого иона, поскольку они часто приводятся в виде эквивалентных частей на миллион N, а для ввода в такие программы, как SOLMINEQ88, требуется пересчет в нитрат или аммоний.

Таблица 29 - Азот в природной и попутной воде.

Образец	Азот (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,25 (NO_3^-)
Морская вода (среднее)	3,0 (NO_3^-)
Подземная вода (P25–P75)	0,5 – 4,0 (NO_3^-)
MCL предельное значение	10 (N)
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90) (как NH_3)	
Бассейн Альберта (как аммоний) (N = 255)	32 - 52 - 93 - 210 - 400
USGS, традиционная добыча (N = 882)	12 - 27 - 51 - 120 - 230
USGS, нетрадиционная добыча (N = 11)	разброс 625 - 4000
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023; USGS (Blondes et al., 2019)	

Доминирующими водными видами азота в поверхностных, подземных и пластовых водах в окисляющих условиях являются нитраты и аммоний в восстановительных. Следовательно, азот обычно присутствует в форме аммония в пластовой воде.

Среднее содержание нитратного азота в речной воде составляет около 1,0 мг/л, концентрация нитратного азота в питьевой воде варьируется в пределах менее 0,1 до 10 мг/л. Когда подозревается загрязнение удобрениями, содержание нитратного азота может составлять десятки миллиграммов, а оценка стабильных изотопов ^{15}N и ^{18}O в нитрате часто позволяет определить источник загрязнения. Аммоний часто встречается в загрязненных водах. Особенно высокое содержание (7900 мг/л) было обнаружено в колодце рядом с заброшенной кожевенной мастерской в Вобурне, Массачусетс, США. Высокие значения также наблюдаются в некоторых термальных источниках и воде, связанной с ультрабазитовыми породами.

В Альбертском бассейне аммоний был определен в 255 образцах формационной воды (концентрации от 5,6 до 1150 мг/л). Содержание аммония в более горячей и соленой пластовой воде в два-три раза выше. Самое высокое содержание аммония, измеренное в таких водах, составляет 1625 мг/л. Аммоний (NH_3) является доминирующей (>99 процентов) формой азота в формационной воде, а остальная часть - NH_4OH .

6.6.6 Микроэлементы

Микроэлементы в пластовой воде представляют оставшуюся часть периодической таблицы Менделеева, в нашем случае, это непопадающие под определение основных или второстепенных элементов. Микроэлементы не регулярно определяются в водах, но, возможно, некоторые из них следует учитывать. Мы выбрали элементы, рассматриваемые здесь, на основе их коммерческой важности, руды типа Миссисипи-Вэлли (свинец и цинк), их влияния на здоровье (фтор), их токсичности (мышьяк и селен) и распространенности в формационной воде. Все элементы, выделенные в периодической таблице ниже (рисунок 25), обсуждаются в работе "Геохимия пластовых вод" (Hitchon, 2023).

	Group 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

Рисунок 25 - Периодическая таблица, показывающая микроэлементы, проанализированные в бассейне Альберта.

Рубидий (Rb)

Несмотря на широкое распространение рубидия, не существует собственных минералов рубидия. Он наиболее часто встречается в калиевых минералах, таких как полевой шпат, а также в карналлите и некоторых осадочных отложениях. В осадочных средах рубидий наиболее распространен в сланцах. В таблице 30 приведено содержание рубидия в природной и попутной воде.

Таблица 30 - Рубидий в природной и попутной воде.

Образец	Рубидий (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,001
Морская вода (среднее)	0,12
Подземная вода (P25–P75)	-
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 96)	0,09 – 0,18 – 2,4 – 4,9 - 11
USGS, традиционная добыча (N = 320)	0,10 – 0,26 – 0,42 – 1,6 – 4,2
USGS, нетрадиционная добыча (N = 11)	разброс 2,1–27
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

Рубидий входит в гидрологический цикл в форме Rb^+ . Его гидрологический цикл плохо изучен. В Альбертском бассейне рубидий варьируется от пределов обнаружения (0,09 мг/л) до 11 мг/л, максимальное значение, найденное в формационных водах на сегодняшний день.

Фтор (F)

Элементарный фтор не встречается в природе в свободном состоянии. Самой реакционной формой, в которой фтор встречается в природе, является фтороводород в некоторых вулканических газах. Фтор является самым легким из галогенов, кроме того, фтор окисляет воду. Его ионный размер близок к OH^- (F^- 1,33Å по сравнению с OH^- 1,4Å), поэтому он является изоморфной заменой OH^- во многих фторсодержащих минералах. В осадочных породах общий порядок убывания содержания фтора: сланцы > карбонаты > песчаники. В таблице 31 приведено содержание фтора в природной и попутной воде.

Фтор - самый электроотрицательный из всех элементов, и в разбавленных растворах он присутствует в виде ионов F^- . В формационной воде с содержанием Ca < 100 мг/л, 95% фтора находится в форме F^- ; даже в пластовой воде с содержанием Ca от 100 до 200 мг/л всё равно 80 % фтора находится в форме F^- . По мере увеличения солености, комплексы MgF^+ становятся значительными. Несмотря на то, что алюминий, уран и ванадий образуют ионные пары и комплексы с фтором, низкое содержание этих элементов в большинстве формационных вод, позволяют кальцию практически полностью контролировать содержание фтора.

Таблица 31 - Фтор в природной и попутной воде.

Образец	Фтор (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,001
Морская вода (среднее)	1,3
Подземная вода (P25–P75)	0,05–0,5
SMCL	2,0
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 444)	0,47 – 0,74 – 1,2 – 2,0 – 3,3
USGS, Традиционная добыча (N = 228)	0,56 – 1,0 – 2,1 – 6,0 – 9,7
USGS Нетрадиционная добыча (N = 11)	разброс 2,9–17

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)

В среднем в речной воде концентрация фтора составляет около 0,001 мг/л, а диапазон содержания фтора в питьевой подземной воде составляет от менее 0,05 до 2 мг/л. Однако в некоторых частях мира питьевая вода может содержать до 10 мг/л фтора, что приводит к эндемическому флюорозу. В незагрязнённых поверхностных и подземных водах содержание фтора обычно всего лишь несколько миллиграммов на литр, но может достигать 26 мг/л, как, например, в бассейне реки Пайсенс, штат Колорадо, США (Kimball, 1984). В проанализированных водах Альбертского бассейна концентрации фтора варьируются от 0,01 до 11,7 мг/л.

Свинец (Pb)

Среди, так называемых тяжелых элементов, с атомным номером больше 60, свинец является самым распространенным в земной коре. Это связано, в частности, с большими количествами свинца, образующимися вследствие радиоактивного распада ^{238}U , ^{235}U и ^{232}U (торий). Свинец - элемент, склонный к адсорбции, и, как правило, встречается в виде галенита (PbS), хотя основная часть свинца в земной коре скрыта в минералах кремния. В осадочных условиях свинец может сильно адсорбироваться на глинистых минералах, что объясняет его более высокое содержание в сланцах. В таблице 32 показано содержание свинца в природной и попутной воде.

Свинец входит в гидрологический цикл в виде ионов Pb^{2+} . Три ситуации способствуют поддержанию низкой концентрации свинца в природной воде:

1. очень низкая растворимость гидрокарбонатов, фосфатов и сульфидов свинца;
2. адсорбция свинца на органических поверхностях; и
3. совместное осаждение свинца с диоксидом марганца.

Это чрезвычайно важно, учитывая токсичность свинца в биосфере. В большинстве речных и неглубоких подземных водах содержание свинца обычно находится в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-2} мг/л. Максимальное значение содержания свинца в питьевой подземной воде обычно устанавливается на уровне 0,015 мг/л. В природных водах наибольшее количество свинца обнаруживается в хлоридных соленых формационных водах осадочных бассейнов.

Таблица 32 - Свинец в природной и попутной воде.

Образец	Свинец (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,001
Морская вода (среднее)	0,00002
Подземная вода (P25–P75)	0,0001 – 0,001
MCL допустимое значение	0,015
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта [N = 533]	[21% <0,02] – 0,10 – 0,60 – 1,7 – 7,0 [Max. 360]
USGS, традиционная добыча (N = 59)	0,0009 – 0,0021 – 0,0033 – 0,022 – 0,30 [Max. 100]
USGS, нетрадиционная добыча (N = 7)	разброс 0,0063 – 1,2
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

В Альбертском бассейне в 21 проценте анализируемых образцов формационных вод свинец был ниже предела обнаружения (0,02 мг/л). Максимальное измеренное значение было 360 мг/л - самое высокое содержание свинца, обнаруженное на сегодняшний день в формационной воде. Свинец в основном встречается в виде хлоридных комплексов, и именно в таких формах свинец мигрирует в формационной воде.

Цинк (Zn)

Цинк встречается почти исключительно в соединениях с другими элементами. При сравнении эффективного ионного радиуса, потенциала ионизации и электроотрицательности, Zn^{2+} показывает более близкое сродство к Pb^{2+} , чем к Mg^{2+} . В изверженных и осадочных породах цинк встречается в первую очередь в структуре силикатов и оксидов, а также в сфалерите (ZnS). Цинк адсорбируется на глинистых минералах, оксидах железа и органическом веществе, что объясняет его более высокое содержание в сланцах. В таблице 33 показано содержание цинка в природной и попутной воде.

Таблица 33 - Цинк в природной и попутной воде.

Образец	Цинк (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,02
Морская вода (среднее)	0,0004
Подземная вода (P25–P75)	0,0016–0,02
SMCL допустимое значение	5
Попутная вода (P75–P90)	
Бассейн Альберта [N = 635]	[52 процента < 0,02] – 0,84 – 4,7 [Max.360]
USGS, традиционная добыча [N = 306]	0,01 – 0,11 – 1,0 – 2,0 – 6,5 [Max.250]
USGS, нетрадиционная добыча (N = 7)	разброс 0,13–23
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

Только анионы сульфида, фосфата, оксида и карбоната образуют низкорастворимые соединения цинка. Ион Zn^{2+} присутствует при значениях pH менее 7,5 в окислительных условиях. При pH около 2,1 сфалерит растворяется до Zn^{2+} . Смитсонит ($ZnCO_3$) стабилен только в узком диапазоне pH и полностью исчезает при

более высоких значениях pH. В питьевой подземной воде содержание цинка колеблется от содержания в дождевых водах и до 1,0 мг/л. Более высокие количества цинка (до 700 мг/л) обнаруживаются в воде специфических ситуаций, таких как кислотные стоки из шахт.

Цинк был обнаружен в менее чем половине анализируемых образцов формационных вод из Альбертского бассейна (0,02 мг/л), максимальное содержание составило 360 мг/л. Содержание цинка увеличивается с ростом температуры и солёности. Диапазон и распределение цинка в более глубоких, горячих и солёных формационных водах аналогичны тем, что обнаружено в формации Смаковер, Техас, США, - единственном бассейне с достаточным объемом данных для сравнения. Максимальное значение, сообщенное до сих пор в формационных водах, составляет 575 мг/л в формации Смаковер.

Цинк адсорбируется на некоторых железистых и глинистых минералах, кальците и аморфных алюмосиликатах. Ввиду того, что в сланцах цинка почти на порядок больше, чем в карбонатных породах и песчаниках, можно было бы ожидать, что цинк в формационной воде поступает именно из сланцев. Однако это, по крайней мере, по данным, полученным на сегодняшний день, не так. Интересно, что «независимую» природу цинка впервые заметили, используя факторный анализ с небольшим набором данных из Альберты (Hitchon et al., 1971), и, кажется, что независимую природу цинка также можно наблюдать в большем объеме данных, используемых в этой книге.

Железо (Fe)

Железо является вторым по распространенности металлом в земной коре после алюминия. Его геохимия определяется легкостью изменения окислительных состояний от Fe^{2+} (двухвалентного) до Fe^{3+} (трехвалентного) и обратно. Ионный радиус Fe^{2+} (0,86Å) и Mg^{2+} (0,80Å) схожи, что позволяет им обмениваться в минералах ферромагнезиальных пород.

Важными окислительно-восстановительными реакциями с железом в осадочной среде являются следующие. Атмосферный кислород реагирует с первичными двухвалентными минералами, образуя трехвалентные оксиды железа. В осадках органический углерод используется бактериями для восстановления трехвалентных оксидов железа до двухвалентных соединений и диссоциированного сульфата до сульфидов. Таким образом, могут образовываться сульфиды железа. При низком содержании сульфида и высоком содержании карбоната может образовываться сидерит $FeCO_3$. Если сульфиды и карбонаты в низком содержании, а кремний присутствует в избытке, то может образовываться глауконит. Помимо этих возможных реакций, железо адсорбируется на глинистых минералах, что объясняет его более высокое содержание в сланцах и пелагических глинах. В таблице 34 показано содержание железа в природной и попутной воде.

Выветривание ферромагнетизальных минералов выводит железо в гидрологический цикл в виде Fe^{2+} . Большая часть железа, возможно, быстро вновь осаждается в виде пирита, сидерита или гидроксидов железа в зависимости от окислительных условий и присутствия других катионов и анионов. В подземных водах железо наиболее часто встречается в виде Fe^{2+} .

Таблица 34 - Железо в природной и попутной воде.

Образец	Железо (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,04
Морская вода (среднее)	0,006
Подземная вода (P25–P75)	0,01 – 0,5
SMCL допустимое значение	0,3
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 329)	0,08 – 0,14 – 0,32 – 1,1 – 4,4
USGS, традиционная добыча (N = 12,889)	1,0 – 3,0 - 15 - 59 - 160
USGS, нетрадиционная добыча (N = 1,369)	5 - 11 - 24 - 44 - 110
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

Содержание железа в питьевой подземной воде варьируется от уровня среднего содержания в речной воде (0,04 мг/л) до примерно 0,3 мг/л. В нескольких местах в Западной Канаде имеются источники с богатым содержанием железа до 450 мг/л, образующиеся из-за минерализации сульфидов в девонских или ордовикских черных сланцах (van Everdingen et al., 1985). В некоторых загрязненных подземных водах содержание железа может достигать нескольких тысяч миллиграммов на литр; например, около 8000 мг/л обнаружено в подземных водах, загрязненных стоками из угольных отвалов на месторождении реки Саванна, Северная Каролина, США. Загрязнения железом также часто возникают из-за стоков с металлодобывающих предприятий.

Хитчон (Hitchon, 2000) показал, что многие образцы формационных вод, отобранных на выходе скважин, из сепараторов и деэмульсаторов в Альбертском бассейне были загрязнены "ржавчиной", в сравнении с образцами формационной воды, полученной при испытании буровых колонн. Здесь мы сообщаем о наличии железа во всех формационных водах, независимо от их происхождения.

В Альбертском бассейне железо варьируется от значения ниже предела обнаружения (0,01 мг/л) до 87 мг/л. Содержание железа в формационной воде, как правило, увеличивается с повышением температуры и солености. Источник железа в формационной воде из испытательных буровых скважин главным образом связан с пиритом (как это видно из взаимосвязей железо-мышьяк-селений-хлорид). Несмотря на то, что мы можем исключить вклад «ржавчины», тем не менее могут существовать и другие источники железа, которые трудно идентифицировать. Формационная вода из эксплуатационных скважин, сепараторов и деэмульсаторов

поступает из совершенно иного окружающего пространства, где условия более окисляющие и может происходить бактериальная активность. Кроме того, влияние может оказывать добавление химических веществ компанией оператором. Сидерит (FeCO_3) был обнаружен в скважинах в различных частях мира, и часто при анализе сопутствующей воды сообщается об очень низком содержании железа. Например, один анализ из скважины с активными отложениями сидерита показал только 1 мг/л железа. Расчеты показали, что насыщение относительно сидерита в резервуарных условиях может достигать всего 0,68 мг/л железа. Это отмечалось некоторыми аналитиками как следы, что дает ложное представление о масштабе образования сидерита.

Марганец (Mn).

Марганец имеет промежуточное распространение на Земле между основными и малыми элементами. Есть только один стабильный изотоп марганца (^{55}Mn) в природе. В природе марганец встречается в минералах в виде Mn^{2+} , Mn^{3+} или Mn^{4+} , иногда с более чем одним окислительным состоянием в одном и том же минерале. Ион Mn^{2+} ($0,92\text{\AA}$) замещает двухвалентное железо Fe^{2+} ($0,86\text{\AA}$) и Mn^{2+} ($0,80\text{\AA}$) в минералах изверженных и метаморфических пород (все в 6-кратной координации) и также может замещать Ca^{2+} ($1,08\text{\AA}$). При более низких температурах в условиях выветривания пород, встречаются минералы, содержащие Mn^{3+} и Mn^{4+} , так как они образуются при более высокой кислородной активности, чем в изверженных и метаморфических породах. Примерами служат мелкозернистые скрытокристаллические или плохо окристаллизованные диоксиды и оксигидроксиды марганца. В осадочной среде максимальное содержание марганца, намного превосходящее остальные, встречается в пелагических глинах, далее в карбонатных породах и сланцах. Таблица 35 показывает содержание марганца в природной и попутной воде.

Таблица 35 - Марганец в природной и попутной воде.

Образец	Марганец (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,007
Морская вода (среднее)	0,0003
Подземная вода (P25–P75)	<< 0,01–0,01
SMCL допустимое значение	0,05
Попутная вода (P10–P25–P50–P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 437)	0,09 – 0,19 – 0,62 – 1,9 – 5,0
USGS, традиционная добыча (N = 658)	0,14 – 0,40 – 1,2 – 5,0 - 37
USGS, нетрадиционная добыча (N = 11)	разброс 0,0015–0,029
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

При нормальных условиях выветривания пород марганец входит в гидрологический цикл в форме иона Mn^{2+} ; в широком интервале Eh–pH. Оксиды и оксигидроксиды марганца обычно стабильны при более высоких значениях pH, за исключением очень окислительных условий, когда предпочтительным видом является Mn^{2+} (присутствующий в виде $Mn(OH)_2$). В системе Mn–C–S–O–H доминирующим видом остается Mn^{2+} , с образованием родохрозита, $MnCO_3$, и алабандина, MnS . Для немного отличающихся активностей карбонатных соединений, область родохрозита может быть значительно больше.

В подземной и формационной воде Mn обычно находится в диапазоне pH от 4 до 8, поэтому марганец будет в ионной форме Mn^{2+} . Даже в анаэробных условиях, большинство природных вод является не досыщенными относительно $MnCO_3$, $Mn(OH)_2$ и MnS . Это означает, что для подземной и формационной воды концентрация Mn^{2+} обычно контролируется насыщенностью относительно родохрозита.

Концентрация марганца в подземной воде варьирует от средней концентрации в речных водах (0,007 мг/л) до примерно 10 мг/л. Максимальное рекомендованное (SMCL) содержание марганца в питьевой воде обычно устанавливается на уровне 0,05 мг/л (таблица, приложение 2-1). Марганец является одним из основных геогенных загрязнителей в подземных водах, как результат взаимодействия воды с породами в водоносных горизонтах как в США, так и многих других странах (Erickson et al., 2021). Более высокие концентрации марганца могут быть обнаружены в различных условиях, включая, но не ограничиваясь:

1. загрязнение кислотными сточными водами из шахт;
2. очень низкий уровень pH по разным причинам;
3. подземная вода растворяет железо-марганцевые оксигидроксиды и проникает в подстилающие пласты, где существуют условия для осаждения пирита (марказита), сидерита и родохрозита (Saunders и Swann, 1992).

При повышенной ионной силе могут образовываться ионные пары и комплексы, включая $MnCl^+$, $MnCl_2$, $MnCl_3$, $MnCl_4^{2-}$, $MnHCO_3^+$, $MnSO_4$, $MnHPO_4$, $MnOH^+$ и органических комплексов с оксалатом и сукцинатом.

В Альбертском бассейне марганец варьирует от предела обнаружения (0,005 мг/л) до 52 мг/л. Обычно марганец в формационной воде более обильно присутствует в классе конвенциональных углеводородов из отбракованной геохимической базы данных национальных попутных вод USGS (Blondes et al., 2019). Повышенные концентрации марганца в пластовых водах, в большей степени характерны для традиционных углеводородов по причинам, которые пока не ясны.

Мышьяк (As)

Мышьяк- это халькофильный элемент. В природе он обычно встречается в соединениях в формальном окислительном состоянии +5 (арсенаты) или +3 (арсениты). Минералы, содержащие мышьяк, в основном состоят из арсенатов (60 процентов) и сульфидов (20 процентов). Мышьяк адсорбируется гидратированным оксидом железа и соосаждается с сульфидами в восстановительных условиях на дне водоемов (ил). Поэтому наивысшие концентрации в седиментационной среде наблюдаются в сланцах. Эти процессы способствуют поддержанию низкого уровня мышьяка в гидросфере. В таблице 36 представлена концентрация мышьяка в природной и попутной воде.

В кислой воде мышьяк присутствует в виде ортоарсениевой кислоты (H_3AsO_4) и моноатомного аниона арсената (H_2AsO_4). В щелочной воде (pH 7-11) моноатомный анион арсената замещается двухатомным анионом арсената ($HAsO_4^{2-}$). Эти соединения мышьяка аналогичны ортофосфорной кислоте и видам фосфата, а также ортоборной кислоте и боратам. Восстанавливающие условия способствуют образованию не ионизированного аниона арсенита, мышьяковой кислоты (H_3AsO_4) и ее анионов (арсенитов).

Таблица 36 - Мышьяк в природной и попутной воде.

Образец	Мышьяк (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,002
Морская вода (среднее)	0,0017
Подземная вода (P25–P75)	0,0005 – 0,006
MCL допустимое значение	0,010
Попутная вода (P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 535)	[72 процента < 0,13] – 0,76 – 2,9 [Max. 87]
USGS, традиционная добыча (N = 51)	0,0008 – 0,0019 – 0,01 – 0,063 – 0,32
USGS, нетрадиционная добыча (N = 11)	Пределы 0,063 – 0,57
Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019)	

При наличии серы в восстановительных условиях существуют Eh-pH области для двух мышьяковистых сульфидов и очень маленькая Eh-pH область для самородного мышьяка, при чрезвычайно восстановительных и щелочных условиях. Эти изменения окислительного состояния мышьяка имеют важное значение в исследованиях подземных и формационных вод. Органоарсениевые соединения встречаются в специфических природных ситуациях. Аппело и Постма (Appelo & Postma, 1993) привели несколько примеров окисления пирита в воде с последующим высвобождением мышьяка в подземную воду и его снижения нитратом; Дойч (Deutsch, 1997) подчеркнул важность окислительных изменений в геохимии мышьяка и обсудил методы, которые могут использоваться при восстановлении загрязненных мышьяком почв или водонасыщенных пластов.

В речной воде максимальное содержание мышьяка составляет около 0,005 мг/л. Из-за его токсичности максимальное содержание мышьяка в питьевой воде устанавливается на уровне 0,01–0,05 мг/л в зависимости от юрисдикции. Существует обширная литература, особенно за последнее десятилетие, о главных проблемах с высоким содержанием мышьяка в подземных водах в Аргентине, Бангладеш, Чили, Внутренней Монголии, Мексике и других странах. Высокое содержание мышьяка также обнаруживается в подземных водах, связанных с природными сульфидными минералами, особенно при их добыче.

В Альбертском бассейне мышьяк был ниже предела обнаружения (0,13 мг/л) в 72 процентах образцов формационных вод, с максимальным значением в 86,5 мг/л. В более горячих и соленых условиях вода имеет более высокие концентрации мышьяка по сравнению с другими формационными водами в бассейне. В конвенциональном классе углеводородов базы данных USGS было пятьдесят одно значение мышьяка с диапазоном от 0,0001 до 7 мг/л, медиана 0,01 мг/л. Много приведено данных о содержании мышьяка в формационных водах в Альбертском бассейне, по сравнению с другими седиментационными бассейнами, что позволило изучить этот токсичный элемент а также селен применительно к подземному захоронению углерода (Hitchon & Bachu, 2017).

Селен (Se)

У элементов из подгруппы серы наружная электронная конфигурация приближается к той, что у следующего благородного газа. Они становятся все более металлическими при продвижении вниз по группе и халькогенными по природе. Селен обычно замещает серу в сульфидных минералах, хотя также образует независимые металлические селенидные минералы. В седиментационной среде селен концентрируется в сланцах. В Таблице 37 показано содержание селена в природной и попутной воде.

Таблица 37 - Селен в природной и попутной воде.

Образец	Селен (мг/л)
Речная вода (среднее)	0,00006
Морская вода (среднее)	0,000013
Подземная вода (P25–P75)	0,00003 – 0,0008
MCL допустимое значение	0,05
Попутная вода (P75–P90)	
Бассейн Альберта (N = 534)	[72% < 0.11] – 0,60 – 3,4 [Max. 44]
USGS традиционная добыча (N = 78)	0,010 – 0,036 – 0,056 – 0,48 – 1,3

Бассейн Альберта (Hitchon, 2023); USGS (Blondes et al., 2019),
Селен не определялся в не традиционной добыче.

Во время процессов выветривания селен окисляется в широком диапазоне рН от селенида (Se^{2-}) до селената (SeO_4^{2-}), что особенно важно из-за связи с негативными последствиями для здоровья. Ион селената аналогичен сульфатному иону, хорошо растворим и не адсорбируется на поверхностях гидроксидов железа. При промежуточных уровнях окисления ионы селенида (SeO_3^{2-}) являются стабильными. В условиях сильного восстановления могут образовываться Se (самородный), H_2Se (водородселен) и HSe^- ; последние два аналогичны H_2S и HS^- .

Селен обычно находится скрытым в других минералах. Селениды кальция и натрия растворимы, селениды железа практически не растворимы. Ионы селенида поэтому очень быстро адсорбируются гидроксидами железа. В больших концентрациях селен токсичен для большинства организмов, поэтому очень важным процессом является детоксикация океанов с биологической точки зрения.

В незначительных количествах селен необходим как в питании человека, так и для животных. Эдмундс и Смедли (Edmunds and Smedley, 1996) изучили геохимию селена с точки зрения здоровья и отметили случаи токсичности селена, и случаи его дефицита. Они предположили, что удаленность от моря может привести к дефициту селена. Из-за его общей токсичности в большинстве юрисдикций установлен максимально допустимый предел для селена в питьевой воде (как правило, 0,01 мг/л). Обогащение селена в сланцах, совмещенное с выветриванием в кислых условиях, может вызвать экологические проблемы, такие как в национальном природном заповеднике Кестерсон в Калифорнии, США, где содержание селена достигло 3,5 мг/л во временных потоках (Presser & Barnes, 1984).

Дойч (Deutsch, 1997) отметил, что подвижность загрязняющих форм элементов, таких как селен, которые часто присутствуют только в малых количествах (<1,0 мг/л), будет в первую очередь зависеть от процессов адсорбции/десорбции.

Поскольку анионная форма доминирует в подземных и формационных водах, наличие сильного анионного адсорбента, такого как ферригидрит ($(\text{Fe}_{10}\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$), оказывает наибольшее воздействие на миграцию селена в окружающей среде. В

отсутствие ферригидрита и других гидроксидов железа, глинистые минералы являются важными минералами для обмена. Более того, pH оказывает существенное воздействие на количество Se(IV), которое может быть адсорбировано на глинистых минералах, особенно при близких к нейтральным условиям. Однако в щелочной среде селен будет подвижен; глинистые минералы будут единственными твердыми частицами, которые могут замедлить его миграцию.

В Альбертском бассейне в 72 процентах образцов формационной воды содержание селена было ниже пределов обнаружения (0,11 мг/л), с максимальным значением 44 мг/л. В более горячей и соленой формационной воде селена содержится больше по сравнению с другими формационными водами в бассейне. В классе конвенциональных углеводородов из отобранного набора данных USGS, было семьдесят восемь значений для селена с диапазоном от 0,0008 до 33 мг/л, медианное значение 0,056 мг/л.

6.6.7 Индекс насыщения минералов.

До сих пор нас интересовали абсолютные значения элементов и ионов в воде, с использованием статистики. Эта информация может быть полезна для более подробного изучения тенденций, связанных с реакциями воды с горными породами, по мере увеличения температуры и солености с глубиной в осадочных бассейнах. Тем не менее, существуют определенные ограничения для интерпретации этих тенденций. Во-первых, тенденции характерны для каждого осадочного бассейна, поэтому для использования набора данных USGS необходимо разделить их на различные бассейны. Во-вторых, тенденции показывают только направление, но не степень реакций воды с горными породами.

В таблице 38 представлены вводные данные для Альбертского бассейна, используя ранее описанные значения P. Обратите внимание, что порядок значений для HCO_3 был изменен в соответствии с полевой ситуацией, то есть уменьшение HCO_3 при увеличении солености. Лабораторное определение pH отражает разнообразные эффекты, которые могут изменять pH, но они не связаны с тенденциями по составу, поэтому для всех расчетов использовался нейтральный pH (7,00). Несмотря на статистический характер данных, аналитические дисбалансы в целом довольно хорошие.

Таблица 38 - Аналитические значения для химического состава (мг/л) и физических свойств формационной воды на основе статистического распределения данных Альбертского бассейна.

Аналитические значения	P10	P25	P50	P75	P90
Li	1,9	4,2	10	35	62
Na	4100	8800	18000	36000	53000
K	27	59	170	1000	2900
Mg	22	90	340	950	2000
Ca	65	230	1100	4500	17000
Sr	3,2	20	80	200	500
Ba	0,4	1,0	3,1	13	70
F	0,47	0,74	1,2	2,0	33
Cl	5800	14 000	32 000	73 000	12 0000
Br	23	51	98	190	450
I	4	8	12	19	26
HCO ₄	1700	800	410	222	125
SO ₄	13	31	110	590	1200
SiO ₂	4,5	6,5	9,8	17	28
NH ₃	32	52	93	210	400
B	4	7	12	28	100
TDS	10 060	22 970	50 960	113 800	190 270
pH (лаб.)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Относительная плотность (15.56 °C)	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1
Показатель преломления (25 °C)	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4
Температура воды (°C)	20	25	35	54	79
Σ катионы (mEq/L)	186	414	920	2148	4215
Σ анионы (mEq/L)	194	419	962	2345	4222
Аналитический дисбаланс (%)	-2,05	-0,64	-2,22	-4,37	-0,07

Σ значения катионов и Σ анионов округлены до двух десятичных знаков.

Таблица 39 показывает результаты расчетов с использованием SOLMINEQ GW (Hitchon et al., 1999b). Для компенсации потери CO₂ при поступлении попутной воды на поверхность, к анализу добавлялся CO₂ для достижения равновесия с кальцитом. Алюминий добавлялся для достижения равновесия с иллитом (самым распространенным глинистым минералом в горных породах Альбертского бассейна), что позволяет вычислить индекс насыщения (SI) других глинистых минералов и полевых шпатов (эти процессы описаны в Hitchon, 2023).

Таблица 39 - Расчетные значения химического состава (мг/л) и физических свойств формационной воды на основе статистического распределения данных Альбертского бассейна.

	P10	P25	P50	P75	P90
Расчитанные значения					
Σ катионов (mEq/kg H ₂ O)	182,51	396,62	841,72	1775,50	3078,10
Σ анионов (mEq/kg H ₂ O)	188,27	398,74	875,87	1937,11	3059,62
Дисбаланс (проценты)	-1,55	-0,27	-1,99	-4,35	0,30
Ионная сила	0,1877	0,4085	0,9091	2,0548	3,7066
TDS	11 794	24 138	52 402	116 920	197 890
SOLMINEQ GW результаты					
Насыщение по отношению:	Кальцит и иллит при 20 °C	Кальцит и иллит при 25 °C	Кальцит и иллит при 35 °C	Кальцит и иллит при 54 °C	Кальцит и иллит при 79 °C
Al добавленный (мг/л)	0,000744	0,000628	0,001006	0,000880	0,000958
pH	6,96 (20 °C)	6,75 (25 °C)	6,39 (35 °C)	6,00 (54 °C)	5,68 (79 °C)
SI (значение индекса насыщения)					
Кальцит	•	•	•	•	•
Доломит	0,91	0,95	0,96	1,11	1,19
Стронцианит	-0,85	-0,67	-0,80	-1,09	-1,31
Витерит	-2,61	-2,82	-3,05	-3,05	-2,89
Ангидрит	-3,70	-3,05	-2,07	-0,84	0,01
Барит	-0,74	-0,36	0,18	0,99	1,58
Целестин	-3,22	-2,38	-1,58	-0,74	-0,20
Галит	-3,40	-2,77	-2,18	-1,56	-1,14
Флюорит	-1,79	-1,10	-0,40	-0,10	-0,11
Кварц	-0,11	0,01	0,12	0,25	0,33
Альбит	-0,02	0,25	0,38	0,47	0,67
Анортит	-6,48	-6,31	-5,94	-5,34	-4,27
К-полевой шпат	0,71	0,88	0,99	1,33	1,49
Гиббсит	1,65	1,29	0,56	-1,01	-1,20
Иллит	•	•	•	•	•
Каолинит	2,95	2,61	2,25	1,56	0,99
Na-сметит	1,06	0,98	0,87	0,55	0,32
• рассчитано при равновесии					
	Значения SI указывают на пересыщение по всему бассейну				
	SI значения при равновесии (+0,5) - (-0,5)				
	Значения SI указывают на недонасыщение по всему бассейну				

6.7 Неорганический состав попутной воды: локальный масштаб на местности

Исчерпывающие отчеты о неорганическом химическом составе сопутствующей воды, впервые опубликованы Хантом (Hunt, 1879). Приведены данные из скважин отдельных нефтяных и газовых месторождений США и других стран, включая Канаду и несколько стран Европы. За последние 50 лет данные были обычно достаточно подробными и включали в себя информацию о неорганическом, органическом и изотопном составе попутной воды. Эти данные наиболее полезны для геохимического моделирования при изучении происхождения формационной воды и взаимодействия воды и минералов, чем для исследования на уровне всего бассейна, т.к. предоставляют усредненные значения (например, Kharaka & Hanor, 2014). Конкретные результаты отдельных нефтяных месторождений полезны для выявления источника загрязнения подземных вод.

6.7.1 Соленость воды

Карака и Ханор (Kharaka, Hanor, 2014 год), Нефф (Neff, 2011) и Карака и другие (Kharaka et al., 2020 год) показали, что соленость добываемой воды в осадочных бассейнах изменяется примерно на три порядка величин, начиная с менее чем 3 000 мг/л в неглубокозалегающих инфильтрационных водах, и достигая более чем 400 000 мг/л в бассейнах богатых эвапоритами, таких как Мичиганский в США и Уиллистон в США и Канаде. Самое высокое значение солености, о котором сообщается в литературе, - это 643 000 мг/л из формации Салина в Мичиганском бассейне (Case, 1945 год). Однако не все осадочные бассейны содержат рассолы (соленость выше, чем у океанской воды). Хорошо известными примерами являются без эвапоритовая Центральная долина в Калифорнии, США (Kharaka & Berry, 1974), а также бассейны Паттани (Lundegard & Trevena, 1990) и Махакам (Bazin et al., 1997) в Индонезии, где соленость в целом соответствует солености морской воды или даже ниже.

Соленость в отдельных нефтяных месторождениях обычно увеличивается с глубиной, но скорость увеличения сильно варьирует (рисунок 26 и таблица 40). Вариация может быть значительной в воде из одного и того же нефтяного месторождения (рисунок 27) и в воде из разных месторождений одного бассейна (таблица 41). Соленость в некоторых бассейнах с глинистыми слоями на глубине, таких как Центральная долина в Калифорнии, а также на южном побережье Луизианы и юго-востоке Техаса, показывает уменьшение солености с увеличением глубины (Kharaka, 1971; Kharaka & Hanor, 2014). Почти постоянная соленость воды (~20 000 мг/л) была документирована в интервале глубины от 700 до 2 800 м в сильно изменяющихся породах на Северном склоне в Аляске (Kharaka & Carothers, 1986).

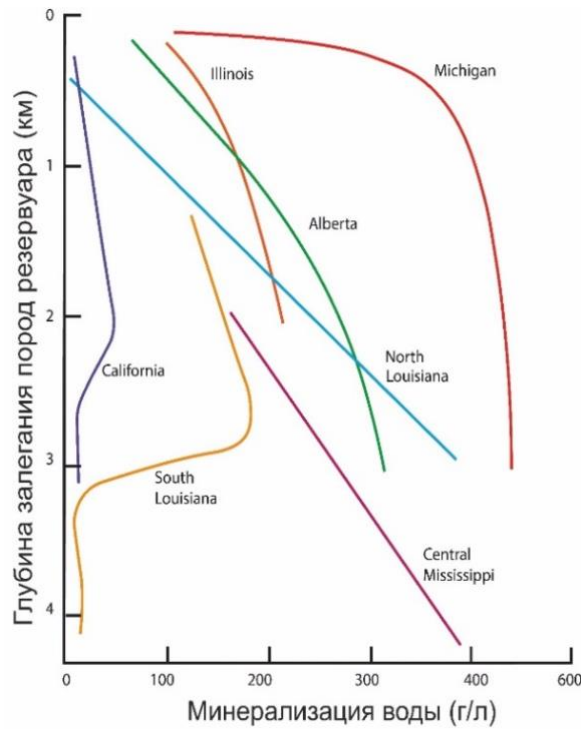


Рисунок 26 - Изменение максимальной минерализации в зависимости от глубины вод в нескольких крупных осадочных бассейнах Северной Америки. Бассейны характеризуются различным поведением, а значения минерализации в Калифорнии и Южной Луизиане имеют инверсионный характер (Kharaka & Thordsen, 1992; Hanor, 1979 с изменениями).



Рисунок 27 - Распределение солености пластовой воды нефтяного месторождения Кеттлмен Норт Дом (Kettleman North Dome), Калифорния. Соленость воды в более глубокой формации МакАдамс намного ниже, чем в формации Темблор (по данным Kharaka & Berry, 1974).

Таблица 40 - Химический состав (мг/л) добываемой воды из бассейнов Сакраменто и Сан-Хоакин, Калифорния; Северный склон, Аляска; и центральный купол солевого бассейна Миссисипи, Миссисипи (Kharaka & Thordsen, 1992).

Место	Долина	Сакраменто	Долина	Св. Хоакин	Калифорния	Аляска,	Северный скл.	Центральный	Миссисипи
Поле	Grimes	Malton-	San	Wheeler	Kettleman	Barrow	Prudhoe	Reedy Creek	West
Образец #	81-NSV-15	81-NSV-1	74-SEN-3	75-WR-5	912-1	78-AX-52	78-AX-54	84-MS-11	84-MS-I
Скважина	GOU4#2	19-1	21-15	21-28	323-21	S. Barrow 5	Arco 13	W.M. Geiger	W.L. West
Прод.зона ^a	Forbes	Forbes	Reef	Tejon	Lower	Barrow	Sadlerochit Group	Rodessa	Smackover
Глубина ^b (м)	2074	1524	3337	2691	3520	728	2820	3,486	4,428
Температура	65	58	149	117	141	16	94	102	118
TDS ^c	18 600	21 400	10 900	44 300	10 000	22 100	21 900	320,000	275,000
Li	0,32	0,35	1,95	1,95	3,05	2,1	4,0	35	74
Na	6830	7510	4000	7450	3760	7980	7600	61,700	54,800
K	35, 5	28,4	620	135	92,4	3,0	86	990	6,500
Mg	72	148	7,0	27	3,4	67	20	3,050	3,350
Ca	182	331	67	5550	30,7	119	182	46,600	33,900
Sr	14,3	18,8	8,0	187	4,4	16,1	20,2	1,920	1,670
Ba	6,4	4,6	4,2	12	3,98	175	3,8	60	48
Fe	0,58	54	0,36	2,8	0,31	5,5	63	465	0,47
NH ₃	34	30	73	32	8,9	19	17	34	119
F			3,0	2,0	0,3	1,6	1,5	1,5	11,5
Cl	11 000	12 700	3460	21 450	4680	11 800	10 600	198,000	170,000
Br	44	74	57	80	45	62	54	2020	2080
I	30	66	14	46	27	28	19	17	80
HCO ₃ ^d	359	417	2870	2210	1190	1710	2930	206	197
SO ₄	<0,5	0,9	38	50	0,5	n.d.	69	64	161
H ₂ S	0,07	< 0,1	0,02	0,11	3,02	< 0,1	< 0,1	< 0,02	57,4
SiO ₂	31	18	109	46	128	11	62	28	34
B			92	600	43	42	158	59	342
pH	7,6	7,6	7,7	6,9	7,4	7,2	6,5	5,08	5,48

^a Производственные зоны, используемые нефтяными компаниями. ^b Глубина от средней точки перфорации. ^c TDS – вычисленная минерализация. ^d HCO₃ - щелочность, определенная на месторождении, и включает органические и неорганические компоненты.

Таблица 41 - Химический состав (мг/л) добываемой воды и данные о добыче из скважин в зонах повышенного давления в прибрежных районах Техаса и Луизианы (Kharaka & Thordsen, 1992).

Место	Лафаете,	Лос-Андж.	Хьюстон-	Галвестон, TX	Корпус Кристи,	Кристи TX	Мак	Аллен TX
Поле	Weeks	Tigre Lagoon	Chocolate	Halls Bayou	Portland	East Midway	Pharr	La Blanca
Образец #	77-GG-19	77-GG-55	76-GG-7	76-GG-24	76-GG-63	77-GG-73	77-GG-73	77-GG-117
Название скв.	St. Un. A	Edna Delcambre #1	Angle #3	Houston 'FF'	Portland A-3	Taylor E-2	Kelly A-1	La Blanca #12
Продукт. зона	S-Sand	Sand #3	Upper Weiting	Schenck	Morris	Lower Frio	Marks	7150 Sand
Глубина ^b (м)	4275	3928	3444	4161	3514	3662	3018	2,903
Температура ^c (°C)	117	114	118	150	123	128	127	148
Давление ^d	43,1	75,8	52,4	80,0	58,0	62,2	52,4	56,6
Производство	21,9	0	0,5	3,8	4,8	2,7	0	0,3
Вода	56,0	633	6,7	57,9	7,5	0,2	7,1	51,0
Газ	6,1	7,9	5,1	70,8	25,1	4,9	3,2	17,1
TDS ^f	235 700	112 200	73 300	58 100	17 800	36 000	36 600	7,500
Na	78 000	40 000	26 500	20 500	6500	13 250	9 420	2,680
Li	16	7,1	9,9	15	3,6	4,2	7,5	1,2
K	1065	265	400	180	68	72	240	46
Rb	3,4	0,8	0,4	0,9	0,3	0,5	0,8	0,1
Cs	11,8	3,5	-	-	-	-	2,9	0,3
Mg	1140	270	220	170	15	48	18	3,3
Ca	10 250	1860	2000	800	89	330	4225	150
Sr	920	320	365	170	7,0	23	256	9,6
Ba	185	8,2	290	59	1,4	13	27	1,5
Fe	84	0,4	10,2	22	2,3	1,6	4,1	<0,1
Cl	143 000	67 900	42 700	34 500	9270	21 000	22 000	3950
F	0,8	0,8	0,8	-	1,5	7,3	3,9	5,7
Br	419	63	52	32	19	45	78	15
I	18	26	16	11	25	45	22	16
B	44	57	35	91	62	35	105	117
NH ₃	100	69	29	13	5,8	13,5	21,5	4,2
H ₂ S	0,4	0,5	1,2	1,4	< 0,1	0,04	< 0,1	<0,1
HCO ₃	450	1050	455	409	1600	1180	114	400
SO ₄	6,4	220	2,7	16	110	42	7,0	57
SiO ₂	48	57	87	110	93	132	90	88
pH	6,2	6,3	5,9	6,8	6,3	6,8	6,4	6,8

^a Продуктивные зоны - это названия, используемые нефтяными компаниями. ^b Глубина – от уровня земли до середины перфорации. ^c Температура - это измеренная в подземных условиях температура. ^d Давление - исходное давление на дне скважины в мегапаскалях (1 psi = 6,9 кПа). ^e Производство жидкости в м³/сут. ^f TDS – вычисленная минерализация. ^g Щелочность, определенная на месторождении, и включающая органические и неорганические компоненты.

С течением времени был предложен широкий спектр объяснений происхождения повышенной солености формационных вод, наблюдаемой в нефтяных месторождениях, но одним из наиболее важных процессов, определяющих соленость и состав жидкостей в осадочных бассейнах, является поверхностное (наземное) испарение морской воды (Kharaka et al., 1987). Удаление H_2O путем постепенного испарения создает горькую соленую воду (воду, оставшуюся после испарения морской воды) высокой солености и плотности. Этот раствор может проникать в более глубокие осадочные слои, что приводит к последовательному осаждению Ca, Mg, Na, и K карбонатных, сульфатных и хлоридных минералов эвапоритов, которые могут вступать в реакцию с окружающими поровыми флюидами во время захоронения, глубоко изменяя состав подповерхностных флюидов (Kharaka et al., 1987). Как правило, концентрации катионов и анионов сначала возрастают по мере увеличения испарения, но значения для ряда катионов (особенно для Ca и других двухвалентных катионов), а также для Na начинают снижаться по мере выпадения эвапоритовых солей при достижении насыщения по CO_3 , SO_4 и Cl (рисунок 28).

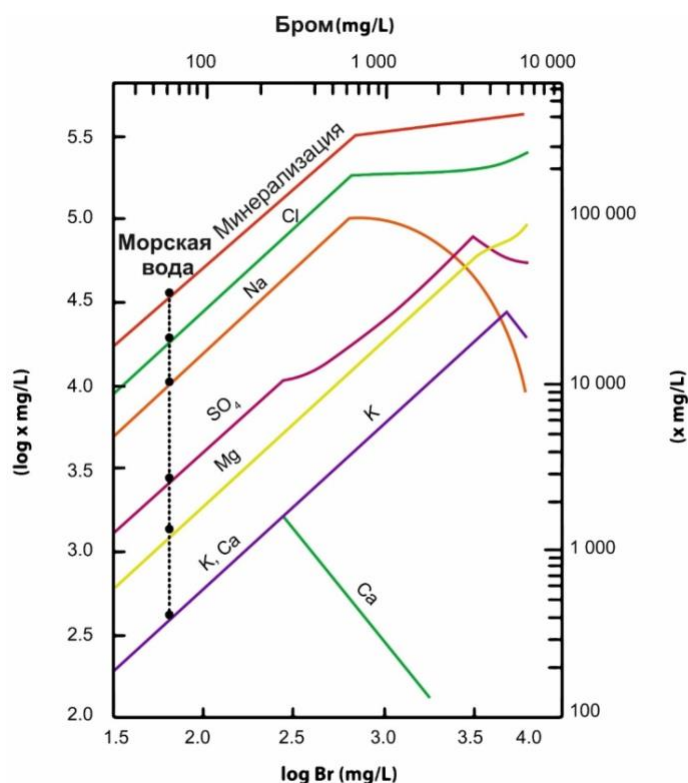


Рисунок 28 - Тенденции изменения минерализации и некоторых катионов и анионов в зависимости от концентрации Br в испаряющейся морской воде (модифицировано по Carpenter, 1978; Kharaka & Thordsen, 1992).

Соленые воды (рассолы), образующиеся вследствие наземного испарения морской воды, можно выявить благодаря повышенному соотношению Br/Cl по сравнению с океанической водой. В отличие от этого, соленые воды, образующиеся вследствие растворения галита, имеют низкие соотношения Br/TDS и Br/Cl (Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987). Соленые воды (рассолы), представляющие эти два крайних варианта, а также их смеси и/или метеорные и/или древние морские воды, были идентифицированы в осадочных бассейнах на основе их соотношения Br/Cl (рисунок 29) и Br/TDS (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987; Worden, 1996).

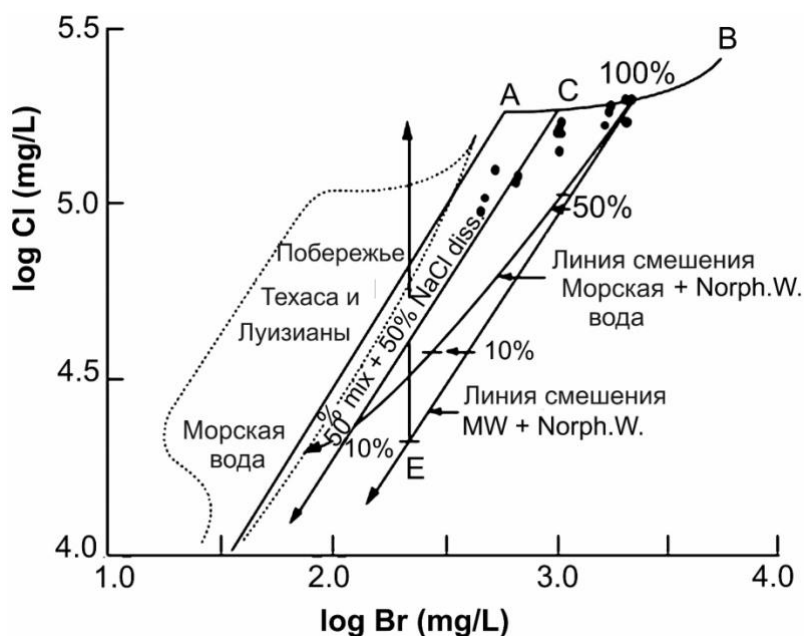


Рисунок 29 - Распределение Cl и Br в пластовой воде из центрального бассейна соляных куполов Миссисипи относительно линии испарения морской воды (SW, A–B), линий смешения подземной воды Норфлет (Norphlet.W.) с метеорной (MW) и морской (SW) водой. Линия E показывает тенденцию, когда смесь метеоритной и воды Норфлета растворяет галит при Br= 70 мг/л. Линия C показывает тренд, где 50% концентрации Cl образуется в результате растворения галита (в смеси метеорной воды +Норфлета). Образцы из прибрежных районов Техаса и Луизианы показаны пунктиром (из Kharaka et al., 1987).

Альтернативным механизмом образования подземных рассолов является растворение эвапоритов, содержащих хлориды. Существуют хорошо документированные полевые примеры (Bennett & Hanor, 1987; Kharaka et al., 1978) на побережье Мексиканского залива в США, где пространственное изменение солёности поровой воды вокруг некоторых соляных куполов является ясным доказательством растворения этих диапиров, в которых доминирует галит, в качестве источника соленой воды. Полевое картирование изменений солёности показывает, что транспортировка растворённых солей произошла на расстояниях нескольких километров в вертикальном направлении и десятков километров

в горизонтальном в окружающие осадочные слои (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987; Worden, 1996). Обычно наблюдаемое низкое соотношение Br/Cl в поровых растворах в этой части побережья Мексиканского залива согласуется с растворением галита в качестве источника Cl , а не с наземным испарением (Kharaka et al., 1987).

Пространственная вариация солености накладывает серьезные ограничения на интерпретацию происхождения рассола в бассейне и на количественную оценку диффузии, адвекции и дисперсии, которые отвечают за подповерхностный перенос растворителей. Например, латеральные шлейфы солености, закартированные вокруг ряда мелководных соляных куполов побережья Мексиканского залива (Bennett & Hanor, 1987), служат прямым доказательством растворения галита, и определяют его как источник солености вод этих районов. Соленость часто увеличивается с глубиной в бассейнах, где есть солевые пласты и/или глубокие соленые воды, образовавшиеся вследствие наземного испарения морской воды (Kharaka & Thordsen, 1992). Диффузионный транспорт (Kharaka, 1986; Manheim & Bischoff, 1969), дисперсионное смешивание воды, насыщенной галитом, и горькой соленой воды с окружающей формационной водой, а также поступление слабоминерализованной метеорной воды в верхних слоях бассейнов (McIntosh et al., 2002), создают формационную воду с широким диапазоном солености. Эти наблюдения на месторождениях привели к проведению исследований с численным моделированием для изучения механизмов и скорости транспорта растворенных веществ, вызванных растворением соли (Kharaka, 1986; Ranganathan & Hanor, 1987).

Полевые данные показывают, что галитовые рассолы могут переноситься на большие расстояния в осадочных бассейнах. Например, химический состав воды в районе Хьюстона-Галвестона, Техас, США, и в нескольких других районах северного побережья Мексиканского залива указывает на растворение галита (Kharaka et al., 1985; Macpherson, 1992). Однако в ряде этих районов нет известных соляных куполов в радиусе 50 км от рассмотренных участков. Скорее всего, крупномасштабная адвекция жидкости является основным механизмом для перемещения растворенных веществ, так как в формациях имеются значительные различия в гидравлическом потенциале, и многочисленные разломы могут действовать как каналы для жидкости. Результаты количественного моделирования бассейнов показывают, что поток жидкости и транспорт растворенных веществ могут иметь масштабы сотен километров (Bjørlykke et al., 2010; Ortoleva et al., 1995; Wilson et al., 1999).

Влияние соляных куполов на геохимию формационной воды настолько сильно проявлено во многих бассейнах в США и во всем мире, что мы рассмотрим это более подробно в разделе 9. Этот раздел посвящен обсуждению происхождения, движения и состава формационной воды в южной солевой долине Луизианы - хорошо исследованного в тектоническом отношении участка осадочного бассейна Мексиканского залива. Огромное

внимание уделяется взаимодействию солей и осадков в осадочном бассейне Мексиканского залива из-за их важности для структурной и тектонической эволюции Мексиканского залива и развития миграционных путей и ловушек для сырой нефти и природного газа (Jackson et al., 1995). Однако также существуют важные химические взаимодействия с соляными осадками, включая подземное растворение галита, образование плотных подземных рассолов и геохимическое взаимодействие этих соленых вод с кремнистыми и карбонатными осадками во время диагенеза. Смешивание рассолов, происходящих от галита, с окружающей морской и пресной водой имеет значительное воздействие на геохимию формационных вод, что привело к значительным пространственным изменениям солености формационных вод в бассейне Мексиканского залива.

6.7.2 Катионы в попутной воде

Натрий является доминирующим катионом в добываемой попутной воде и составляет от 70 процентов до более чем 90 процентов от общего количества катионов по массе (Таблица 40, Таблица 41). Кальций, как правило, является вторым по количеству катионом. Его концентрация может увеличиваться, особенно в случае воды типа Na-Ca-Cl, до значений до 50 000 мг/л (таблица 40). Однако причина увеличения концентрации кальция с соленостью может быть разной для разных месторождений в одном бассейне или разных бассейнах. Концентрации и пропорции магния, как правило, намного ниже, чем в морской воде, и уменьшаются с увеличением подземной температуры. Содержание и пропорции стронция, бария и железа, как правило, выше, чем в морской воде, и увеличиваются с увеличением концентрации кальция и хлоридов. Отношения лития, калия, рубидия и цезия к натрию, как правило, увеличиваются с увеличением подземной температуры, но опять же, данные имеют большой разброс, и их пропорции различаются от бассейна к бассейну (Hanor, 2001; Kharaka & Thordsen, 1992).

Графики концентрации катионов по отношению к хлориду различаются по наклону (прямых) между однозарядными и двухзарядными катионами (Hanor, 1996, 2001). Как натрий, так и калий показывают уклон 1:1 на логарифмических графиках, но двухзарядные катионы, магний, кальций и стронций, показывают уклон 2:1. Это различие в скорости увеличения натрия и кальция с увеличением солености приводит к наблюдаемому переходу от воды Na-Cl типа к воде Na-Ca-Cl и воде Ca-Na-Cl с увеличением солености в бассейновых водах (Davisson & Criss, 1996; Hanor, 1987; Kharaka & Hanor 2014; Merino et al., 1997, 2006).

Обычно считается, что большинство хлорида в бассейновых рассолах происходит от подземного растворения эвапоритов (Kharaka et al., 1985; Land, 1995) и консервации и/или инфильтрации испарившейся морской воды (Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987; Moldovanyi & Walter, 1992).). При растворении галита образуется вода с преобладанием

хлорида натрия. При испарении морской воды образуется вода с общими тенденциями, показанными для иона Br, но большинство пластовых вод не отвечают катионному (а также анионному) составу испарившейся современной морской воды или раствора NaCl (Hanor, 2001; Stueber & Walter, 1991).

В ходе диагенетической эволюции пластовой воды происходит увеличение на порядок содержания кальция и стронция и уменьшение на порядок содержания магния и калия по сравнению с испарившейся современной морской водой. По мере диагенетического изменения рассола, происходит потеря растворенного натрия, а калий, кальций и стронций переходят в раствор. Наблюдаемые соотношения 1:1 и 2:1, о которых говорилось выше, в отношении концентрации катионов и хлоридов могут быть объяснены в основном буферизацией породы (Hanor, 2001).

Алюминий (Al)

Концентрации растворенного алюминия в подземных водах неглубокого залегания обычно составляют менее 0,5 мг/л; сообщенные более высокие значения вероятно связаны с неправильным отбором проб и/или их обработкой на месте (Kharaka et al., 1985,1987). Определение растворенного мономерного алюминия требует фильтрации через фильтр размером 0,1 мкм или меньше, чтобы предотвратить загрязнение мелкими частицами глины, после чего необходима экстрагирование на месте, как подробно описано в работе Лико и др. (Lico et al.,1982). В настоящее время недостаточно высококачественных данных для установления систематики растворенного алюминия в добываемой воде. Альтернативным подходом является расчет значений растворенного алюминия с использованием геохимического моделирования, предполагая химическое равновесие воды с мусковитом, микроклином, альбитом или другими алюмосиликатными минералами, которые присутствуют в водовмещающих породах. Например, Паландри и Рид (Palandri and Reed 2001) рассчитали общие концентрации растворенного алюминия от 0,1 до 10 мкг/л для добываемой воды из нескольких осадочных бассейнов на основе предположения о локальных химических равновесиях между флюидом, газами и измененными минералами. Подобные расчеты Базина и других (Bazin al., 1997a, 1997b) для бассейна Махакам, Индонезия, и Северного моря дали общие концентрации алюминия порядка 3 мкг/л. Растворимость алюминия в природных водах обычно описывается в терминах $Al_{(aq)}^{3+}$, фторид алюминия $AlF_n(aq)^{3-n}$ и гидроксидные комплексы $Al(OH)_n(aq)^{3-n}$, где $n = 0, 1, 2$ или 3 . Однако термодинамические расчеты Караки и др. (Kharaka et al.,2000) показали, что органические анионы, особенно дикарбонатные анионы, образуют прочные комплексы с алюминием. Термодинамические расчеты Тагирова и Шотта (Tagirov & Schott, 2001) продемонстрировали, что от нейтральных до кислых растворов, содержащих растворенный фторид в избытке 1 мг/л, комплексы Al-F, особенно AlF_n^{3-n} , должны

доминировать в алюминий содержащих комплексах при температурах ниже 100 °С. Более того, гидроксил-фторидные комплексы алюминия, особенно $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_{(\text{aq})}$ and $\text{AlOHF}_{2(\text{aq})}$, должны доминировать при температурах от 100 до 400 °С. Расчеты этих авторов показывают, что концентрации фторида 2 мг/л, которые обычно встречаются в добываемой воде (Kharaka & Thordsen, 1992; Worden et al., 1999), могут быть достаточными для увеличения общих концентраций алюминия на два порядка величин. Такое увеличение скорректирует рассчитанные концентрации алюминия в вышеуказанных исследованиях до значений порядка 0,01 до 1,0 мг/л. Эти значения сходны с диапазоном значений алюминия от 0,04 до 0,37 мг/л, определенных при тщательном отборе в рассоле солевого бассейна Миссисипи, США и прямом химическом анализе Карака и др. (Kharaka et al., 1987).

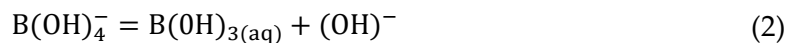
рН и щелочность

Из-за изменений давления и температуры (P-T) и возможной потери летучих веществ, особенно CO_2 , при отборе проб пластовой воды на устье скважины, измеренные и зарегистрированные значения рН обычно не отвечают значениям рН в условиях пласта. Истинные *in situ* значения рН добываемой воды в значительной степени неизвестны, но их можно рассчитать на основе полевых измерений рН и щелочности, скорректированных на потерю CO_2 при миграции из резервуара к точке отбора образца (Kharaka et al., 1985). Другой метод расчета значений рН основан на предполагаемых равновесных отношениях с кальцитом в приповерхностных условиях (Merino, 1975; Merino et al., 1979; Palandri & Reed, 2001). Потеря кислых летучих веществ, таких как CO_2 , обычно увеличивает рН на 1-2 единицы рН (Kharaka et al., 1985).

Значения рН, рассчитанные этими методами, в целом соответствуют значениям, которые были измерены зондами в водоносных горизонтах при повышенном давлении, температуре и солености (Kharaka et al., 2009). Многие значения рН *in situ* сильносоленой воды (рассолов) формации Смаковер, Арканзас, рассчитанные на основе предположения о химическом равновесии воды с кальцитом, существенно выше, чем полевые значения рН, сообщенные Молдовани и Уолтером (Moldovanyi & Walter 1992).

Бор (В)

Бор катион существует в водном растворе как недиссоциированная борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$ и как борат-ион $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Формационная вода с рН ниже 9 способствует $\text{B}(\text{OH})_3$ как преобладающему комплексу, потому что рК (константа диссоциации) значения для реакции, показанной в уравнении (2), составляют 4,77 при 25 °С и 3,42 при 100 °С (Kharaka et al., 1988).



где: $=$ $B(OH)_4^-$ = борат
 $=$ $B(OH)_3$ борная кислота

Бассет (Bassett, 1977) представил доказательства существования полинуклеарных борных комплексов при высоких концентрациях бора. Также могут существовать органические борные комплексы; органически связанный бор может использоваться для отслеживания путей миграции углеводородов в близповерхностной воде (Mackin, 1987).

Бор выщелачивается из пород и органического вещества, особенно при высоких температурах. Механизмы удаления бора включают адсорбцию на поверхностях глинистых минералов при низких температурах (<120 °C) и включение бора в обмен на тетраэдрический кремний во время диагенеза силикатов при более высоких температурах (Spivack et al., 1987). Глинистые минералы играют ключевую роль в борном балансе. Группа глинистых минералов иллит/сметит содержит на порядок больше бора, чем кварц, карбонат и полевой шпат. Некоторые виды органических веществ содержат несколько сотен ppm (частей на миллион) бора. Поскольку метаседиментационный графит содержит мало бора, вероятно, что он высвобождается вместе с водородом и кислородом во время термического разложения органических соединений (Kharaka & Hanor, 2014).

Сообщенные концентрации бора в рассолах побережья Гольфстрима (США) варьируются от нескольких миллиграммов на литр до ~700 мг/л (Kharaka et al., 1987; Land & Macpherson, 1992a). Растворимый бор не коррелируется с концентрацией хлорида, но показывает некоторое увеличение концентрации с глубиной и температурой (Kharaka et al., 1985). Отношения В/Вг значительно повышены по сравнению с трендом испарения морской воды для бора и брома, что указывает на происхождение почти всего бора из горных пород и/или органических источников.

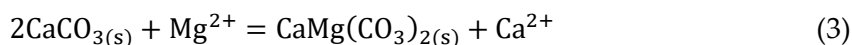
6.7.3 Контроль концентрации катионов

Как уже отмечалось, растворение галита, вероятно, является наиболее важным механизмом, ответственным за повышенную концентрацию натрия (и хлорида) в очень высокосолёных (> 100 000 мг/л) растворах, присутствующих во многих осадочных бассейнах, где находятся или ранее находились эвапориты. Концентрации катионов, особенно многозарядных, определяются происхождением воды и множеством химических, физических и биологических процессов, контролируемых температурой, которые изменяют исходный состав воды. Эти процессы, как правило, действуют вместе для увеличения или уменьшения концентраций отдельных растворенных компонентов.

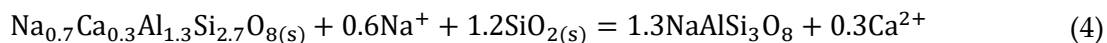
Контроль над концентрацией элементов в рассолах определяется растворимостью минерала имеющего наименьшую растворимость для данного растворителя в условиях приповерхностной температуры, давления и солёности. Например, концентрация кальция в воде из данного резервуара может увеличиться из-за ионного обмена,

альбитизации (химически селективной гидратной реакции) плагиоклаза и/или доломитизации известняка (Land, 1995). В итоге вода достигнет насыщения по отношению к кальциту, который контролирует концентрации кальция (и карбонатов).

Конгруэнтные и инконгруэнтные реакции растворения и осаждения (за исключением галита), вероятно, контролируют основной катионный состав формационной воды, включая доломитизацию известняка в реакции, показанной в уравнении (3), которая приводит к существенному увеличению концентрации кальция и значительному снижению концентрации магния (Pokrovsky et al., 2009).



Альбитизация плагиоклазов, как в реакции (4), также увеличивает концентрацию кальция, но снижает концентрацию натрия.



где:

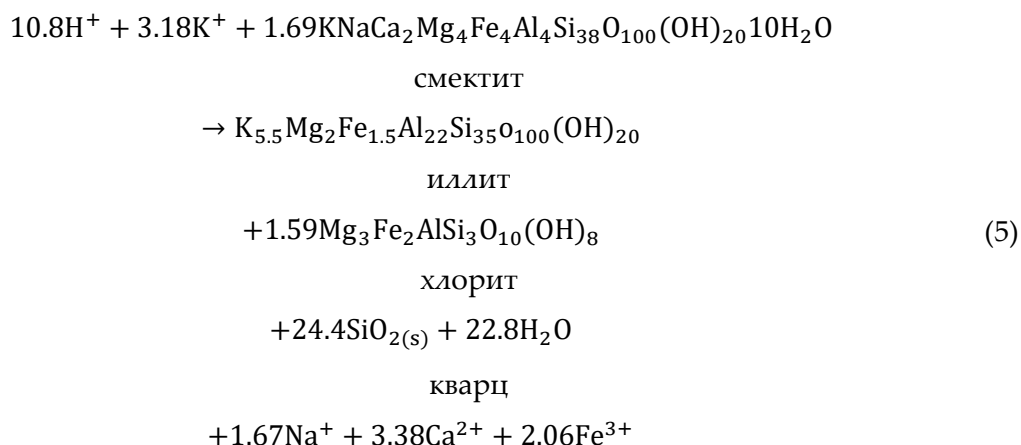
$\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{O}_{8(s)}$ = андезин

$\text{SiO}_{2(s)}$ = кварц

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ = альбит

Концентрации калия в образцах, полученных из формации Норфлет в центральном бассейне солевого купола Миссисипи в США, соответствуют значениям, ожидаемым от рапы Лууэнн; значения калия в других образцах, полученных из резервуаров юрского возраста, ниже примерно в 2 раза (Kharaka et al., 1987). Уменьшение растворенного калия в этих образцах связано с образованием аутигенного (т.е. образованного на месте) иллита и калиевого полевого шпата (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987). Обычно более низкие концентрации магния в формационной воде по сравнению с испаренной морской водой могут быть результатом диагенетического образования хлорита, доломита и анкерита (Boles, 1978; Hower et al., 1976). Образование анкерита становится важным при температурах в недрах выше $\sim 120^\circ\text{C}$ (Boles, 1978). Концентрации щелочных металлов в отсутствие эвапоритов, сильно зависят от температурных реакций с глинами, (превращение смектита в смешаннослойный иллит/смектит, затем при увеличении температуры в иллит) и полевым шпатом (Kharaka & Thordsen, 1992). Концентрации калия и натрия могут быть выше или ниже, чем в морской воде; концентрации лития и рубидия обычно выше. Превращение смектита в

смешаннослойный иллит/сметтит (в конечном итоге в иллит) с увеличением температуры, является чрезвычайно важной реакцией во многих осадочных бассейнах, включая северный бассейн Мексиканского залива (Boles & Franks, 1979; Hower et al., 1976; Kharaka & Thordsen, 1992). Вода и растворенные вещества, выделяемые и потребляемые при этом превращении, являются основными факторами в гидрогеохимии этих бассейнов из-за огромного количества глин. Для этого превращения было предложено несколько реакций, сохраняющих алюминий или поддерживающих его постоянный объем (Boles & Franks, 1979; Hower et al., 1976; Merino & Canals, 2011, 2018). Предложенная реакция, показанная в уравнении (5), сохраняет алюминий и магний и, вероятно, является наиболее близким приближением, основанным на составе пластовой воды в этих системах. Fe^{3+} в реакции, показанной в уравнении (5), будет снижен до Fe^{2+} органикой; некоторая часть будет осаждаться в виде пирита или анкерита. В целом, данная реакция потребляет большие количества калия и водорода и добавляет значительные количества кальция, натрия и некоторого Fe^{2+} в формационную воду



6.7.4 Химическая геотермометрия и барометрия

Температура пласта, в частности, а также давление пластовых флюидов являются важными параметрами, влияющими на взаимодействие воды с минералами и на состав пластовой воды. Ряд авторов, например, (Gunter & Perkins, 1991; Kharaka & Mariner, 1989). Гюнтер и Берд (Gunter & Bird, 1988) показали, что значительные количества CO_2 выделяются при нагреве нефтяных песков при их добыче; Гюнтер и Паркинс (Gunter & Perkins 1991) заключили, что относительно быстрое взаимодействие кальцита с CO_2 является лучшим геобарометром для оценки давления CO_2 и флюида в недрах, включая термически поддерживаемое извлечение нефти.

Концентрация определенных химических веществ и химические соотношения (особенно Li/Na, K/Na и Rb/Na) обычно увеличиваются с ростом температур резервуара.

Самые полезные химические маркеры для оценки температуры резервуара - это концентрации кремния, бора и аммиака, а также соотношения Li/Mg, Li/Na и K/Na.

Таблица 42 - Уравнения основных геотермометров и их использование для сопутствующей воды в седиментационных бассейнах. (Kharaka et al., 1988).

Геотермометр	Уравнение ¹	Рекомендации
Кварц	$t = \frac{1309}{0.41 - \log(k \cdot pf)} - 273.15$ $k = \frac{\alpha_{H_4SiO_4}}{\alpha_{H_2O}^2}; pf = (1 - 7.862 \times 10^5 e^{(3.61 \times 10^{-3} \cdot t)}) p(b)$	70 °C to 250 °C
Халцедон	$t = \frac{1032}{-0.09 - \log(k \cdot pf)} - 273.15$	30 °C to 70 °C
Mg-Li	$t = \frac{2200}{\log(\sqrt{Mg/Li}) + 5.47} - 273.15$	0 °C to 350 °C
Na-K	$t = \frac{1180}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 1.31} - 273.15$	Не использовать в сопутствующих водах
Na-K-Ca	$t = \frac{699}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + \beta[\log(\sqrt{Ca/Na}) + 2.06] + 0.489} - 273.15$ $\beta = \frac{4}{3} \text{ for } t < 100; = \frac{1}{3} \text{ for } t > 100$	Не использовать в сопутствующих водах
Mg-коррекция, Na-K-Ca	<p>Так же как для Na-K-Ca (выше) с коррекцией по Mg (ниже)</p> $t = t_5 - \Delta t_{Mg}. \text{ For } R \text{ values of } 0.5 \text{ to } 5.$ $\Delta t_{Mg} = 1.03 + 59.971 \log R + 145.05(\log R)^2 - \frac{36711(\log R)^2}{T(K)} - 1.67 \times 10^7 \log; \text{ для } 5 < R < 50$ $\Delta t_{Mg} = 10.66 - 47415 R + 325.87(\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 \left(\log \frac{R}{T}\right)^2 - 1.968 \times \frac{10^7 (\log R)^2}{T^2} + 1.605 \times \frac{10^7 (\log R)^3}{T^2};$ <p>Не корректировать, если R > 50.</p> $R = \frac{Mg}{Mg + 0.61 Ca + 0.31 K} \cdot 100$	0 °C to 350 °C
Na/Li	$t = \frac{1590}{\log\left(\frac{Na}{Li}\right) + 0.779} - 273.15$	0 °C to 350 °C

¹Концентрации, мг/л; t- температура в °C; T в °K; p-давление в барах; α-активность комплексов. (Na-K-Ca уравнение и коррекция по Mg - Fournier & Potter, 1979; для деталей см. Kharaka & Mariner, 1989).

Пропорции щелочных металлов в сочетании с щелочноземельными металлами (в частности, магнием и кальцием) и концентрации SiO₂ настолько сильно зависят от температуры флюида, что они были объединены в несколько химических геотермометров

(таблица 42), которые могут использоваться для достаточно точной оценки температур резервуара (Fournier et al., 1974; Kharaka & Mariner, 1989, 2005; Land & Macpherson, 1992a; Pang & Reed, 1998). Когда температуры, рассчитанные с использованием химических геотермометров, согласуются и близки к тем, которые получены замером для этого резервуара, надёжность химических анализов увеличивается. Когда рассчитанные температуры не согласуются и значительно отличаются от сообщаемых значений, необходимо исследовать источник расхождения, который может быть проблемой с отбором образцов, смешиванием с водой из другой зоны, или проблемой с анализом.

6.7.5 Основные анионы в попутной воде

При солёности менее 10 000 мг/л и относительно небольшой глубине состав анионов в сопутствующей воде сильно варьирует и, может быть, доминирован сульфатом, бикарбонатом, хлоридом или даже ацетатом (Drever, 1997; Hem, 1985). Обычно в неглубоких подземных водах доминирует сульфат, который заменяется бикарбонатом в качестве основного аниона в более глубоких (инфильтрационных) водах. Ацетат может составлять большую часть общего числа анионов, особенно в водах типа Na-Cl-CH₃-COO, которые преимущественно присутствуют в некоторых кайнозойских породах с температурами резервуара от 80 до 120 °С. В такой воде ацетат и другие органические анионы кислот (раздел 7) могут достигать концентрации до 10 000 мг/л и вносить до 95 процентов измеряемой щелочности (Kharaka et al., 2000; Willey et al., 1975).

Хлорид является основным анионом практически во всей формационной воде при солёности более ~30 000 мг/л (таблица 40 и таблица 41). Объяснение происхождения солёной воды в осадочных бассейнах, до определённой степени, это задача объяснения происхождения растворенного хлорида. Хлорид и бромид геохимически тесно связаны, но другие растворенные галогены — фторид и иодид — имеют совершенно другие характеристики в водах бассейнов. Сульфат, бикарбонат и органические анионы кислот дают ценную информацию о реакциях, с участием нефти и других органических веществ, которые определяют химию формационной воды. Другие анионные виды и слабые кислоты (например, борат и борная кислота) могут предоставить информацию о степени взаимодействия воды с породой (Kharaka & Hanor, 2014).

Хлорид и бромид.

Основные источники растворённого хлорида в более солёной попутной воде включают следующие:

- растворённый хлорид в воде, связанный с осадками на момент их осаждения,
- хлорид, происходящий в результате поверхностного испарения, процесса рефлюкса поверхностной солёной воды,

- хлорид, образованный из растворения минералов в условиях недр, в основном галита
- морские аэрозоли.

Систематика Cl-Br в осадочном рассоле предоставляет полезные ограничения при интерпретации происхождения хлорида в этой воде (Carpenter, 1978; Kesler et al., 1996; Kharaka et al., 1987). Br и Cl являются моновалентными анионами схожего ионного радиуса ($Br = 1,96 \text{ \AA}$, $Cl = 1,81 \text{ \AA}$). В галогенных солях натрия, калия и магния при выпадении в осадок Cl разделяется предпочтительнее, чем Br (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987).

На начальном этапе испарения морской воды концентрации как бромида, так и хлорида увеличиваются в остаточной гиперсолёной воде; соотношение Br/Cl испарённой воды не изменяется (рисунок 28 и рисунок 29). Когда достигается насыщение галитом, хлорид предпочтительно осаждается как составная часть галита. Поскольку лишь небольшая доля бромида встраивается в решётку галита как Na (Cl, Br), соотношение Br/Cl остаточной солёной воды увеличивается при последовательном испарении. Когда насыщение относительно солей K, Mg, Cl достигается, кривая Br - Cl начинает выравниваться, поскольку эти минералы связывают бромид несколько меньше, чем галит. Верхний предел концентрации бромида, образующегося при испарении морской воды, составляет около 6000 мг/л; верхний предел для хлорида – около 250 000 мг/л.

Теоретически высокосолёные растворы, образовавшиеся в результате испарения морской воды на суше, должны иметь повышенное соотношение Br/Cl. Рассол, образовавшийся в результате растворения галита, должен иметь низкие соотношения Br/TDS и Br/Cl (Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987). Рассолы, представляющий собой эти конечные члены, и их смеси и/или метеорные и/или коннатные морской воды (рисунок 29), были выявлены в осадочных бассейнах на основе соотношений Br/Cl и Br/TDS (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1987; Worden, 1996).

Высокое соотношение Br/Cl в воде формации Смаковер, США, например, поддерживает гипотезу о том, что богатый бромидом поверхностный (субаэральный), рассол, является важным компонентом конечной части в этой системе (Kharaka et al., 1987; Moldovanyi & Walter, 1992). Центральный бассейн соляного купола в Центральном Миссисипи является отличным примером системы, где вода «раппа» (остаток от испарения морской воды) является важным компонентом формационной воды (рисунок 29). Очень высокая солёность рассола (до 350 000 мг/л) и концентрации основных ионов прямо или косвенно связаны с его происхождением из Луанского солончака.

Этот вывод основан на связи между такими химическими маркерами как бромид и хлорид, натрий, основные катионы, а также данными по изотопному составу воды

(Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987; Stoessell & Carpenter, 1986). Концентрации бромидов и хлоридов значительно превышают ожидаемые при растворении галита; значения (рисунок 29) показывают, что они соответствуют линии испарения морской воды или находятся ниже. Харака и другие (Kharaka et al., 1987) отметили, что такие образцы появляются в результате смешения "рассола" с метеорной водой (рисунок 29).

В отличие от этого, низкие значения Br/Cl воды на юге Луизианы, США, указывают на то, что их высокая соленость обусловлена растворением доминирующих соляных куполов (Hanor, 1987; Kharaka et al., 1978, 1985). Другие примеры включают рассолы в бассейне Парадокса (Hanshaw & Hill, 1969) и формационные воды в девонских отложениях Альберты, Канада (Hitchon et al., 1971). Вода Норвежского шельфа имеет промежуточный индекс Br/Cl, что подтверждает вывод Эгеберга и Аагаарда (Egeberg и Aagaard 1989) о том, что в этой воде присутствует, по крайней мере, часть субаэрального рассола и часть в результате растворения галита.

Несколько других процессов модифицируют систематику Cl-Br в формационной воде. Сюда входят неполное растворение галита, неполное растворение хлористых солей, кроме галита, разная скорость молекулярной диффузии, а также внесение бромидов из органических соединений (Land & Prezbindowski, 1981). Соотношения Br/Cl, превышающие те, что обычно связаны с испарением на воздухе, могут быть результатом неполного растворения минеральных образований Na-K-Mg-Cl при постепенном захоронении (Hanor, 1987; Land et al., 1995).

Ион йода

Концентрация растворенного йодида (анион йода) обычно колеблется от <0,01 до> 100 мг/л в водах осадочных бассейнов (Collins, 1975; Worden et al., 1999). Исключительное значение 1560 мг/л было зафиксировано в образце солёной воды из миссисипского известняка Анадарко-бассейна, Оклахома, США, где йодид коммерчески извлекается из солёной воды (Johnson & Gerber, 1998). Нет корреляции между концентрациями йодида и хлоридов, и появление йодида, кажется, не связано ни с испарительной концентрацией, ни с растворением соли.

Вероятным источником йода в сопутствующей воде является органическое вещество. Йодид является важным микроэлементом в биологическом цикле; оценивается, что 70 процентов корового йода находится в органическом веществе в морских осадках (Lu et al., 2014; Muramatsu et al., 2001). Йодид высвобождается во время постепенного термического распада органического материала и предпочтительно перемещается в водную фазу в виде I⁻ (Collins, 1975; Kharaka & Thordsen, 1992).

Фторид

Фтор присутствует в сопутствующей воде в основном в виде фторида, F^- , и катион-фторидных комплексов, таких как CaF , CaF^+ и MgF^+ (Richardson & Holland, 1979). Концентрации фторида в формационной воде колеблются от < 1 до > 30 мг/л (Worden et al., 1999). Похоже, что существует пороговое значение (100 000 мг/л) хлорида, ниже которого концентрации фторида обычно ниже 5 мг/л, и выше которого они составляют от 10 до 20 мг/л. Иногда, они бывают еще выше. Источники фторида и контроль над его концентрациями пока не исследованы в достаточной мере. Биогенный фторапатит, бентонит и слюда могут быть потенциальными источниками.

Вероятно, в некоторых водах концентрация фторида контролируется насыщенностью флюоритом (CaF_2). Показано, что растворимость флюорита является сложной функцией температуры, солености и химии основных ионов (Richardson & Holland, 1979). Хитчон (Hitchon, 1995) выяснил, что более низкая соленость воды в бассейне Альберты в целом является ненасыщенной относительно флюорита и что концентрация фторида постепенно достигает насыщения с CaF_2 при повышении температуры и солености.

Сульфат

Сера может существовать в водных растворах по крайней мере в пяти окислительных состояниях, но данные о серных компонентах в солёной воде осадочных бассейнов в основном ограничены преимущественно сульфатами, $S(VI)$, и сульфидами, $S(-II)$; сульфат (SO_4^{2-}) будет обсуждаться в данном разделе, в то время как в следующем разделе будет рассмотрено сероводородное (H_2S) и бисульфидное (HS^-) соединения.

Концентрация SO_4^{2-} в попутной воде редко превышает 1000 мг/л, даже если SO_4^{2-} присутствует в высокой концентрации в морской воде (2700 мг/л) и даже в еще более высоких концентрациях в остаточной солёной воде, образованной испарением морской воды (таблица 40 и таблица 41). В отличие от основных катионов и щелочности, между концентрацией SO_4^{2-} и хлоридом или соленостью нет значительной корреляции, но растворимость ангидрита резко снижается с повышением температуры и является основным фактором, контролирующим концентрации SO_4^{2-} (Kharaka & Thordsen, 1992; Kharaka & Hanor, 2014). Широкий диапазон концентраций сульфатов, существующих как в осадочных бассейнах, так и в месторождениях нефти, могут отражать следующие процессы:

1. поступление сульфата при растворении сульфатных минералов, таких как гипс и ангидрит (Land et al., 1995; Hitchon, 1996b), и окисление пирита (Dworkin & Land, 1996);
2. дисперсное перемешивание растворов;

3. осаждение в виде барита ($BaSO_4$);
4. удаление бактериальным сульфатным восстановлением (BSR) в мелких и глубоких зонах, особенно в присутствии углеводородов (Gavrieli et al., 1995);
5. удаление термохимическим сульфатным восстановлением, которое становится важным при температурах > 100 °C (Machel, 2001).

Неорганические виды углерода

Щелочность большинства формационных вод определяется оперативно по титрованию определенного объема воды с H_2SO_4 до изменения pH, в основном обусловлена бикарбонатами и органическими анионами кислот. Значение pH для неорганической щелочности составляет приблизительно 4.5. Для органических анионов кислоты значения pH между 2 и 3 (Carothers & Kharaka, 1978; Willey et al., 1975). Общая неорганическая (органические анионы будут более подробно рассмотрены позже в этом разделе) щелочность, в основном состоящая из HCO_3^- и CO_3^{2-} видов, обычно не превышает нескольких сотен миллиграммов на литр в водах с соленостью больше $\sim 30\ 000$ мг/л.

Щелочность обычно снижается с увеличением солености. Есть две основные причины для такого снижения. Обе они связаны с растворимостью карбонатных минералов, прежде всего кальцита. Во-первых, в системе с буферным раствором кальция карбонатная щелочность должна снижаться с явным увеличением растворенного кальция, которое обычно происходит с увеличением солености. Во-вторых, увеличение H^+ (пониженный pH) с ростом солености сдвигает растворенные карбонаты и бикарбонаты к угольной кислоте, как показано в уравнении (6).



6.7.6 Рассолы богатые металлами

Концентрации тяжелых металлов в воде месторождений нефти, за исключением железа и марганца, как правило, невысокие (Hitchon et al., 2001; Kharaka & Thordsen, 1992). В случае свинца, цинка и меди, исключая несколько местоположений по всему миру, их концентрации < 100 мг/л. Содержания следовых металлов (например, ртути, золота и серебра) обычно на несколько порядков ниже (Giordano, 2000; Kharaka & Hanor, 2014).

Центральный Миссисипский соляной купольный бассейн - это место с высокими содержаниями металлов, которое было хорошо изучено (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987). Рассол (таблица 43) представляет собой воду типа Na-Ca-Cl с чрезвычайно высокой соленостью (до $3,5 \times 10^5$ мг/л), но с низкими концентрациями алифатических кислотных анионов. Концентрации металлов во многих образцах очень высоки, достигая

значений 100 мг/л для свинца, 250 мг/л для цинка, 500 мг/л для железа и 200 мг/л для марганца (таблица 43). Рассол с таким высоким содержанием токсичных металлов вызывает более высокую токсичность при попадании в подземный источник питьевой воды (USDW).

Таблица 43 - Выбранные концентрации металлов (мг/л; *мкг/л; - не измерено) в попутной воде из центрального Миссисипского соляно-купольного бассейна (Kharaka et al., 1987).

Образец	Fe	Mn	Pb	Zn	Al*	Cd	Cu*
84-MS-1	137	57,5	8,39	49,6	-	0,49	< 20
84-MS-2	97,4	38,2	0,07	1,22	59	0,05	< 20
84-MS-3	61,9	10,6	0,04	0,53	133	0,02	< 20
84-MS-4	346	63,9	53,2	222	267	0,83	< 20
84-MS-5	407	70,2	60,5	243	42	0,81	61
84-MS-6	284	21,0	26,8	95,1	67	0,63	21
84-MS-7	261	83,5	34,6	172	79	0,86	< 20
84-KS-8	194	69,3	22,8	107	132	0,67	34
84-MS-9	0,54	15,5*	< 0,5*	12,0*	-	< 0,2*	< 0,2
84-MS-10	84,9	44,8	0,08	0,31	-	0,02	< 20
84-MS-11	465	212	70,2	243	367	0,99	21
84-MS-12	65,3	16,4	0,17	0,28	-	0,03	< 20
84-MS-14	0,75	2,78	0,16	0,20	-	< 0,02	< 20
84-MS-15	223	53,2	2,28	4,10	-	0,02	< 20
84-MS-16	0,53	9,98	0,02	0,07	142	< 0,02	< 20
84-MS-18	0,15	3,2*	< 0,5*	13*	-	0,08*	0,61
84-MS-19	0,47	1,64	0,04	0,06	-	0,03	< 20
84-MS-20	0,07	1,46	0,03	0,16	-	0,05	< 20
Полевой бланк	10,6	1,05	1,04	12,6	-	0,08	< 0,20

Образцы с высоким содержанием металлов имеют крайне низкие концентрации (<0,02 мг/л) H_2S . Образцы с высокой концентрацией H_2S имеют низкое содержание металлов, характерное для воды нефтяного месторождения (Kharaka et al., 1987). Исключительно богатые источники металлов, такие как красноцветные отложения, могут обеспечить достаточное количество металлов для образования рудных месторождений. Красноцветные отложения, скорее всего, являются источником рудных скоплений потому, что они содержат так мало серосодержащих веществ. Выщелоченные из пород металлы, как правило, будут оставаться в растворе, осаждаясь в виде рудных залежей при смешении рассола с более высоким содержанием H_2S .

Солюбилизация тяжелых металлов

Солюбилизация – перевод в растворимое состояние (*прим. Перевод.*). Одной из основных проблем при объяснении транспорта металлов в рассоле бассейнов является очень низкая растворимость сульфидов основных металлов, особенно при температурах

менее 150 °С. Например, рассчитанное произведение активности для растворов, находящихся в равновесии со сфалеритом, используя SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), составляет всего 10–15.1 при 100 °С, 500 бар и близким к нейтральному pH = 6,04. Произведение активности свинца и H₂S для раствора, находящегося в равновесии с галенитом при этих условиях, составляет всего 10–17,7. Таким образом, для объяснения минимальных концентраций металлов, образующих руды, требуются водные комплексы основных металлов, как это показано для сфалерита в уравнении (7).



Экспериментальные работы и термодинамические расчеты были сосредоточены в основном на хлорид-металлических, бисульфид-металлических и металлоорганических комплексах как возможных солюбилизирующих агентах (Giordano, 2000; Kharaka & Hanor 2014). Существует некоторое расхождение во мнениях касательно относительной важности этих комплексообразующих агентов, хотя большинство авторов сегодня отдает предпочтение комплексообразованию с хлоридами.

Бисульфидное комплексообразование

Большое внимание уделялось комплексообразованию металлов с восстановленными видами серы. Некоторые комплексы цинка и свинца, которые рассматриваются, включают $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, $\text{Zn}(\text{HS})_2$, $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pb}(\text{HS})_2$, и $\text{Pb}(\text{H}_2\text{S})_2$ (Barnes, 1979; Kharaka et al., 1987). На основе экспериментальных исследований Джордано и Барнс (Giordano и Barnes, 1981), пришли к выводу, что растворы, образующие руды при температурах менее 200 °С с содержанием растворенной серы менее 1 моль/л, не могут транспортировать значительные количества свинца в виде бисульфидных комплексов. Обширное комплексообразование металлов с помощью бисульфидных комплексов требует значительно более высоких значений pH, чем те, которые обычно встречаются в рассоле (Kharaka et al., 2000).

Органическое комплексообразование

В последние годы также наблюдается значительный интерес к возможной роли органических лигандов как комплексообразователей металлов в глубинных водах (например, Kharaka et al., 1987, 2000). Алифатические кислотные анионы, такие как ацетат, обычно являются наиболее распространенными среди реактивных органических видов и получили наибольшее внимание (Giordano & Kharaka, 1994). Однако имеется обратная корреляция между содержанием металла и концентрацией органических кислот в воде (Hanor, 1994). Концентрации свинца и/или цинка значительно выше 1 мг/л сообщены только в воде с низким содержанием ацетата. При концентрации ацетата более 50 мг/л

сообщаемые концентрации металлов низкие. Дикарбоновые кислотные анионы образуют более прочные металлоорганические комплексы, но полевые данные и геохимическое моделирование указывают на то, что высокие концентрации металлов напрямую не связаны с высокими концентрациями растворенных органических веществ (Hanor, 1996; Kharaka et al., 2000).

Растворимость PbS и ZnS в попутной воде, содержащей растворенный хлорид, усиливается за счет образования металлохлоридных комплексов. Если обозначить Me как двухвалентный металл, например, Pb, образуются следующие комплексы: MeCl^+ , MeCl_2 , MeCl_3^- , and MeCl_4^{2-} . Большинство формационной воды с концентрацией растворенного свинца и растворенного цинка, превышающей 1 мг/л, также имеют концентрацию хлорида более 1×10^5 мг/л и эквивалентную TDS около $\sim 1,7 \times 10^5$ мг/л.

Несколько водных проб из побережья Мексиканского залива с немного более низкой концентрацией хлорида между 6×10^4 мг/л и TDS 1×10^5 мг/л имеют концентрации металла более 1 мг/л.

Термодинамические расчеты с использованием уравнений состояния Питцера показывают, что различные свойства типичных пластовых флюидов в совокупности увеличивают растворимость PbS и ZnS (при фиксированной температуре и активности растворенного H_2S) на целых 15 порядков при увеличении на порядок солености и хлористости (Hanor, 1996). К этим свойствам можно отнести следующие:

- значительное снижение pH с увеличением солености;
- начало преобладания тетрахлоро-комплексов (MeCl_4^{2-}), активности которых увеличиваются в 10^4 раза с увеличением концентрации хлорида;
- сильно не идеальное поведение Cl, приводит к коэффициентам активности, значительно превышающим единицу в очень соленой воде.

6.7.7 Геохимическое моделирование рудных флюидов

Геохимическое моделирование является ценным инструментом для оценки значения лигандов, включая хлориды, бисульфиды и органические кислотные анионы в транспорте значительных количеств металлов в рудных растворах (Giordano & Kharaka, 1994; Kharaka et al., 2000; Zhu et al., 2016). В программном коде геохимического моделирования должны содержаться следующие данные:

1. термодинамические данные для доминирующих неорганических и органических видов, присутствующих в формационной воде и интересующихся минералах;
2. коррекция температуры и давления для термодинамических данных;
3. способность обрабатывать растворы с высоким содержанием солей, используя Pitzer или аналогичные ионно-взаимодействующие составы.

В геохимическом моделировании для изучения важности органических лигандов, бисульфидов и хлоридов в переносе и осаждении металлов используются два подхода. В рамках первого подхода моделирование проводится с использованием переменных концентраций известных органических и других лигандов, которые добавляются в модельные составы рудных флюидов, особенно флюидов для месторождений типа долины Миссисипи и месторождений цветных металлов, связанных с красноцветами (Giordano & Kharaka, 1994; Hanor, 2000).

Во втором подходе Харака и другие (Kharaka et al., 1987) использовали измеренный химический состав богатой металлами воды и бедной из центрального бассейна соляного купола Миссисипи для вычисления концентраций натрия, кальция, магния, алюминия, железа, свинца и цинка, комплексированных с ацетатом и другими измеренными органическими лигандами, а также с хлоридами и бисульфидами в условиях недр.

Результаты применения обоих подходов свидетельствуют о следующем:

1. Высокие концентрации (100 мг/л) свинца и цинка могут присутствовать в нефтепромысловом рассоле только в том случае, если концентрация общего H_2S находится на уровне мкг/л; в этом случае значительные количества растворенных свинца и цинка могут переноситься в виде карбоксилатных комплексов.
2. Свинец и цинк в рудных флюидах типа долины Миссисипи переносятся преимущественно в виде хлоридных комплексов.
3. Рассол близок к равновесию с галенитом и сфалеритом при вероятных подповерхностных температурах, давлениях и pH (Giordano, 2000; Kharaka et al., 1987).

6.8 Влияние сланцев и других геологических мембран

Способность глин, аргиллитов и сланцев служить полупроницаемыми геологическими мембранами была убедительно доказана лабораторными экспериментами (Fritz & Marine, 1983; Kharaka et al., 1973; Mazurek et al., 2015; Whitworth & Fritz, 1994) и полевыми свидетельствами (Berry, 1973; Hanshaw & Hill, 1969; Kharaka & Berry, 1974). Химический состав воды в осадочных бассейнах, включая поровые воды в сланцах, а также потоки воды и химических веществ в сланцы и из них после гидроразрыва пласта, могут существенно изменяться в результате взаимодействия с геологическими мембранами четырьмя способами:

1. Уплотненные глины и сланцы служат полупроницаемыми мембранами, которые в той или иной степени замедляют поток растворенных химических веществ по отношению к воде. Подземные воды, прошедшие через геологическую мембрану, имеют более низкую минерализацию, по сравнению

- с исходным раствором (входная вода) или от раствора, оставшегося в пласте на входной стороне мембраны (гиперфильтрованная вода).
2. Подземная вода, которая была выдавлена из массивных сланцев и аргиллитов, присутствует на больших площадях во многих осадочных бассейнах, таких как Мексиканский залив (Kharaka & Berry, 1980) и Центральная Долина, Калифорния, США (Berry, 1973; Kharaka et al., 1985). Эта вода также проявляет характеристики как на выходе из мембраны с увеличением глубины резервуара. Самая низкая соленость воды в этих двух бассейнах колеблется в пределах 5000–10 000 мг/л. Эти значения составляют примерно четверть солености формационной воды на сравнимой глубине в этих бассейнах, где она не подвергается процессу фильтрации через мембрану. Вода, выдавленная из глин и сланцев в лабораторных экспериментах, была уравновешена с раствором схожего состава, приближенного к полевым условиям, имеющей мембранные эффекты, показывает сравнимые составы. По мере увеличения давления, соленость выдавливаемой воды снижается и проявляются указанные выше значения селективности и другие характеристики мембранной фильтрации (Kharaka & Berry, 1974; Kryukov et al., 1962).
 3. Глинистые минералы имеют емкость катионного обмена, которая составляет приблизительно 5 мЭкв/100 грамм для каолинита, 70 мЭкв/100 грамм для иллита и 150 мЭкв/100 грамм. Химический состав поровой воды в двойном слое и мембранные свойства глин прямо связаны с их селективностью и емкостью обмена. Обменные реакции достаточно скоротечны и могут быстро изменить состав поровой воды в сланце. Таким образом, химические вещества в жидкостях гидроразрыва будут смешиваться с теми, которые присутствуют в поровой воде сланца и избирательно обмениваться с химическими веществами на обменных участках минералов и внутри слоистой структуры (с концентрированными катионами).
 4. Трансформация глинистых минералов, особенно превращение смектита в иллит, является важной реакцией во многих осадочных бассейнах при температурах выше 80 °С. Емкость обмена иллита примерно вдвое меньше, чем у смектита. Это преобразование может привести к поглощению калия глинами и высвобождению значительных количеств адсорбированных веществ в подземную воду.

Харака (Kharaka, 1986) представил подробные исследования эффектов мембранной фильтрации в Центральной Долине, Калифорния; в северном бассейне Мексиканского залива; на Северном склоне, Аляска. В каждом бассейне сравнивались составы выходящей и сверхфильтрованной воды. Наблюдаемые характеристики выходящей мембранной

фильтрации включают следующие химические маркеры: низкую общую минерализацию, более низкие соотношения Ca/Na и Br/Cl, более высокие соотношения NH_3 , HCO_3/Cl и т.д. Эти химические маркеры схожи с теми, которые были предсказаны лабораторными исследованиями при экстраполяции на градиенты температуры, давления и гидравлического напора в осадочных бассейнах (Demir, 1988; Haydon & Graf, 1986; Kharaka & Smalley, 1976).

Тем не менее, несмотря на важность мембранной фильтрации в изменении химического состава подземной воды она вызывает споры. Ханор, Манхейм и Хорн (Hanor, 1987, Manheim&Horn, 1968) обсудили трудности получения рассола посредством мембранной фильтрации через сланцы и пришли к выводу, что требования к давлению для получения значительного эффекта от мембранной фильтрации не встречаются в геологических условиях. Для принудительного проталкивания воды через сланец требуется давление жидкости или гидравлический потенциал. Однако мембранная фильтрация приведет к увеличению концентрации раствора на входной стороне сланца по сравнению с выходной. Поток и мембранная фильтрация прекратятся, когда созданный таким образом осмотический напор сравняется с исходным гидравлическим потенциалом. Для более подробного освещения этой сложной темы заинтересованный читатель может обратиться к обсуждению, представленному в работе (Kharaka& Hanor, 2014).

6.9 Вековые изменения в химии морской воды: влияние на состав бассейновых вод

Исследования состава включений жидкости в древних эвапоритах указывают на вековые (в геологическом масштабе) изменения в химии морской воды (Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2003). Современная морская вода богата SO_4 и относительно бедна Ca. В результате, при испарении современной морской воды до насыщения гипсом, Ca^{2+} эффективно выпадает практически полностью из раствора, оставляя за собой обедненный Ca и обогащенный SO_4 рассол. Однако доказательства включений жидкости в эвапоритах, полученные до настоящего времени, свидетельствуют о том, что во время большей части раннего и среднего палеозоя и мелового периода океаны были бедны SO_4 и богаты Ca. Испарение этой воды могло привести к образованию рассола, обедненного сульфатом, обогащенного Ca^{2+} , с повышенным отношением Ca/Na.

Расчеты Бернера (Bernier, 1980) показывают, что в течение фанерозоя моря были богаты кальцием. Бернер обнаружил, что изменения в составе морской воды можно объяснить изменениями скоростей осаждения сульфата кальция, захоронения пирита, выветривания и обмена Mg на Ca в результате реакций базальта-морской воды и доломитизации. Холланд (Holand, 2005) предположил, что изменения в составе морской воды вызваны седиментационными процессами, а не циркуляцией (морской воды) через

срединно-океанские хребты. Лоуенштейн и другие (Lowenstein et al., 2003) предположили, что бассейновые рассолы унаследовали свою химию от испаренной палеоморской воды, которая была богата кальцием и бедна SO_4 .

Ханор и МакИнтош (Hanor&McIntosh, 2006) проанализировали гипотезу Лоуенштейна и других и отметили, что мало доказательств в поддержку предложения о том, что рассолы в фанерозойских осадочных бассейнах неизбежно наследовали свои химические свойства от испаренных морских вод в те времена, когда океаны были богаты кальцием и бедны SO_4 . Например, бассейновые рассолы в формациях силура и девона в бассейнах Иллинойса и Мичигана не показывают тех же тенденций по составу, что и испаренная богатая CaCl_2 морская вода силура. Для объяснения их состава требуется значительное диагенетическое преобразование. Миссисипский, пермский и среднеюрский периоды не были периодами заметного обогащения морской воды кальцием, однако испаренные морские воды, образованные в эти времена, порождали рассолы, которые впоследствии становились обогащенными кальцием. Дополнительное обсуждение предоставлено в разделе 9.

6.10 Упражнения к разделу 6

[Ссылка на упражнение 7](#) ↓

[Ссылка на упражнение 8](#) ↓

[Ссылка на упражнение 9](#) ↓

7 Органические соединения в попутной воде

7.1 Введение в органический состав

Начиная с 1970-х годов, возрос интерес к происхождению и взаимодействию растворенных органических веществ в подземных водах, особенно в попутной воде (Connor et al., 1997; Khan et al., 2016; Kharaka et al., 1986; MacGowan & Surdam, 1990; Orem et al., 2017; Willey et al., 1975). Геохимический интерес к органическим веществам изначально был связан с их важной ролью в диагенезе (Kharaka & Hanor, 2014; Neff et al., 2011; Seewald, 2001; Surdam et al., 1989). Они присутствуют в относительно высоких концентрациях (до 10 000 мг/л) в попутной воде и действуют как доноры протонов для различных водных минеральных реакций, как регуляторы pH и Eh в качестве буферных агентов. Они также образуют комплексы с металлами, такими как алюминий, железо, свинец и цинк. Кроме того, их можно использовать в качестве индикаторов при поиске нефти (Carothers & Kharaka, 1978; Collins, 1975), и они могут служить индикаторами природного газа (Drummond & Palmer, 1986; Kharaka et al., 1983).

Недавно интерес к органическим соединениям значительно возрос из-за того, что водные растворы не полярных (но высокотоксичных) органических соединений могут присутствовать в воде нефтяных месторождений, включая бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (BTX) до 60 мг/л фенолы (20 мг/л) и ПАУ (полиароматические углеводороды до 10 мг/л). Эти высокотоксичные органические соединения, вместе с диспергированными микроскопическими каплями нефти, вызывают опасения, связанные с их воздействием на окружающую среду, включая загрязнение почвы, поверхностных и подземных вод (Bekins et al., 2016, 2021; Hidalgo et al., 2020; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2009; Orem et al., 2017, 2014; US EPA, 2019; Varonka et al., 2020).

7.2 Монокарбоксильные кислотные анионы

Концентрация растворенных органических веществ (DOC) — особенно монокарбоксильных кислотных анионов в попутной воде обычно очень высока и достигает 10 000 мг/л (DOC = 170 мг/л). Это намного выше, чем концентрация в незагрязненных подземных водах, где обычно DOC составляет <1 мг/л (Kharaka & Hanor, 2014; Thurman, 1985). Концентрация ацетата может достигать 10 000 мг/л (Kharaka & Carothers, 1986; MacGowan & Surdam, 1990). Ацетат, пропионат, масляная кислота и валерат были определены как доминирующие органические вещества в попутной воде (Carothers & Kharaka, 1978; Willey et al., 1975). Наличие этих органических кислотных анионов в подземных водах в концентрациях выше примерно 1 мг/л является основанием для предположения о загрязнении из нефтяного источника.

До выявления этих алифатических кислотных анионов в попутной воде, Уилли и другие (Willey et al., 1975), включали указанные органические вещества в группу, которая влияет на бикарбонатную щелочность, потому что их титруют с H_2SO_4 и используют для измерения щелочности на месте. Уилли и другие (Willey et al., 1975) и Каротерс и Харака (Carothers & Kharaka 1978) показали, что эти органические кислотные анионы вносят до 99 процентов измеренной щелочности в некоторых попутных водах (рисунок 30).

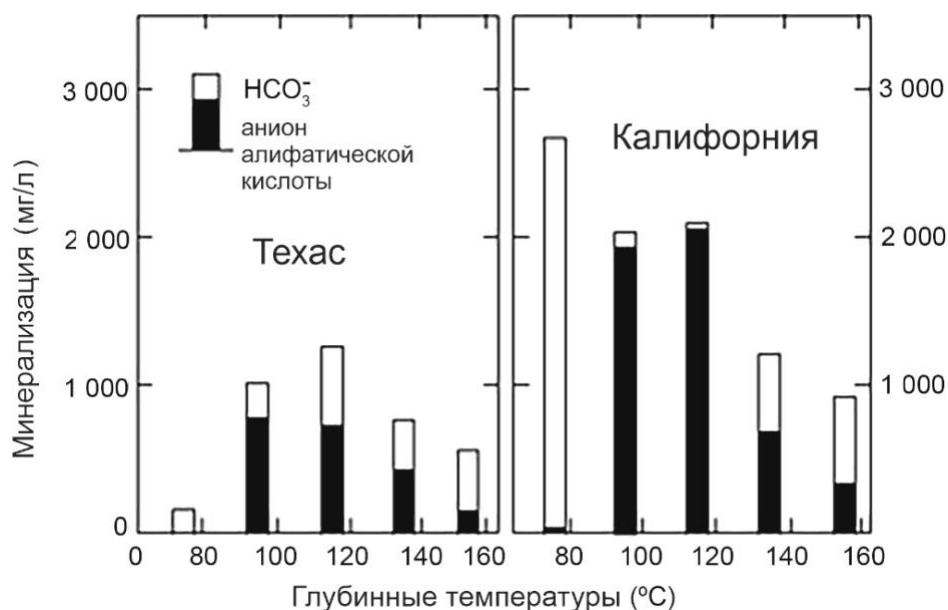


Рисунок 30 - Средние концентрации анионов алифатической кислоты и бикарбонатной щелочности в виде HCO_3^- в нефтепромысловой воде из Техаса и Калифорнии, США. Обратите внимание, что анионы органических кислот вносят наибольший вклад в общую щелочность при температурах от 80 до 140 °C (по Carothers & Kharaka, 1978).

Их концентрация в попутной воде в основном контролируется подземной температурой и возрастом пород резервуара, что указывает на время их образования.

Распределение алифатических кислотных анионов в нефтепромысловой воде из нескольких бассейнов, показанное на рисунке 31, указывает на 3 различные зоны температур (Kharaka et al., 2000). Зона 1 характеризуется концентрациями кислотных ионов <500 мг/л и температурами резервуара <80 °C. Концентрации ацетата в этой зоне обычно низкие, а пропионат обычно преобладает. Предполагается, что за низкую концентрацию органических видов в зоне 1 отвечает бактериальное разложение (Carothers & Kharaka, 1978). Самые высокие концентрации алифатических кислотных анионов наблюдаются в самых молодых (третичных) и неглубокозалегающих породах резервуара зоны 2 (температуры 80 до 120 °C). Их концентрация, как правило, уменьшается с увеличением подземных температур (рисунок 31) и с возрастом пород резервуара (Kharaka et al., 1993a). Ацетат составляет более 90 процентов кислотных анионов; пропионат составляет около 5

процентов от этих анионов (Carothers & Kharaka, 1978; Lundegard & Kharaka, 1994). Верхний предел температуры в зоне 3, где не обнаружено измеримых кислотных анионов, составляет около 220 °С, значение получено экстраполяцией точек Зоны 2 (Kharaka et al., 1986).

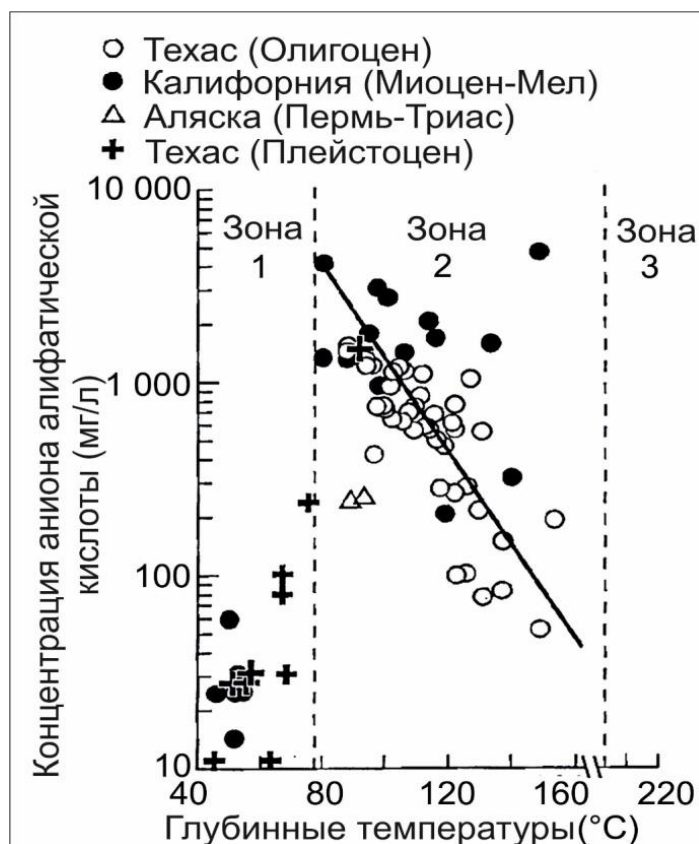


Рисунок 31 - Концентрации анионов алифатических кислот с 2-5 атомами углерода в добываемой воде из трех осадочных бассейнов. Обратите внимание, что самые высокие концентрации наблюдаются при температуре 80°С, и снижаются с повышением температуры (из Kharaka et al., 1988).

Уменьшение концентрации кислотных анионов при повышении температуры (рисунок 31) и с возрастом пород резервуара (Carothers & Kharaka, 1978; Kharaka et al., 1993b, 2000) указывает на то, что термическая декарбонизация отвечает за превращение кислотных анионов в CO_2 и углеводородные газы. В случае уксусной кислоты реакция приводит к образованию метана, помимо CO_2 , как показано в уравнении (8).



Дополнительные свидетельства важности термической декарбоксиляции в разрушении кислотных анионов получены из значений $\delta^{13}\text{C}$ растворенного бикарбоната, CO_2 и CH_4 в природном газе, и диагенетического кальцита и анкерита в бассейнах на побережье Мексиканского залива, а также в Калифорнии (Boles, 1978; Carothers & Kharaka, 1980; Lundegard & Kharaka, 1994; Lundegard & Land, 1986). Эти значения $\delta^{13}\text{C}$ указывают на то, что углерод в газе CO_2 , растворенном карбонате и карбонатном цементе в основном происходит из органического источника.

Эксперименты в лаборатории показывают, что скорость декарбоксилирования уксусной кислоты чрезвычайно чувствительна как к температуре, так и к типам доступных каталитических поверхностей контейнеров. Константы скорости декарбоксилирования уксусной кислоты при $100\text{ }^\circ\text{C}$ различаются более чем на четырнадцать порядков величины между экспериментами, проведенными в нержавеющей стали и на каталитически значительно менее активном титане (Drummond & Palmer, 1986; Kharaka et al., 1983). Поверхности природных минералов предоставляют довольно слабые катализаторы (Bell, 1991). Скорости декарбоксилирования, рассчитанные из полевых данных, указывают на значения периода полураспада от 10 до 60 миллионов лет при 100°C (Kharaka, 1986; Lundegard & Kharaka, 1994).

7.3 Дикарбоксильные Кислотные Анионы

Данные о концентрациях дикарбоксильных кислотных анионов в попутной воде значительно ограничены по сравнению с монокарбоксильными анионами. Некоторые из сообщенных значений также вызывают споры (Hanor et al., 1993; Kharaka et al., 1993a). Общий заявленный диапазон составляет от 0 до 2640 мг/л (дополнительные обсуждения и ссылки можно найти в работе Kharaka et al., 2000). Наивысшие концентрации дикарбоксильных кислотных анионов были сообщены Макгованом и Сурдамом (MacGowan, Surdam 1988, 1990) для водных образцов из около 40 нефтяных скважин, в основном расположенных в долине Сан-Хоакин и бассейне Санта-Мария, Калифорния, США, а также в северном бассейне Мексиканского залива. Они сообщили значения до 494 мг/л оксалата, 2540 мг/л малоната и 66 мг/л малеата из скважин в поле Норт-Коулз-Леви, бассейн долины Сан-Хоакин, Калифорния.

Несколько скважин в Норд Коулз Леви и соседнем поле Палома были повторно опробованы другими исследователями (Fisher & Boles, 1990; Kharaka & Hanor, 2014; MacGowan & Surdam, 1990). Эти авторы обнаружили значительно более низкие и типичные концентрации дикарбоксильных кислотных анионов (максимум около 200 мг/л). Концентрация, вероятно, ограничена высокой скоростью термического разложения (Crossey, 1991; MacGowan & Surdam, 1988) и низкой растворимостью оксалата кальция и малоната кальция (Harrison & Thyne, 1992; Kharaka et al., 1986).

Из вышеизложенного можно сделать вывод о больших вариациях и некоторой неопределенности в заявленных максимальных концентрациях моно- и дикарбоксильных кислотных анионов в попутной воде. Использование этих максимальных значений в компьютерных моделях водных минеральных взаимодействий приводит к ошибочным результатам и выводам. Максимальные заявленные значения вместе с более разумными и вероятными максимальными значениями перечислены в таблице 44. Только когда измеренные концентрации органических и неорганических видов из нефтяных скважин доступны, следует проводить строгое геохимическое моделирование (Kharaka et al., 1987).

Таблица 44 - Максимальные и наиболее вероятные максимальные концентрации моно- и дикарбоксильных кислотных анионов, сообщенных в попутной воде (Kharaka et al., 2000).

Анионы кислот aIUPAC	Максимальная концентрация (мг/л)			Ссылки на опубликованные максимумы**
	Обычные	Опубликованные*	Более вероятно	
Monocarboxylic anions				
Methanoate	Formate	174	10	1
Ethanoate	Acetate	10 000	5000	2
Propanoate	Propionate	4400	2000	1
Butanoate	Butyrate	682	500	3
Pentanoate	Valerate	371	200	3
Hexanoate	Caproate	107	100	4
Heptanoate	Enanthate	99	100	1
Octanoate	Caprylate	42	100	1
Dicarboxylic anions				
Ethanedioate	Oxalate	494	10	1
Propanedioate	Malonate	2540	100	1
Butanedioate	Succinate	63	100	4
Pentanedioate	Glutarate	95	100	5
Hexanedioate	Adipate	0,5	10	4
Heptanedioate	Pimelate	0,6	10	4
Octanedioate	Suberate	5,0	10	4
Cis-Butenedioat	Maleic	26	50	1

*для геохимического моделирования более подходящим является использование указанного "вероятного" максимального значения

**ссылки: 1 -MacGowan and Surdam (1988); 2-Surdam et al. (1984); 3-MacGowan and Surdam (1990); 4-Kharaka et al. (1985); 5- Kharaka et al. (2000)

a- International Union of Pure and Applied Chemistry

7.4 Другие реактивные органические соединения

Данные о концентрации органических вещества, отличных от моно- и дикарбоксильных кислотных анионов, немногочисленны. Дегенс и другие (Degens, 1964) и Рапп (Rapp, 1976) выявили несколько аминокислот, включая серин, глицин, аланин и аспартовую кислоту, но их концентрации были <0,3 мг/л. Попутные воды месторождения Высокий остров, на континентальном шельфе Техаса, содержали ряд других органических соединений, включая фенол, 2, 3 и 4-метилфенол, 2-этилфенол, 3, 4 и 3, 5-диметилфенол,

циклогексанон, 1 и 4-диметилбензол (Kharaka, et al., 1986). Фишер и Боулз (Fisher and Boles 1990) выявили различные полярные алифатики (жирные кислоты до C₉ с различными метиловыми и этиловыми заместителями), циклические (фенолы и бензойные кислоты) и гетероциклические соединения (хинолины). Они смогли определить на уровне ppm или суб ppm концентрации фенола, метилзамещенных фенолов и бензойной кислоты.

Лундегард и Харака (Lundegard & Kharaka 1994) сообщили данные, показывающие, что воды из нефтяных и газовых скважин в долине Сакраменто, Калифорния, содержали следующие органические виды: фенолы (до 20 мг/л), 4-метилфенол (до 2 мг/л), бензойная кислота (до 5 мг/л), 4-метилбензойная кислота (до 4 мг/л), 2-гидроксibenзойная кислота (до 0,2 мг/л), 3-гидроксibenзойная кислота (до 1,2 мг/л), 4-гидроксibenзойная кислота (до 0,2 мг/л) и яблочная кислота (до 4 мг/л). Дополнительные растворенные органические виды, включая органосерные соединения, вероятно, будут обнаружены по мере улучшения аналитических процедур (Kharaka et al., 2000).

В нефтяных водах могут присутствовать значительные концентрации неполярных, но высокотоксичных растворенных органических соединений, включая бензол, толуол, этилбензол, и ксилолы (60 мг/л общего ВТЕХ), фенолы (20 мг/л) и полициклические ароматические углеводороды (до 10 мг/л общего ПАУ). Эти высокотоксичные органические соединения вызывают опасения при утечек попутных вод в случае геологического захоронения CO₂, поскольку они предпочтительно разделяются преимущественно в сверхкритический CO₂ и, потенциально, могут мигрировать с ним и загрязнять находящиеся выше неглубокие подземные воды (Kharaka et al., 2009; Kharaka et al., 2010a).

7.5 Происхождение основных реактивных органических соединений

Гидратные пиролизные эксперименты с нефтью порождают относительно большие концентрации моно- и дикарбоксильных кислотных анионов с относительными содержаниями, обычно сходными с наблюдаемыми в воде осадочных бассейнов. Однако анализ всех соответствующих данных указывает, что основная часть органических кислотных анионов в формационной воде, вероятно, образуется термическим изменением керогена в исходных горных породах (Kharaka & Hanor, 2014; Lewan & Fisher, 1994). Этот вывод основан на нескольких наблюдениях:

1. Кислородное содержание нефти (0 до 1 % по массе) примерно в 20 раз ниже, чем у керогена (Tissot & Welte, 1984).
2. Выход органических кислотных анионов на единицу массы примерно в 100 раз ниже в экспериментах с нефтью, чем в экспериментах с керогеном (Barth et al., 1989; Kharaka & Hanor, 2014; Lundegard & Senftle, 1987).
3. Нефть гораздо менее обильна, чем кероген в осадочных бассейнах.

4. Были сообщения о высоких концентрациях органических кислотных анионов из газовых месторождений (например, бассейн Сакраменто, Калифорния), где, вероятно, никогда не существовала жидкая нефть (Lundegard & Kharaka, 1994).

7.6 Токсичность попутной воды и сырой нефти

Преимущества потребления нефти и угля очевидны, но они имеют значительные экологические последствия, которые могут быть региональными или глобальными, включая загрязнение воздуха, изменение климата на планете и крупные разливы нефти. Разведка и производство нефти также вызывают локальные вредные последствия для почвы, воздуха, поверхностных и подземных вод, а также экосистем в тридцати шести производящих штатах США и во всем мире (Kharaka & Dorsey, 2005). Эти последствия обычно возникают в основном из-за неправильной утилизации больших объемов соленой воды, добываемой вместе с нефтью и газом, случайных выбросов углеводородов и попутных вод, а также протечек, связанных с оставленными нефтяными скважинами, которые были заброшены без должной консервации или оказались без собственников (Kharaka & Otton, 2007).

Как сырая нефть, так и попутные воды содержат химические компоненты, токсичные для людей, растений и других биот, а также для экосистем. Эти токсичные химические вещества будут загрязнять любую подземную воду, с которой они контактируют, тем самым влияя на ее качество, то есть на химические, физические и биологические характеристики в соответствии со стандартами для ее использования. Загрязнение чаще всего определяется по отношению к стандартам, соблюдение которых, как правило, достигается через обработку воды и может быть оценено (US EPA, 2019, и таблица приложение 2 - 1 этой книги). Наиболее распространенные стандарты, используемые для мониторинга и оценки качества воды, отражают здоровье экосистем, безопасность человеческого контакта и состояние питьевой воды. Качество воды оказывает значительное влияние на возможности и варианты водоснабжения и использования воды.

7.6.1 Токсичность сырой нефти и органических химических соединений

Сырая нефть токсична и вызывает два основных вида повреждений: физические и биохимические (Overton et al., 1994). Физические эффекты разлитой сырой нефти наблюдаются, когда птицы, насекомые и другие животные, покрытые нефтью, сталкиваются с проблемами выживания. Нефть может полностью покрывать и подавлять растения и животных, живущих вдоль пути ее распространения.

Сырая нефть не только разрушает изоляционные свойства меха животных и перья птиц, что может привести к гипотермии, но также нарушает способности животных к полету и плаванию, иногда приводя к тому, что замазанные животные тонут. Например, в

течение нескольких месяцев после крупного разлива нефти Exxon Valdez 1989 года, исследователи собрали около 30 000 мертвых птиц, включая более девяноста различных видов, с зараженных разливом участков и оценили, что, возможно, умерло еще в десять раз их больше.

Присутствие нефти также может сделать плодородные земли непригодными для растительной жизни, уменьшая способность почвы удерживать кислород. Поскольку кислород является ключевым элементом для роста растений и фотосинтеза, существующая растительность может задохнуться. Сырая нефть, особенно тяжелая сырая нефть, также насыщает почву и выступает в качестве барьера, препятствующего впитыванию воды, дополнительно препятствуя питанию растений.

Пролитая сырая нефть может нанести вред жизни, поскольку содержит химические компоненты, токсичные, включая те которые вызывают рак, мутагенные и повреждающие иммунную систему, мозг и нервную систему, печень и другие органы (Bekins и др., 2016; Kharaka и др., 2020). Хотя сырая нефть представляет собой сложную смесь тысяч химических соединений, основные компоненты (по весу) включают углерод (82–85 %), водород (10–14 %), азот (0,1–2 %), кислород (1,0–1,5 %) и серу (0,5–6 %), с несколькими следовыми металлами, составляющими очень небольшой процент остатка. Свойства нефти определяются диапазоном четырех основных групп углеводородов: парафины (15–60 %), нафтены (30–60 %) и ароматики (3–30 %), а остальное составляют асфальтены.

Два важных компонента сырой нефти являются крайне токсичными — в некоторых случаях даже при очень низких уровнях: летучие органические соединения (VOC), включая бензол и другие соединения ВТЕХ, и ПАУ, которые присутствуют во всех нефтях и попутных водах. Бензол составляет приблизительно 0,16 % в нефти США и 0,33 % в канадской нефти, и является остро токсичным при вдыхании (MCL для бензола составляет 5 мкг/л; MCLG равен 0; таблица приложение 2-1), а также потенциально вызывает рак (US EPA, 2019). На месте свежего разлива нефти, бензол и другие VOC могут угрожать близко живущим жителям, спасателям, работающим на месте разлива и животным, дышащим воздухом. Однако VOC, как правило, представляют опасность только непосредственно после разлива нефти, поскольку они быстро испаряются и окисляются до безвредных соединений.

Концентрация ПАУ в попутной воде невелика; однако они имеют высокие концентрации во всей сырой нефти. Значения K_{ow} составляют несколько тысяч. K_{ow} — это равновесное отношение концентрации химического вещества в *n*-октаноле и воде при определенной температуре (Hoffman et al., 2002; Kharaka & Hanor, 2014). При разливе сырой нефти ПАУ остаются в нефти намного дольше, поэтому их воздействие на здоровье и окружающую среду длится гораздо дольше, вероятно, пока вся нефть не будет физически

удалена и место не будет рекультивировано (Bekins et al., 2021; Kharaka & Hanor, 2014; US EPA, 2019).

ПАУ — это ароматические углеводороды с двумя-семи сращенными углеводородными кольцами, к которым могут быть присоединены замещенные группы. Как и VOC, многие из ПАУ крайне токсичны, некоторые в меньшей степени, чем бензол (MCL для бензо(а)пирена составляет 0,2 мкг/л). Шестнадцать ПАУ определены АООС как приоритетные загрязнители (US EPA, 2019). В отличие от VOC, ПАУ сильнее накапливаются в нефти (с коэффициентом распределения K_{ow} в несколько тысяч), составляя от 0,2 до 7 процентов сырой нефти. Концентрация ПАУ самая высокая в тяжелой сырой нефти, и они могут сохраняться в окружающей среде много лет, в некоторых случаях продолжая вредить организмам и окружающей среде до тех пор, пока не будет удалена вся нефть и место не будет рекультивировано (Bekins et al., 2021; Kharaka & Hanor, 2014; US EPA, 2019)

В Бемиджи, Миннесота, трансформации и взаимодействия органических соединений в сырой нефти также приводят к образованию метаболитов (некоторые токсичные) в загрязненных подземных водах (Bekins et al., 2016; 2021). Козарелли с соавторами и Зиглер с соавторами (Cozzarelli et al., 2015), (Ziegler et al., 2021) сообщили о выделении токсичного мышьяка (до 230 мкг/л; MCL 10 мкг/л) в подземных водах не из-за сырой нефти, а вследствие растворения оксигидроксидов железа в водосодержащих породах на месте исследования нефтяного месторождения Бемиджи в Миннесоте, США. Загрязнение в Бемиджи подробно обсуждается в разделе 10.

Бензол и другие токсичные соединения BTEX также присутствуют в попутной воде (до 60 мг/л), но в меньших концентрациях, чем в сырой нефти, поскольку коэффициенты распределения в пользу нефти; $K_{ow} = 130$ для бензола (McMahon и др., 2017). Однако попутная вода, как правило, более подвижна, чем сырая нефть, оказывает воздействие на большие площади, когда она стекает в ручьи или проникает в ненасыщенную зону и иногда достигает уровня подземных вод. Самая высокая отмеченная общая концентрация ПАУ в попутной воде составляет 10 мг/л, что значительно выше, чем в связанной сырой нефти (Kharaka и Hanor, 2014).

7.6.2 Токсичность неорганических химических соединений

Попутная вода обычно имеет соленость и ряд неорганических и органических химических соединений, а также радионуклиды, которые могут превышать предельно допустимые концентрации (MCL) для питьевой воды и для орошения. Это делает её токсичной для людей, растений, другой биоты, и для местной экосистемы в целом (Gillespie и др., 2019; McMahon и др., 2021). Это можно наблюдать при сравнении концентраций химических веществ в попутной воде (например, в таблице 40 и таблице 41)

со значениями MCL и SMCL (таблица приложение 2-1). Например, соленость попутной воды может быть в 10–1000 раз выше значения SMCL (500 мг/л TDS), который установлен как национальное вторичное нормативное регулирование питьевой воды (US EPA, 2019). Концентрации хлорида натрия и других неорганических соединений в попутной воде также в 10–1000 раз превышают значения SMCL (250 мг/л для Cl), указанные в таблице приложения 2-1 (US EPA, 2019). Концентрации многих высокотоксичных элементов, таких как Pb, Zn, Cd, Fe, As и H₂S в попутной воде, также часто в 10–1000 раз превышают значения MCL и SMCL.

Попутная вода имеет соленость и некоторые неорганические соединения, которые делают её непригодной, даже токсичной для культур, фруктовых деревьев, лоз и почв. Многие фруктовые деревья и другие культуры, например, чувствительны к токсичности по соли. Большинство растений терпимы к воде для орошения с соленостью 1000 мг/л TDS, а некоторые могут выдерживать соленость до 5000 мг/л (Kharaka, 2016; Maas & Grattan, 1999). Однако соленость попутной воды обычно в 10–100 раз выше порогового значения для большинства растений.

Накопление соли в корневой зоне повышает осмотическое давление почвенного раствора и вызывает уменьшение скорости водопоглощения растениями и доступности воды в почве. Затем замедляется рост растений с существенным снижением урожайности. Кроме соли, высокие концентрации натрия, хлорида и бора в попутной воде являются наиболее токсичными соединениями для растений. Хлорид, натрий и бор поглощаются корнями и транспортируются в листья, где они накапливаются до вредных количеств, вызывая опаление, некроз листьев и гибель растения.

Хотя бор является важным элементом для растений, он чрезвычайно токсичен для многих фруктовых деревьев и овощей даже при относительно низких значениях 0,5 мг/л. Пороговая концентрация бора в воде для орошения виноградных лоз, цитрусовых и других фруктовых деревьев составляет всего 0,75 мг/л. Токсичность возникает при поглощении бора из почвенного раствора. Бор склонен накапливаться в листьях, пока он не становится токсичным для них и не вызывает гибель растения. В засушливых регионах, таких как южная Калифорния, бор считается наиболее вредным элементом в воде для орошения (Maas & Grattan, 1999). Вода, полученная из нефтяных месторождений в Калифорнии (таблица 42), имеет высокие концентрации бора (до 600 мг/л), которые примерно от тридцати до ста раз превышают пороговое значение для деревьев и овощей, чувствительных к бору (Kharaka 2016; Kharaka и др., 1998).

Аммиак - токсичное вещество, которое может негативно влиять на здоровье рыб и других водных организмов, даже при низкой концентрации. Характер и степень токсичности зависят от многих факторов, включая химическую форму аммиака, pH и

температуру воды, продолжительность воздействия и этап жизни рыбы, подвергнутой воздействию. Проблемы, связанные с токсичностью аммиака и последствиями его воздействия, обсуждаются в докладе US EPA (1989). Токсичность растворов аммиака обычно не вызывает проблем у людей и других млекопитающих, так как существует специфический механизм, предотвращающий его накопление в крови (тело рассматривает аммиак как отход и избавляется от него через печень).

Обзор литературы, посвященной угрозе, которую аммиак представляет для рыболовства в результате добычи полезных ископаемых и других промышленных операций, был проведен МакКензи и другими (McKenzie et. al., 2008). Когда аммиак растворен в воде, он существует в двух формах: NH_3 (не ионизированный) и NH_4^+ (ионизированный). Ионизированный аммиак не легко проникает через жабры рыб и менее биодоступен, чем не ионизированная форма (US EPA, 1989). Не ионизированная форма может переходить из воды в рыбу, и после попадания внутрь часть превращается в ионизированную форму, которая затем вызывает повреждение клеток (US EPA, 1989). Аммоний является основной формой аммиака в организме рыбы при физиологическом pH (7,0 до 8,0), именно он отвечает за токсическое воздействие

Хотя не ионизированный аммиак является более токсичной формой, токсичность обычно выражается в виде общего количества аммиака, то есть в виде суммы ионизированного и не ионизированного аммиака в воде. Токсичность аммиака также зависит от ионной силы, то есть солености воды. Аммиак более токсичен для водной жизни при более высоких температурах и значениях pH. По мере увеличения значения pH, увеличивается доля не ионизированного аммиака и токсичность для рыб (US EPA, 1999). Соотношение NH_3 к NH_4^+ увеличивается с повышением каждой единицы pH в десять раз, и примерно в два раза - с каждым повышением температуры на 100 °C от 0 до 300 °C (US EPA, 2009).

7.7 Упражнения, относящиеся к Разделу 7

[Link to Exercise 10](#) ↴

[Link to Exercise 11](#) ↴

[Link to Exercise 12](#) ↴

[Link to Exercise 13](#) ↴

8 Изотопный состав попутной воды

8.1 Введение в изотопный состав

За последние несколько десятилетий изотопы - атомы одного и того же элемента, но с разной массой - стали важной частью геохимии и значительно способствовали решению широкого круга геологических проблем, охватывающих все области наук о Земле. Постоянное совершенствование методов, таких как использование масс-спектрометрии с двойной термоионизацией (Russel et al., 1978), и изобретение новых масс-спектрометрических систем, таких как многоколлекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (MC-ICP-MS), позволили исследовать изотопные вариации более широкого спектра переходных и тяжелых элементов, которые ранее не могли быть измерены с достаточной точностью. Это позволило исследовать множество стабильных и радиоактивных изотопных систем и применять их к огромному разнообразию неорганических и органических образцов, включая взаимодействия воды с минералами и нефтью (Bullen, 2011; Bullen et al., 2001, Kharaka & Hanor, 2014).

Как подробно описано в работах Кларка и Фрица (Clark and Fritz 1997), Фауре и Менсинга (Faure and Mensing 2005), Кендалла и Макдонелла (Kendall and McDonell (2012) и других учебниках по изотопам, химический элемент определяется числом протонов в ядре его атома. Атомы состоят из ядра, содержащего протоны и нейтроны, которое окружено облаком электронов. Число протонов, которое определяет атомный номер, фиксировано для химического элемента, но число нейтронов может варьироваться. Различные комбинации протонов и нейтронов называются изотопами элемента, у которых немного различается атомная масса. Например, у элемента углерода шесть протонов, а у натрия - одиннадцать, а у свинца - восемьдесят два. Углерод может иметь шесть, семь или восемь нейтронов, что приводит к трем изотопам углерода: ^{12}C , ^{13}C и ^{14}C соответственно.

Когда количество нейтронов превышает определенный предел для каждого элемента, ядро может стать нестабильным (радиоактивным) и распасться в более стабильный изотоп этого же или другого элемента. Изотоп ^{14}C является радиоактивным, так как он подвергается спонтанному распаду в изотоп ^{14}N . Радиоактивный распад ^{14}C (полужизнь 5730 лет) чрезвычайно важен в геохимии, так как он является основой для радиоуглеродного (углерод 14) датирования. В отличие от ^{14}C изотопа, ^{12}C и ^{13}C называют стабильными изотопами, потому что они не распадаются.

Изотопы одного и того же химического элемента имеют почти идентичные физические и химические свойства. Однако из-за различий в массе они имеют разные скорости реакции и различные содержания в двух химических соединениях или фазах, находящихся в изотопном обмене. Физические процессы, такие как диффузия, испарение,

конденсация и плавление, приводят к изотопному разделению. Изменения в изотопном составе, обусловленные химическими, физическими или биологическими процессами в соединениях или фазах, присутствующих в одной и той же системе, называются изотопными фракционированиями (Clark & Fritz, 1997).

Геохимия стабильных изотопов исследует вариации соотношений стабильных изотопов, таких как $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, и $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Изотопные отношения измеряются в лаборатории с помощью прибора, известного как масс-спектрометр. Прежде чем образец проанализировать на его изотопное соотношение, интересующий элемент в образце должен быть преобразован в газообразную форму. Например, изотопы водорода, кислорода и серы измеряются путем преобразования образцов в водородный газ, диоксид углерода и диоксид серы, соответственно.

Основное применение радиоактивных изотопов — это определение возраста воды и горных пород. Для подземных вод "часы" начинают отсчитывать время с момента, когда радионуклид попадает в подземную воду в момент пополнения. Временной интервал определяется полураспадом $t(1/2)$, в течение которого активность определенного изотопа уменьшается на 50 процентов. Через семь полураспадов активность уменьшилась до 1 процента от исходной активности. Диапазон полураспадов для окружающих изотопов достаточно велик: от 15,7 миллионов лет ^{29}I до 300 000 лет для ^{36}Cl , 5 730 лет для ^{14}C и 12,43 лет для ^3H (Faure & Mensing, 2005).

У стабильных и радиоактивных изотопов есть ряд научных применений. Обычно стабильные изотопы успешно используются для определения наличия различных источников и типов воды и для изучения гидравлических связей между различными водоносными горизонтами или формациями. Для определения источника воды наиболее релевантны стабильные изотопы кислорода ^{18}O и водорода H_2 . Для изучения происхождения формационных вод или для исследования геохимических процессов, влияющих на химию формационных вод в осадочных бассейнах, хлоридные ^{37}Cl , бромидные ^{81}Br и стронциевые $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изотопы могут быть ценными инструментами (Duane et al., 2004; Saeed, 2021; Shouakar Stash, 2008; Shouakar Stash et al., 2006; Wood et al., 2005).

Стабильный изотоп серы ^{34}S в основном используется для определения источника серы. Кроме того, из анализа стабильного кислородного изотопа ^{18}O растворенного сульфата можно получить дополнительную информацию об источниках сульфата и о геохимической среде, в которой образовался сульфат. Бернер и другие (Bernier et al., 2002) использовали ^{34}S и ^{18}O для выявления зон переменного смешивания подземных вод и значительных количеств бактериальной редукции сульфата.

Для оценки взаимодействий воды с минералами, особенно в случаях значительных гидрогеологических изменений, широко применяются стронциевые изотопы $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Например, Мюллер и др. (Müller et al., 1990) использовали стронциевые изотопы для разделения подземной и морской воды в солончаках (равнинные территории между пустыней и океаном) в Абу-Даби.

Сведения о зоне смешения воды можно получить из анализов стабильных изотопов бора ^{11}B .

Радиоактивные изотопы обычно используются для определения возраста воды. Информация о возрасте подземной воды может быть использована для отличия различных источников воды. В общем, для определения возраста воды используются несколько радиоактивных изотопов. В исследованиях подземных вод наиболее часто используются тритий ^3H и углерод ^{14}C . Анализы ^3H разрешают определить возраст подземных вод до примерно пятидесяти лет, и они были использованы для идентификации гидравлических связей между водами разных источников. Однако они потеряли свою ценность, поскольку дополнительный источник ^3H образовался в 1950-х и 60-х годах, поэтому 50-летний период истек. Анализ ^{14}C позволяет оценить возраст (т. е. время пребывания подземных вод) до 30 000 лет и обеспечивает данные возраста, которые могут быть полезными для сравнения воды из разных водоносных слоев. При использовании изотопов для исследования происхождения или истории формационных вод важно понимать изотопные характеристики, связанные с различными естественными процессами (Faure & Mensing, 2005; McMahon et al., 2019, 2021; Saeed, 2021).

8.2 Изотопы воды

Изотопы кислорода и водорода в H_2O стали наиболее полезными инструментами для изучения происхождения и эволюции подземных вод. Обзоры этой темы предоставлены публикациями Харака и Тордсенем (Kharaka & Thordsen, 1992), Шеппардом (Shepard, 1986), а также Фауром и Менсингом (Faure & Mensing, 2005). До использования изотопов обычно считалось, что большая часть формационных вод в морских осадочных породах заперты в порах осадочных пород в момент их осаждения (т. е. это коннатная вода - морская первичная вода), (White et al., 1963). Клейтон и другие (Cleyton et al., 1966) впервые использовали изотопный состав, чтобы показать, что вода в нескольких осадочных бассейнах не является коннатной, а в основном имеет метеорное происхождение.

Коннатная вода в осадочных бассейнах обычно теряется из-за уплотнения, перемешивания и промывки. Обширное использование изотопов воды, растворенных веществ и минералов в сочетании с изучением региональной геологии и палеогидрологии

показало, что подземная вода в большинстве случаев имеет сложную историю и часто является смесями вод различного происхождения (Birkle et al., 2002, 2009; Graf et al., 1965; Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka & Thordsen, 1992).

Изотопный состав современных атмосферных осадков и поверхностных вод имеет сложное распределение и тяжело контролируемо, особенно в горных районах. Данные по их изотопному составу вместе с данными о палеоклимате и региональной палеогеографии могут быть использованы для выявления изотопного состава старой поверхностной воды, включая океанскую воду. Понимание этих параметров необходимо для интерпретации происхождения глубоких бассейновых рассолов (Kharaka & Thordsen, 1992). Реакции между водой и минералами, растворенными веществами, связанными газами и другими жидкостями, с которыми они взаимодействуют, могут изменять изотопный состав воды, особенно значение $\delta^{18}\text{O}$ (O'Neil & Kharaka, 1976; Kharaka & Hanor, 2014). Обозначение дельта (δ) указывает на относительное различие, в тысячных долях, изотопных соотношений образца и эталонного образца. Помимо смещения воды различного изотопного состава, основными процессами, изменяющими изотопный состав формационной воды в осадочных бассейнах, являются следующие:

1. изотопный обмен между водой и минералами;
2. испарение и конденсация;
3. фракционирование, вызванное мембранными свойствами пород; и
4. изотопный обмен между водой и другими жидкостями, особенно нефтью.

8.2.1 Формационная вода, возникшая из голоценовой метеорной воды

Изотопный состав воды в некоторых бассейнах указывает на то, что формационная вода связана в основном с недавней местной метеорной водой (Clayton et al., 1966; Hitchon & Friedman, 1969; Kharaka & Thordsen, 1992). Значения для формационной воды, связанной с молодой местной метеорной водой (рисунок 32), показывают сдвиг изотопов водорода, дополнительно к обычно наблюдаемому сдвигу изотопов кислорода. Происхождение этих сдвигов различно, но линии, подходящая по графику δD и $\delta^{18}\text{O}$ (рисунок 32) в каждом случае пересекают глобальную линию метеорной воды (GMWL; Craig, 1961) при значениях, приближенных к значениям современной метеорной воды в области загрузки (Clayton et al., 1966; Kharaka & Thordsen, 1992).

Изотопы кислорода и водорода формационной воды иногда не достаточны по себе для установления происхождения воды. Как показал Харака и др. (Kharaka et al., 1973), графики значений и TDS, а также геология и палеогеография указывают на коннатное морское происхождение воды из макадамской формации (эоцен) северной части Кеттлемана, штат Калифорния, США, и метеорное происхождение для вод вышележащих формаций. Изотопные данные (рисунок 32) могут указать метеорное происхождение для

обоих типов воды, так как они лежат в пределах значений GMWL на том же тренде. В Альбертском бассейне, Канада, данные по изотопам воды (Hitchon & Friedman, 1969) в сочетании с режимом течения формационных вод, соленостью и геологическими данными (Bachu, 1995; Karsten & Bachu, 2002) указывают на сложную эволюцию формационных вод. В некоторой формационной воде доминирует метеорная вода, но вода более глубоких зон, состоит преимущественно из измененной коннатной воды. Смесь этих двух типов вод присутствует во многих частях бассейна.

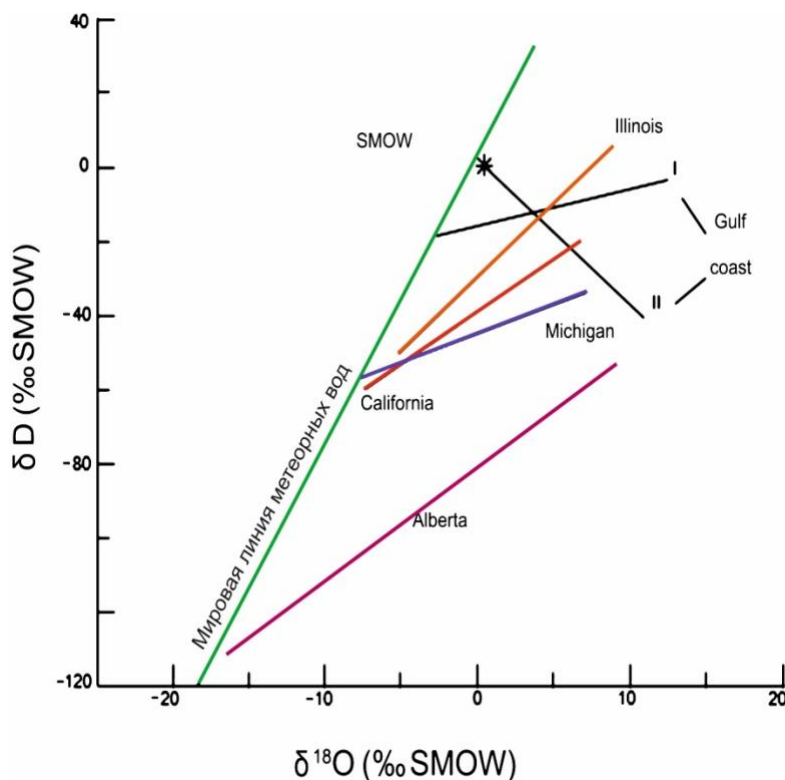


Рисунок 32 - Изотопный состав добываемой воды из нескольких бассейнов Северной Америки (оригинальные данные Clayton et al., 1966; Hitchon & Friedman, 1969; Kharaka et al., 1973, 1979). За исключением Gulf Coast (II), линии изотопов пересекают Глобальную линию метеорной воды (GMWL; Craig, 1961) в точках с изотопными значениями современной метеорной воды в этом районе (Kharaka & Thordsen, 1992). * SMOW - стандарт среднего значения для океанской воды.

8.2.2 Формационная вода, возникшая из "старой" метеорной воды

Комбинация стабильных изотопов воды в сочетании с определениями возраста на основе ^{14}C и других радиоактивных изотопов показала, что воды во многих нефтяных месторождениях представлены "старой" метеорной водой, то есть старше голоценовой и, вероятно, старше плейстоценовой (Bath et al., 1978; Clark and Fritz, 1997; Kharaka and Thordsen, 1992). Клейтон и другие (Clayton et al., 1966) первыми показали, что ряд образцов

формационных вод из бассейнов Мичигана и Иллинойса, вероятно, были загружены во время плейстоценовой эпохи, поскольку значения $\delta^{18}\text{O}$ в этих образцах были намного ниже, чем у современной метеорной воды.

Харака и др. (Kharaka et al., 1979) и Харака и Каротерс (Kharaka and Carothers, 1986, 1988) представили доказательства наличия метеорной воды, старше плейстоцена, в осадочных бассейнах. Эти авторы продемонстрировали изотопные и химические данные для формационной воды из нефтяных и газовых скважин, используемых для разведки и добычи на Северном склоне Аляски. Образцы воды были получены из коллекторских пород на глубинах от 700 до 2800 м и возрастом от миссисипского до триасового. Вода из всех этих пород удивительно похожа по содержанию растворенных твердых веществ ($1,9$ до $2,4 \times 10^4$ мг/л) и по концентрации основных катионов и анионов. Прямая регрессии по значениям δD и $\delta^{18}\text{O}$ для этой образцова воды (рисунок 33) пересекает линию метеорной воды при значениях δD и $\delta^{18}\text{O}$ 65 промилле и 7 промилле соответственно. Эта линия не проходит через значения для стандартной средне океанской воды (SMOW) или для нынешней метеорной воды. Вывод, сделанный на основе этих исследований, заключается в том, что формационная вода имеет метеорное происхождение, но загружалась в период, когда на Северном склоне был совершенно иной климат. Соотношение между среднегодовой температурой и изотопным составом метеорной воды (Dansgaard, 1964) предполагает, что среднегодовая температура в районе Брукс-Рейндж, Аляска, — наиболее вероятной зоны загрузки — была на $15-20$ °C выше, чем в 2023 году. Палеоклиматические показатели указывают, что среднегодовые температуры на севере Аляски были на таком же уровне во время миоцена, а также на протяжении большей части раннего Кайнозоя и Мезозоя (Bryant, 1997).

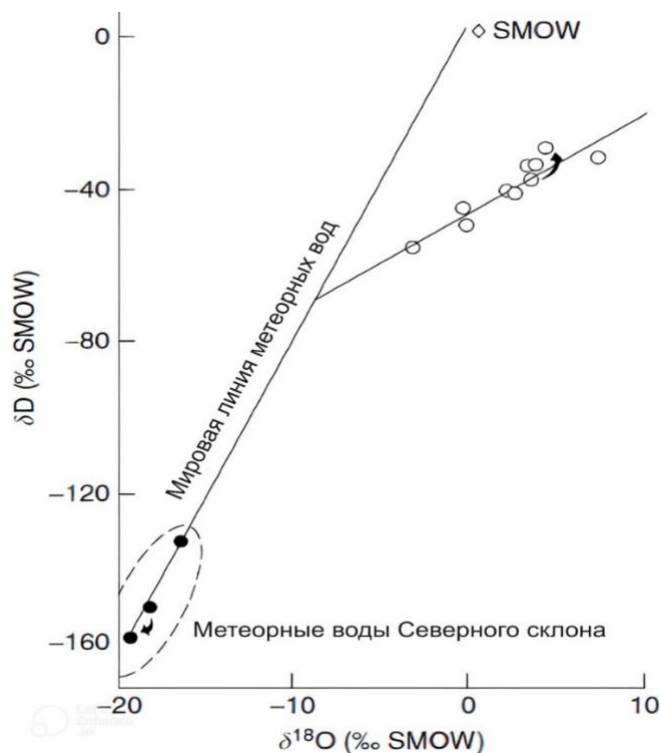


Рисунок 33 - Изотопный состав добываемой воды на объекте Северный Склон (Аляска, США) с линией регрессии методом наименьших квадратов, проведенной через данные (белые круги). Также показаны значения для SMOW, метеорной воды в этом районе и глобальная линия метеорных вод. Линия, проходящая через значения подземных вод Северного Склона, не проходит ни через SMOW, ни через местную метеоритную воду, но пересекает мировую линию метеорных вод в месте, где климат был бы гораздо теплее, чем в наши дни. Стрелки указывают скорректированные значения (Kharaka and Carothers, 1988). SMOW - стандарт среднего значения для океанской воды.

8.2.3 Формационная вода, возникшая из коннатной морской воды

Захороненная (коннатная) морская вода является важным компонентом флюида в осадочных бассейнах. Во многих морских осадках, особенно в глубоководных пелагических и полупелагических осадках, в потоке жидкости и переносе растворителей преобладают адвекция и молекулярная диффузия, обусловленные уплотнением (Bernier, 1980). Более динамичная флюидная обстановка наблюдается на континентальных шельфах, где метеоритные воды, обусловленные топографическими факторами, могут смешиваться с морской поровой водой (Hesse, 1990). Как отмечалось ранее, морская вода представляет собой жидкость с преобладанием Na-Cl, а другими основными соединениями и элементами являются SO₄, Mg, Ca и K. Относительная пропорция этих растворенных веществ почти постоянна во всех мировых океанах, за исключением истощенной, аноксичной донной воды в закрытых подводных бассейнах. Большая часть воды,

запечатанной в морских отложениях на момент осаждения, была морской водой. Однако эта вода подвергалась непрерывному диагенезу и изменению состава с течением времени и глубиной захоронения (Hesse, 1990; Schulz, 2000). Обычно содержание Са систематически увеличивается, в то время как содержание Mg и К постоянно снижается с глубиной, с незначительным изменением солености.

Изменения в содержании Са и Mg обычно считают результатом гидролиза силикатных минералов в подстилающих океанических базальтах (Hesse, 1990). Понижение содержания, растворенного К может быть связано с образованием калийсодержащего минерала, цеолита (филлипсита), и адсорбцией путем ионообмена на глинах. Часто наблюдается заметное понижение значения $\delta^{18}\text{O}$ в морской межзерновой воде, отражающее предпочтительное удаление тяжелого кислорода при формировании филлосиликатов в измененных интрузивных породах и вулканокластических осадках. Отмечены также повышения уровня $\delta^{18}\text{O}$ в разрезах скважин программы глубоководного бурения на морском дне, содержащих газовые гидраты. Концентрация кремнекислоты обычно сильно варьирует в зависимости от глубины и зависит от литологии. Например, повышенные концентрации кремнекислоты обнаружены в кремнистых осадках. Перекристаллизация биогенных пелагических карбонатов высвобождает значительные количества Sr, но, по-видимому, не оказывает значительного влияния на градиенты концентрации Са.

За исключением растворения эвапоритов, хлориды не участвуют в минерально-жидкостных реакциях в морских разрезах. Изменения в содержании хлоридов, которые наблюдаются в участках без эвапоритов, связаны со смешиванием с пресной водой, высвобождаемой из газовых гидратов, потерей воды в реакциях гидратации и, возможно, незначительными изменениями в хлорности морской воды во время гляциально-межгляциальных циклов. В более богатых органическим веществом гемипелагических осадках условия окислительно-восстановительного равновесия становятся все более восстановительными с увеличением глубины. В результате последовательности реакций окислительно-восстановительного характера, схожих с теми, что характерны для континентальных подземных вод, содержание растворенного аммиака, фосфата и щелочности обычно увеличивается в верхней части колонки осадков, а растворенный сульфат уменьшается в результате редукции до сульфида (Bernier, 1980).

Бассейн Мексиканского залива - пример того, где формационная вода изначально имела коннатное морское происхождение. В результате интенсивного бурения на нефть, была обнаружена очень мощная толща (до 15 000 м) кайнозойских терригенных сланцев, алевролитов и песчаников; крупных несоответствий нет. Тонкозернистые отложения содержат наибольший процент коннатной воды на момент осаждения (начальная

пористость составляла до 80 процентов). Большая часть этой воды была выжата в переслаивающиеся песчаники в процессе уплотнения (Kharaka & Thordsen, 1992).

Еще одной важной характеристикой этих бассейнов являются аномально высокие давления жидкости (геодавления). В северной части бассейна Мексиканского залива, на глубинах, варьирующихся от 2000 м на юге Техаса до более чем 4000 м в некоторых районах побережья Луизианы, встречаются зоны с гидравлическими градиентами давления выше гидростатического (10,5 кПа/м; 0,465 psi/фут) (Kharaka et al., 1985). Расчетные потенциалы жидкости указывают на высокие гидравлические напоры, чем в любой зоне загрузки бассейна, что свидетельствует о ее направлении вверх по уклону геологических пластов. Геологическая и палеогеографическая история северного бассейна Мексиканского залива указывает на то, что поток всегда двигался вверх по уклону и направлялся к зонам загрузки на север и северо-запад, что свидетельствует о том, что большая часть воды является коннатной водой, выжатой из морских сланцев и глин бассейна (Kharaka & Carothers, 1986; Land & Fisher, 1987).

Изотопный состав формационной воды из многих месторождений в северной части бассейна Мексиканского залива (рисунок 34) соответствует общему тренду, проходящему через SMOW и удаляющемуся от метеорной воды этой области. Изотопные данные показывают, что формационная вода в зонах при повышенном давлении и обычном не имеет метеорного происхождения и не является результатом смешивания метеорной воды с океанской. Харака и Каротерс (Kharaka & Carothers, 1986) использовали уравнения массового баланса, чтобы показать, что изотопное взаимодействие между коннатной морской водой и глинистыми минералами с очень легким исходным значением δD (70 промилле) является ответственным за этот необычный изотопный тренд.

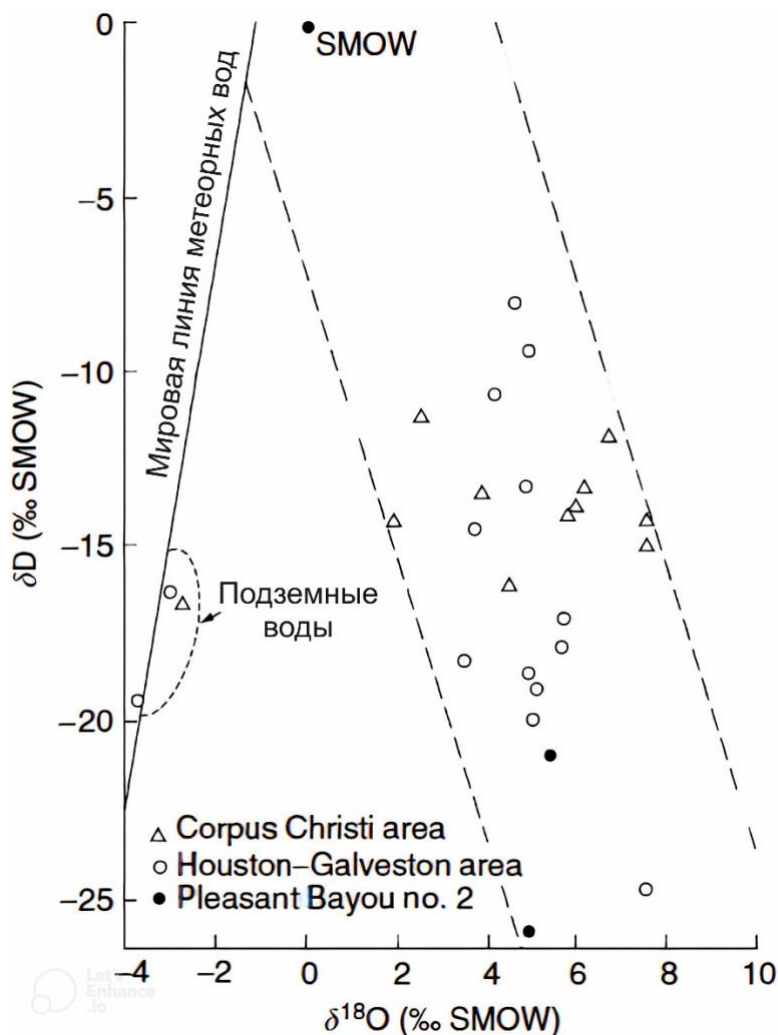


Рисунок 34 - Изотопный состав добываемой воды из северного бассейна Мексиканского залива. Тренд показывает снижение значений δD при увеличении значений $\delta^{18}O$. Также направление проходит через SMOW и находится далеко от местных подземных вод, что указывает на связь с морским генезисом (из Kharaka et al., 1979). SMOW - стандарт среднего значения для океанской воды.

Концентрация и изотопный состав инертных газов в природном газе, добываемом из скважин в бассейне Мексиканского залива, также подтверждают заключение о том, что формационная вода имеет морское коннатное происхождение (Mazor & Kharaka, 1981; Kharaka & Specht, 2008). Наконец, определения возраста с использованием соотношения $^{129}I/^{127}I$ для 60 образцов формационной воды из нескольких нефтяных месторождений в Техасе и Луизиане показали интервал возрастов от 53 до 55 млн лет. Это указывает на сланец группы Уилкоккс как основной источник иода. Моран и другие (Moran et al., 1995) отметили, что даже более древний сланец (мезозойского возраста) не может быть исключен из-за неопределенностей в оценке состава компонента фрагментации.

8.2.4 Коннатная вода, ассоциированная с эвапоритами

Подвергшая испарению морская вода, запечатанная в осадках соли, соседних осадках и породах (рассол, рапа, горькая вода), вероятно, является важным компонентом формационных вод в нескольких осадочных бассейнах (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987; Moldovanyi & Walter, 1992). Центральный бассейн соляного купола Миссисипи является таким бассейном. Изотопный состав формационных вод (рисунок 35) разделяется на три основные группы. Образцы из пород юрского возраста (формации Смаковер и Норфлет) имеют значения δD от -1 до -3 промилле, сравнимые с SMOW; они также имеют значения $\delta^{18}O$ от 5,1 до 7,3 промилле, т.е. сильно обогащены ^{18}O . Образцы, полученные из пород мелового периода, имеют значения δD (-9 до -13 промилле), обедненные дейтерием по сравнению с SMOW, и с образцами из пород юрского возраста. Наконец, образцы, полученные из неглубоких подземных вод в этом районе, имеют значения, которые располагаются близко к глобальной линии метеорных вод. Значения $\delta^a D$ (рисунок 35) дают измерения D/H в терминах активности дейтерия в растворах высокой солености, рассчитанные с использованием коэффициента коррекции от Софера и Гата (Sofer & Gat, 1972).

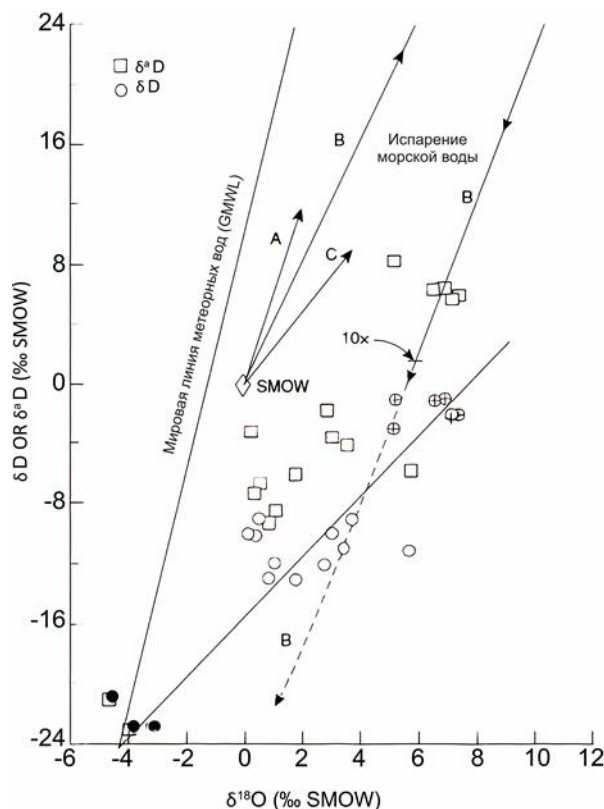


Рисунок 35 - Изотопный состав местных неглубоких подземных вод (черные круги), формационных вод юрского периода (открытые круги с крестом) и вод из меловых пород (открытые круги) из центрального бассейна соляных куполов Миссисипи. Белые квадраты показывают значения δ^2D , которые были вычислены на основе значений δD и поправочного коэффициента (Sofer and Gat, 1972). Направления, исходящие из SMOW — это диапазон траекторий для морской воды, подвергающейся испарению. Линия «В» рассчитана Хольсером (Holser's, 1979) для испарения морской воды на побережье Мексиканского залива. Также указана линия регрессии методом наименьших квадратов для значений δD и $\delta^{18}O$ (Kharaka et al., 1987). SMOW - стандарт среднего значения для океанской воды.

Изотопный состав этих вод подтверждает вывод, сделанный на основе графиков бромида против хлорида и комбинаций других химических компонентов (Carpenter et al., 1974; Kharaka et al., 1987; Stoessell and Carpenter, 1986), что формационные воды в породах юрского возраста являются испаренной морской водой. Значения δD и $\delta^{18}O$ испаряющейся морской воды (линия В на рисунке 35) изначально увеличиваются с увеличением испарения, но при больших степенях испарения линия образует петлю (петля не показана), а затем меняет направление (Holster, 1979). Существует несколько траекторий изменения изотопов воды в процессе испарения морской воды; Кнаут и Беунас (Knauth and Beeunas, 1986) показали, что линия В на рисунке 36 наиболее вероятная траектория для

испарения морской воды на побережье Мексиканского залива. Эта линия проходит очень близко к точке, дающей значения d (точка пересечения с осью x) для воды из образования Норфлет соответствуют тому, что ожидается от испаряющейся морской воды в точке осаждения галита. Значения d в образцах из формации Смаковер первоначально были близки к значениям из формации Норфлет; сдвиги в значениях d на 1-2 ‰, вероятно, связаны с изотопным обменом с окружающими карбонатными минералами (Heydari and Moore, 1989).

8.2.5 Рассолы смешанного происхождения

Формационная вода в осадочных бассейнах имеет высокую подвижность, что приводит к смешиванию воды разного возраста или разного происхождения и возраста (Kharaka & Carothers, 1986; Worden et al., 1999; Ziegler & Coleman, 2001). Хичон и Фридман (Hitchon & Friedman, 1969). Указанные авторы провели очень подробное изотопное и химическое исследование поверхностных и формационных вод в западном осадочном бассейне Канады. Используя расчеты баланса массы для дейтерия и общей минерализации, они пришли к выводу, что наблюдаемое распределение дейтерия в формационной воде лучше всего объясняется смешиванием диагенетически модифицированной морской воды с 2,9-кратным объемом свежей метеорной воды. Они объяснили обогащение пластовой воды $\delta^{18}\text{O}$ интенсивному обмену с карбонатными породами.

Другие примеры глубинной бассейновой воды, связанной с простым смешиванием метеорной воды с морской коннатной водой, были задокументированы в Днепро-Донецком бассейне, Украина (Vetshteyn et al., 1981), и в Сакраментской долине, Калифорния, США (Berry, 1973; Kharaka et al., 1985). На основе изотопов воды и химических данных в бассейне Пало-Дуро, Техас, США, Кнаут (Knauth, 1988) указал на обширное смешивание между рассолами и двумя импульсами (взбросами) метеорной воды с разными изотопными составами.

Смешивание воды одного происхождения, но подвергнутой различным процессам, вероятно, распространено в осадочных бассейнах. Харака и др. (Kharaka et al., 1985) использовали значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ и химический состав формационной воды из месторождения Хай-Айленд у побережья Техаса, США, чтобы показать (рисунок 36), что формационная вода в породах резервуара плейстоценового возраста включала в себя смешивание двух типов коннатной морской воды. Один из экстремумов представляет собой практически неизмененную коннатную морскую воду плейстоценового возраста (образцы 6 и 7 на рисунке 36); другой (образец 5) является химически и изотопно измененной морской коннатной водой, возможно, миоценового возраста. Приблизительно

одинаковые пропорции смешивания были получены с использованием значений стабильных изотопов (рисунок 36) и концентраций натрия, хлорида, кальция и лития.

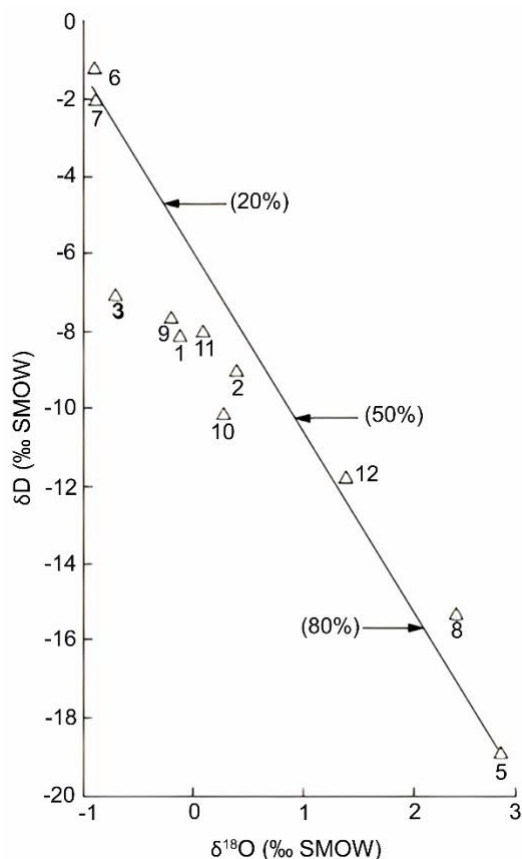


Рисунок 36 - Изотопный состав добываемой воды с месторождения Хай-Айленд, на шельфе штата Техас, США. Проценты представляют собой пропорции смешивания глубинного рассола с морской водой, связанной с плейстоценом. Образцы 6 и 7 представляют собой по существу немодифицированную морскую воду плейстоценового возраста; образец 5 представляет собой химически и изотопно модифицированную морскую воду, возможно, миоценового возраста (по данным Kharaka et al., 1985). SMOW – стандарт океанской воды.

8.3 Изотопный состав растворенных элементов

Значительные успехи в изотопном анализе за последние несколько десятилетий значительно расширили наши знания об изотопном составе природной воды (Ajemigbitse et al., 2020; Bagheri et al., 2014; Birkle et al., 2010; Bullen et al., 2001; Capo et al., 2014; Fantle & Bullen, 2009; Kharaka et al., 2017; McMahon et al., 2019, 2021; Tasker et al., 2020). Теперь

доступны точные данные об изотопных составах водорода, кислорода, углерода и серы, а также большой объем данных о стронции, боре и изотопах инертных газов. Появляются новые данные об изотопной систематике лития, хлорида, бромида и йода в бассейновой воде. Применения изотопной геохимии в исследованиях осадочных бассейнов включают идентификацию источников растворов и количественную оценку степени обмена между породой и водой, отслеживание путей движения флюидов, определение палеотемператур, а также расчет возраста и времени пребывания флюидов в бассейнах. Систематика многих изотопных систем, таких как система стронция, хорошо изучена для формационной воды. Некоторые системы, такие как для бромида, находятся на начальном этапе; другие, такие как стабильная изотопная геохимия хлорида, сталкиваются с нерешенными вопросами, касающимися их интерпретации.

В данном разделе рассматриваются стабильные изотопы бора, лития, углерода, серы, хлорида, бромида, стронция и кальция. Мы делим стабильные изотопы на традиционные и нетрадиционные и предоставляем обзорное обсуждение радиоактивных изотопов и методов датирования возраста. Недавние обзоры других изотопных систем, включая инертные газы, использовались в гидрогеологии и представлены в работах Кука и Герцгега (Cook & Herczeg 2000), Буллена (Bullen, 2011), Хараки и Хэнора (Kharaka & Hanor, 2014).

8.3.1 Изотопы бора

У бора существуют стабильные изотопы с атомными массами 10 и 11. Их естественные распределения составляют соответственно 19,82% и 80,18% (Aggarwal et al., 2000; Marschall & Foster, 2018; Palmer & Swihart, 1996). Анализы отношений изотопов $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ публикуются в стандартной записи дельта-обозначения $\delta^{11}\text{B}$ промилле. Природная вода имеет значения $\delta^{11}\text{B}$ от -16 до +60 промилле относительно стандартной воды SRM NBS 951. Этот исключительно широкий диапазон отражает большую изменчивость изотопного состава источников бора и большие факторы фракционирования, связанные с разделением бора между жидкой и твердой фазами (Barth, 1998). Основные факторы в изотопном фракционировании бора - это предпочтение ^{10}B к тетраэдрической координации с кислородом (либо в ионе бората $\text{B}(\text{OH})_4^-$ или на поверхности и в узлах решеток минералов силикатов), а ^{11}B к треугольной координации с кислородом, как в растворенной борной кислоте $\text{B}(\text{OH})_3$. При диагенетических условиях бор в основном находится в треугольной координации в растворе, но в тетраэдрической координации в силикатах. Фракционирование менее специфично для минерала, чем для типа координации (Williams et al., 2001a). Легкие изотопы обычно сосредотачиваются в более летучей фазе из-за их более высокой частоты колебаний, но бор является исключением из-за важности состояния координации в фракционировании его изотопов. Значение $\delta^{11}\text{B}$ в морской воде составляет

40 промилле; в морских карбонатах - от 10 до 30 промилле; в континентальных горных породах и кремнисто-кластических осадках - от 15 до 5 промилле (Aggarwal et al., 2000; Marschall & Foster, 2018; Palmer & Swihart, 1996). Значения изотопов бора для формационной воды побережья Мексиканского залива варьируют от 1 до 50 промилле (Land & Macpherson, 1992a). В общем наблюдается снижение $\delta^{11}\text{B}$ при увеличении глубины и температуры, отражая высвобождение легкого бора в процессе диагенеза кремнистых минералов.

Во время глубокого диагенеза в процессе погружения часть бора реинкорпорируется в кристаллические решетки. Следовательно, $\delta^{11}\text{B}$ диагенетических минеральных фаз должен отражать $\delta^{11}\text{B}$ окружающей среды. Поскольку замещение бора на место кремния включает разрыв Si-O связей, должно произойти совпадающее изменение $\delta^{18}\text{O}$ минеральных фаз. Однако, фракционирование бора настолько велико, что значение $\delta^{11}\text{B}$ подвержено более существенным изменениям под влиянием обмена флюида и породы в условиях диагенеза, чем $\delta^{18}\text{O}$. Уильямс и др. (Williams et al., 2001b) разработали уравнение фракционирования бора на основе этой концепции, которое можно использовать для определения палеотемператур.

8.3.2 Изотопы лития

У лития существуют два стабильных изотопа ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ с распределением в 7,5% и 92,5% соответственно. Литий - растворимый щелочной элемент. Из-за его маленького ионного радиуса (0,78 Å) он ведет себя скорее как магний (0,72 Å), чем как другие щелочные металлы. Li^+ имеет тенденцию замещать Al^{3+} , Fe^{2+} , и особенно Mg^{2+} . Из-за большой разницы в относительной массе изотопы лития могут проявлять значительное фракционирование, как это было показано высокоточным изотопным анализом.

Обычно изотопные составы лития сообщаются в терминах $\delta^6\text{Li}$, что необычно, поскольку избыток более тяжелого изотопа находится в знаменателе (Chan et al., 2002)). $\delta^6\text{Li}$ определяется уравнением (9).

$$\delta^6\text{Li}(\text{permil}) = \left[\frac{\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \right)_{\text{образец}}}{\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \right)_{\text{стандарт}}} - 1 \right] \times 1,000 \quad (9)$$

Таким образом, значение $\delta^6\text{Li}$ в морской воде составляет в среднем -32‰, что делает его изотопно-легким. Морские осадки имеют значения $\delta^6\text{Li}$ от +1 до -15‰ и являются гораздо более тяжелыми. Другие отмеченные диапазоны значений $\delta^6\text{Li}$ для геологических пород включают базальты срединно-океанических хребтов от -8 до -21 промилле,

гемипелагические глины от -9 до -15 промилле и континентальные коренные породы от -8 до -21 промилле (Huh et al., 1998). Все изотопы лития относятся к стандарту NBSL SVEC (Clark & Fritz, 2013).

Чан и др. (Chan et al., 2002) исследовали изотопный состав лития в попутной воде нефтяного месторождения Хелец-Кохав на южной побережье Израиля. Концентрации хлорида в формационной воде варьируют от 18 000 до 47 000 мг/л и, предположительно, представляют собой морскую воду, преобразованную в результате испарения, до стабильности гипса и затем измененную растворением галита. Концентрации лития варьируются от 0,97 мг/л до 2,3 мг/л и увеличиваются с увеличением содержания хлорида. Значения $\delta^6\text{Li}$ изменяются от -198 до -30‰ и показывают значения легче морской воды (-32‰), что свидетельствует о поступлении лития из горных пород, а не в результате испарения морской воды.

8.3.3 Изотопы углерода

Происхождение неорганического и органического углерода в осадочных бассейнах и систематика его изотопов привлекло большое внимание исследователей (Clark & Fritz, 1997; Kharaka & Hanor, 2014). Стабильный изотопный состав растворенных углеродных соединений, таких как HCO , $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{CH}_4(\text{aq})$ и органических кислот, обычно сообщается как $\delta^{13}\text{C}$ промилле PDB (Pee Dee Belemnite, образец раковин белемнита, найденный на берегах реки Пи Ди в Калифорнии, США). Существуют два основных резервуара углерода в осадочных бассейнах: морской карбонатный с $\delta^{13}\text{C}$ значениями от 0 до 4 промилле и органический углерод со значениями от -10 до -35 промилле. Бактериальное и термогенное восстановление органического вещества в метан производит два изотопно отличающихся резервуара CH_4 : биогенный CH_4 с $\delta^{13}\text{C}$ от -50 до -90 промилле и термогенный CH_4 с $\delta^{13}\text{C}$ от -20 до -50 промилле.

Каротерс и Харака (Carothers and Kharaka, 1980) сообщили о значениях $\delta^{13}\text{C}$ для растворенного неорганического углерода в формационной воде из нефтяных месторождений Калифорнии и Техаса и обсудили источники и реакции, обуславливающие значения $\delta^{13}\text{C}$ от -20 до 28 промилле. Растворение карбонатных минералов и окисление восстановленного углерода оба порождают бикарбонат как побочный продукт. Эмери и Робинсон (Emery and Robinson, 1993) сообщили о диапазоне от -60 до 10 промилле в зависимости от источника углерода и фракционирования, сопровождающегося возникновением HCO .

Все больше фактов указывает на то, что большие объемы CO_2 , наблюдаемые в таких бассейнах, как Паннонский бассейн, Венгрия; бассейн Купер-Эроманга, Австралия; и грабен Южный Викинг, Северное море, могут иметь глубоко залегающие источники (Wycherley et al., 1999). Изотопный состав CO_2 , высвобождаемого в результате мантийных,

глубинных и малоглубинных высокотемпературных процессов, по оценкам, занимает промежуточное положение между значениями для неорганического карбоната и органического углерода. Уайчерли и др. (Wycherley et al., 1999) приводят следующие значения: магматическое происхождение/выделение из мантии, -4 до -7 промилле; региональный метаморфизм, 0 до 10 промилле; контактный метаморфизм карбонатов, -2 до -12 промилле и контактный метаморфизм углей, -10 до -20 промилле. Следует отметить, что из-за разнообразных источников углерода с различными значениями $\delta^{13}\text{C}$, а также из-за легкости изотопного обмена и повторного равновесия, изотопы углерода не являются очень надежным диагностическим маркером и не могут быть использованы самостоятельно для определения его источников (Kharaka et al., 1999b). Изотопы углерода в поверхностных водах обсуждают Кендалл и Доктор (Kendall and Doctor, 2014).

8.3.4 Изотопы серы

Изотопный состав серы в геологических образованиях обычно сообщается в обозначении $\delta^{34}\text{S}$ промилле относительно троилита Каньона Дьябло Венны (VCDT). Изотопная геохимия серы сложна, потому что она существует в нескольких окислительных состояниях, каждое из которых имеет широкий набор механизмов фракционирования (Seal et al., 2000). Три основных окислительных состояния серы: сера в виде сульфата (VI), сульфида (-II) и элементарной серы (0). Ниже $\sim 200^\circ\text{C}$ не биологическая скорость изотопного обмена между растворенным сульфатом и сульфидом медленная, и изотопное равновесие между видами редко встречается (Ohmoto & Lasaga, 1982). Поэтому кинетические эффекты доминируют в изотопной систематике серы в осадочных сульфатах бассейнов. Основные кинетические эффекты связаны с превращением в элементарную серу или сульфид S(-II). Это может быть достигнуто как микробиологически с большими эффектами фракционирования, так и термохимически с минимальным фракционированием. Фракционирование обычно незначительно при окислении сульфида в сульфат (Seal et al., 2000).

Основными источниками сульфата в формационных водах являются растворенный морской сульфат, сульфат, полученный в результате растворения галитов, и сульфат, образованный окислением сульфидов. Сульфат разрушается путем превращения в водородо-сульфид. Значение $\delta^{34}\text{S}$ в гипсе примерно на 1.6 промилле только тяжелее сульфата в растворах, из которых он выпадает. Изотопный состав серы в гипсе в фанерозойских отложениях, выпавших из морской воды в процессе испарения, отслеживает изменения изотопного состава серы в морской воде (от примерно 10 до 30 промилле).

Легкие изотопы серы предпочтительно разделяются в сульфиде во время микробиологического превращения SO. Водородо-сульфид значительно легче

предшественника сульфата, тогда как остаточный сульфат тяжелее. Следовательно, редукция сульфата во время раннего диагенеза приводит к повышению $\delta^{34}\text{S}$ остаточного сульфата в поровой воде. Однако термохимическая редукция сульфата при более высоких температурах бассейна обычно создает сульфид, похожий по изотопному составу на исходный сульфат (Machel, 2001).

Дворкин и Ланд (Dworkin and Land, 1996) обнаружили, что значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфата в воде формации Фрио (олигоцен) были изменены добавлением легкой серы, полученной от возможного неорганического окисления пирита при повышенных температурах. Значения $\delta^{18}\text{O}$ растворенного сульфата в этой воде находятся в диапазоне значений, обнаруженных в мезозойских и кайнозойских морских водах, и, по мнению Дворкина и Ланда, отражают сульфат, полученный из глубоких юрских галитов.

Однако этот вывод имеет ограничения, потому что при температуре $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ изотопы кислорода уравниваются между кислородом в воде и в сульфате (Kharaka and Mariner, 1989). Гавриели и другие (Gavrieli et al., 1995) задокументировали два этапа в эволюции изотопного состава серо-сульфатной серы в нефтяных месторождениях юго-запада Израиля. Раннее бактериальное восстановление увеличило $\delta^{34}\text{S}$ остаточного растворенного сульфата миоценового возраста с 20 до 26 промилле. В присутствии сырой нефти дополнительное количество сульфата восстанавливалось и увеличивало значения $\delta^{34}\text{S}$ до максимальных 54 промилле.

8.3.5 Изотопы Хлора

У хлора два стабильных изотопа, ^{37}Cl и ^{35}Cl , и один радиоактивный изотоп: ^{36}Cl (период полураспада 301 000 лет). Устойчивый изотопный состав хлорида в геологических материалах отражается в обычном обозначении $\delta^{37}\text{Cl}$. Морская вода, используемая как изотопный стандарт, имеет $\delta^{37}\text{Cl} = 0$ промилле. Обычно у природной воды значения $\delta^{37}\text{Cl}$ находятся в пределах -1 промилле и +1 промилле. Однако значения -8 промилле были измерены в морской поровой воде. Минералы, в которых хлорид замещает ОН при высоких температурах, имеют значения $\delta^{37}\text{Cl}$ до 7 промилле (Banks et al., 2000).

При испарении морской воды и осаждении галита ^{37}Cl предпочтительно распределяется в твердую фазу, поэтому $\delta^{37}\text{Cl}$ в остаточном рассоле и последующего осажденного галита становятся последовательно более легкими. Однако в последних стадиях испарения предпочтительное включение ^{35}Cl в калиевые и магниевые соли меняет направление фракционирования; остаточный рассол и осажденные соли становятся изотопно тяжелее (Banks et al., 2000; Eastoe et al., 1999). Значение $\delta^{37}\text{Cl}$ галита, осажденного из испаренной морской воды с $\delta^{37}\text{Cl}$ величиной 0, составляет -0,29 промилле. Исто и другие (Eastoe et al., 1999) обнаружили минимальное значение $\delta^{37}\text{Cl}$ -0,9 промилле в рассоле,

полученной во время лабораторного испарения морской воды в начале формирования фаций калия.

Механизмы, которые заставляют фракционировать изотопы хлорида во время диагенеза, до сих пор не установлены (Eastoe et al., 1999). Эггенкамп (Eggenkamp 1998) обнаружил диапазон значений от -0,27 промилле до 4,96 промилле в $\delta^{37}\text{Cl}$ формационной воды из нефтяных месторождений Северного моря. В некоторых месторождениях $\delta^{37}\text{Cl}$ уменьшалось с уменьшением концентрации хлорида. Вода из нефтяных месторождений имела гораздо меньший диапазон $\delta^{37}\text{Cl}$, от 0 процентов до -1,5 промилле при широком диапазоне концентрации хлорида. Соль в бассейне Мексиканского залива имеет значения $\delta^{37}\text{Cl}$ от 0,5 промилле до 0,3 промилле (Eastoe et al., 2001), что соответствует значению $\delta^{37}\text{Cl} = 0,0$ промилле для морской воды юрского периода.

Исто и другие (Eastoe et al., 2001) предположили, что слегка более тяжелые значения для диапировой соли (0,0 до 0,5 промилле) являются результатом инконгруэнтного растворения галита, который, предположительно высвобождает более легкий хлорид. Значения $\delta^{37}\text{Cl}$ формационной воды в бассейне Мексиканского залива находятся в диапазоне от 1,9 промилле до 0,7 промилле. Вода, имеющая значения $\delta^{37}\text{Cl} < 0,6$ промилле, находится в кремнистых осадках эоцен - миоценового возраста, но не в плейстоценовых отложениях или в мезозойских карбонатах, которые содержат воду более высокого значения $\delta^{37}\text{Cl}$. Исто и др. (Eastoe et al., 2001) предположили различия в скорости диффузии ^{35}Cl и ^{37}Cl , как возможный механизм фракционирования.

8.3.6 Изотопы Брома

Изотопная геохимия брома находится на стадии становления, но она оказывается полезной для понимания эволюции рассолов в осадочных бассейнах (Shouakar-Stash, 2008; Shouakar-Stash et al., 2006). У брома два стабильных изотопа, ^{79}Br и ^{81}Br , имеющих относительные массовые распределения 50,7 процента и 49,3 процента соответственно (Eggenkamp & Coleman, 2000). Вариации в изотопном составе отражаются как $\delta^{81}\text{Br}$ (SMOB), где SMOB - стандарт среднего океанического бромида.

Несколько процессов могут вызвать значительное фракционирование изотопов бромида. Это включает концентрацию бромида во время испарения морской воды, окисление бромида до Br_2 и естественное образование органического бромида.

Эггенкамп и Коулман (Eggenkamp and Coleman, 2000) обнаружили диапазон от 0,08 до 1,27 промилле $\delta^{81}\text{Br}$ в формационной воде Северного моря Норвегии. Отрицательная корреляция между $\delta^{81}\text{Br}$ и $\delta^{37}\text{Cl}$ отражает различия в механизмах фракционирования двух изотопных систем.

8.3.7 Изотопы стронция

Стронциевый изотопный состав формационной воды показал большую полезность в качестве инструмента определения источников стронция в воде, степени его обмена с горной породой и доли смешивания различных потоков жидкости, а также в качестве индикатора загрязнения грунтовых вод (например, Armstrong et al., 1998; Capo et al., 2014; Peterman et al., 2010). Стронциевый изотопный состав геологических образцов выражается в виде отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которое может быть измерено с высокой аналитической точностью.

У стронция четыре стабильных изотопа: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{81}Sr (7,0%) и ^{88}Sr (82,58%), и радиогенный изотоп ^{87}Sr , образующийся вследствие распада Rb (период полураспада = $4,88 \times 10^{10}$ лет). Горные породы с высокими начальными концентрациями рубидия, такие как граниты, характеризуются высокими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Горные породы с низкой концентрацией рубидия, образованные из мантийного источника, соответственно имеют более низкие отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. С докембрия $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ морской воды колебалось между $\sim 0,7070$ и $\sim 0,7092$ вследствие изменений в относительных скоростях поступления ^{87}Sr из выветрелых пород континентальной коры, обогащенных этим изотопом и обедненных ^{87}Sr мантийных пород.

Флюиды в осадочных бассейнах, сложенных палеозойскими породами, обычно имеют отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ выше значений современной морской воды, которые являются одновременными или ровесниками возраста отложения нынешних вмещающих отложений. Обогащение происходит вследствие выделения стронция при изменении силикатов. В связи с существенным увеличением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде с момента юрского периода, некоторая формационная вода в кайнозойских осадочных бассейнах фактически имеет отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ниже, чем у современной морской воды из-за добавления стронция, полученного из древних и более глубоких осадочных источников (McManus & Napo, 1993). Осадки, происходящие из таких источников как барит в голоценовых гидротермальных источниках в Мексиканском заливе, имеют более низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, чем современная морская вода (Fu, 1998).

8.3.8 Изотопы кальция

Достоверные результаты для изотопов кальция не были получены до тех пор, пока Рассел и др. (Russel et al., 1978) не опубликовали точный метод определения стабильных изотопных составов кальция с использованием масс-спектрометрии с термической ионизацией двойного спайка. До конца 1990-х годов лишь немногие исследования были посвящены изотопам стабильного кальция. С тех пор количество исследований, занимающихся фракционированием стабильных изотопов кальция, постоянно увеличивается, что отражает как аналитические достижения, так и обнадеживающие результаты, полученные в широком спектре применения в науках о земле и жизни. В своей

книге "Нетрадиционные стабильные изотопы" Тэнг и др. (Teng, 2017) предоставляют детальные аналитические методы, включая протоколы для подготовки образцов и анализа изотопов в приложении к образованию минералов при низких температурах и биоминерализации и указывают на направления будущих исследований.

Изотопы кальция фракционируются в процессе неорганического осаждения из водных растворов в соответствии с их относительными различиями в массе. Величина и знак фракционирования изотопов зависят от состава и структуры твердого вещества, а также физико-химических условий водной среды. Фракционирование изотопов кальция во время экспериментов по осаждению, при четко определенных условиях, в которых поведение Mg, Sr и Ba включены в обсуждение механизмов фракционирования, было описано рядом авторов (Blättler et al., 2015; Böttcher et al., 2012). Тенг и другие (Teng et al., 2017) рассмотрели различные концептуальные модели фракционирования изотопов кальция между карбонатными минералами и водными растворами. Они включают изменчивость изотопов кальция, найденную в неорганических минералах в природной среде, а также фракционирование изотопов кальция, связанное с диффузией ионов, ионным обменом и адсорбцией ионов в водных системах.

8.4 Традиционные и нетрадиционные изотопы

Стабильные изотопы успешно находят применение в области геохимии. Используются два типа стабильных изотопов: традиционные стабильные изотопы, включая C, N, O, S и H, и нетрадиционные стабильные изотопы, такие как Ca, Zn, Cu, Fe, Pd, Cd и другие металлы (Cramer и Jarvis, 2020; Kay et al., 2002; Farkas et al., 2012; Gussone и Dietzel, 2016; Teng et al., 2017). С одной стороны, традиционные изотопы используются более 100 лет в качестве геотермометров, маркеров в гидрологических системах, включая формационные воды, залежи полезных ископаемых и гидротермальные системы. С другой стороны, нетрадиционные изотопы были изучены слабо из-за отсутствия методов и аппаратуры. К счастью, недавние достижения в методиках и разработка новых методов увеличили их применение в различных областях (Bullen, 2009, 2011). Нетрадиционные изотопы использовались в различных геохимических приложениях, в том числе и при отслеживании токсичных загрязнителей Sr и Hg, в горнодобывающей и нефтяной промышленности. Огромная ценность заключается в изучении нескольких изотопных систем совместно с концентрациями растворенных элементов (Bullen, 2011).

Традиционная геохимия стабильных изотопов включает изотопы, измеряемые в основном масс-спектрометрией с газовым источником (Teng et al., 2017). Даже если геохимия изотопов лития была разработана в 1980-х годах на основе масс-спектрометрии термической ионизации, настоящий расцвет так называемой нетрадиционной геохимии стабильных изотопов, был обеспечен развитием многоколлекторных индуктивно-

связанных плазменных масс-спектрометров (МС ICP MS). С тех пор изотопы как легких (например, Li, Mg), так и тяжелых (например, Tl, U) элементов регулярно измерялись с достаточно высокой точностью для выявления естественных колебаний. Большие изменения были задокументированы как в естественных образцах, так и в лабораторных экспериментах для нетрадиционных стабильных изотопов. Эти исследования указывают на следующие факторы, контролирующие степень фракционирования нетрадиционных изотопов во время различных процессов: разница масс между изотопами, изменение окислительного состояния, биологическая чувствительность и летучесть. Среди этих элементов литий демонстрирует самое значительное изотопное изменение в геологических образцах. Поскольку литий не является летучим в геологических процессах и нечувствителен к окислительным реакциям и биологическим процессам, его значительное изотопное фракционирование определяется, в основном, разницей в массе.

Например, хлор демонстрирует вторую по величине изотопную вариацию из-за кинетического изотопного фракционирования во время вулканической дегазации. Изотопы селена также демонстрируют большие изотопные вариации, но это отражает фракционирование изотопов Se, контролируемое окислительно-восстановительными процессами, тогда как большие изотопные вариации ртути в основном связаны с биологическими процессами (Teng et al., 2017).

8.5 Радиоактивные изотопы и определение возраста

Несколько радиоактивных изотопов, образующиеся в основном в результате взаимодействия космических лучей в верхней атмосфере, в частности, ^{14}C (Clark & Fritz, 1997; Mazar, 1997), ^{36}Cl (Andrews et al., 1994; Phillips, 2000), ^{129}I (Fabryka-Martin, 2000; Moran et al., 1995), ^{39}Ar и ^{81}Kr (Aggarwal, 2013; Loosli & Purtschert, 2005; Porcelli et al., 2002; Purtschert et al., 2021), а также общий ^4He (Solomon, 2000), были использованы для определения времени пребывания (возраста) природных вод в осадочных бассейнах (Bethke & Johnson, 2002; Bethke et al., 1999, 2000; Plummer, 2005). Период полураспада ^{14}C , равный 5,73 ка, настолько мал, что его можно использовать только для датирования метеорных вод, находящихся в бассейне, моложе 40 млн. лет. ^{36}Cl ($t_{1/2} = 0,301$ млн. лет) пригоден для датирования воды возрастом до 2 млн лет. Обзор этих изотопных систем приводится в работе (Phillips, Castro, 2014).

Соотношение ^{129}I ($t_{1/2} = 15,7$ млн лет) к общему йодиду может использоваться для оценки возраста до 80 млн лет. Теоретически можно определить еще более длительные периоды времени, используя ^4He , образовавшийся в результате распада урана и тория в породах (Froehlich et al., 1991). Однако полученные возрасты несут большие неопределенности, поскольку радиоактивные изотопы могут иметь несколько источников (Fabryka-Martin, 2000) и часто подвержены фракционированию из-за изотопного обмена и

разделения. Кроме того, происхождение и возраст H_2O в формационной воде, как правило, отличаются от возраста по радиоактивным и другим изотопам (Clark & Fritz, 1997; Kharaka & Thordsen, 1992; Froehlich et al., 1991).

Соотношение ^{129}I к общему йоду в комбинации с соотношением $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ успешно использовали при оценке времени подземной воды, для отслеживания миграции солей и идентификации источников углеводородов (например, Fabryka-Martin, 2000). Однако этот метод также может быть использован для демонстрации трудностей в датировке "очень старой" формационной воды. Эти трудности включают следующие:

1. Отношения $^{129}\text{I}/\text{I}$ обычно находятся в пределах от 20×10^{-15} до 1500×10^{-15} , что требует использования масс-спектрометра с ускорителем для их измерения.
2. Существуют значительные неопределенности в правильном значении начальных отношений $^{129}\text{I}/\text{I}$.
3. Могут возникать ошибки при оценке скорости подземного выделения ^{129}I в результате спонтанного деления ^{238}U .
4. Возможно, дополнительное (диагенетическое) выделение ^{129}I из органических осадков, как, например, в работах (Fabryka Martin, 2000, Moran et al., 1995).

По нескольким указанным выше причинам отношения $^{129}\text{I}/\text{I}$ и $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ не могут быть использованы для оценки времени пребывания или перемещения воды в водоносном пласте реки Милк, Альберта, Канада (Fabryka Martin, 2000).

Возраст включений соленой воды в соляных куполах Луизианы оценивался 8 миллионов лет на основе отношений $^{129}\text{I}/\text{I}$, предполагая отсутствие значительного локального образования ^{129}I из-за низкой концентрации урана в соли (Fabryka Martin et al., 1985). Моран и другие (Moran et al., 1995) обнаружили, что сравнение измеренных отношений с кривой распада гидросферного ^{129}I указывает на возраст источника, который больше, чем возраст водовмещающих пород, что свидетельствует о миграции соленой воды из более древних и глубоких источников. Исправления на фиссиогенный (т. е. образованный ядерным делением) компонент ^{129}I дали эоценовый возраст (53-55 млн лет) для соленой воды, находящейся в миоценовых резервуарах. Однако источники мезозоя не могли быть исключены из-за неопределенностей в оценке величины фиссиогенного компонента. Некоторые из измеренных отношений $^{129}\text{I}/\text{I}$ показали, что соленая вода находилась в формациях с локально высоким содержанием урана (Moran et al., 1995).

8.6 Упражнения к разделу 8

[Ссылка на упражнение 14](#) ↴

[Ссылка на упражнение 15](#) ↴

9 Геохимия попутной воды в бассейнах с соляными куполами

9.1 Введение в геохимию воды соляных куполов

Соленость воды, добываемой вместе с сырой нефтью и природным газом, часто выше пресной воды и нормальной морской воды. Это повышенное содержание соли обычно пространственно связано с наличием эвапоритов, в частности, доминирующих эвапоритов галита. Эта высокосоленая вода может отражать частично присутствие испарившейся морской воды, но чаще всего является результатом подземного растворения эвапоритов. Осадочные бассейны с крупными соляными куполами представляют особый интерес для изучения происхождения соленой формационной воды и воды, добываемой вместе с нефтью и газом. Это связано с тем, что соляные купола и соляные пласты могут простираться вертикально на многие километры осадочного разреза. Тем самым эти объемные осадочные породы могут влиять на соленость и химический состав формационной воды больших территорий.

Этот раздел посвящен происхождению и свойствам формационной воды южной провинции соляных куполов Луизианы, хорошо изученному региону в рамках тектонического и осадочного бассейна «Мексиканского залива». Мы используем термин Мексиканский залив для обозначения геологического бассейна Мексиканского залива, а не для обозначения самого Мексиканского залива.

Большое внимание уделялось физическому взаимодействию «соль-осадочные породы» в бассейне Мексиканского залива из-за их важности для структурной и тектонической эволюции этого бассейна и разработки путей миграции и накопления в ловушках сырой нефти и природного газа (Jackson et al., 1995). Однако также существует важное химическое взаимодействие «соль-осадочные породы», включающее подземное растворение галита, образование плотного подземного раствора и геохимическое взаимодействие этого раствора с кремнисто-кlastическими и карбонатными осадками во время захоронения и диагенеза.

Смешивание рассола, образованного из галита, с окружающей морской и пресной водой привело к значительной пространственной вариации солености формационной воды в бассейне Мексиканского залива. Вариация солености способствует пространственной изменчивости плотности жидкости, что может стимулировать как локальный, так и региональный ее потоки. Вариации солености на небольших участках и резервуарах использовались для документирования поступления жидкости вверх вдоль разломов (Esch & Hanor, 1995; Lin & Nunn, 1997; Roberts & Nunn, 1995) и для

обеспечения доказательств пространственного разделения и непрерывности пласта (Bruno & Hanor, 2003). Соленость также в значительной степени влияет на такие свойства воды, как плотность, вязкость и межфазное натяжение в углеводородных пластах, которые необходимы для точного моделирования пласта (Willhite, 1986) и для прогнозирования поведения попутной воды во время ее утилизации.

Провинция соляных куполов южной Луизианы (рисунок 37) была производителем нефтяных отходов, рассолов и других сбросов. Некоторые аспекты обсуждения соляных куполов южной Луизианы и связанной формационной воды в данном разделе, основаны на предыдущих обзорах Ханора (Hanor, 2004) и Ханора и Макинтоша (Hanor and Macintosh, 2007). Термины автохтонный и аллохтонный (буквально, та же земля и другая земля) часто используются при изучении соляной тектоники. В этой книге мы используем термин автохтонный для обозначения соляных масс, которые находятся в своем первоначальном стратиграфическом положении; соляные купола и соляные пласты, которые были физически перемещены из своего первоначального месторасположения, называются аллохтонными.

9.2 Геологическое строение бассейна Мексиканского залива

Бассейн Мексиканского залива начал формироваться в триасовом периоде в результате растяжения литосферы и распространения морского дна, связанного с распадом Пангеи (Salvador, 1991; Worrall & Snelson, 1989). Обширная морская трансгрессия в среднеюрском периоде, связанная с обширным региональным опусканием, привели к отложению мощных интервалов эвапоритов с преобладанием галита, известных как Луаннские соли, на большей части залива.

Кварцевые и морские песчаники, красноцветные отложения и конгломераты перекрывают Луаннские соли практически во всем бассейне (рисунок 37). Первая значительная морская трансгрессия произошла в позднеюрском периоде, что привело к отложению мелководных карбонатов формации Смаковер. За этим последовало значительное поступление кремнисто-кластических осадков в позднеюрском и меловом периодах.

Тип осадконакопления в бассейне Мексиканского залива радикально изменился в начале кайнозойской эры вследствие значительного поступления большого количества кремнисто-кластических осадков с севера и северо-запада. Эти осадки отложились в основном в серии крупных впадин, расположенных вблизи позднемелового континентального шельфа. Южная Луизиана стала основным регионом осадконакопления на побережье залива в раннем миоцене, поскольку крупные впадины сместились по местоположению на юг.

В результате в южной Луизиане и на шельфе Луизианы сформировался в основном песчаный слой, мощностью примерно 3 км, который перекрывает мощную толщу морских осадков кайнозойской эры, где преобладают аргиллиты. Флюиды в аргиллитах обычно находятся под избыточным давлением (Hanor & Sassen, 1990). Общая мощность осадков среднеюрского периода и более молодых в южной Луизиане составляет примерно 15 км. Общая мощность отложений Луаннских солей всего несколько метров вдоль северного края Мексиканского залива, более одного километра внутри бассейнов (рисунок 37), а также несколько километров в пределах современного континентального склона Техаса и Луизианы (Salvador, 1991). Толщина и пространственное распределение соляных отложений были сильно изменены соляной тектоникой. Локальное дифференцированное опускание соляных слоев, относительно окружающих, более плотных кластических осадков, произошло в районах мощных скоплений соли. Эти районы включают внутренние соляно-купольные бассейны в северо-восточном Техасе, северной Луизиане, центральном Миссисипи, на южном побережье Луизианы (рисунок 38) и в соляных бассейнах побережья (рисунок 37). Это дифференцированное движение привело к образованию диапиров и субгоризонтальных аллохтонных пластов юрской соли, которые сегодня окружены более мелководными и молодыми осадками (Worrall & Snelson, 1989). Однако в других прибрежных районах, таких как север Мексиканского залива в Техасе, Арканзас, Миссисипи и Алабама, соль до сих пор находится в своем первоначальном, автохтонном положении в разрезе (рисунок 37).



Рисунок 37 - Карта центральной части юга США и северной части Мексиканского залива, показывающая северную границу Лоуаннской соли, основной эвапоритовой формации в бассейне Мексиканского залива и нескольких бассейнов с соляными куполами. Основное внимание в этом разделе уделяется южной провинции соленых домов Луизианы (ЛА). Сокращения: TX = Техас, LA = Луизиана, AR = Арканзас, MS = Миссисипи, AL = Алабама (Hanor & McIntosh, 2007).

9.3 Химический состав воды соляных куполов

Большая часть информации о солености воды глубинных формаций в бассейне Мексиканского залива получена либо косвенно по данным каротажа скважин, либо непосредственно по анализам воды, добываемой вместе с нефтью и природным газом. Основной метод каротажа основан на измерении потенциала самопроизвольной поляризации (каротаж собственного потенциала, ПС) (Bateman & Koppen, 1977). Этот метод широко используется для оценки солености формационной воды и применяется во многих исследованиях, упомянутых в данной книге.

Термодинамическая основа сигнала ПС описана Хёрстом и Нельсоном (Hearst & Nelson, 1985). Дополнительная техника, разработанная Ревилом и др. (Revil et al., 1998), использует комбинированные сигналы плотности, гамма-излучения и сопротивления для

расчета электрической проводимости формационной воды и солености. Эта техника может использоваться там, где техника ПС становится невозможной из-за применения буровых растворов при добыче нефти. Картаж особенно полезен для установления пространственных изменений солености, поскольку ее часто можно определить на больших глубинах по одному логу. Техники для прямого отбора и анализа попутной воды на их химический и изотопный состав описаны в работе Харака и Ханора (Kharaka & Hanor, 2014).

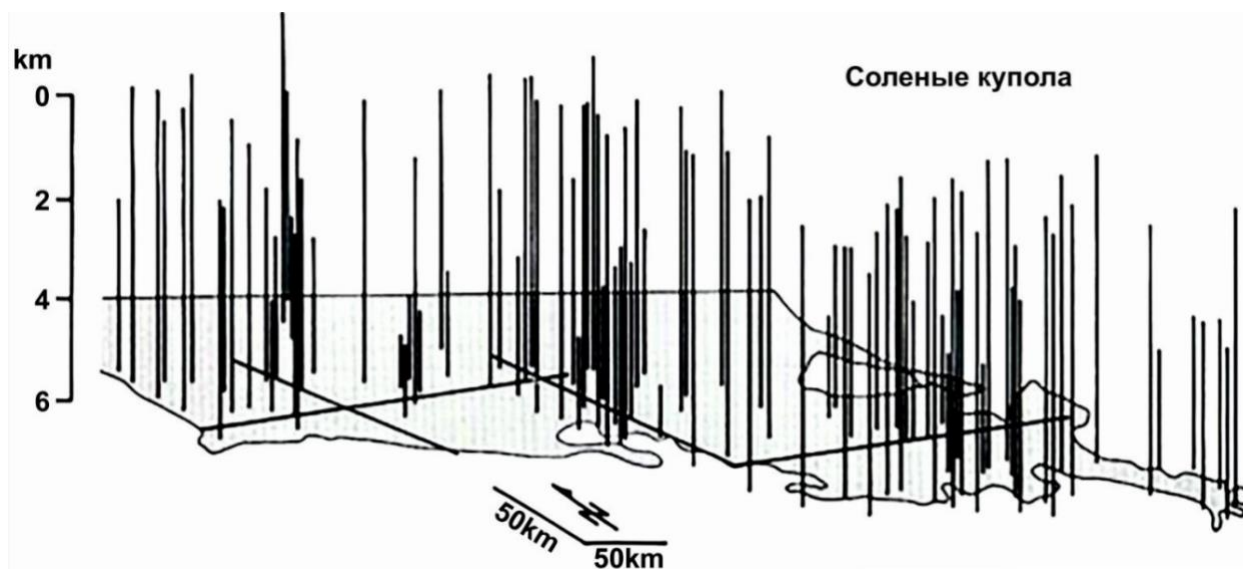


Рисунок 38 - Схематическая трехмерная диаграмма, показывающая пространственное распределение соляных куполов в соляной провинции Южной Луизианы. Распределение соли является сложным. Контур карты находится на глубине 6 км от среднего уровня моря. Горизонтальные линии на карте обозначают расположение схемы профилей, рассмотренной ниже (Hanor et al., 1986).

9.3.1 Соль, соленость и гидрогеология

Хотя гидрогеология бассейна Мексиканского залива описывается как взаимодействие между топографически управляемым потоком и потоком, обусловленным избыточным давлением в результате уплотнения (Bjorlykke, 1988, 1994), наличие соли значительно усложняет эту интерпретацию. Высокая теплопроводность соли позволяет ей нагревать окружающую формационную воду, тем самым уменьшать ее плотность. Однако растворение соли обогащает растворы, главным образом NaCl, который значительно увеличивает соленость и плотность жидкости. Термин "свободная конвекция" относится к потоку, вызванному различиями в плотности, возникающими из-за пространственных изменений солености и температуры. В зависимости от доминирующих факторов контроля за текучестью, плотность такого потока может называться термальной конвекцией, галитовой конвекцией или термогалитовой конвекцией.

Была проведена значительная работа по численному моделированию свободной конвекции, транспорта растворенных веществ и тепла вокруг соляных куполов. Исследование частично было стимулировано полевой документацией больших соляных плюмов, распространяющихся в сторону от верха некоторых диапиров и описаны в ранних работах Эванса и др., Ранганатана и Ханора, Уильямса и Ранганатана (Evans et al., 1991; Ranganathan & Hanor, 1987; Williams & Ranganathan, 1994). Скорости потока флюида до сих пор плохо известны для многих глубоких осадочных систем, но предположительно могут варьироваться на многие порядки величин, вероятно, достигая и превышая метры в год. Однако даже там, где величина движущей силы относительно хорошо известна, часто недостаточно информации о масштабной зависимости поля проницаемости для точного расчета потока и скорости.

Несколько опубликованных исследований предоставили доказательства растворения отдельных соляных структур и потока флюидов на побережье Луизианы и Техаса на основе пространственной изменчивости солености формационной воды вблизи соляных отложений. Среди них ранние исследования о соляном куполе Уэльша (Welsh) (Bennett & Hanor, 1987), куполе Черный Байоу (Black Bayou) (Leger, 1988), куполе Иберия (Iberia) (Esch & Hanor, 1995; Workman & Hanor, 1985), куполе Порт Барре (Port Barré) (Hanor & Workman, 1986), куполах Святого Габриеля и Дарроу (St. Gabriel и Darrow) (Bray & Hanor, 1990), куполе (залив святой Элайни) (Bay St. Elaine) (Cassidy & Ranganathan, 1992) и куполе Остров Уикс (Weeks Island) (Ausburn, 2013) - все они в Луизиане, а также куполе Южная Либерти (South Liberty) в Техасе (Banga et al., 2002). Кроме того, имеются сведения о растворении соли и потоке жидкости вблизи прибрежных и морских соляных структур, включая остров Юджин 128 (Eugene Island) (Esch & Hanor, 1995), остров Юджин 330 (Lin & Nunn, 1997; Losh et al., 2002), Южный Тимбальер (South Timbalier 54) (Little, 2003), залив Мичарда (Bay Marchand) (Bruno & Hanor, 2003) и Зеленый Каньон 65 (Green Canyon 65) (Hanor, 2004). Ни в одной из этих зон не наблюдается одинаковых пространственных вариаций солености. Несколько противоположных примеров изучены в различных местах в данном разделе, включая: залив Мичарда, Уэльш, Южная Иберия, Святого Габриеля и Дарроу.

9.3.2 Растворение соли: соляной купол залив Бэй Маршан

Бруно и Ханор (Bruno & Hanor, 2003) задокументировали существование большого шлейфа соленой формационной воды, исходящего из полости на северо-восточном фланге соляного купола Бэй Марчанд, прибрежная Луизиана (рисунок 39). Соленый шлейф простирается латерально и вниз на юго-восток и юг в пределах песчаных плиоценовых и миоценовых отложений. Судя по всему, плюм является базальной частью крупной флюидной конвективной системы, обусловленной разницей в плотности флюидов,

возникающей в результате растворения соли вблизи вершины купола. Нисходящая нога системы тянет вниз мелководную пластовую воду нормальной морской солености через границу раздела соль-осадок, что приводит к продолжению растворения соли. Восходящая и верхние ножки конвективной системы могут включать в себя скорее диффузный, чем сфокусированный поток флюидов. Боковое течение флюидов вниз и в сторону от соли происходит достаточно быстро, т. к. изотермы вблизи солевого шлейфа опущены на 400 м по вертикали. Расчеты теплового баланса (Hanor & Bruno, 2013) показывают, что скорость бокового потока флюидов порядка одного метра в год в пределах плюма, может объяснить наблюдаемые температуры.

Эванс и другие (Evans et al., 1991) представили результаты численного моделирования свободной конвекции в осадках с внутренней проницаемостью от 10 до 14 м² вблизи гипотетической соляной залежи. Когда соленость окружающей формационной воды была менее 150 г/л, преобладало влияние солености на плотность, и поток шел вниз по границе соль-осадок. При более высокой солености температурные эффекты, обусловленные высокой теплопроводностью галита, доминировали, и в теории была возможность генерировать поток жидкости вверх по боковой поверхности соли. В примере нисходящего потока, показанном в работе Эванса и других (Evans et al., 1991), был сгенерирован максимальный дарсиевский поток 0,145 метра в год со значительным понижением изотерм рядом с солью. При пористости 30 процентов, которая была предположена Эвансом и другими (Evans et al., 1991), этот поток соответствует скорости жидкости 0,48 метра в год или примерно тому же порядку величины, что и возможная оценка в заливе Маршан, о которой сообщили Бруно и Ханор (Bruno & Hanor, 2003). Хотя были высказаны некоторые сомнения относительно того, насколько эффективен конвективный поток жидкости в изменении приповерхностных температур (например, Bjørglykke, 2010, стр. 256), режим потока в заливе Маршан, по-видимому, достаточно динамичен, чтобы оказать значительное влияние на температуру формационной воды.

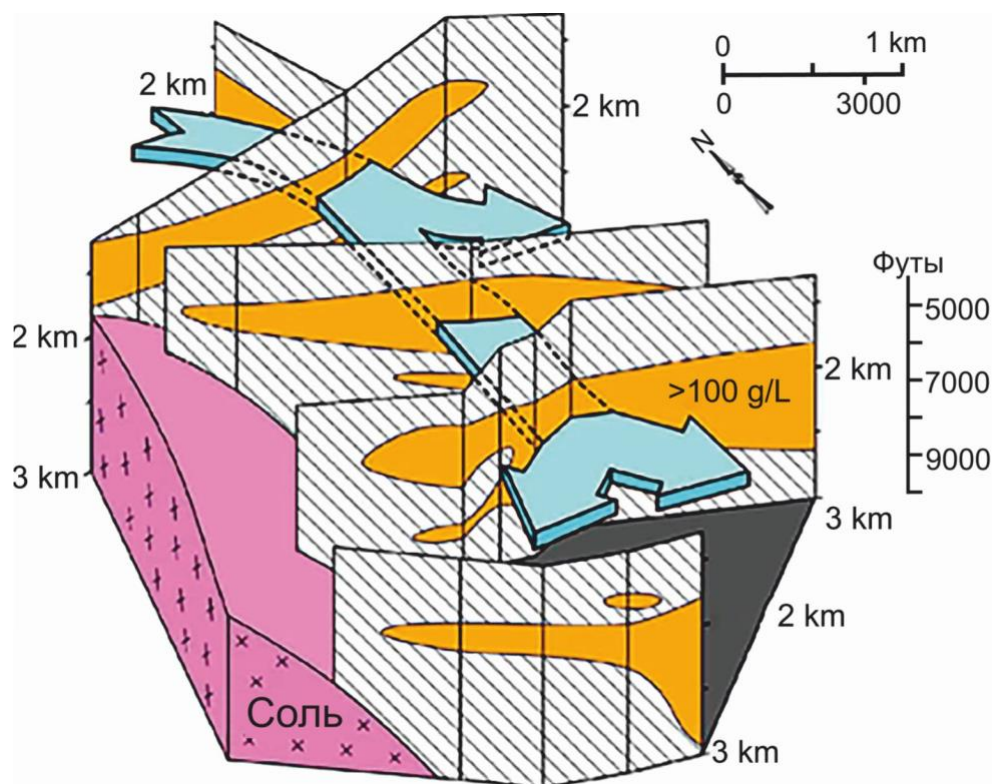


Рисунок 39 - Диаграмма, показывающая расположение плюма (шлейфа) соленой пластовой воды с соленостью более 100 г/л на восточном склоне соленого купола Бэй Маршан (побережье Луизианы, Hanor & Bruno, 2013). Голубые стрелки указывают предполагаемые направления потока подземных вод. Глубины находятся ниже морского дна. 1000 футов = 304,8 метра (Bruno & Hanor, 2003).

9.3.3 Растворение соли: Уэльский соляной купол

В отличие от купола Бэй Маршанд, вода с самой высокой соленостью в Уэльском соляном куполе (юго-запад Луизианы), находится в отложениях, расположенных намного выше вершины купола (рисунок 40). По-видимому, существует преимущественная миграция соленых вод на северо-запад от купола (Bennett & Hanor, 1987). Очевидно, что картина солености в Уэльсе не может быть объяснена погружением плотного раствора, как это происходит в заливе Маршан. Беннет и Ханор (Bennett & Hanor, 1987) предположили, что вертикальный перенос над солью может быть связан с эпизодическим вертикальным выбросом перенапряженного (из-за давлением) флюида, который затем растворил соль. Возможность этого механизма была установлена благодаря численным модельным экспериментам Ранганатана и Ханора (Ranganathan and Hanor, 1989) и Уильямса и Ранганатана (Williams and Ranganathan 1994). Еще один вариант заключается в том, что повышенная температура на вершине купола вызывала нагревание флюидов, способствуя их восходящей миграции (Evans et al., 1991).

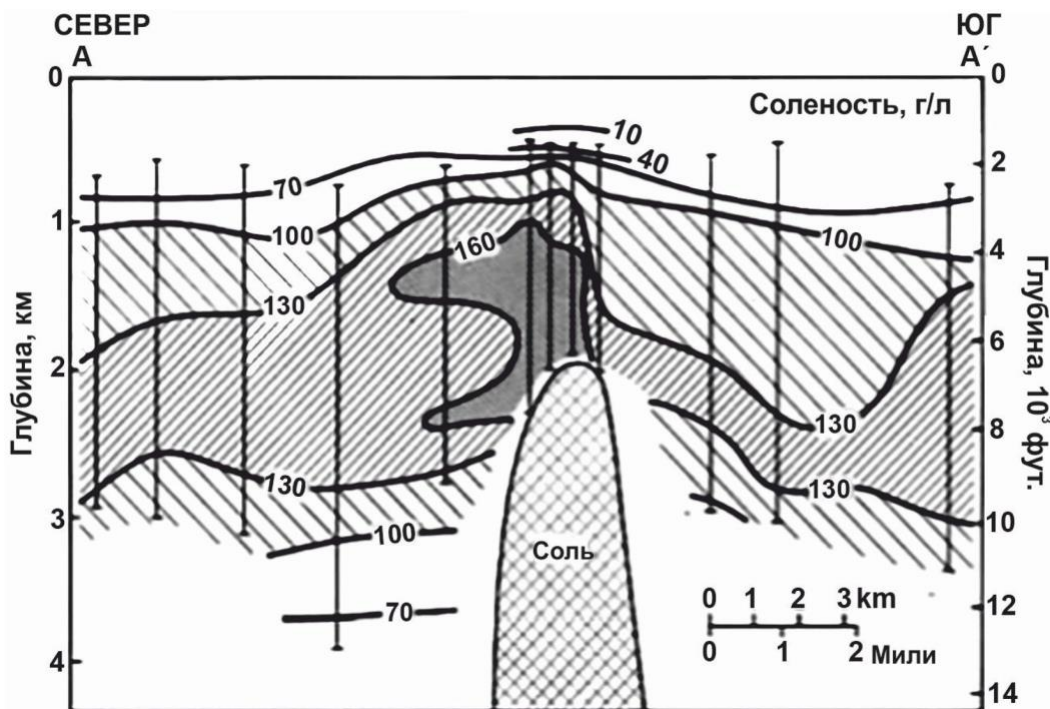


Рисунок 40 - Поперечный разрез в районе Уэльского соляного купола на юго-западе Луизианы, показывающий пространственные изменения солёности пластовых вод. Вертикальные линии показывают места геофизического каротажа. Наиболее солёная вода встречается на участке с преобладанием песка на глубине от 1,0 до 3,5 км ниже поверхности суши. Солёность уменьшается вниз, в отложения, находящиеся под избыточным давлением. Вертикальный масштаб увеличен в 5 раз (Bennett & Hanor, 1987).

Картирование солёности в большом объеме осадков вокруг купола, Беннет и Ханор (Bennett & Hanor, 1987) показало, что для объяснения повышенной солёности в районе месторождения требуется растворение по крайней мере двух километров по мощности соли с вершины Уэльского купола. Над куполом нет ни одного документально подтвержденного признака того, что шлейф солёности растёт. Фактически, месторождение Уэльса изначально было обнаружено потому, что оно находилось под пологим топографическим возвышением. По-видимому, по мере растворения вблизи вершины, дополнительная соль перемещалась вертикально вверх, поддерживая вершину купола приблизительно на одной высоте.

9.3.4 Региональные вариации солёности

Растворение соли и объединение соляных потоков из большого количества индивидуальных соляных структур (рисунок 38) в провинции соляных куполов на юге Луизианы привели к пространственно сложным региональным изменениям солёности, отражающим поток флюида и перенос растворенных веществ на значительные вертикальные и горизонтальные расстояния (рисунок 41). В отличие от некоторых других осадочных бассейнов и осадков на побережье залива, где солёность обычно прогрессивно увеличивается с глубиной над автохтонной солью, наиболее солёная вода в южной

Луизиане находится в песчаном участке между глубинами от 0,5 до 4 км. Это указывает, что растворение соляных куполов происходило на относительно небольших глубинах, и соленость не связана с глубоко погруженной автохтонной солью (Bray & Hanor, 1990; Hanor & Sassen, 1990).

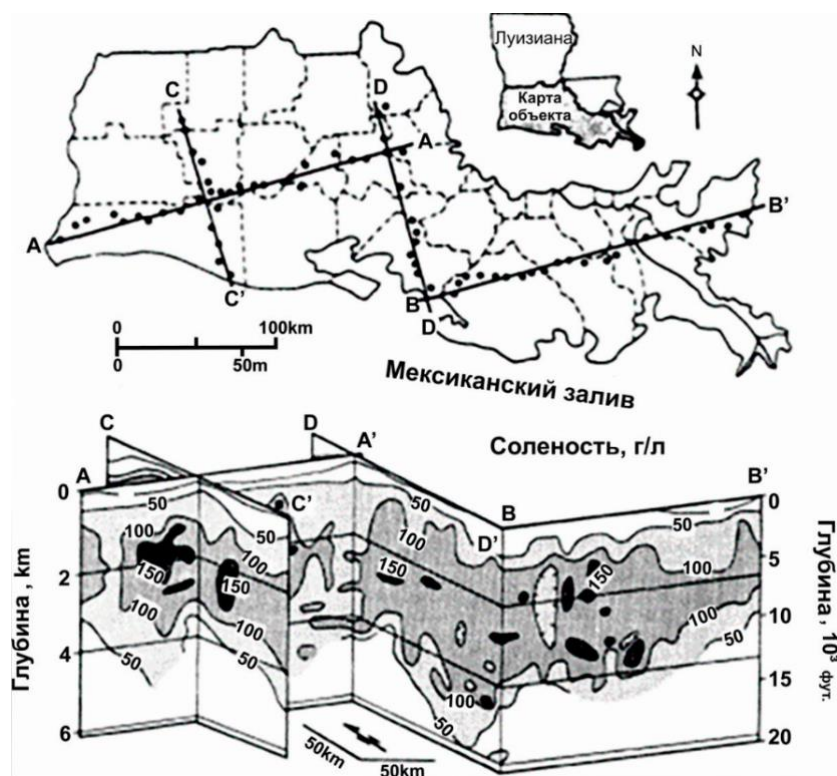


Рисунок 41 - Пространственный монтаж разрезов по сети профилей, показывающий региональные различия в солености пластовых вод в бассейне соляного купола Южной Луизианы. Вода с самой высокой соленостью обнаруживается в осадочных отложениях с преобладанием песка на глубинах от 0,5 до 4 км. Соленость снижается до морских значений 35 г/л или менее в нижележащих отложениях аргиллита с избыточным давлением. На верхней диаграмме показано расположение каротажных скважин, используемых для расчета солености. Распределение соляных куполов показано на рисунке 38 (по материалам Hanor et al., 1986).

Соленость поровой воды в кайнозойском разрезе провинции соляных куполов на юге Луизианы обычно колеблется от 100 до 150 г/л, хотя значения до 300 г/л были найдены в некоторых соляных структурах (Szalkowski & Hanor, 2003).

9.4 Геохимический состав формационной воды Мексиканского залива

Ханор и Макинтош (Hanor and McIntosh 2007) сравнили составы формационных вод Мексиканского залива, находящихся в мезозойских карбонатах над автохтонной солью (анализы от Hawkins et al., 1963; Land & Prezbindowski, 1981; Moldovanyi & Walter, 1992), с

формационными водами кайнозойских кремнистых отложений (то есть, кластические некарбонатные осадочные породы, в основном состоящие из силикатных минералов). Эти отложения пронизаны соляными куполами и аллохтонными соляными пластами. Анализы взяты из работ: (Hawkins et al., 1963; Land et al., 1988; Land & Macpherson, 1992b; Macpherson, 1992). Они также сопоставили расчетные составы для меловых морей (Timofeeff et al., 2006) с составом современных морских вод (McCaffrey et al., 1987), чтобы определить, отражают ли бассейновые воды Мексиканского залива испаренные морские воды. Ниже представлен краткий обзор некоторых результатов Ханора и Макинтоша (Hanor and McIntosh's, 2007).

Все формационные воды Мексиканского залива показывают увеличение содержания Na с ростом Cl, однако существуют значительные различия между Na и Cl для вод в кайнозойских кремнистых породах и мезозойских, в основном, карбонатных (рисунок 42). Воды кайнозойских кремнистых пород имеют более высокие соотношения Na/Cl, чем мезозойских. На графиках значения располагаются немного ниже линии растворения галита, но находятся почти в два раза выше, чем линия испарения морской воды в меловое время.

Карбонатные воды расположены в целом вдоль тренда с более низкими отношениями Na/Cl, чем в испарившейся морской воде. С увеличением Cl, содержание кальция увеличивается, но соотношения Ca/Cl значительно выше в водах мезозойских отложений (рисунок 42). Воды кайнозойских отложений обогащены кальцием по сравнению с современной морской водой, подвергнувшейся испарению, но кальция в них обычно меньше чем в водах юры и мела.

В отличие от кальция, магний во всех водах располагается ниже линии испарения морской воды (рисунок 42). Соотношение Ca/Mg в кайнозойских водах в целом сходно и значительно ниже, чем в водах юрского и олигоценового возраста. Отношения Ca/Mg всех вод в резервуарах юрского и олигоценового возраста значительно выше, чем у бедной кальцием испарившейся современной морской воды или богатой кальцием меловой морской воды. В отличие от рассолов, связанных с автохтонной солью, которые обычно имеют высокое соотношение Br/Cl, рассолы, связанные с соляными куполами, обычно имеют низкое соотношение Br/Cl, что отражает происхождение в результате растворения галита, а не испарения морской воды или растворения материнского рассола (рисунок 42).

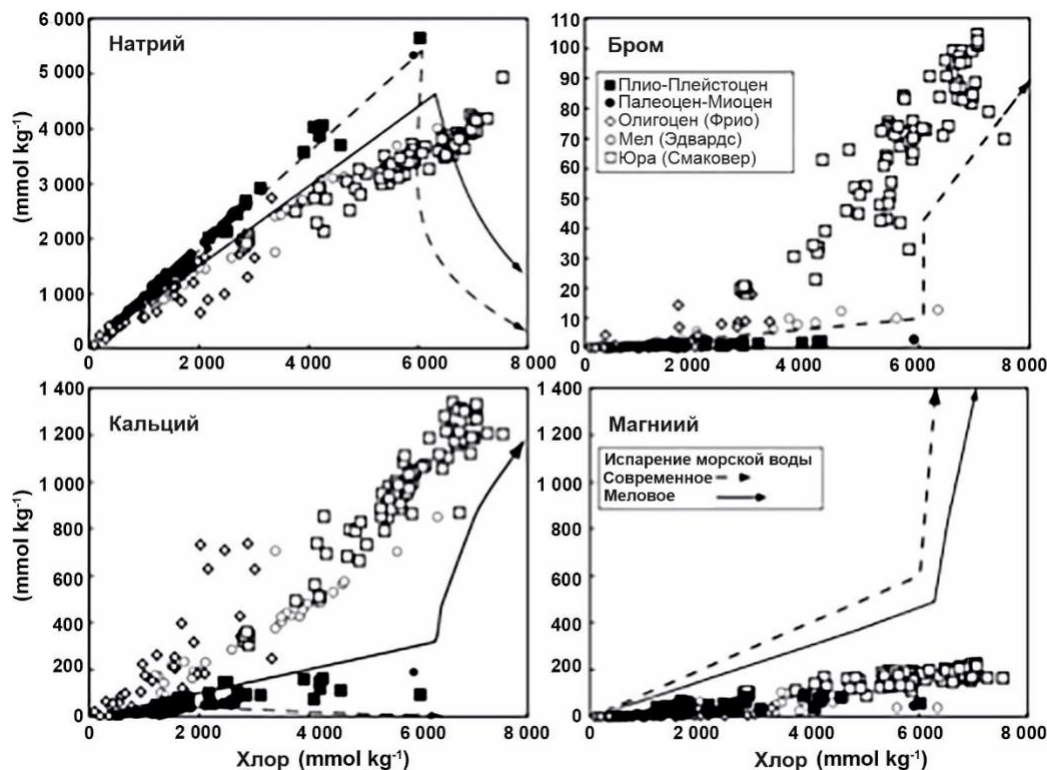


Рисунок 42 - Тенденции изменения состава некоторых пластовых вод Мексиканского залива. Белые символы обозначают воду, пространственно связанную с залегающей автохтонной солью; темные символы представляют воду, пространственно связанную с аллохтонными соляными куполами и соляными пластами. Ни одна из групп не следует композиционным тенденциям, предсказанным испарением морской воды, как обсуждается в ссылках, приведенных в сопроводительном тексте (Hanor & McIntosh, 2007).

Ханор и Макинтош (Hanor and McIntosh, 2007) согласились с предыдущими исследователями, такими как Ланд (Land, 1995), который исследовал флюид в образованиях Фрио и обнаружил, что Na -Mg -Ca- Cl состав связаны с диагенезом и не отражают состав морской или испаренной морской воды во время осаждения осадков. Одно из наиболее важных диагенетических реакций, прошедших в бассейнах побережья Мексиканского залива после отложения соли Луанн, - это растворение галита, что обеспечило постоянный источник растворенного хлорида и стало движущей силой последующих минеральных реакций воды (Hanor, 2001).

Остаются другие вопросы, включая то, какие конкретные диагенетические реакции контролируют относительные пропорции основных катионов. Интерес представляют значительные различия в трендах Na и Ca по отношению к Cl для вод, находящихся в мезозойских и кайнозойских осадках (рисунок 42), а также широкий диапазон соотношений Ca/Mg в изучаемых нами водах. Неизвестно, отражают ли эти вариации различия в:

- источниках солёности (испарение морской воды для некоторых мезозойских осадков, растворение соли для некоторых кайнозойских осадков), или

- литологии осадков (преимущественно карбонаты для большей части мезозойских осадков, преимущественно кремнистые отложения для кайнозойских осадков), или
- времени первоначального появления соленой воды в этих осадках (десятки миллионов лет назад по сравнению с сегодняшним днем), или
- смешивания вод различного состава.

Ханор (Hanor, 2001) предположил, что наблюдаемая прогрессия рассола от Na-Cl к Na-Ca-Cl к Ca- Na-Cl составу с ростом солености может быть объяснена буферизацией породами, связанной с метастабильными равновесиями между флюидом и окружающими карбонатными и силикатными минералами. Если это так, то вероятно, что различные системы буферизации работают в мезозойских и кайнозойских осадках, рассматриваемых здесь. Эти проблемы требуют дополнительных исследований.

9.4.1 Химический состав формационной воды в отдельных соляных структурах

Хотя ряд исследований изучали пространственные вариации солености вблизи отдельных соляных структур, описанные ранее в данном разделе, в то же время меньше исследований описывают вариации в химическом и изотопном составе формационных вод на отдельных конкретных участках.

Озбёрн (Ausburn, 2013) пересмотрел влияние на состав формационных вод некоторых месторождений на юге центральной и прибрежной Луизианы, чтобы получить представление о реакциях воды с породой, которые можно ожидать в результате снижения температуры резервуара и/или смешения пластовой водой.

Данные из соляного купола Уикс-Айленд, Грин-Каньон 65 и месторождения соляного купола под названием Беллатрикс были использованы для доказательства существования значительной пространственной вариации составов пластовой воды в пределах отдельных песков-коллекторов и блоковых структур, ограниченных разломами. Озберн обнаружил, что наиболее значимыми с точки зрения возможности выпадения минеральных отложений или накипи, являются обратные зависимости между концентрацией растворенного бария и сульфата (рисунок 43), а также кальция и гидрокарбонат-иона. В теории смешивание воды в этих песках могло бы вызвать осаждение барита и/или кальцита внутри теплообменника на скважине или в обсадной колонне.

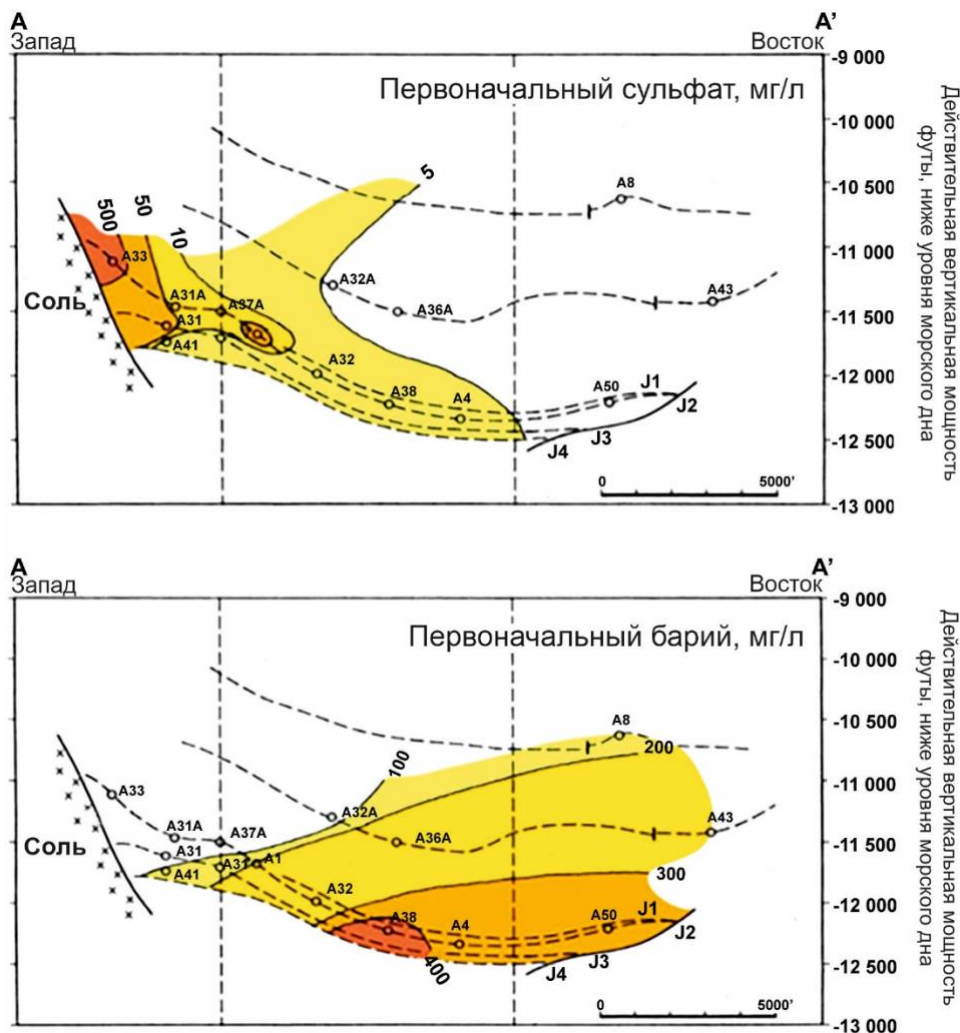


Рисунок 43 - Вертикальный разрез, показывающий пространственные изменения содержания растворенного сульфата и растворенного бария в пластовой воде по отношению к границе раздела соль-осадок на месторождении Грин Каньон 65, на шельфе Луизианы. Буквы А и J обозначают пески, содержащие углеводороды (пунктирные линии). Маленькими кружками показано расположение интервалов фильтров добывающих скважин. Обычно обратная зависимость между сульфатом и барием может отражать буферизацию баритом. Термин "первоначальный" относится к составу первой воды, добываемой из каждой скважины (Ausburn, 2013).

Уоркман и Ханор (Workman and Hanor 1985) выявили свидетельства существования потока со сложным режимом вокруг соляного купола Иберия, в южном районе Луизианы, используя пространственные вариации концентраций летучих жирных кислот, хлорида, температуры и изотопного состава формационной воды в качестве показателей направления потока (рисунок 44). Есть свидетельства того, что вдоль края купола, в северном направлении, с глубины происходит подъем соленой воды. Однако наиболее соленая вода находится на самом гребне купола и порождает второй плюм, который движется на юг выше глубокого плюма (рисунок 44а). Позднее Эш и Ханор (Esch and Hanor, 1995) показали, что некоторая циркуляция вокруг соляного купола Иберия

предпочтительно контролируется разломами и трещинами, которые выступают в качестве транспортных каналов для потока флюида.

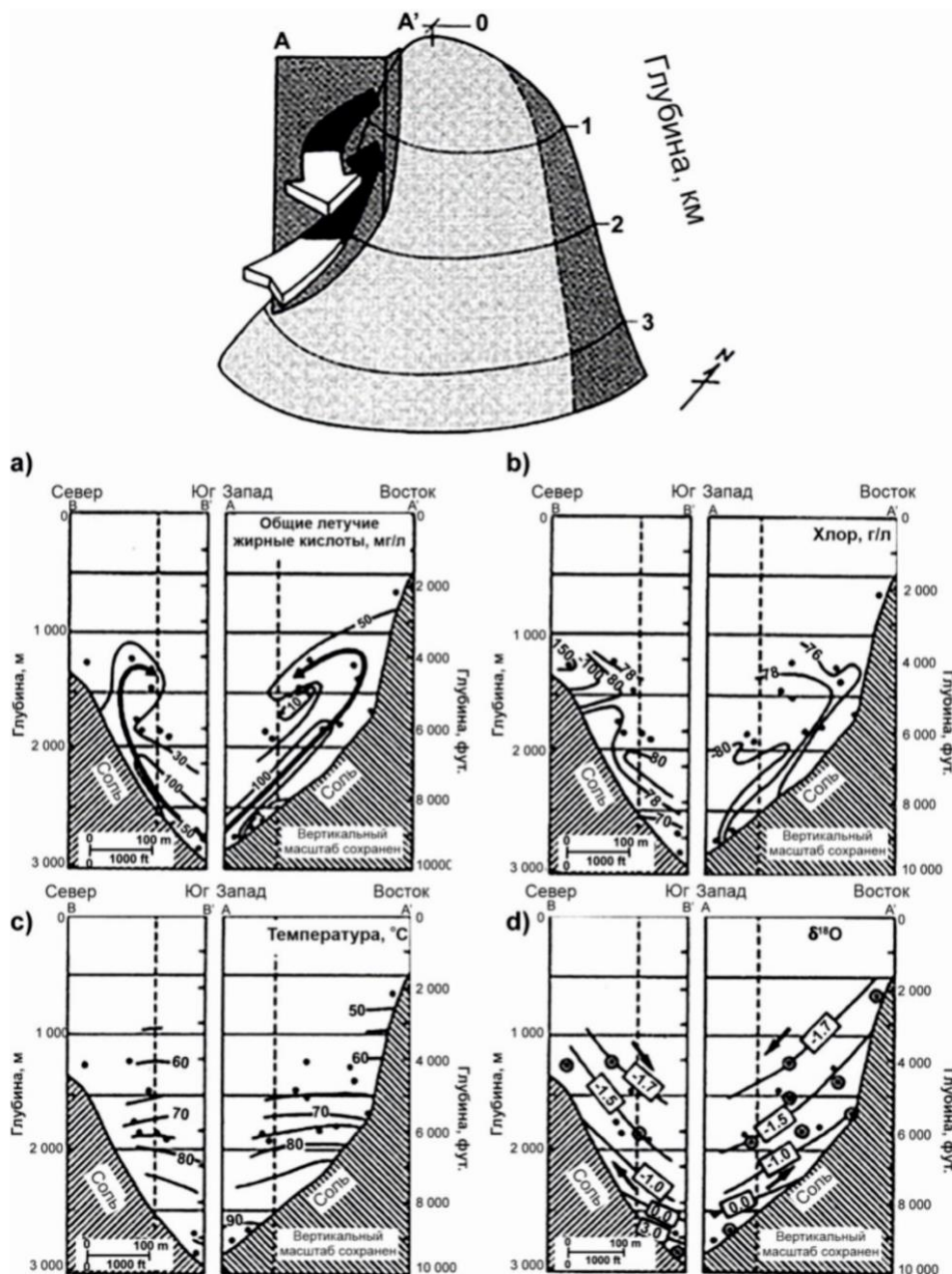


Рисунок 44 - Трехмерное представление потока флюида на юго-западном склоне соляного купола Иберии (A), полученное на основе пространственных изменений химического состава пластовой воды. Графики a-d - пространственные вариации химического состава и температуры пластовых вод (Workman & Hanor, 1989). Распределения: а) общих летучих жирных кислот; б) хлоридов; в) температуры; и д) $\delta^{18}O$ (Hanor, 1987).

9.4.2 Влияние растворения соли на ресурсы подземных вод

Подземное растворение соляных куполов сыграло значительную роль в распределении ресурсов пресных подземных вод на юге Луизианы. Области разгрузки региональных систем подземных вод в осадочных породах Атлантической прибрежной равнины США расположены на побережье Атлантического океана или вблизи него (Meisler et al., 1988). В некоторых районах линзы пресных подземных вод простираются далеко вглубь атлантического континентального шельфа (Meisler, 1989).

В отличие от этого, основные зоны стока прибрежных водоносных систем на побережье Луизианы (Martin & Whiteman, 1988) находятся на расстоянии до 100 км от Мексиканского залива уходя вглубь континента (рисунок 45). Край этой глубоко залегающей водоносной системы пространственно соответствует северной границе провинции соляных куполов на юге Луизианы (рисунок 46). Периферическая область глубокой части водоносной системы пространственно соответствует северной границе провинции соляных куполов на юге Луизианы (рисунок 46). Подземное растворение соли привело к формированию региональной массы плотной соленой воды на небольшой глубине (рисунок 46; Gray & Hanor, 1990). Андерсон и др. (Anderson et al., 2013) предположили, что пресная вода, обусловленная топографией, вынуждена подниматься и пересекать намного более плотную воду, что приводит к явному уменьшению зоны пресной воды и формированию зон стока подземных вод, находящихся далеко от побережья.

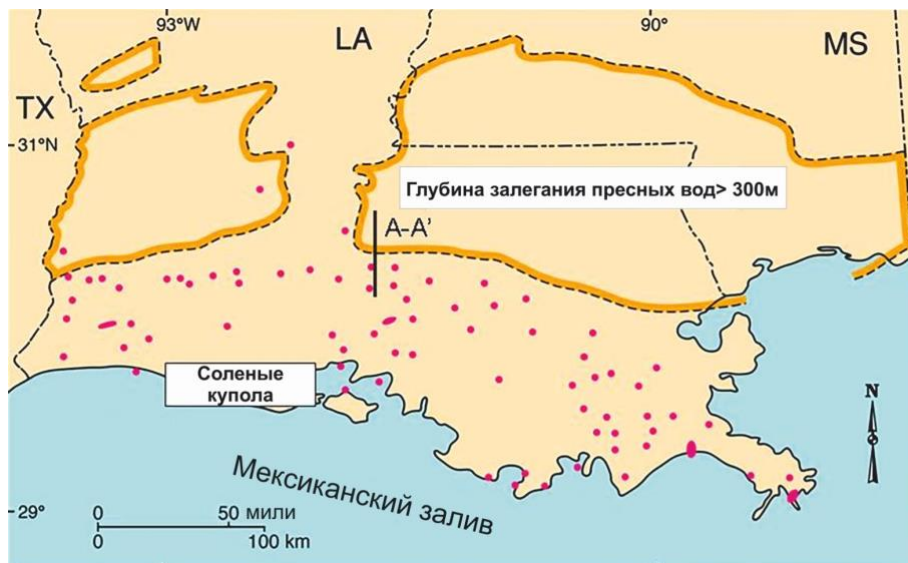


Рисунок 45 - Карта, показывающая расположение водоносных горизонтов прибрежной равнины, где пресные грунтовые воды залегают на глубине не менее 300 метров. Общее направление стока грунтовых вод - с севера на юг. На юге граница глубоких подземных вод пространственно совпадает с северной границей соляной провинции Южной Луизианы. Линия A-A' показывает расположение разреза на рисунке 46. Красными точками показано расположение соляных куполов на суше (Honor, неопубликованные данные).

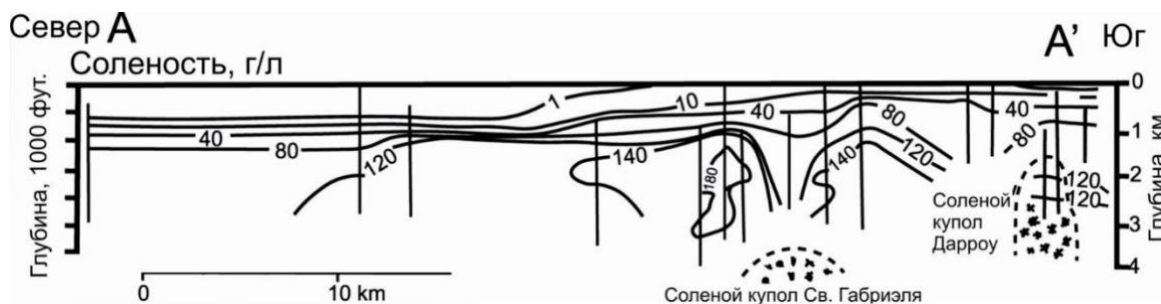


Рисунок 46 - Поперечный разрез A-A', показывающий пространственные изменения солености пластовых вод, рассчитанные по спонтанному потенциальному отклику геофизических каротажей. Большая масса рассола образовалась в результате подземного растворения соляных куполов Св. Габриэля и Св. Дэрроу. Пресные грунтовые воды с севера вынуждены подниматься вверх по плотному рассолу (по материалам Bray and Honor, 1990, с изменениями).

9.5 Упражнения, к разделу 9

[Ссылка на упражнение 16](#) ↴

[Ссылка на упражнение 17](#) ↴

[Ссылка на упражнение 18](#) ↴

10 Полевые исследования загрязнения подземных вод попутной водой и нефтью

В этом разделе мы рассматриваем случаи загрязнения подземных вод попутной водой и нефтью на действующих нефтяных месторождениях и заброшенных участках, где производство нефти прекратилось много лет назад (Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007). Мы также обсуждаем разлив сырой нефти в Бемиджи (Bemidji), где около 10 000 баррелей (1 590 м³) сырой нефти пролилось из поврежденного трубопровода диаметром 34 дюйма (86,36 см) около Бемиджи, Миннесота, США, в 1979 году; нефть просочилась через почву достигла уровня грунтовых вод и плавала по ее поверхности (Delin et al., 1998, 2020).

Хотя мы отметили в Разделе 1, что основные загрязнения от крупных разливов нефти из-за международных конфликтов, океанических перевозок и крупных взрывов скважин происходят редко, тем не менее мы рассмотрим, разлив нефти в Бемиджи, т.к. прорывы на 400 000 км нефтяных трубопроводов в США весьма часты и происходят ежегодно примерно в ~300 случаях с 1986 года. Также несмотря на то, что количество аварий на трубопроводах сокращается в течение последних двух десятилетий, они представляют серьезный риск для подземных вод и окружающей среды (Администрация по безопасности трубопроводов и опасных грузов США, 2021).

Загрязнение подземных вод от аварий на трубопроводах в других странах сопоставимо, а иногда частота и масштаб загрязнения выше.

10.1 Случай 1: Загрязнение подземных вод разливом сырой нефти

Этот случай описан Геологической службой США в 1982 году по запросу научного сообщества и органов власти о предоставлении информации для лучшего понимания процессов мобилизации, транспортировки и эволюции соединений нефти в поверхностных слоях земли (Baedecker et al., 2018; Delin et al., 2020; Essaid et al., 2011). Загрязнение на этом участке началось, когда трубопровод сырой нефти около города Бемиджи, Миннесота, разорвался, пролив приблизительно 1,6 миллиона литров (10 000 баррелей) легкой (33° API) сырой нефти на площади 6500 м², рисунок 47 (Essaid et al., 2011). Пролитая нефть содержала 0,56 процента серы и 0,28 процента азота, 58-61 процент насыщенных углеводородов, 33-35 процент ароматических, 4-6 процентов смол и 1-2 процента асфальтенов.

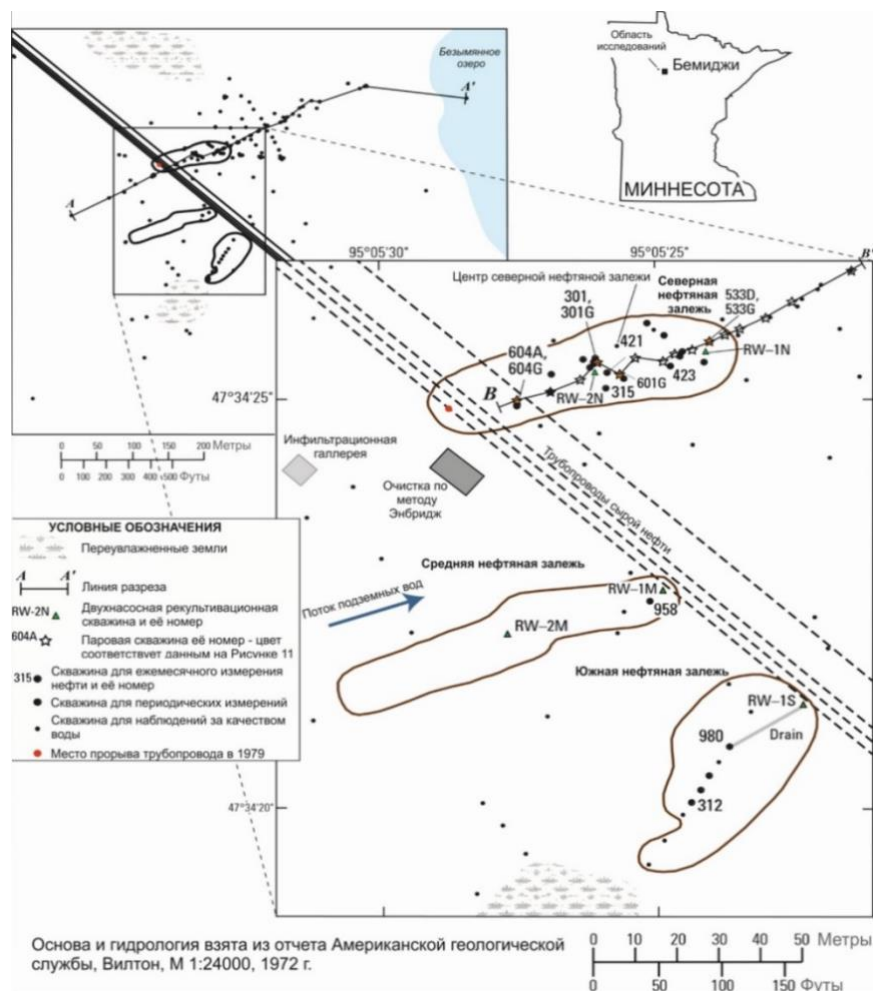


Рисунок 47 - Обзорная карта участка в Национальном центре изучения последствий разливов сырой нефти и естественного уменьшения загрязнения, недалеко от г. Бемиджи (штат Миннесота, США, (по материалам Delin et al., 2020).

10.1.1 Устранение загрязнения на участке Бемиджи

В начальный период очистки, после разрыва трубопровода в 1979 году, было удалено около 75 процентов сырой нефти, но приблизительно 2500 баррелей (400 м³) осталось, загрязняя почву и подземные воды на месте. В 1997 году Агентство по контролю за загрязнением Миннесоты потребовало, чтобы компания-оператор трубопровода удалила всю оставшуюся нефть до уровня "нефтяных пленок" во всех скважинах на месте в Бемиджи. Для этого компания установила двойную насосную систему в восстановительные скважины (рисунок 48). Эти дополнительные мероприятия привели к удалению приблизительно 723 барреля (115 м³) сырой нефти, что составляет ~40 процентов предполагаемого количества сырой нефти, присутствовавшей в водоносном слое в 1998 году.

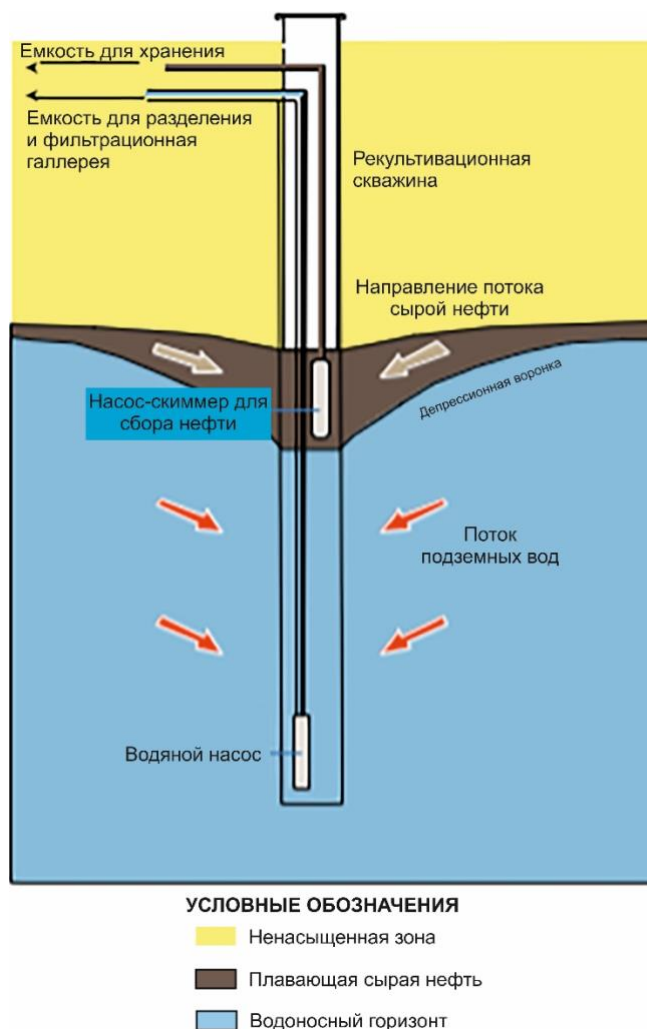


Рисунок 48 - Концептуальная схема системы извлечения сырой нефти и загрязненных подземных вод на участке Бемиджи (Миннесота, США, по материалам Delin et al., 2020).

Эффект восстановления плумов подземных вод и концентрацию паров в не насыщенном слое оценивалось Геологической службой США с использованием нескольких методов, включая измерение:

- толщины нефтяного слоя в отдельных скважинах;
- температуры воды и параметров качества воды, включая растворенный кислород, удельную проводимость и рН в подземных водах; и
- концентрации паров метана, диоксида углерода, азота и кислорода в скважинах, завершённых в ненасыщенном слое.

Хотя система восстановления сократила толщину нефти около рекульвационных скважин, средняя толщина нефти, измеренная на месте, не была существенно снижена (рисунок 49). Измерения растворенного кислорода и удельной проводимости показали,

что во время процессов очистки был создан вторичный плюм (шлейф) в результате слива откачанной воды из скважин в более высоком месте. Этот плюм быстро расширялся, что привело к увеличению бескислородной зоны, повышения уровня подземных вод и под существующим плюмом, который подвергался естественному затуханию.

Измеренная проводимость увеличилась во многих скважинах в Северном бассейне с примерно 400 до более чем 700 мкСм/см (микросименс на см), как показано на рисунке 50. Данные о парах, собранных до, во время и после ликвидации, в целом подтверждают гипотезу о том, что удаление сырой нефти имеет незначительное влияние на концентрацию паров в не насыщенной зоне. Стало ясно, что восстановление на этом участке представляет собой сложную задачу и привело к существенным объемам подвижной и не улавливаемой нефти, оставшейся в почве, несмотря на ~40 лет естественного затухания и пяти лет откачки насосами и очистки поверхности (Delin & Herkelrath, 2014; Delin et al., 2020).

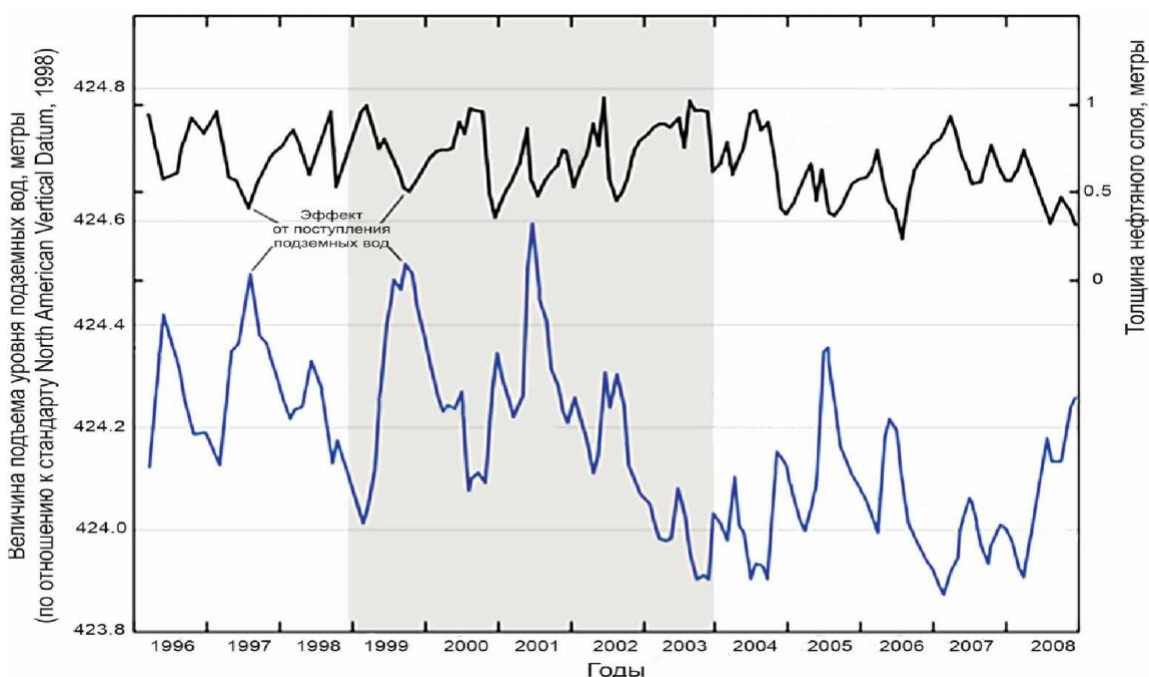


Рисунок 49 - Мощность нефтяной залежи (черная линия) и предполагаемый уровень грунтовых вод (синяя линия) для скважины № 315 в Северном бассейне участка Бемиджи (Миннесота) 1996-2008 гг. Серая зона - период восстановления. Последствия подпитки грунтовых вод очевидны, поскольку повышение уровня подземных вод сопровождается уменьшением толщины залежи нефти, и наоборот (Delin et al., 2020).

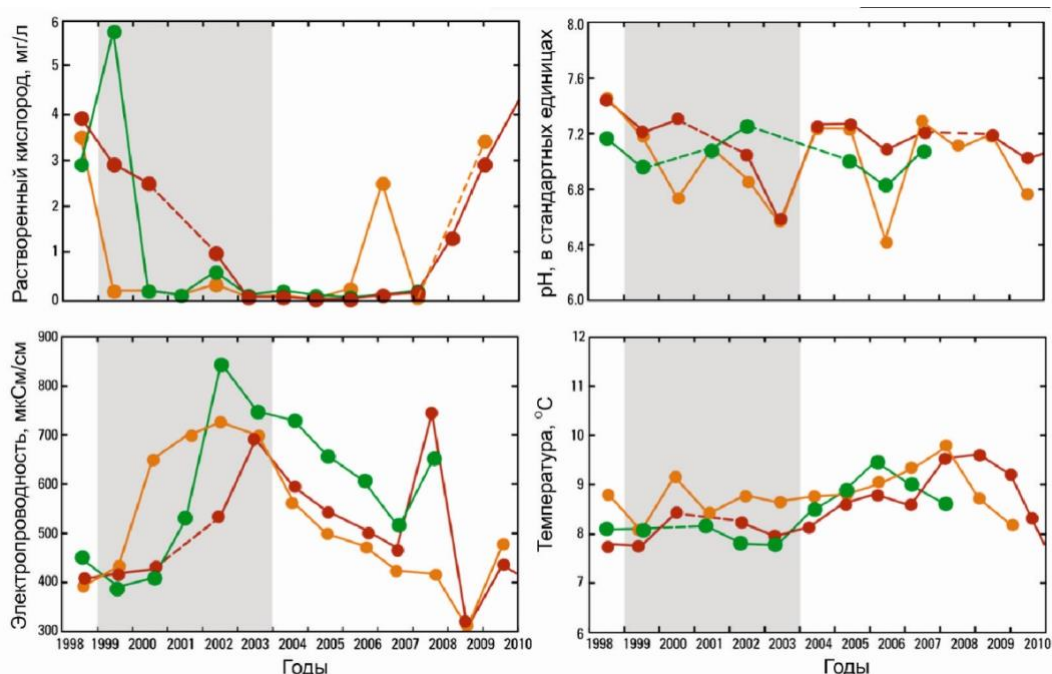


Рисунок 50 - Концентрации растворенного кислорода, pH, удельная электропроводность и температура для выбранных скважин с 1998 по 2010 год; скважина № 801С (зеленые круги), скважина 8315Е (красные круги), скважина 532D (оранжевые круги). Затененная область - это период восстановления (по данным Delin et al., 2020).

За четыре десятилетия участок Бемиджи был хорошо охарактеризован сбором и анализом более 1000 образцов керна. Образцы были собраны многими исследовательскими группами для различных проектных целей. Они были проанализированы разными способами, включая распределение размеров зерен, содержание влаги, биомассы и состава микробного сообщества, изучением геохимических параметров, насыщение нефтью и другими характеристиками. Более того, на участке есть обширная сеть наблюдательных скважин для подземных вод вдоль плюма, что позволяет производить отбор проб с высоким пространственным разрешением (рисунок 51). Результаты показали восток-северо-восточное направление потока подземных вод со средней скоростью 22 м/год на этом участке (Delin et al., 2020).

В этой области более 200 водных скважин, которые получают воду с разных глубин водоносного горизонта и дают трехмерное представление о взаимодействии между подземной нефтью, водовмещающими породами и подземными водами (рисунок 52). Кроме того, сеть многоуровневых скважин для отбора паров установлена в не насыщенном зоне над водоносным горизонтом и предоставляет способ отбора и измерения состава газов почвы. Также установлено разнообразие инструментов, включая множество электродов и зонды для измерения самопотенциала (SP), влажности почвы, температуры, CO₂ и O₂. В Среднем и Южном бассейнах в подземных слоях присутствует нефть, но, как и в зоне распыления, их изучали в меньшей степени.

В настоящее время участок состоит из четырех отдельных исследовательских областей: Северный бассейн, Средний бассейн, Южный бассейн и Зона Распыления (рисунок 47 и рисунок 51). Большинство исследований сосредоточено на участке Северного бассейна и плюме подземных вод. На участке располагается обсерватория подземных вод, изначально созданная для изучения биодеградации и естественного затухания.

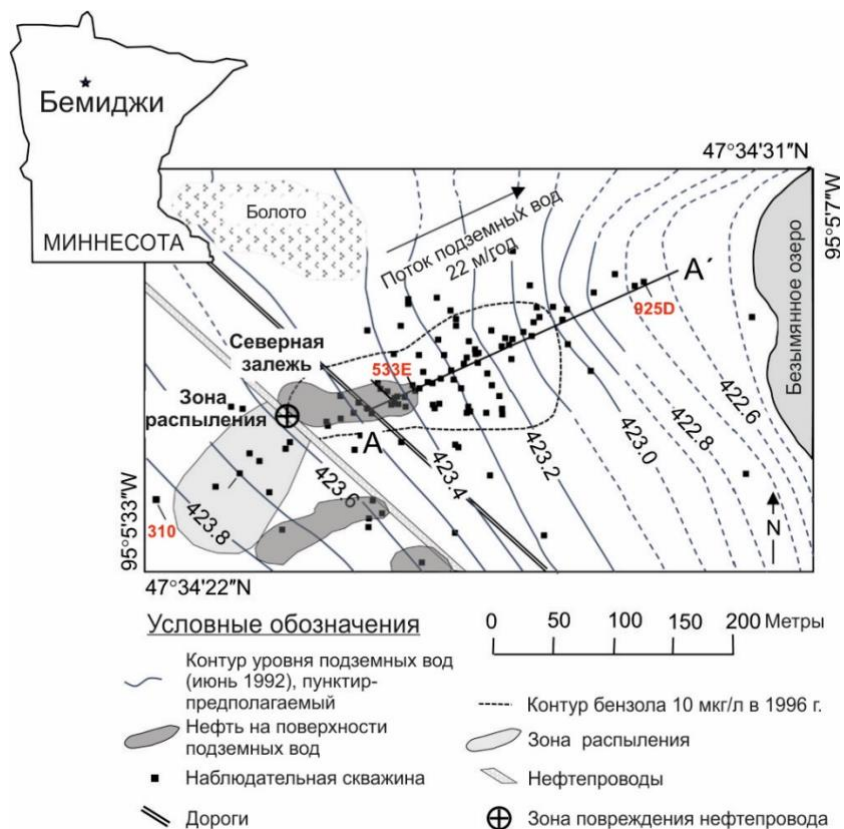


Рисунок 51 - Карта расположения Северного бассейна и образовавшийся шлейф растворенного органического вещества нефтяного происхождения. Площадь находится в Национальном центре изучения последствий разливов сырой нефти и естественного уменьшения загрязнения. Участок недалеко от г. Bemidji (штат Миннесота, США). Образцы, были собраны вдоль осевой линии A-A' шлейфа в направлении стока грунтовых вод. Красным цветом обозначены: скважина № 310, которая находится в области, не затронутой шлейфом; скважина № 533E приурочена к нефтяному пласту, и скважина № 925D находится в верхней части шлейфа (изменено по Bekins et al., 2016).

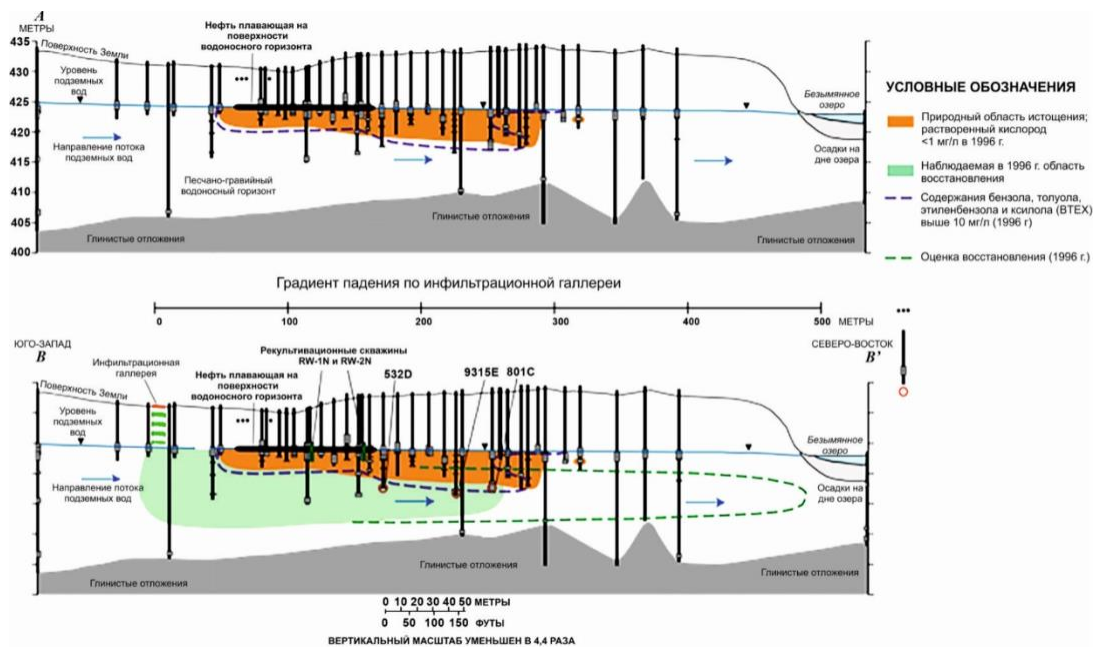


Рисунок 52 - Диаграммы, показывающие естественное затухание и восстановительные шлейфы в зоне насыщения на участке Бемиджи, Миннесота (Delin et al., 2020).

10.1.2 Результаты и обсуждение

С момента аварии, примерно 40 лет назад, сырая нефть на участке утечки находится под влиянием погодных условий. Относительные вклады в выветривание путем улетучивания, растворения и биодegradации зависят от свойств соединений и их расположения в нефтяном теле (Baedecker et al., 1993, 2018). Биодegradация и растворение постоянно порождали шлейф, который простирается примерно на 340 м вниз по направлению потока от источника к озеру. Плюм включает в себя растворенные углеводороды, частично окисленные метаболиты углеводородов и продукты окисления углеводородов (Bekins et al., 2021; Eganhouse et al., 1993).

Результаты измерений растворенного органического углерода (DOC) (рисунок 53) показывают концентрации DOC, измеренные для девятнадцати образцов из скважин в зависимости от времени и от центра нефтяного тела. Концентрация DOC в скважинах, находящихся непосредственно рядом с нефтяным телом, составляет 31 мг/л и снижается до 2,3 мг/л в скважине, расположенной на 254 м вниз по направлению потока от центра источника (Cozzarelli et al., 2010, and Eganhouse et al., 2011). Наибольшее снижение DOC произошло в части шлейфа, восстанавливающей железо, в течение первых семи лет после разлива. Предполагаемая скорость разложения DOC составляет 0,40 в год и аналогична ранее смоделированным оценкам (0,46/год) разложения DOC на этом участке (Ng et al., 2014).

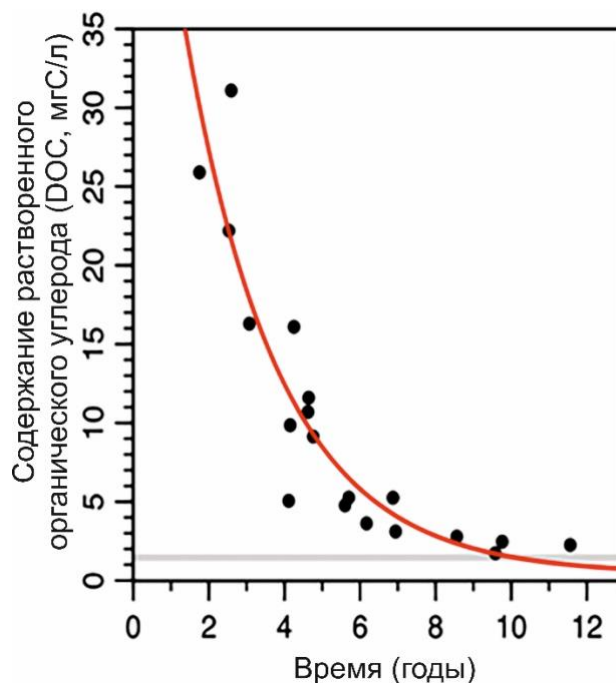


Рисунок 53 - Зависимость концентрации растворенного органического углерода (DOC) в шлейфе грунтовых вод от времени прохождения от центра нефтяного пласта соответствует трехпараметрической модели экспоненциального затухания (красная линия). Серая линия представляет диапазон концентраций DOC, измеренных в фоновых скважинах 310В и 310Е (Podgorski et al., 2021).

Скорости распада отдельных соединений, определяющихся газовой хроматографии, подробно описаны в работах Козарелли и других (Cozzarelli et al., 2010) и Иганхауса и других (Eganhouse et al., 1996).

В целом эти результаты указывают на то, что сложная смесь нефтяных углеводородов состоит из лабильной, полудлабильной и устойчивой фракций.

Козарелли и другие (Cozzarelli et al., 2010) использовали метод (ISM-in situ microcosm), чтобы исследовать процессы скоростей биodeградации летучих ароматических углеводородов в водоносном пласте на участке Бемиджи вниз по направлению потока от подземного нефтяного пласта, где биodeградация происходила в основном за счет восстановления железом. Система ISM была установлена в августе 1998 года и эксперимент продолжался до августа 2001 года. Целью этого исследования было сравнение скоростей, определенных этим методом, с теми, которые были оценены на основе данных мониторинга скважин и скоростей, представленных в литературе для других загрязненных участков. Эксперимент был проведен в хорошо изученной области водоносного горизонта, которая была определена как область с восстановлением железа на основе геохимических и микробиологических измерений. Определено, что осадки, проанализированные в этом

месте (Rooney-Varga et al., 1999), были обогащены микроорганизмами кластера *Geobacter* и способны к анаэробному разложению бензола.

Бензол, толуол, этолбензол, о-, м- и р-ксилолы, и четыре пары С₃- и С₄-бензолов были добавлены в микрокосм на месте и изучены в течение трех лет. Микрокосм позволил использовать подход баланса массы и количественно оценить скорости биodeградации углеводородов в области восстанавливающего железа в бескислородной части плюма. Среди соединений ВТЭХ очередность по устойчивости располагалась следующим образом: этолбензол > бензол > м, р-ксилол > о-ксилол ≥ толуол. Для ряда соединений (включая бензол) в ISM наблюдались пороговые концентрации, значительно превышающие значения MCL, ниже которых деградация не наблюдалась даже через сотни дней. Кроме того, наблюдалось длительная по времени задержка перед началом разложения бензола или этилбензола.

Картины деградации для конкретных изомеров были сравнены с многолетними данными, собранными из мониторинговых скважин вдоль траектории потока в зоне загрязнения. Данные были адаптированы как к кинетике первого порядка, так и к модели Михаэлиса-Ментен (модель ферментативной кинетики, прим. Перевод.). Кинетика первого порядка хорошо соответствовала для углеводородов с начальными концентрациями ниже 1 мг/л, а кинетика Михаэлиса-Ментен лучше соответствовала, когда начальные концентрации были выше 1 мг/л, что было в случае для бензола.

Данные о скорости биodeградации из этого исследования были также сопоставлены с результатами других исследований, изложенных в литературе. Результаты показали, что пространственная изменчивость гидравлических свойств влияла на поток подземной нефти и воды, диффузию паров и ход биodeградации. Гистерезис порового масштаба, капиллярное давление в зависимости от насыщения и наличие мелкозернистых отложений препятствовали потоку нефти и вызывали захват и относительно большую остаточную нефтенасыщенность. Затухание углеводородов и протяженность шлейфа зависели от потока подземных вод, удельной скорости испарения соединений, скорости растворения и биоразложения, а также наличия акцепторов электронов, особенно Fe³⁺ (Essaid et al., 2011).

Подгорский и другие (Podgoriski et al., 2021) исследовали водные образцы из скважин, расположенных на линии А до А' (рисунок 51), чтобы определить источник и химический состав соединений, которые сохраняют устойчивое снижение по направлению потока в Северном бассейне участка Бемиджи. Результаты, описанные здесь, в работе Троста и других (Trost et al., 2020), а также в работе Бекинса и других (Bekins et al., 2021), показывают экспоненциальное снижение концентрации растворенного органического

углерода с 28,4 мг/л в зоне пятна до 2,6 мг/л на расстоянии 254 м вниз по потоку, как результат биодegradации вдоль трансекта пятна (рисунок 52).

Результаты анализа состава показали, что изменения в растворенных органических соединениях в плюме происходили постепенно. Относительно низкомолекулярные (малая молекулярная масса) и восстановленные алифатические соединения из нефти были селективно разрушены, в то время как высокомолекулярные и алициклические/ароматические соединения (включая ПАУ и несатурированные окисленные соединения) оставались (рисунок 54). Команда пришла к выводу, что биодegradация происходит по модели непрерывности, где наиболее лабильные соединения разлагаются в первую очередь, и что бензолные карбоновые кислоты являются количественными консервативными маркерами подземных плюмов, загрязненных нефтью.

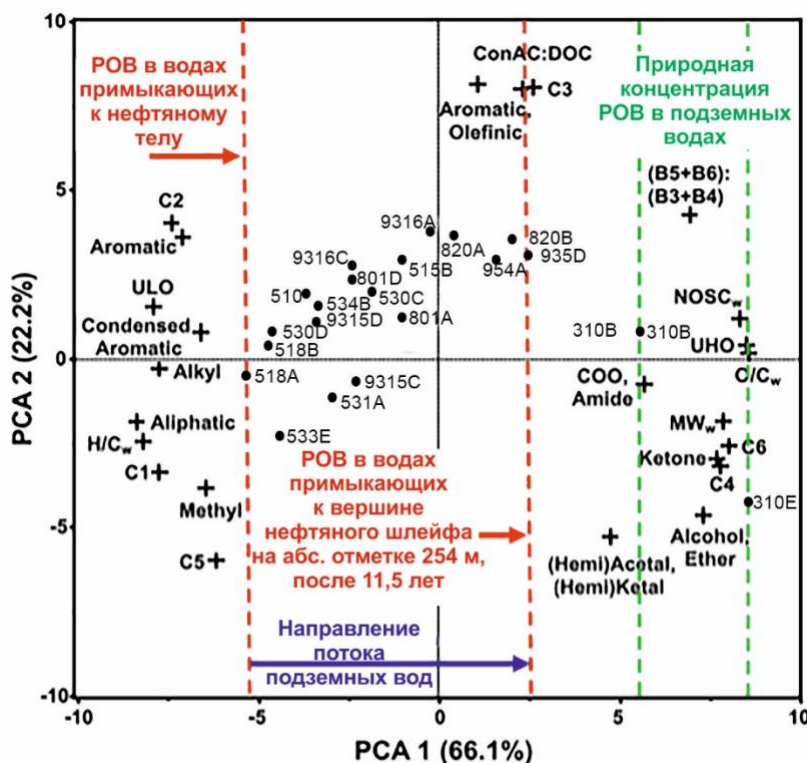


Рисунок 54 - Диаграмма анализа главных компонент (PCA) при деградации нефтяного шлейфа, а также распределение и источник относительно высокомолекулярных соединений и растворенного органического вещества (POB). Синяя стрелка указывает направление потока подземных вод. Фоновые скважины (зеленая линия) находятся выше по течению от нефтяного тела и не подвержены влиянию загрязненных вод. Точками обозначены скважины мониторинга подземных вод, крестики - переменные нагрузки в PCA. В статье Podgorski et al., 2021 авторы дают подробную интерпретацию данных, представленных на этом рисунке.

Не все токсичные загрязнители в подземных водах на нефтяном участке Бемиджи происходят напрямую от пролитых нефтяных углеводородов. Козарелли и др. (Cozzarelli et al., 2015), Шрайбер и др. (Schreiber et al., Гозарелли (Cozzarelli, 2021), Зиглер и другие (Ziegler et al., 2021) сообщают о поступлении мышьяка (As) - известного человеческого токсина и канцерогена (MCL для As составляет 10 мкг/л) - на месторождении нефти в Бемиджи в подземные воды с концентрацией до 230 мкг/л за счет растворения оксигидроксидов железа. Эти повышенные концентрации As являются геогенными и происходят внутри водоносного горизонта.

На данном участке водовмещающие породы содержат значительные количества оксигидроксидов железа, которые адсорбировали As с последующей миграцией в подземной воде в бескислородной зоне через биогеохимические реакции, вызванные биodeградацией углеводородов. В Бемиджи концентрация As (а также Mn, Pb и других токсичных металлов) напрямую связана с концентрацией Fe в загрязненном шлейфе (рисунок 55).

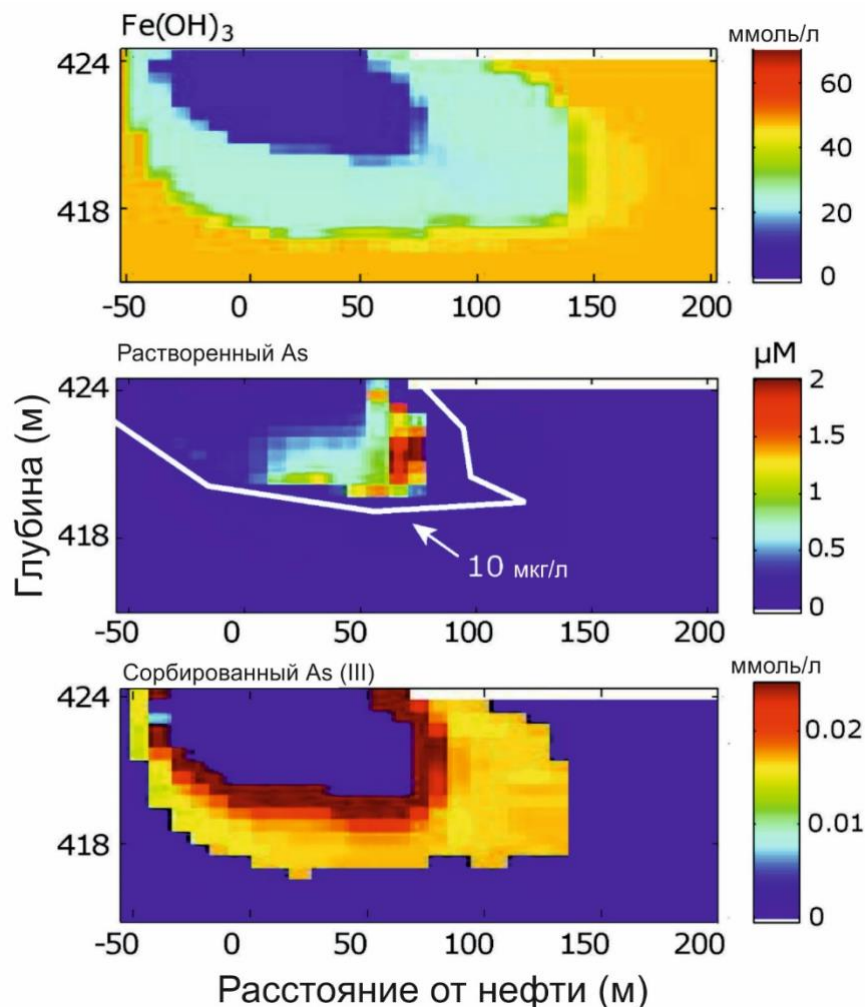


Рисунок 55 - Разрезы демонстрирующие пространственное распределение растворенного и сорбированного As, а также $\text{Fe}(\text{OH})_3$ относительно места разлива нефти. Значения As очень высоки в области растворения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (из Ziegler et al., 2021).

В незагрязненных (насыщенных кислородом) подземных водах концентрация растворенного железа низкая ($<0,5$ мг/л) из-за высоких значений растворенного кислорода (DO); концентрация As в этой зоне также низкая и составляет $<0,5$ мкг/л, как и концентрация бензола менее 0,1 мкг/л. По мере приближения к области разлива нефти, окислительно-восстановительное состояние подземных вод меняется от окислительного к восстановительному до очень восстановительного. Это вызывает более интенсивное растворение оксигидроксидов железа (растворенное железо > 30 мг/л) и мобилизацию большего количества As, пока не достигается высокое значение 230 мкг/л (т. е. примерно 2 микромоля на литр объема) (рисунок 55). Как и ожидалось, когда значения As высоки рядом с нефтяным пятном, значения растворенного кислорода (DO) очень низкие, менее 0,1 мг/л. Значения бензола достигают высокого значения 4,0 мг/л - в 800 раз превышающего значение MCL для бензола.

10.2 Случай 2: Загрязнение подземных вод попутной водой и нефтью на участке Осейдж, Оклахома

10.2.1 Введение

Десятый ежегодный форум В. Э. Маккелви, организованный Геологической службой США в Вашингтоне, округ Колумбия, с 13 по 17 февраля 1995 года, был посвящен энергетическим ресурсам и окружающей среде в США. Харака и Уонти (Kharaka & Wanty, 1995) представили доклад о деградации качества воды, связанной с добычей естественных источников энергии. Была создана небольшая группа участников для обсуждения планов по расширению исследований Геологической службы США в области связи водных ресурсов с энергетикой. Это обсуждение привело к двум значительным исследовательским проектам:

1. сбор комплексной национальной геохимической базы данных по попутным водам при добыче нефти и газа
2. выбор национального нефтяного месторождения для детального исследования транспорта, судьбы и естественного истощения; воздействия неорганических солей, микроэлементов, углеводородов и других органических соединений на почвы, осадочные породы, поверхностные и подземные воды; а также радионуклидов, присутствующих в сбросах попутных вод (Kharaka & Wanty, 1997).

Последняя национальная геохимическая база данных Геологической службы США по попутным водам предоставляет детальные геохимические данные из опубликованной литературы, нефтяных компаний и государственных управлений по нефти и газу более чем для 120 000 нефтяных и газовых скважин из основных осадочных бассейнов в США (Blondes et al., 2019).

После разработки критериев выбора места, Харака и Оттон (Kharaka & Otton 2007) посетили нефтяные месторождения в нескольких нефтедобывающих штатах, включая нефтяное месторождение Ист Поплар в Монтане (Ball et al., 2019a; Thamke & Smith, 2014), где было обнаружено значительное загрязнение поверхности. Однако из-за потенциальных проблем с ответственностью, некоторые нефтяные компании неохотно поощряли выбор своих месторождений для исследований. Осейдж Скайтука Петролеум Энвайроментал Рисёрч (OSPER) А и В места, расположенные на юго-востоке резервации Осейдж в округе Осейдж, на северо-востоке Оклахомы (рисунок 56), были выбраны для детальных междисциплинарных исследований в июне 2000 года в результате двухлетнего национального поиска Эти участки находятся на месторождениях нефти, типичных для многих истощенных и стареющих нефтяных полей в округе Осейдж, который занимает одно из ведущих мест среди нефтегазодобывающих округов в Оклахоме с около 39 000

скважин (Abbott, 2000). Хотя добыча нефти и газа в округе Осейдж происходит уже более ста лет, текущая добыча в основном осуществляется с помощью скважин с низкой производительностью (средний объем ~2.8 баррелей в день (0,44 м³/день) нефти и > 30 баррелей в день рассола, то есть 4,79 м³/день). Скважины являются неглубокими - в основном от 300 до 700 метров. Нефть добывают из песчаников пенсильванского возраста.

Геологическое и климатическое окружение этих мест напоминает многие крупные нефтегазодобывающие районы на юге центральной части США. Долгая история добычи нефти и газа на этих месторождениях привела к последствиям, включая солеобразование в почве, что привело к утрате структуры почвы и глубокой эрозии, гибель прилегающей растительности, напряжение на периферийную растительность, загрязнение поверхностных и подземных вод, насыщение почвы сырой нефтью различного возраста, а также выветривание и распространение компонентов сырой нефти и микроэлементов.

Важным критерием выбора, является то, что эти места находятся на федеральных землях; Нация Осейдж имеет права на минеральные ресурсы, в то время как Бюро индейских дел (BIA) и Агентство по охране окружающей среды (EPA, АООС) несут ответственность по доверительным обязательствам. Корпус инженерных военных подразделений собственник этих мест и управляет окрестностями озера Скиатук.

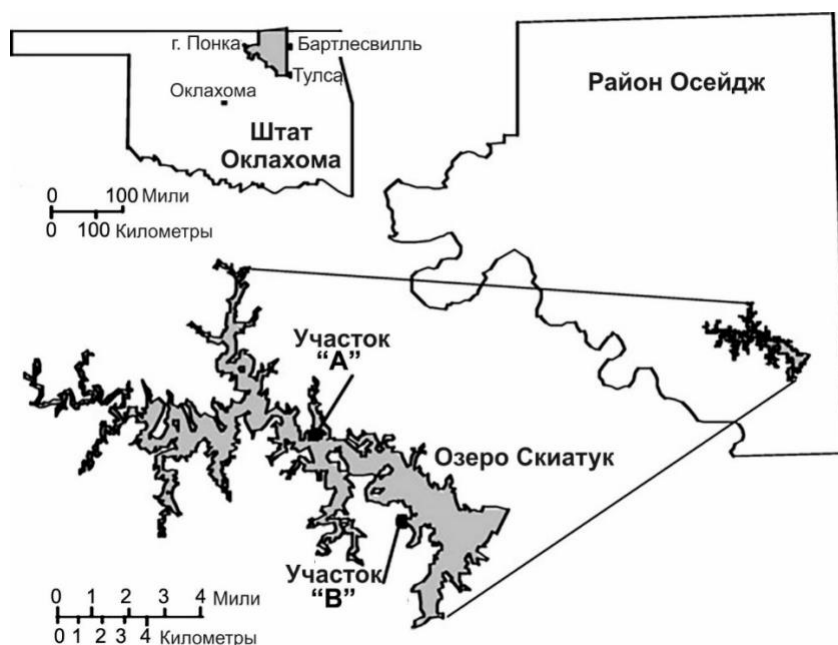


Рисунок 56 - Карта районов проведения Осейдж-Скиатукских нефтяных экологических исследований (сокр. OSPER) участки А и В. Участки, расположены в юго-восточной части резервации Осейдж в округе Осейдж, северо-восточная Оклахома (по данным Kharaka et al., 2007).

Скиатукское озеро, площадью 4 250 гектаров, предоставляет питьевую воду местному населению Талсы и сельскому округу, а также предлагает возможности для рекреационной рыбалки и катания на лодках для десятков тысяч посетителей ежегодно (Харака и Оттон, 2003).

С начала 2001 года эти два места - активный OSPER В и предшествующий OSPER А - стали объектом интенсивных многопрофильных исследований группой примерно двадцати ученых из Геологической службы США и других правительственных агентств, а также из мира науки. Целью являлось изучение транспорта, судьбы, естественного снижения загрязнения и воздействия неорганических солей, металлов, углеводородов и других органических соединений, а также радионуклидов, присутствующих в попутной воде. Последствия на этих участках включают образование солевых пятен, гибель деревьев и травы, засоление почвы, а также загрязнение подземных и поверхностных вод вследствие утечек попутной воды и углеводородов из соляных каналов и котлованов, а также случайных выбросов из трубопроводов и резервуаров. Цель заключалась в том, чтобы улучшить понимание последствий долгосрочного и краткосрочного воздействия выбросов углеводородов с нефтяных месторождений на поверхность земли, пластовых вод, а также, разработать научно обоснованные программы с целью минимизировать будущие воздействия (Dadrassnia, 2015; Kharaka & Otton, 2003, 2007).

После нескольких лет исследований по восстановлению почв, поврежденных солью и углеводородами на высокотравной степи северо-востока Оклахомы, Сублетт и другие (Sublette et al., 2007) извлекли множество уроков о том, что работает и что нет в данной геологической и климатической обстановке. Эти приемы упрощают процесс восстановления и снижают затраты, что приносит пользу малым производителям, которые сейчас несут ответственность за большую часть добычи нефти в США. Например, постепенное добавление удобрений в течение определенного времени, кажется более эффективным, чем однократное крупное применение удобрений. Постепенное применение увеличивает и поддерживает скорости биовосстановления, улучшая переработку азота и разнообразие микроорганизмов.

Другие выученные уроки заключаются в том, что структура сообщества нематод (крупные черви), которую можно легко оценить, предоставляет простую оценку здоровья восстанавливающейся почвы. Во многих случаях вспахивание эффективнее для восстановления растительности, чем применению более дорогого гипса на солевых участках. Однако в некоторых случаях на участках с низким уклоном и избыточной соленостью могут потребоваться подземные дренажные системы, а также возможно необходимо реинжектировать восстановленные жидкости. Такие научно обоснованные планы восстановления особенно необходимы во многих стареющих и истощенных месторождениях не только в Оклахоме, но и по всему миру, где изменяется использование

земли с добычи нефти на жилые, сельскохозяйственные или рекреационные цели (Kharaka & Dorsey, 2005; Miller et al., 2020).

Сложность множественных физических, химических и микробиологических процессов, работающих на этих двух участках, требует многодисциплинарной команды для изучения геологии, геофизики, гидрологии, геохимии, микробиологии и динамики экосистем для надежного анализа, полезного для заинтересованных сторон и научного сообщества

Команда исследователей для данной работы включала ученых различных дисциплин из разных ведомств: Геологии, Водных и Биологических ресурсов Геологической службы США, а также из Государственного управления по охране окружающей среды (EPA, АООС), Бюро дел индейских дел (BIA) и региональных университетов. Эта команда имела уникальные возможности для решения соответствующих проблем, включая характеристику и эволюцию загрязнителей из попутных вод в почвах, породах, поверхностных и подземных водах, а также для получения данных по восстановлению территории и землепользованию.

10.2.2 Исследование участка

Интенсивные исследования с целью картографирования геологии, затронутых участков и других культурных особенностей на участках OSPER начались в феврале 2001 года (Otton et al., 2005, 2007; Otton & Zielinski, 2003). Водные, нефтяные и газовые образцы были взяты из восьми нефтяных скважин, расположенных на месторождении Бранстеттер (OSPER B) и на участках, смежных с месторождением Лестер (OSPER A), чтобы характеризовать источники загрязнения сырой нефтью и попутными водами. Образцы воды также были получены из озера Скиатук, мелких водных скважин в регионе, а также из соляных ям, протеклов и ручьев на обоих участках (Kharaka et al., 2003, 2005, 2007a). Первичное обследование поверхностной почвы (0-15 см) на участке B было проведено в марте 2001 года для определения химического влияния добавленной соли и пространственного распределения солености почвы относительно зон видимых соляных ожогов (Zielinski et al., 2003). Геофизические исследования электромагнитного (EM) и удельного сопротивления (DC) проводились в сентябре 2001 года; полученные данные использовались для интерпретации распределения засоленной почвы, воды и водовмещающих пород на обоих участках (Smith et al., 2003).

В общей сложности было пробурено и взято образцов из шестидесяти шнековых и роторных скважин Георгобе (глубиной от 1 до 71 м) на обоих участках в феврале и марте 2002 года. Три глубокие роторные скважины были пробурены как стратиграфические скважины в близлежащих не затронутых областях. Расположение других скважин было выбрано на основании следующих трех критериев:

1. наличие соляных ожогов, чрезмерной эрозии почвы и пород, соляных и асфальтовых ям, деградированной нефти, мертвых деревьев и кустарников, и других видимых поверхностных особенностей;
2. результаты электропроводности, измерений Cl, Br и SO₄ в водных фильтрах из образцов поверхностной почвы (0-15 см) и выбранных профилей почвы (0,5-1,7 м);
3. результаты поверхностного электромагнитного (EM) зондирования (<10 м) и глубокого (30-60 м), были получены путем замера удельного сопротивления (DC). В дополнение были пробурены дополнительные скважины Geoprobe и шнековые скважины на обоих участках в ноябре 2002 года и в марте и апреле 2003 года; результаты из этих и других скважин обсуждаются в работе Харака и Оттона (Kharaka & Otton, 2007) в литературе и приведены в этой публикации.

Неглубокие скважины (0,5-4 м) были пробурены без использования воды, с применением агрегатной установки EPA Geoprobe (прямое проникновение), которая не могла проникнуть в неветрелые песчаники. Более глубокая (71 м) скважина BR 01 и скважина (38 м) BR 02 были пробурены с использованием роторной буровой установки, для охлаждения которой требовалась вода (возможное загрязнение); остальные более глубокие скважины были пробурены шнековой установкой без воды. Скважины Geoprobe завершались с использованием труб из ПВХ диаметром 2,5 см, обычно с интервалом фильтрации 0,61 м, начиная от забоя. В более глубоких роторных и шнековых скважинах использовались трубы из ПВХ диаметром 5,1 см, обычно с интервалами фильтрации 1,5 м, выбранными на основе показаний наличия водоносных зон в процессе бурения скважин. Зоны инфильтрации засыпали чистым и просеянным песком, а для изоляции интервалов фильтрации в скважинах с несколькими такими колоннами использовали пеллеты и стружку бентонита.

Образцы керна изучались из загрязненных и нетронутых площадей (Rice et al., 2003) с использованием визуального и микроскопического наблюдения рентгеноструктурного анализа (порошковой рентгеновской дифракции) почвенных и глинистых фракций, гранулометрии, оценки ёмкости катионного обмена и выборочной экстракции соединений железа для установления различий в минералогии, сорбции Na и других химических элементов, и также геохимического изменения почв, подверженных влиянию соленой воды. Кампбелл и др. (Kampbell et al., 2003) использовали образцы керна, которые были подвержены загрязнению и чистые, для определения ключевых параметров. Определялись нитраты, органическое вещество, общее количество углеводородов нефти (ТРН), проводимость, хлориды и активность дегидрогеназы (ДНА: показатель жизнеспособной биомассы), которые являются необходимыми для разработки руководящих принципов при стабилизации или восстановления загрязненных областей.

Ряд образцов нефти, воды, солей и почвы были охарактеризованы и проанализированы на геохимические параметры, указывающие на микробную активность (McIntosh et al., 2017).

Для некоторых из этих образцов была дана характеристика населяющих их микробных популяций и воздействие разных стадий выветривания на биодegradацию нефтепродуктами (Godsy et al., 2003). Характеристики дискретной (органические кислоты, ВТЕХ, фенолы и прочее) и не дискретной органической матрицы (NOM) попутных вод в трех нефтяных скважинах и одной мониторинговой скважине для подземных вод на участках OSPER были исследованы и обсуждались Сириведхин и Далльбауман (Sirivedhin&Dallbauman, 2004).

На основе повторных измерений уровня воды в скважинах, химического анализа водных образцов и полевых наблюдений, Херкельрат и Харака (Herkehrath and Kharaka, 2003) и Херкельрат и др. (Herkehrath et al., 2007) разработали концептуальные модели гидрологии и механизмов транспорта растворенных веществ около крупной соляной ямы на участках OSPER A и B. Они предложили два основных механизма для транспорта растворенных веществ из соляной сборной ямы в озеро. Один механизм — это относительно медленное и равномерное движение соленой подземной воды из ямы в озеро в поверхностном водоносном слое. Другой механизм - относительно быстрое стоковое движение соленых стоков во время дождя. Используя модель SUTRA USGS, они провели моделирование стационарного течения подземных вод и транспорта растворенных веществ от ямы к озеру. Предварительные результаты моделирования показали, что время перемещения растворенных веществ от ямы (OSPER B) к озеру для соленых подземных вод составляет два-четыре года.

Все скважины, а также другие места отбора образцов были обследованы с использованием высокоточного оборудования для реального кинематического позиционирования в режиме реального времени (RTK GPS) в июне и июле 2002 года. Этот метод дифференциальной коррекции обследования требует наличия базовой станции GPS, приемника GPS и радиосвязи между станциями измерения. Достигнутая точность превосходит ± 10 см по горизонтали и вертикали (Abbott, 2003).

Детали всех этих исследований, включая используемые методы на месте и в лаборатории, а также полученные результаты, приведены в отдельных отчетах и в трех крупных публикациях (Kharaka & Otton, 2003, 2007; Kharaka & Dorsey (2005).

10.2.3 Случай 2А: Загрязнение подземных вод на действующем нефтяном проявлении

Место OSPER B расположено на арендованной площади Бранстеттер на участках 29 и 32, T22N, R10E. Система Township Section Range, используемая в США, описана на Википедии. Здесь активно добывается нефть, продолжаются выбросы углеводородов и

образуются соленые налеты, которые затронули площадь примерно в один гектар. На месте есть активный блок накопителей (баков) для производства и расположенная рядом яма с рассолом (рисунок 57). Также имеется две инъекционные скважины. Возле одной имеется небольшой отстойник и расположены старые накопители для воды. Большой карьер для воды находится примерно в 15 м от берега озера Скиатук (рисунок 58). Все остальные участки располагаются в пределах 45 м от озера. Три области скопления соли частично устранены в 2000 году путем удаления засоленной почвы, вспашки и обработки. Засоленные почвы простирается вниз по склону от действующих накопительных баков, инъекционной скважины/ямы и старых накопительных баков к берегу озера. Два небольших ручья пересекают северную и южную части участка. Верхняя часть участка характеризуется тонким слоем эолового песка, смешанного с коллювиальным песчаником, который покрывает выветрелый и неветрелый сланец.

Нижняя часть участка подстилается:

- поверхностным слоем эолового песка (толщиной от 20 до 70 см);
- коаллювиальными и аллювиальными отложениями различной толщины, состоящими из гальки, булыжников и валунов из песчаника с мелкими частицами в глинистом матриксе;
- выветрелыми сланцами; и
- неветрелыми коренными породами (Otton et al., 2007; Otton & Zielinski, 2003).

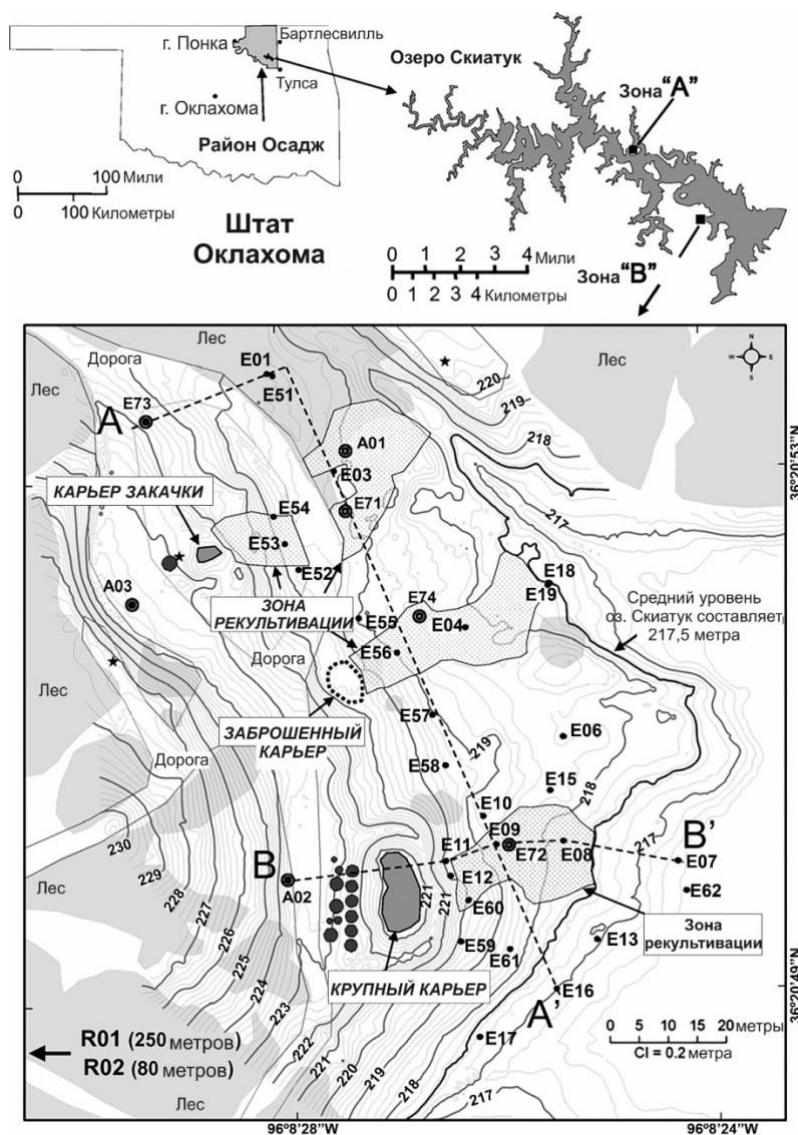


Рисунок 57 - Обзорная карта участков OSPER-A и B на озере Скиатук в округе Осейдж (штат Оклахома, США). Карта рельефа поверхности (контуры в метрах) участка OSPER-B показывает расположение карьеров с добываемыми рассолами, производственные объекты, скважины для воды, очертания участков леса, затронутых и восстановленных участков, а также линии разрезов (Kharaka et al., 2007).

Бурение на месторождении Бранстеттер было начато в 1938 году, и активность бурения скважин возрастала с 1947 по 1951 год. Примерно 110 000 баррелей (~17 488,60 м³) нефти были добыты с участка до начала применения закачки воды для увеличения добычи в 1953 году. В 2006 году десять скважин давали от 1 до 3 баррелей/сутки (от 0,16 до 0,48 м³/сут) нефти и от 50 до 100 баррелей/сутки соленой воды (рассола); всю добываемую жидкость собирали и разделяли в резервуарах (накопительные баки) возле большой ямы для попутной воды. Две ямы для рассолов на этом участке не имеют защитного покрытия и в случае разрыва труб и утечек из баков, принимают соленую воду вместе с углеводородной

смесью. В них также поступают большие объемы поверхностного стока с атмосферными осадками. Рассол в этих ямах обычно перекачивают в резервуары с помощью погружных насосов, но иногда они выходят из строя, что вызывает переполнение ям, как это произошло в ноябре и декабре 2001 года.



Рисунок 58 - Аэрофотоснимок части участка OSPER B, на котором показаны резервуары для жидкости и карьер с рассолом возле оз. Скиатук. Нефтяные операции привели к образованию повреждений почвы, которые частично восстановлены на участке между карьером и резервуаром (фото любезно предоставлено Кеном Джуэллом, USEPA, Ада, Оклахома; из Kharaka & Dorsey, 2005).

Результаты и обсуждение

Концентрации неорганических и органических химических соединений в репрезентативных пробах поверхностных и подземных вод на месторождении OSPER B и прилегающих территориях приведены в таблице 45. Данные относятся к водным пробам, взятым в феврале 2005 года, последний этап полевых исследований. Для каждой из сорока одной скважины на этом участке, особенно для более глубоких роторных (BR) и шнековых (BA) скважин, представлены химические и изотопные данные по воде. Пробы были взяты во время повторных (до восьми раз) отборов в феврале 2005 года (Thordsen et al., 2007). Повторный отбор необходим для всех скважин, потому что бурение в целом вводит загрязнители в поровую воду, особенно в роторных скважинах, использующих пресную воду, и шнековых скважинах с множественными завершениями, которые могли

подвергнуться нисходящим и поперечным перетокам формационной воды до завершения бурения. Последняя проба наиболее репрезентативна для ненарушенных условий.

Результаты повторных проб, полученных из скважины BR 01d (глубокая перфорация) (рисунок 59а), показывают начальное разбавление пресной буровой водой, за которым последовало появление воды с высокой соленостью (богатой Na и Cl) из верхнего слоя. Относительно постоянная соленость и химический состав достигаются, в-четвёртых, и последующих образцах, демонстрируя предполагаемый состав подземных вод в перфорированной секции данной скважины до начала бурения. Результаты также указывают на однородный состав подземных вод в окрестностях этой перфорированной секции, так как из неё и из других скважин было откачено три или более объёмов поровой воды до каждого взятия образцов, и все они имели сходную химию.

Таблица 45 - Химический состав (мг/л) воды из сепаратора, озера Скиатук и выбранных скважин на месторождении OSPER B (по данным Kharaka et al., 2007). Даты представлены в формате м/д/гг (TDS = общее растворенное вещество).

Site	Сепаратор	Скиатук озеро	BR-01 глубокая	BA-01 глубокая	BA-03 не глубокая	BA-03 глубокая	BE-55	BE-62	BE-71	BE-72	BE-73	BE-74
Образец	02OS-314	02OS-310	04OS-241	05OS-107	05OS-105	05OS-104	04OS-245	03OS-152	05OS-109	05OS-108	05OS-111	05OS-110
Дата	2/24/02	2/22/02	5/24/04	2/4/05	2/3/05	2/3/05	5/25/04	4/2/03	2/4/05	2/4/05	2/4/05	2/4/05
TDS	133 600	165	1260	6560	12 900	6590	26 600	15 700	11 600	11 400	14 300	18 600
pH	6,50	8,14	6,67	7,03	6,45	6,58	6,40	6,66	6,60	6,64	6,89	6,49
Na	40 400	16	109	901	2120	792	5270	3720	1,210	1290	1740	2120
K	232	2,5	2,2	14	19	12	12	12,0	19	22	20	32
Mg	1580	5,7	60,7	396	1180	475	2320	756	1210	1190	1480	2140
Ca	7640	22	142	464	775	447	997	751	656	569	665	949
Cl	82 100	29,1	94,7	963	7110	1230	13 600	7640	2850	2550	4270	7630
SO ₄	2,5	11,3	271	3190	792	2780	3620	2150	4680	4710	4740	4700
HCO ₃	139	76	558	571	861	791	653	480	949	1010	1280	978
Li	0,5	0,0017	0,04	0,08	0,14	0,11	0,06	0,18	0,19	0,23	0,19	0,31
Sr	472	0,21	0,92	16	13	12	30	31	15	11	10,0	23
Ba	460	0,06	0,04	0,016	0,130	0,012	0,068	0,093	0,013	0,013	0,016	0,013
Mn	0,84	0,032	0,33	2,3	10,4	0,24	5,6	71	0,96	0,27	0,39	0,42
Fe	36	< 0,006	1,96	2,2	2,8	1,4	0,4	59	3,0	< 0,5	2,8	1,6
Br	338	0,14	0,36	3,1	31	4,2	53	33	10,3	9,7	18	30
NO ₃	< 0,5	0,7	0,18	< 0,2	< 0,4	< 0,2	< 2	< 1	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,4
SiO ₂	< 32	1,4	22	15	16	15	10	9	14	12	14	13
B	2,9	0,03	0,34	4,4	0,8	4,9	< 0,8	0,41	2,4	2,3	0,9	2,2
DOC	5	4	0,6	0,5	5	0,4	7	32	1	1	4	1
Формиат	0,26	-	0,02	< 0,06	< 0,06	< 0,1	< 0,16	0,4	< 0,2	< 0,16	0,17	< 0,3
Ацетат	0,7	-	0,06	< 0,1	< 0,06	< 0,1	0,6	0,13	< 0,1	< 0,1	0,27	0,3
C ₆ H ₆	4,0	-	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,058	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

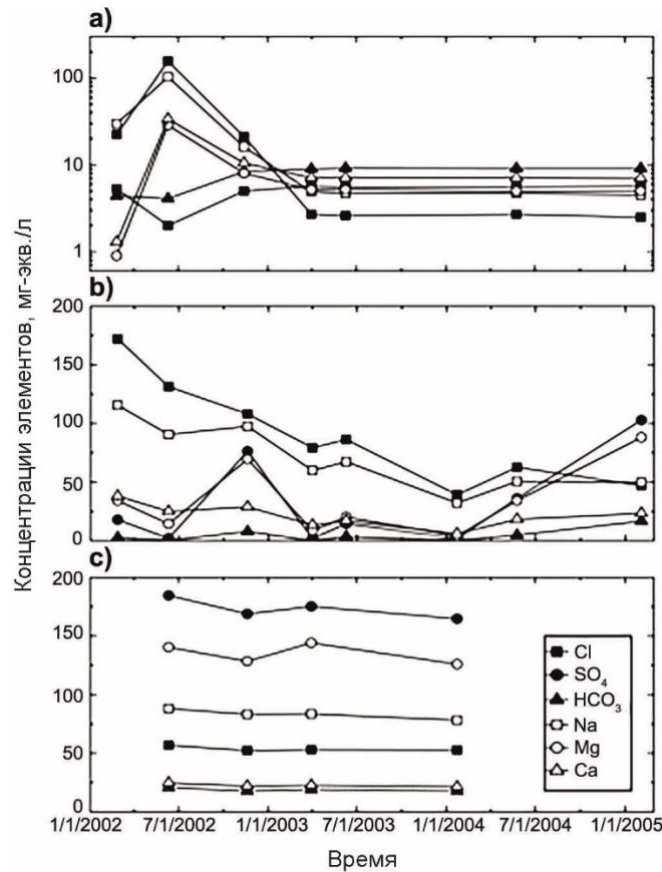


Рисунок 59 - Временные изменения концентраций основных катионов и анионов в воде, полученной из скважин на участке OSPER B: а) значительные первоначальные изменения в результате буровых работ в скважине BR-01d, б) продолжающиеся изменения, вероятно, являющиеся результатом изменений в составе воды в водоносном горизонте вблизи скважины BA-01s, и в) относительно постоянный состав воды из BE-71 (Kharaka et al., 2007).

Результаты повторных образцов из скважины BA 01s (неглубокая перфорация), напротив, показывают переменное увеличение и уменьшение солёности и концентраций химических компонентов (рисунок 59b). Возможные реакции, приводящие к этим изменениям, перечислены в таблице 46, но подобные изменения не вызваны буровыми операциями. Они, вероятно, отражают пространственную изменчивость в химическом составе подземных вод в окрестностях перфорированной секции данной скважины.

Таблица 46 - Важные реакции взаимодействия вода-минерал на месторождениях OSPER (Kharaka et al., 2007a).

Реакции	
$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{++} + 4\text{SO}_4^- + 4\text{H}^+$	(1)
$\text{FeS}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{SO}_4^- + 4\text{H}^+\text{N}_2$	(2)
$4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	(3)
$8\text{Fe}^{+++} + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{Fe}^{++} + 2\text{CO}_2 + \text{H}^+$	(4)
$\text{Fe}^{++} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	(5)
$2\text{H}^+ + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + 2\text{HCO}_3^-$	(6)
$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CaCO}_3$	(7)
$4.8\text{H}^+ + 0.2\text{Ca} + 0.8\text{Na} + 2\text{Al} + 2.8\text{Si} + 8\text{O} + 3.2\text{H}_2\text{O}$ $\leftrightarrow 0.2\text{Ca}^{++} + 0.8\text{Na}^+ + 1.2\text{Al}^{+++}$ $+ 2.8\text{H}_4\text{SiO}_4$	(8)
$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(9)

Результаты исследования неглубокой и одиночной скважины (BE 71) показывают гораздо более однородную картину (рисунок 59с) солености воды (от 15 000 до 16 700 мг/л) и стабильную концентрацию химических компонентов, включая значения DOC (от 6 до 9 мг/л), чем у других скважин. Соленость (134 000 мг/л) и химический состав воды из сепаратора (действующей установки по разделению жидкостей, таблица 45) схожи с показателями воды, получаемой из семи нефтяных скважин (от 115 000 до 185 000 мг/л), описанных в работе Харака и др. (Kharaka et al., 2003). Гиперсоленая вода относится к типу Na–Ca–Cl и имеет высокие концентрации Mg, Sr, Ba и NH₄, но очень низкие уровни H₂S (<0,4 мг/л, не показаны), SO₄ и HCO₃ (таблица 45). За исключением железа, концентрации металлов в добытой воде невысокие, как и значения органических кислотных анионов и других растворенных органических веществ (таблица 45, образец из сепаратора). Концентрации основных ионов в воде из озера Скиатук, скважины BR01d, добытой воды из сепаратора и скважин на месторождении OSPER B показаны на рисунке 60.

Соленость и химический состав воды в двух ямах с рассолом (рисунок 57) сильно меняются со временем, в основном отражая смешивание добываемой соленой воды с разбавленной водой из осадков и поверхностного стока в ямы; испарение также играет важную роль, особенно в жаркое летнее время. Измеренная соленость воды в двух ямах варьировала от 1000 до > 40 000 мг/л общего растворенного вещества (TDS), с изменениями, происходящими в относительно короткие промежутки времени. Например, соленость воды в яме рядом с инъекционной скважиной составляла 13 000 мг/л 11 декабря 2001 года и 42 000 мг/л 25 февраля 2002 года. Пропорции основных анионов и катионов в образцах из этих ям обычно схожи и сравнимы с добываемой водой, однако концентрации снижаются в 3-100 раз.

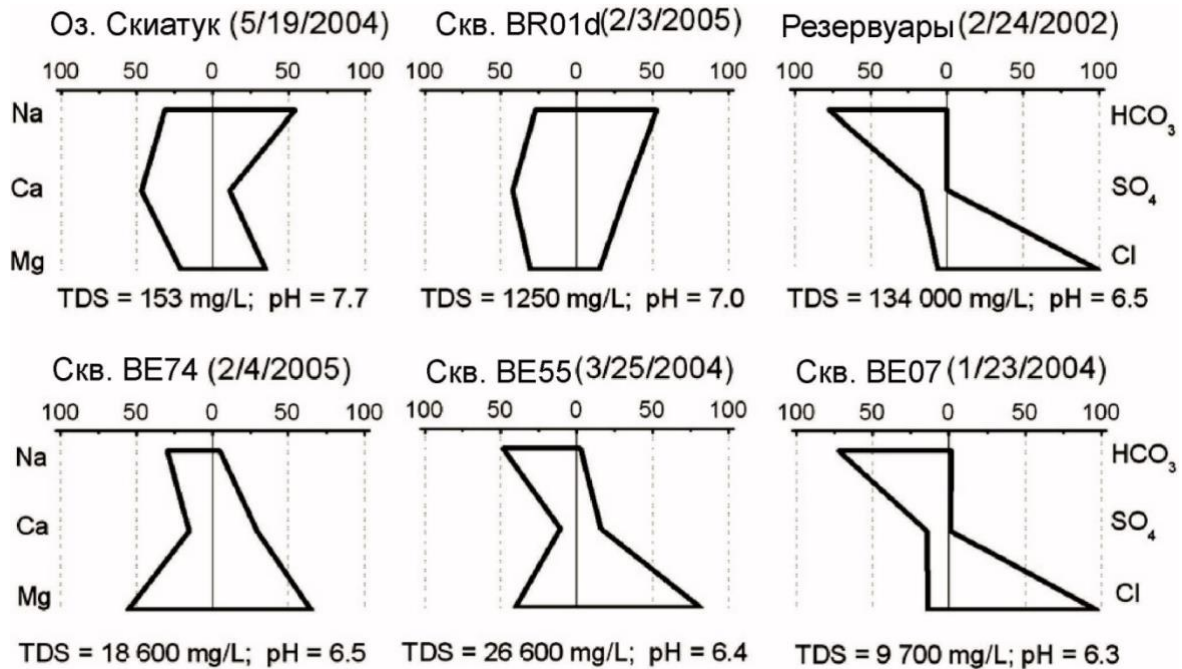


Рисунок 60 - Модифицированные диаграммы Стиффа, показывающие минерализацию и относительные концентрации основных катионов и анионов в водах оз. Скиатук, частной скважины BR01d, в добываемой воде, хранящейся в резервуарах, а также в воде из скважин на участке OSPER B (Kharaka et al., 2007). Значения в эквивалентных единицах, нормализованных к 100%.

Химический состав воды озера Скиатук (таблица 45 и рисунок 60) и двух питьевых подземных скважин, используемых местными фермерами, имеет существенные отличия от состава добываемой воды (Kharaka et al., 2003). У воды низкая соленость (150-1000 мг/л) и сравнимые значения эквивалентных концентраций Na, Mg и Ca, а также Cl, SO₄ и HCO₃, как это обычно бывает с незагрязненными подземными водами (Нем, 1985; Kharaka & Hanor, 2014; Richter & Kreitler, 1993). Местные подземные воды, описанные в работе Харака и др. (Kharaka et al., 2003), имеют состав, сравнимый, но с более низкой соленостью, чем показано в образце BR01d (рисунок 60, таблица 45). Местные подземные воды имеют гораздо более высокие концентрации Mg и Ca по сравнению с Na, а также значительно более высокие значения HCO₃ и SO₄ по сравнению с Cl если сопоставлять с добываемой водой (рисунок 60, таблица 45).

Средняя концентрация DOC в незагрязненной подземной воде составляет 0,7 мг/л, поэтому значения более 1 мг/л, а также наличие органических кислотных анионов и ВТЕХ, считаются хорошими индикаторами загрязнения добываемой водой и/или нефтью (Kharaka et al., 2000; Thurman, 1985).

Незагрязненные подземные воды обычно являются окисленными с содержанием кислорода (DO) > 2 мг/л, что приводит к низким (<3 мг/л) концентрациям Fe (<0,3 мг/л), Mn и других металлов (Нем, 1985). В бескислородных средах, характерных для добываемой воды и загрязненной нефтью подземной воды на месторождении OSPER B, Fe и Mn высвобождаются из осадков и достигают высоких значений, обычно > 2 и до 59 мг/л для Fe (таблица 45).

По этим критериям, а также учитывая значения изотопов δD и $\delta^{18}O$, которые изотопно более легкие в незагрязненной подземной воде по сравнению с добываемой водой (Kharaka et al., 2003), подземная вода из зоны фильтрации только одной скважины, BR 01d, (таблица 45), расположенной на 330 м вверх по склону и на запад от большого карьера для рассолов, кажется незагрязненной нефтяной деятельностью. Существенного количества нефти не наблюдалось в загрязненной подземной воде на этом месте, но капли нефти в воде, сильный запах и относительно высокие значения летучих органических соединений, измеренные полевым ПИД-инструментом (исключая CH_4 и C_2H_6), наблюдались главным образом в скважинах E 07 (3 ppm общих летучих органических соединений) и E 09 (24 ppm), расположенных ниже от большой ямы (карьера).

Были замечены яркий запах нефти и капли нефти в воде из скважины R 02d (обозначенной как R02 на рисунке 57), находящейся рядом с активной нефтяной скважиной, на 150 м вверх по склону и на запад от большого отстойника. Доказательства присутствия CH_4 и других воспламеняемых газов VOC были обнаружены в скважине E 71, поскольку выпускающийся газ был зажжен у головки скважины, указывая на относительно небольшое загрязнение. Разрез места показан на рисунке 61.

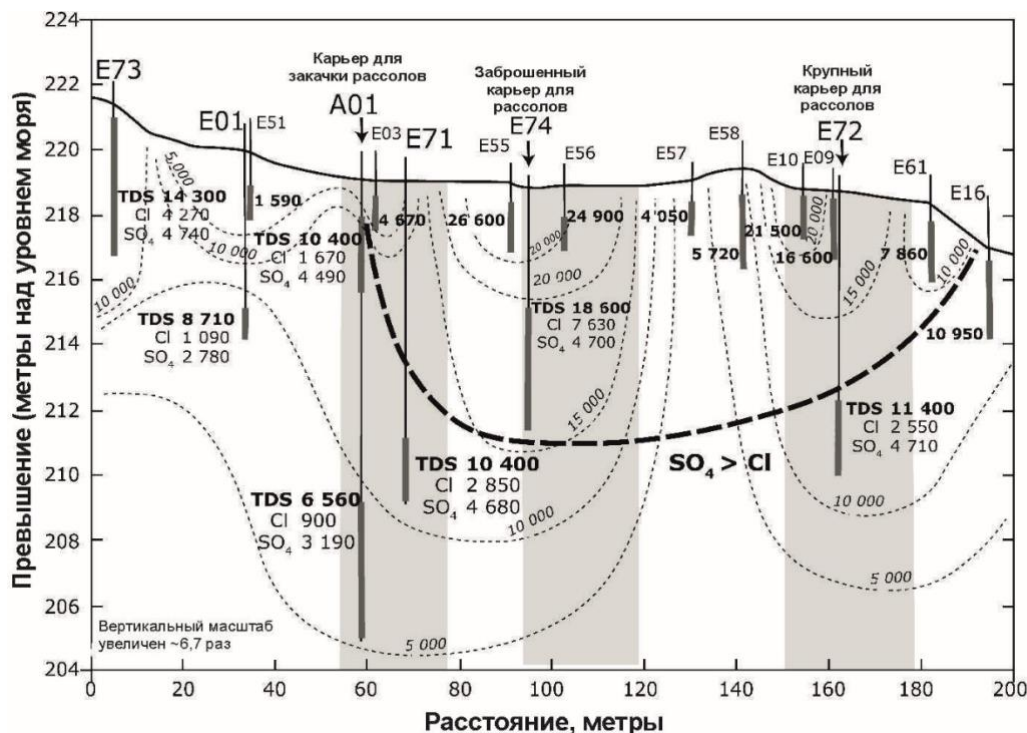


Рисунок 61 - Минерализация воды и концентрации Cl и SO₄ в пробах из интервалов фильтрационных колонн скважин вдоль разреза север-юг А-А (рисунок 57) на участке OSPER В с коэффициентом увеличения по вертикали в 6,7 раза. Три взаимосвязанных шлейфа воды высокой солености присутствуют ниже небольшой нагнетательной ямы, заброшенной ямы для рассола (самая высокая соленость до 30 000 мг/л) и большой ямы для рассола (по данным Kharaka et al., 2007). Заштрихованная зона представляет собой участок под ямами.

Средняя концентрация DOC в незагрязненных подземных водах составляет 0,7 мг/л. В целом, значения DOC более 1 мг/л, встречающиеся вместе с органическими кислотными анионами и ВТЕХ, считаются хорошими индикаторами загрязнения попутной водой и/или нефтью (Thurman, 1985; Kharaka et al., 2000; Sirivedhin & Dallbauman, 2004). Все скважины на месторождении OSPER В показывали значения DOC и других растворенных органических соединений, которые говорили о загрязнении. Но значения DOC в воде из более глубоких фильтровальных секций нескольких скважин (например, А 01d) были ниже 1 мг/л. Более высокие значения DOC (до 83 мг/л) были получены из неглубоких скважин (например, Е 7, 8, 9), расположенных ниже большого отстойника рассолов (большой карьер). Вода из более глубоких скважин ВЕ, пробуренных в мае 2004 года (Е 71, 72, 73 и 74), имела относительно низкие концентрации DOC (от 1 до 4 мг/л). Обнаруженные повышенные значения DOC указывают на недавнее загрязнение рассолом из отстойника. Со временем значения DOC уменьшаются за счет биодegradации и разбавления.

Концентрации анионов карбоксильных кислот на месторождении OSPER В гораздо ниже, чем на месторождении OSPER А, колеблясь от 0 до 4 мг/л, и в целом положительно коррелируют с значениями DOC. Анионы в основном представлены ацетатом и иногда сукцинатом. Концентрации соединений ВТЕХ, как правило,

колеблются от 0 до 1 мг/л, преобладающим компонентом является бензол. Одно исключительно высокое значение ВТЕХ - 10 мг/л, было обнаружено в первом образце из ВА03s, но значения снизились в последующих образцах, и концентрация ВТЕХ была ниже предела обнаружения (< 5 мкг/л) в последнем образце взятом в 2005 году; аналогичная картина наблюдается и в других скважинах ВА.

Все образцы воды, взятые из водоемов, стоков, протечек и скважин на месторождении OSPER В, показывают переменные последствия операций с попутной водой. Самый соленый (82 000 мг/л TDS) образец вне ямы-отстойника рассола был получен в декабре 2001 года из скважины (ЕРА 1; таблица 3 в работе Kharaka et al., 2003), расположенной примерно в 15 м ниже и на восток от большого отстойника, который обычно содержал 0,2 до 2 м добываемой воды, покрытой тонким слоем нефти. Соленая вода из этого отстойника обычно перекачивается в резервуары подземным насосом, но иногда насос отказывает, что приводит к заполнению и переполнению отстойника, как это произошло в ноябре и декабре 2001 года. Это привело к поступлению высокосоленой воды в скважины, расположенные ниже по уровню рельефа. Вода, взятая из той же скважины в феврале 2002 года, имела соленость всего 17 400 мг/л, но пропорции основных катионов и анионов были схожи с добываемой водой.

Протечки в отстойнике, вероятно, являются источником высокосоленого водяного пятна под этой ямой (рисунок 61). Наиболее свежие данные (в основном за февраль 2005 года), изображенные на рисунке, показывают максимальную соленость около 30 000 мг/л, но, как уже обсуждалось выше, соленость в 82 000 мг/л была измерена в декабре 2001 года. Образцы воды из других скважин, особенно поверхностных (рисунок 62), также показывают значительные изменения солености и химического состава. В случае скважины ВЕ 07, расположенной в прибрежной зоне озера Скиатук, примерно в 65 м ниже и на восток от большого отстойника соленость воды в 2002 году составляла от 20 000 до 24 000 мг/л TDS, уменьшившись до 9000 и 10 000 в 2003 и 2004 годах, соответственно. Химический состав воды из этой скважины имеет характеристики, сходные с добываемой водой, что вместе с наличием капель нефти в воде, сильным запахом нефти и высокими значениями измеренных углеводородных газов и других летучих органических соединений (Godsy et al., 2003; Kharaka et al., 2003) показывают, что соленая вода и незначительные количества углеводородов из большого отстойника достигают озера Скиатук.

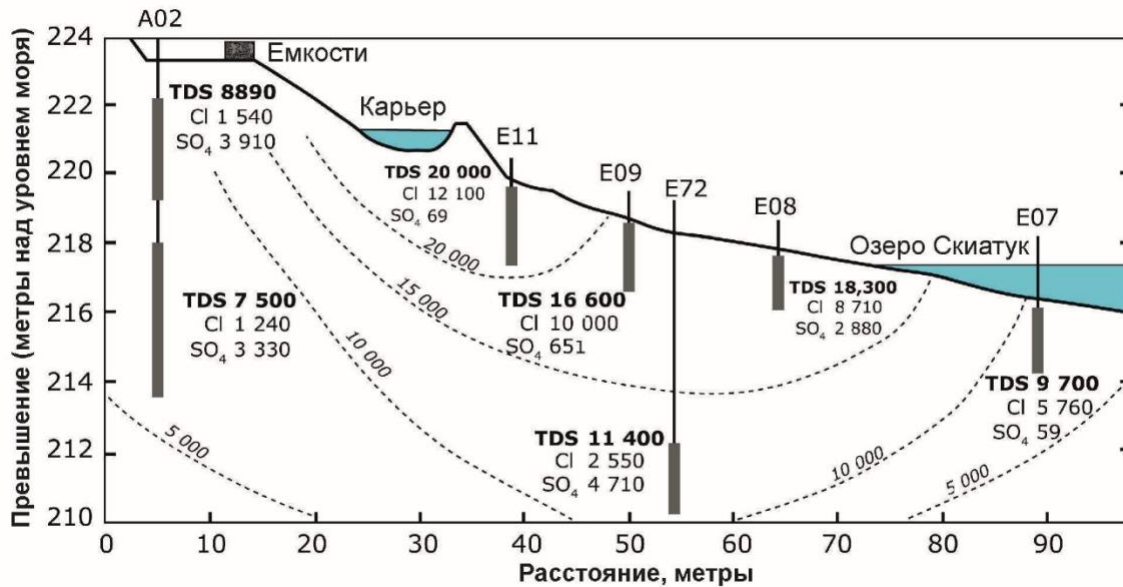


Рисунок 62 - Соленость воды и концентрации Cl и SO₄ в пробах воды из интервалов фильтрационных колонн скважин вдоль западно-восточного разреза В-В' (Рисунок 57) на участке OSPER В. Шлейф загрязненных грунтовых вод с высокой соленостью (до 20 г/л) находится ниже большого активного карьера с рассолом (Kharaka et al., 2007).

Предположительно, протечки и переливы отстойника (карьера) и набора емкостей являются основным источником более высокосоленого (26 600 мг/л) водяного плюма (шлейфа), изображенной на рисунке 62. Протечки из инъекционной ямы прошли на север к скважине ВЕ 73 и на запад к скважине ВА03, а основная масса потекла по течению к ВА 01 и к северному ручью (рисунок 61). Два смежных потока слились в более крупный, образовав большой плюм под заброшенной ямой, при этом соленость уменьшается с увеличением глубины.

Значительные объемы добываемой воды, но не нефти, продолжают попадать в скважины, водоемы, и поверхностные воды, расположенные рядом с зараженной, но уже "рекультивированной" зоной ниже по течению от инъекционной ямы (рисунок 61). Соленость воды из ВЕ 03 и других скважин, малых водоемов и большого водоема возле ручья широко варьировала (от 2500 до 13 000 мг/л), она изменяется из-за испарения, и смешивания с дождевой водой и водой озера Скиатук, но химический состав соответствует разбавленной добываемой воде.

Профили удельной проводимости в ручье показывают две области попадания рассолов. Первая расположена рядом со скважиной Е 19 и имела значения проводимости до 8000 мкСм/см; вторая, находящаяся к востоку от скважины А 01, имела более высокую проводимость (до 20 000 мкСм/см). Собранный обобщенный образец из этого места имел соленость 2500 мг/л и химические свойства разбавленной добываемой воды.

Данные, полученные из четырех относительно глубоких буровых скважин (ВЕ71, 74м), пробуренных в мае 2004 года, позволяют составить поперечные сечения (рисунок 61 и рисунок 62), показывающие общее уменьшение солености с глубиной.

Органический и неорганический состав воды из этих скважин, а также значения ^3H свидетельствуют о загрязнении добываемой водой, богатой Na и Cl. Вода из этих и других скважин имеет очень высокие (до 10 000 мг/л) концентрации SO_4 , превышающие концентрации Cl в образцах из относительно неглубоких (1,5 до 2 м) скважин, расположенных к югу от большого отстойника (карьера) с рассолом (BE 16, 17, 18), также как и многие образцы из более глубоких фильтровальных секций скважин (таблица 45). Концентрации магния также очень высоки и, по эквивалентам, обычно выше, чем у Na в образцах со значениями SO_4 более 4000 мг/л. Концентрации HCO_3 в этой воде повышены по сравнению с содержанием Cl в попутной воде (рисунок 60); концентрации кальция примерно такие же или слегка выше по сравнению с натрием в попутно добываемой воде (рисунок 60).

Химический состав подземных вод в общем, и особенно очень высокие концентрации SO_4 и Mg, не могут быть объяснены простым пропорциональным смешиванием добываемой (попутной) воды с водой местного происхождения с низкой соленостью и/или водой атмосферных осадков. Помимо смешивания, о котором можно судить по концентрации консервативных элементов (например, Cl, Na) в смешанной воде, для объяснения наблюдаемых составов необходимо несколько важных водно-минерально-бактериальных взаимодействий, приводящих к растворению минералов и выпадению осадков. Очень низкие значения $\delta^{34}\text{S}$ (обычно от 10‰ до 30‰) для SO_4 в образцах воды с месторождения OSPER A, показывают окисление пирита (таблица 46; реакции 5 и 9), которое широко развито в не выветрелых сланцах. (Otton & Zielinski, 2003), и, вероятно, является основным источником высоких значений SO_4 . Наивысшие значения SO_4 в воде из относительно неглубоких скважин (например, BE 16, 17) требуют значительных количеств основного окислителя, O_2 , возможно, указывая на реакцию в не насыщенной зоне вместе с относительно длительным временем реакции. Высокие значения SO_4 в воде из более глубоких скважин могут быть следствием протекания воды из находящихся сверху секций, что подтверждается наличием загрязнителей неорганического и органического происхождения в этой воде. Это также может указывать на значительный подъем уровня подземных вод в районе, вследствие завершения формирования озера Скиатук в качестве водохранилища в 1987 году (Herkehrath & Kharaka, 2003).

Увеличение концентраций магния положительно коррелирует с увеличением SO_4 и HCO_3 и, вероятно, является результатом растворения доломита, присутствующего в песчаниках (таблица 46; реакция 6), при этом H^+ появляется в результате окисления пирита. Отсутствие значительного увеличения Ca с более высокими значениями Mg объясняется осаждением кальцита (таблица 46; реакция 7), что также снижает концентрацию HCO_3 до половины от той, которая получается в результате растворения доломита.

Результаты геохимического моделирования с использованием последней версии SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) показывают, что образцы подземной воды (и добываемой воды) обычно насыщены кальцитом (рисунок 63), и добавление какого-либо Ca и/или HCO_3 приведет к перенасыщению и осаждению кальцита. Моделирование также показывает, что подземные воды с высоким содержанием SO_4 насыщены гипсом, но добываемая вода и большинство других подземных вод не донасыщены по отношению к гипсу (рисунок 63). Это моделирование указывает на то, что гипс, из-за более высоких скоростей растворения и осаждения минералов по сравнению с доломитом и кальцитом, может быть окончательным контролирующим фактором концентраций SO_4 и Ca, однако осажденный гипс (например, вследствие испарения в мелких слоях) быстро растворялся бы в поверхностной воде с более низкой соленостью и/или в подземной воде.

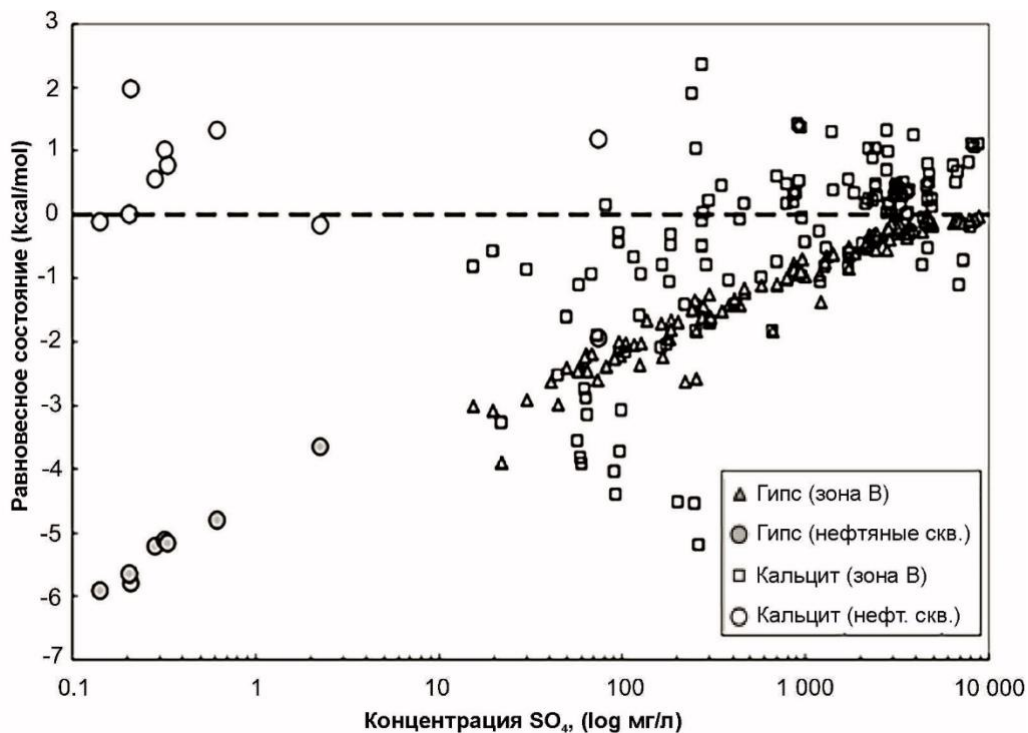


Рисунок 63 - Степень насыщения кальцитом и гипсом пластовой воды из нефтяных скважин на участке добычи Бранштеттер и вблизи него, а также из скважин, пробуренных на участке OSPER В. Большинство проб воды, в том числе из нефтяных скважин, группируются вблизи линии насыщения кальцитом (пунктирная линия), но являются не донасыщенными по отношению к гипсу, за исключением случаев, когда концентрация SO_4 превышает ~ 4000 мг/л (из Kharaka et al., 2007).

Три плюма (рисунок 61) взаимосвязаны, но средний, которая находится под старой и теперь заброшенной ямой, имеет более высокую соленость, и контуры высокой солености простираются на большую глубину, указывая на более глубокое проникновение рассола и возможно увеличенное время пребывания. Боковые границы большого плюма не определены, поскольку все скважины на этом участке подвержены воздействию добываемой воды. Нижняя граница плюма также не

установлена, поскольку авторы интерпретируют данные более глубокого участка скважины ВА 01d как свидетельство воздействия попутной воды. Восемь образцов, взятых из более глубокого участка этой скважины, могут быть истолкованы как начальное смешивание с более соленой водой (богатой Na и Cl) из вышележащего слоя во время бурения. Образцы последующего отбора, показывают относительно высокие (до 3 мг/л) значения DOC, органических кислотных анионов (до 0,5 мг/л) и ВТЕХ (0,5 мг/л) - все это признаки загрязнения. Концентрация некоторых из этих органических веществ относительно высока. Три образца, взятых в 2004–2005 годах имели относительно высокую и постоянную соленость (6600–6700 мг/л), а также сходный химический состав (таблица 45).

10.2.4 Случай 2В: Загрязнение подземных вод на старых проявлениях нефти

Месторасположение месторождения OSPER A (находится в секции 13, T22N, R10E) занимает примерно 1,5 гектара. Система определения местоположения с использованием системы Township Section Range, применяемая в США, описана на Wikipedia. Место пострадало от добываемой воды и утечек углеводородов, которые произошли в основном 75–100 лет назад. Геологический разрез представлен на рисунке 64:

- поверхностный слой эолового песка переменной толщины (до 80 см);
- коллювий, который варьируется от больших валунов песчаника до тонкого гранулированного речного гравия;
- выветрелый сланец, кремни и песчаник;
- нижележащие коренные породы.

Большая часть месторождения, по-видимому, была затронута ранними загрязнениями соленой водой, которые привели к гибели дубового леса. Засоленная почва впоследствии помешала молодым дубам заселить большую часть местности, за исключением случаев, когда отдельное дерево или группа деревьев нашли благоприятные условия. На слегка наклонной верхней части участка местами наблюдается эрозия, и большей частью она была покрыта травой, травянистыми растениями, сумахом и несколькими деревьями. Сток происходит в главный рукав (за пределами карты) озера Скиатук (см. рисунок 57) на юго-западе.

Нижняя часть участка более крутая и сильнее засоленная была подвергнута эрозии до глубины 2 метров. Происходит просачивание соленой воды из неглубокого песчаного водоносного слоя, и продолжается активное образование солевых очагов. Сток с этой области происходит в рукав реки Сидар Крик озера Скиатук на севере (см. рисунок 65).



Рисунок 64 - Лито­логический разрез и геофизические каротажи скважины AA02 на участке OSPER A. Обозначения: м/з – мелкозернистый, с/з – среднезернистый, т/серый – темно-серый, х-слоистый – пересекающаяся слоистость (Kharaka et al., 2005).

Бурение на месторождении Лестер началось в 1912 году, и большая часть из добытых более 100 000 баррелей нефти была получена до 1937 года. Добыча нефти, которая велась исключительно из песчаника Бартлесвилл на глубинах от 450 до 524 м, завершилась в 1973 году. Нефть и добываемая вода собирались в двух емкостях из красного дерева наверху участка и транспортировались через канаву к двум ямам у дороги на середине участка (рисунок 65). Останки старых разливов добываемой воды и углеводородов (теперь сильно разложившейся и выветрившейся нефти) разбросаны по всему участку. Одна из ям на этом участке содержит относительно свежую асфальтовую нефть и высокосоленую воду (Godsy et al., 2003).

Результаты и обсуждение

Концентрации репрезентативных неорганических и органических химических веществ из нефтяной скважины, и проб поверхностных и подземных вод с месторождения OSPER A, а также смежных районов в округе Осейдж (штат Оклахома), представлены на рисунках 66 и 67, и в таблице 47. Как и в случае с OSPER B, результаты показывают, что добываемая вода из нефтяной скважины Lebow 8 (рисунок 67) и семи других нефтяных скважин, о которых сообщается в работе Харака

и другие (Kharaka et al., 2003), имеет схожий химический состав: вода является гиперсоленой (115 000 до 185 000 мг/л) с преобладанием Na и Cl и относительно высокими концентрациями Ca, Mg, Sr, Ba и NH_4 , но очень низкими значениями для SO_4 , HCO_3 и H_2S (рисунок 67). За исключением Fe и Mn, концентрации металлов низки, а значения анионов органических кислот и других растворенных органических веществ относительно невелики. Рисунок 66 показывает соленость подземных вод на участке OSPER A вдоль трансекта C A C' (рисунок 65). Указана глубина, ниже которой концентрации SO_4 превышают Cl (красная пунктирная линия, рисунок 66), а также высокие и низкие уровни озера Скиатук. Высокосоленое пятно загрязненных подземных вод сосредоточено на средней глубине скважины AA06 (Kharaka et al., 2005).

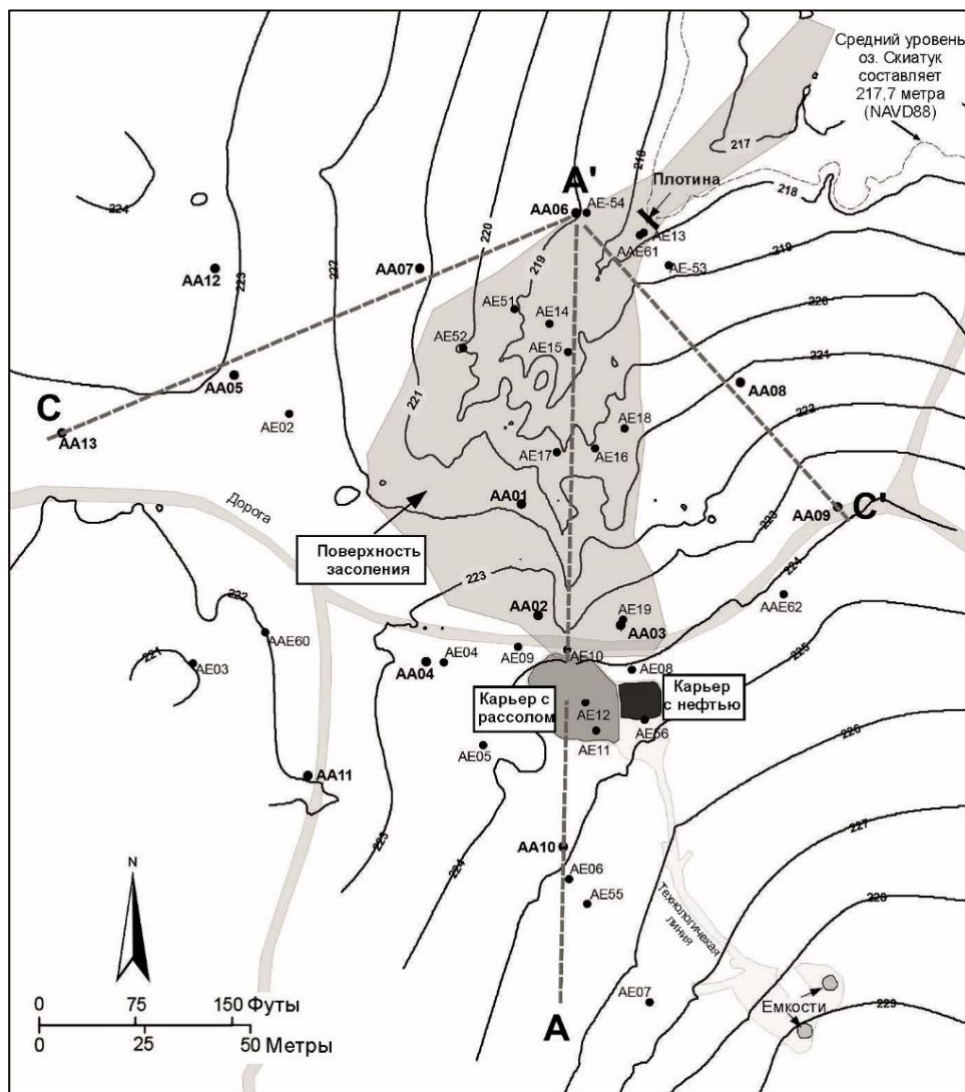


Рисунок 65 - Топографическая карта участка OSPER A, показывающая расположение скважин (AA), Геозондовые скважины (с установленными зондами), нефтяные и соляные карьеры, резервуары из красного дерева (емкости в юго-восточном углу), плотина рядом с озером Скиатук и другие основные объекты на этом участке. Также указан разрез C-A'-C' (по Herkelrath et al., 2005).

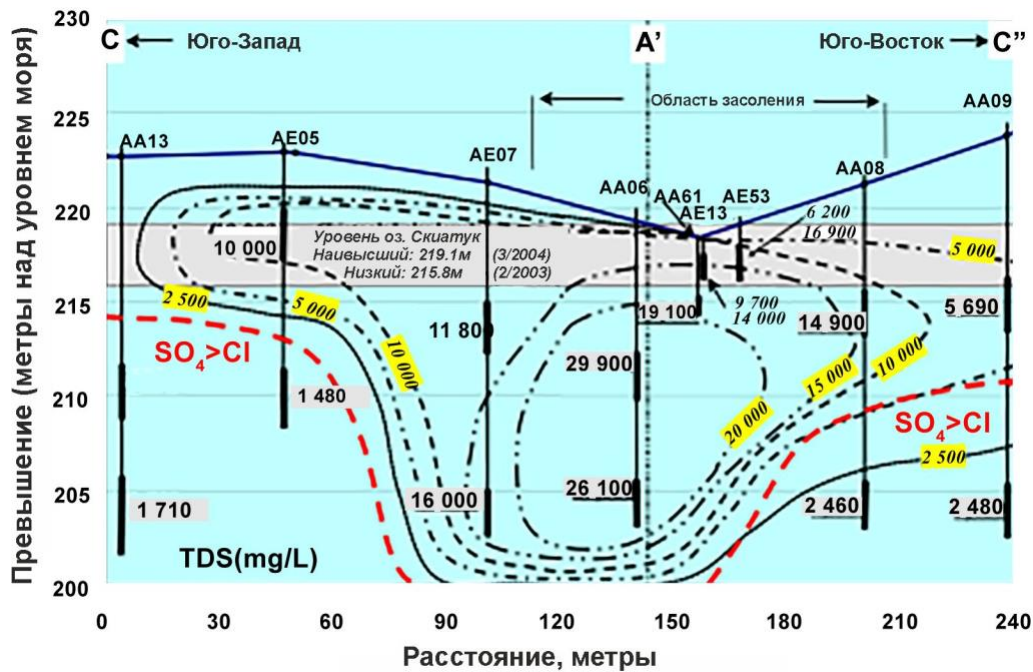


Рисунок 66 - Соленость подземных вод (TDS) на участке OSPER A вдоль разреза C-A-C' (рисунок 65). Красной пунктирной линией указана глубина, ниже которой концентрации SO_4 превышают концентрации Cl . Загрязненные подземные воды (TDS около 30 г/л) располагаются на средней глубине в скважине AA06 (по данным Kharaka et al., 2005)

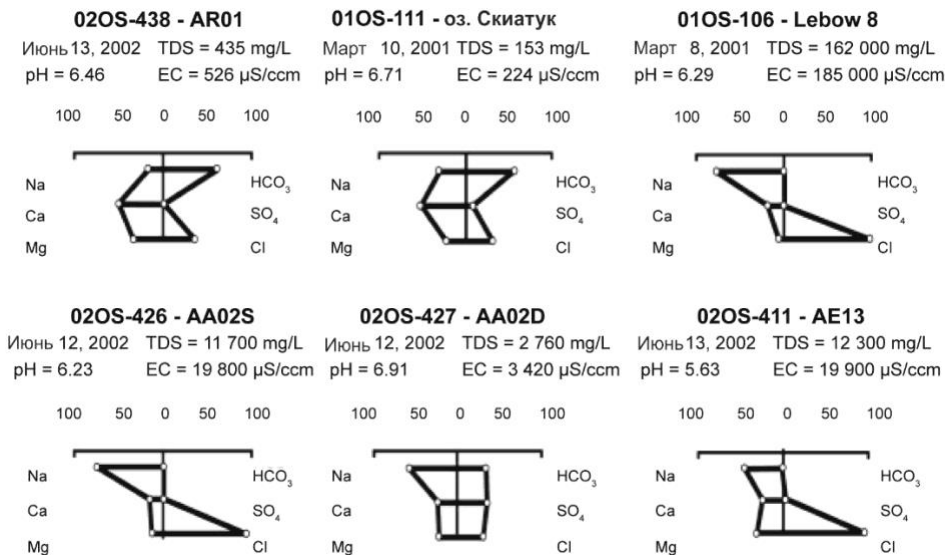


Рисунок 67 - Модифицированные диаграммы Стиффа, показывающие минерализацию воды (TDS) и относительные концентрации основных катионов и анионов в озере Скиатук, а также в добываемой воде из отдельных нефтяных и водных скважин на участке OSPER A или вблизи него (из Харака и др., 2005). Значения в эквивалентных единицах, нормализованных к 100%.

Таблица 47 - Химический состав воды (мг/л) из скважин, пробуренных на месте OSPER A. Формат даты м/д/год (Kharaka et al., 2003).

Название скважины	AA-01d	AA-02d	AA-02s	AA-03d	AA-03s	AA-04d	AA-04s	AE-04	AE-05	AE-06
№ образца.	02OS-430	02OS-427	02OS-42	02OS-429	02OS-428	02OS-425	02OS-424	02OS-434	02OS-332	2OS-435
Дата	06/13/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/12/02	06/13/02	03/03/02	06/13/02
pH	6,5	6,9	6,2	6,7	6,6	7,0	5,7	-	-	-
T (°C)	16	18	19	16	19	-	-	22	-	23
Li	0,16	0,05	0,07	0,13	0,04	0,08	0,04	0,001	0,001	0,002
Na	2180	525	3400	3250	1110	1150	1670	60	11,8	4
K	27	6,8	16	25	3,2	28	5,3	1,0	0,03	0,8
Mg	2520	102	272	166	41	234	63	0,4	0,03	1,1
Ca	3460	176	564	419	98	567	202	2,1	0,18	5,9
Sr	8,6	2,9	8,4	5,2	3,4	4,9	7,7	0,07	0,004	0,26
Ba	0,3	0,1	0,6	1,2	1,9	1,3	6,3	0,026	0,003	0,25
Mn	5,1	0,49	1,7	14,5	2,2	4,3	12,5	0,013	0,001	0,23
Fe	< 10	3	< 5	6	6,5	< 2,5	< 2,5	0,1	0,07	0,2
Cl	16 100	436	7020	5630	1860	3410	3240	76,7	3,3	2,2
Br	56	1,5	23	19,3	6,4	11,6	11,7	0,27	0,08	0,12
SO ₄	696	668	137	23,4	5,7	56,8	5,9	10,2	14,2	6,0
HCO ₃	445	824	255	894	301	279	54	ND	ND	ND
NO ₃	< 1	< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,2	< 0,5	1,8	1,2	1,1	0,32
SiO ₂	< 43	24	< 21	< 21	19	18	29	11	10	16
B	-	0,4	-	-	0,1	-	-	0,04	0,023	0,033
TDS	25 500	2760	11 700	10 500	3450	5760	5310	180	50	62
DOC	99	113	2	203	53	2	4	-	-	-
Ацетат	171	200	0,08	517	101	< 0,04	< 0,04	-	-	-
Формиат	< 0,08	< 0,08	0,09	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,04	-	-	-
Пропионат	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,7	3,3	< 0,1	< 0,05	-	-	-
Бутират	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,5	< 0,2	< 0,1	< 0,05	-	-	-

Образец воды, отобранный из карьера с нефтью (AP01; таблица 47), имеет соленость (110 000 мг/л) и химический состав, сравнимый с добываемой водой из близлежащих нефтяных скважин (например, Lebow 8; таблица 47). Соленость воды из скважин у смежной ямы, содержащей более ветхую и разложившуюся нефть (Godsy и др., 2003), и из скважин, которые находятся близко к двум карьерам, соответствует пресной воде (≤ 1000 мг/л), указывает на то, что жидкость в нефтяном карьере имеет ограниченный объем и распространение. Кроме того, все неглубокие (<2 м; $<6,6$ фута) скважины прямого бурения, расположенные к югу и западу от двух карьеров для хранения нефти, имеют пресную воду с составом, который указывает на отсутствие смешивания с попутно добываемой водой (Kharaka et al., 2003, 2007). Возможно, что добываемая вода присутствовала в этих скважинах, поскольку они расположены ниже по склону от источника попутной воды - баков из красного дерева (рисунок 65). Если это так, то попутная вода впоследствии была вытеснена и заменена метеорной водой. Результаты анализа почвы (Zielinski et al., 2003) и геофизических исследований (Smith et al., 2003) в целом согласуются с этой интерпретацией.

За исключением скважины AA13, соленость и химический состав остальных вод подвержен существенному воздействию попутной воды. Такое воздействие наблюдается в водах, полученных из буровых шнековых скважин (обозначенных AA), водах из скважин прямого бурения (обозначенных AE) расположенных на севере и западе от двух нефтяных карьеров в области загрязнения солями на участке OSPER A (рисунок 65, рисунок 66 и рисунок 68). Трехмерный плюм с высокой соленостью воды (2000 до 30 000 мг/л), в основном состоящий из Na и Cl, пересекает озеро Скиатук неподалеку от скважины AE 13, где соленость воды составляет около 10 000 мг/л. Этот плюм не ограничен областью загрязнения солями ($\sim 0,5$ га; $\sim 1,2$ акра) и видимой загрязненной областью этого участка ($\sim 1,2$ га; $\sim 2,9$ акра); он распространяется ниже общей площади на 3 га (7,4 акра). Деревья, кусты и трава в отдаленных районах не показывают видимых следов от воздействия нефтедобычи (рисунок 68)

Уровни воды в озере Скиатук и соленость (с января 2004 года) в скважинах, расположенных вдоль трансекта A-A' с юга на север (рисунок 65, от скважины AE07 на юге до AE13 на севере) показывают, что шлейф с высокой соленостью воды присутствует на промежуточных глубинах, особенно в скважинах, расположенных ниже карьеров. Наивысшая соленость воды в шлейфе, $\sim 30 000$ мг/л, обнаружена на промежуточной глубине скважины AA06 (рисунок 66, рисунок 68), и находится близко к озеру Скиатук. Распространение плюма под озером Скиатук к северу от скважины AA06 (рисунок 68) в настоящее время неизвестно, поскольку там нет скважин, но по данным соседних скважин уменьшение солености воды происходит по всем другим направлениям от этой скважины. Нефти в загрязненной подземной воде обнаружено не было. Однако в воде присутствуют

растворенные продукты нефти, включая органические кислоты, ВТЕХ и другие летучие органические соединения (таблица 47).

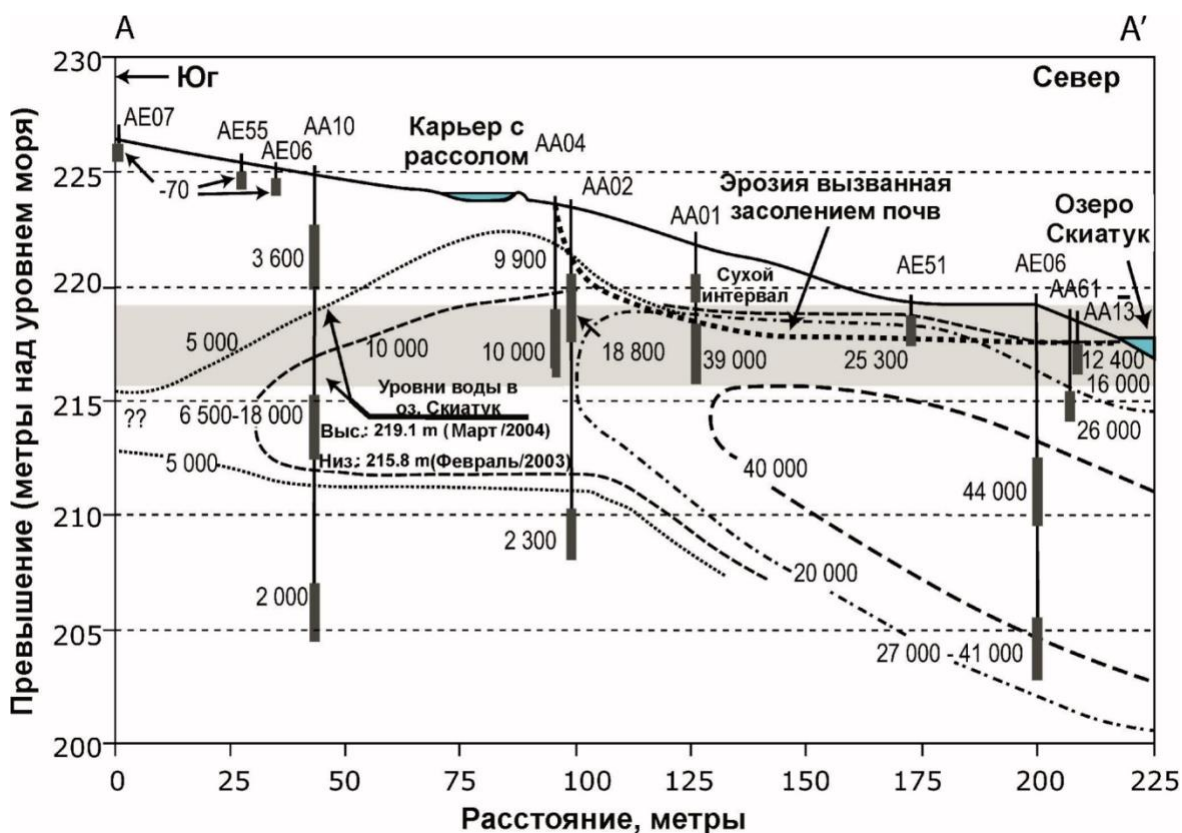


Рисунок 68 - Изменение уровней и солёности воды (с января 2004 г.) в скважинах вдоль разреза юг-север A-A' (Рис. 65), от скважины AE07 на север до скважины AE-13, расположенной в прибрежной зоне озера Скиатук на участке OSPER A. Шлейф воды высокой солёности присутствует на средних глубинах, особенно в скважинах, расположенных ниже карьеров для рассола. Самый высокий и самый низкий уровни воды в озере Скиатук показаны и обозначены штриховкой (Kharaka et al., 2003).

Уменьшение солёности происходит быстрее к востоку от скважины AA06 (рисунок 67), что согласуется с нашей концептуальной моделью движения воды с более высокими скоростями на запад вдоль наклона песчаных водоносных горизонтов (от 1° до 2°). Форма шлейфа указывает на его подпитку из рассольного карьера, расположенного в середине участка (рисунок 67 и рисунок 68). Это соответствует местной топографии и методу производства, при котором большие объёмы солёной воды и нефти, собранные в баки из красного дерева на южном окончании площади, подавались по канаве в два нефтяных карьера, расположенных в центре.

В период пиковой добычи нефти (с 1913 по 1937 год), скорее всего, большинство попутной воды стекало вниз по ручью в северную эродированную часть участка, а затем вытекало за пределы участка, потому что водохранилище Скиатук было завершено только в 1987 году. Из-за более высокой плотности значительная часть этой попутной воды

просачивалась через дно ям и каналов в подстилающие песчаные слои. Реакции растворения, осаждения и особенно смешивание с осадками, подземной водой и/или недавно с водой озера Скиатук привели к изменению состава соленой воды (рисунок 68), включая снижение солености воды с примерно 150 000 мг/л TDS до уровня воды, находящейся в песчаных слоях (до 30 000 мг/л).

Границы плюма были определены во время глубокого бурения, завершеного в январе 2004 года. Химический состав проб воды из двух перфорированных зон скважины AA 13 (рисунок 66), а также пробы, взятой на глубине 6,4 м при бурении скважины, указывают на то, что подземная вода не подвержена воздействию попутной воды. Это можно считать западной границей плюма. Нижнюю границу плюма, хотя и проблематичную, предварительно определяет контур солености 1200 мг/л, полученный из нескольких скважин. Трудность определения нижней границы можно оценить, рассмотрев химические данные для воды из более глубокого перфорированного участка (13,8 до 15,2 м под уровнем земли) скважины AA 02. Соленость и концентрации основных катионов и анионов воды для этого участка (AA 02D, таблица 47; рисунок 68) указывают на то, что подземная вода не загрязнена попутной водой, богатой NaCl. Однако концентрации органических кислот, ацетата и других летучих органических соединений, а также железа и марганца (таблица 47), указывают на наличие воды, подвергшейся воздействию продуктов разложения нефти.

Определение воздействия попутной воды и связанных с ней углеводородов на неглубокие подстилающие водоносные горизонты, которые могут быть в ненасыщенной зоне, с водоупором или без, или водами зоны аэрации — также затруднительно. В скважинах, расположенных к северу от карьеров с соленой водой и нефтью, загрязнение попутной водой проявляется в высокой солености и значительными концентрациями Na и Cl относительно других катионов и анионов (рисунок 68). В неглубоких (<2 м; <6.6 фута) скважинах, расположенных к югу от карьера, заполненного рассолами, неглубокозалегающий песчаник обычно сухой, но имеет подпочвенный слой воды после осадков; соленость воды очень низкая (~70 мг/л) и доминирует Na и Cl, с Na, вероятно, это связано с остаточным воздействием попутной воды.

Загрязнение нефтью и ее продуктами разложения более очевидно в фоновой скважине, пробуренной на расстоянии 0,6 км (0,4 мили) вниз по склону на северо-запад от участка OSPER A. Изначально (март 2002 года) подземная вода в этой скважине была пресной (соленость 450 мг/л) с низкими значениями DOC и другими характеристиками локальной чистой подземной воды (AR 01, таблица 47). Повторные отборы не существенно изменили состав воды из этой скважины, но концентрация DOC продолжала увеличиваться. Проба, взятая в июне 2003 года из этой скважины, не показала существенных изменений в составе воды, но были замечены небольшие капли нефти и

относительно высокие концентрации DOC и ВТЕХ. Источник этого загрязнения нефтью изначально был неясен, потому что неподалеку от этого участка не было обнаружено заблокированных нефтяных скважин. Однако дополнительные исследования привели к обнаружению бетонных и других следов старой заброшенной нефтяной скважины, расположенной примерно в 10 м к юго-востоку от скважины для подземной воды.

Гидрология и подземный транспорт соленой воды (рассола) на участке OSPER A (заброшенном в 1973 году) были исследованы Геркельратом и др. (Herkeletrath et al., 2007). Геологические (Otton et al., 2007) и гидрохимические (Kharaka et al., 2005) данные из 41 скважины были детально проанализированы. Использовались также наблюдательные скважины. В результате закартирован большой шлейф соленой подземной воды, (примерно 200 м × 200 м × 20 м) простирающийся далеко за пределы карьера с рассолами. Как обсуждалось, основными растворенными компонентами в шлейфе являются Na и Cl, а соленость достигает 30 000 мг/л.

Непрерывный мониторинг показал, что уровни воды в скважинах быстро реагируют на изменения барометрического давления. Для отсеивания барометрических эффектов был использован анализ деконволюции с множественной регрессией. Функция барометрического отклика указывает на то, что скважины находятся в замкнутом водоносном горизонте. Ударные тесты (slug tests), проведенные на скважинах, соответствуют модели замкнутого водоносного горизонта.

Гидравлическая проводимость была низкой, в пределах от 0,3 до 7,0 см/сут. Данные по уровню воды во времени указывают на отсутствие существенных изменений уровня воды в ответ на атмосферные осадки, что свидетельствует о затрудненном водном питании горизонта. С другой стороны, уровни воды поднимались и опускались в течение года, что указывает на долговременную загрузку. Только одна скважина, расположенная достаточно близко к озеру Скиатук, реагировала на изменения уровня воды в озере.

Для моделирования развития подземного соленого шлейфа, изучения, сравнения и иллюстрации концептуальных моделей участка использовалась модель конечных разностей STOMP (White & Oostrom, 2000). Простая двумерная модель довольно успешно симулировала распределение солености, измеренное в 2005 году (Kharaka et al., 2005). Результаты моделирования поддерживают гипотезу о том, что, несмотря на долгую загрузку и низкую гидравлическую проводимость, добыча на этом участке происходила достаточно долго (примерно шестьдесят лет). За это время достаточное количество соленой воды вытекло из соляных ям, чтобы заполнить поровое пространство под ними и создать плюм. Согласно модели, после того как участок был заброшен, распространение и естественное затухание шлейфа, связанное смешиванием со свежим стоком подземной

воды, были ограничены. Модель предполагает, что, частично из-за наполнения озера Скиатук в 1987 году, плюм в значительной степени застыл.

Результаты указывают на то, что при текущих условиях шлейф соленой воды будет существовать 100 лет или дольше, с продолжающимися неблагоприятными для окружающей среды последствиями в областях разгрузки подземной воды. В связи с низкой гидравлической проводимостью восстановление путем промывки или инъекции жидкости, вероятно, непрактичны на этом участке. Условия этого участка типичны для месторождений нефти в Оклахоме, где подстилающие породы относительно непроницаемы.

Скорость удаления соли на участке поверхностным стоком была определена путем измерения объема и химического состава воды, стекающей через запруду, установленную недалеко от водохранилища Скиатук в месте, которое захватывает большую часть попутных и подземных потоков с участка после осадков (рисунок 65). Запруда и автоматизированный метеорологический датчик осадков были установлены недалеко от озера Скиатук для исследования естественного наземного транспорта солей с этого участка путем измерения объема и химического состава поверхностного стока с площади 1,7 га (4,2 акра). Результаты показывают, что начальный сток, вымывающий предварительно осажденные поверхностные соли, может иметь относительно высокую соленость (до 3000 мг/л), но этот процесс удаляет лишь небольшие количества общих солей (500-1000 кг/год) (Kharaka et al., 2005). Это также указывает на то, что естественное затухание на этом участке будет очень медленным.

10.3 Случай 3: Потенциальное влияние обмена катионов на состав и подвижность попутной воды

Первые геологические отложения, подвергающиеся воздействию отходов нефтедобычи, в приповерхностной зоне, зачастую являются глинистые и суглинистые образования. Глинистые минералы в кремнеобломочных отложениях могут как изменять состав пластовой воды, так и влиять на относительную подвижность экологически чувствительных компонентов, таких как растворенный барий и радий, посредством катионного обмена. Интерпретация данных почвы, полученных во время исследования участка, загрязненного добываемой водой на юге Луизианы, США, предоставляет пример этих процессов.

10.3.1 История участка

Исследуемый участок расположен в нефтегазовом месторождении Наполеонвиль на восточном склоне соляного купола Наполеонвиль в юго-восточной части Луизианы, США. Поверхностные образования участка расположены в мелкозернистых отложениях

бывшего распределительного рукава реки Миссисипи. Месторождение Наполеонвилль впервые дало нефть и природный газ в 1958 году.

Добываемая вода из скважины на месторождении стала поступать в тот же год и первоначально хранилась в неогражденном испарительном пруду, глубиной около 4 м. Скважина для инъекции попутной воды была установлена в 1962 году, но добываемая вода продолжала храниться в пруду до очередной инъекции. Закрытая система обработки добываемой воды была установлена неподалеку от пруда в 1970 году и использовалась для хранения воды в резервуарах перед инъекцией. Предварительные утечки соленых отходов из пруда и загрязнение почвы в других участках на месторождении привели к судебному разбирательству, начавшемуся в 1998 году. В рамках этого судебного разбирательства были проведены различные полевые исследования и программы отбора образцов, выполняемые консалтинговыми фирмами по окружающей среде и инженерии в поддержку истцов и операторов участка.

Несмотря на очевидную пространственную ассоциацию загрязненных отложений с основным местом хранения добываемой воды, обозначенным как "Pit" на рисунке 69, консультант оператора участка заявил, что соленое загрязнение на самом деле вызвано естественным присутствием "старого затопленного болота" (Hanor, 2007, с.195). Хотя этот консультант провел обширное исследование свойств почвы на участке, но химический анализ подземных вод не проводился. Кроме того, анализы добываемой воды из эксплуатационной скважины были недоступны. Таким образом, возник вопрос: можно ли было определить вероятный источник загрязнения только по анализу почвы?

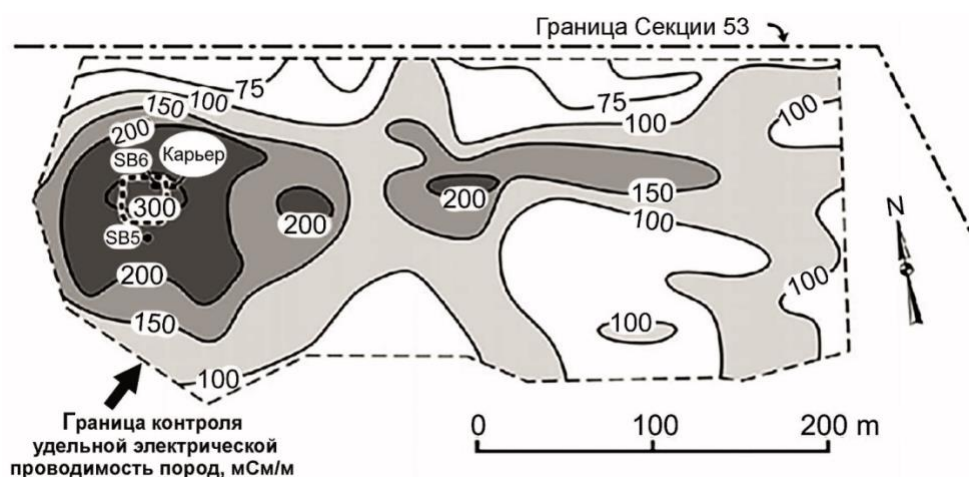


Рисунок 69 - Карта, показывающая расположение бывшего карьера для хранения добытой воды и двух скважин (SB5 и SB6). Контурные линии показывают электрическую проводимость осадка в мСм/м, измеренную прибором Geonics EM31 в вертикальном режиме. Глубина проникновения щупа составляла приблизительно 6 м (по данным Hanor, 2007).

10.3.2 Полевые методы

Электромагнитная (ЭМ) съемка (рисунок 69) была проведена на участке в 1998 году консультантами, участвующими в судебном процессе, через сорок лет после того, как попутная вода впервые попала на поверхность. Заявленная глубина проникновения составляла приблизительно 6 м. Электромагнитная съемка выявила наличие электропроводных, соленых загрязненных осадков вокруг бывшего места хранения соленой воды. Щель соленой загрязненной подземной воды простиралась на несколько сот метров к востоку от зоны резервуара.

10.3.3 Данные по почве

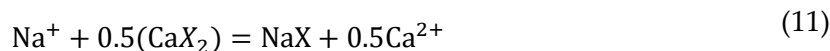
Две почвенные скважины, имеющие общую глубину приблизительно 8 и 6 м, были сделаны на месте резервуара для хранения добываемой воды (рисунок 69) консультантами оператора участка. Образцы подземной воды не брались и не анализировались. Однако анализ почвы образцов из этих скважин, проведенный оператором показал, что для большинства образцов адсорбция анионов была незначительной. Хлорид составлял более 90 процентов от общего анионного заряда для подавляющего большинства образцов. Соленость поровой воды, рассчитанная как NaCl, варьировалась от менее чем 1200 мг/л в поверхностных осадках (предположительно, вследствие разбавления пресной подземной водой) до более 53 000 мг/л на глубине.

10.3.4 Мультикомпонентный катионный обмен

Пластовая вода обычно содержит Na, Ca, Mg, K и Sr в порядке убывания относительной распространенности в качестве основных растворенных катионных компонентов (Kharaka & Hanor, 2014). Катионный обмен между добытой водой и осадком представляет из себя сложную многокомпонентную систему. Было разработано несколько протоколов для количественной оценки многокомпонентного обмена, включающего катионы со смешанным зарядом (Appelo & Postma, 1993, pages 156–159). Расчет термодинамической активности растворенных веществ теперь является довольно простым вопросом, даже в очень соленой воде (Kharaka & Hanor, 2014). Однако при расчете термодинамического стандартного состояния и активностей адсорбированных видов использовались различные приемы (Appelo & Postma, 1993; Drever, 1997). В данном подходе используется правило Гейнса-Томаса, в котором предполагается, что активность адсорбированного катиона пропорциональна его эквивалентной доле (Appelo & Postma, 1993, стр. 156-159). Правило Гейнса-Томаса - это прием по умолчанию, используемый в программах моделирования равновесия PHREEQM (Appelo & Postma, 1993) и PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999).

Следуя разработкам Аппело и Постма (1993), но используя несколько иные обозначения, пусть эквивалентная доля - т.е, доля в единицах эквивалентов, $\beta(CXi)$ -

обменного катиона C^{i+} с зарядом $i+$, адсорбированного на обменном участке(ах) X_i на осадке, определяется как $\beta(CX_i) = [(mEq CX_i \text{ на } 100 \text{ г. осадка})/CEC]$, где CEC - общая емкость катионного обмена осадка (в единицах мэкв/100 г осадка), а CX_i представляет собой адсорбированный катион C на участке(ах) обмена X_i . Как отмечено ранее в этой книге, положение Гейнса Томаса предполагает, что термодинамическая активность адсорбированного катиона, $\alpha(CX_i)$, пропорциональна эквивалентной доле адсорбированного катиона, $\beta(CX_i)$. Это приводит к следующим стехиометриям для обменных реакций между Na и K и между Na и Ca, как показано в уравнении (10) и уравнении (11) соответственно



Коэффициент обмена определен реакцией, показанной в уравнении (12) и уравнении (13) соответственно

$$K_{Na-K} = \frac{(\beta(NaX))(\alpha(K^+))}{(\beta(KX))(\alpha(Na^+))} \quad (12)$$

$$K_{Na-Ca} = \frac{\left((\beta(NaX))(\alpha(Ca^{2+}))^{0.5} \right)}{(\beta(CaX_2))(\alpha(Na^+))} \quad (13)$$

где:

α = активность

В многокомпонентной системе обмена эквивалентные доли и реакции катионообмена, включая Na, K, Mg и Ca, связаны вместе в реакции, показанной в уравнении (14).

$$\beta(NaX) + \beta(KX) + \beta(MgX_2) + \beta(CaX_2) = 1 \quad (14)$$

Моляльности (m) растворенных катионов связаны с активностью (α) через стехиометрические активные коэффициенты, x_{tot} , которые для водного Na определяются реакцией, показанной в уравнении (15).

$$\alpha(Na^+) = (x_{tot}(Na^+)) (m(Na_{tot})) \quad (15)$$

где:

$\alpha(Na^+)$ = стехиометрический коэффициент активности для Na
 $x_{tot}(Na^+)$ = стехиометрический коэффициент активности
 $m(Na_{tot})$ = Сумма моляльности для каждого соединения Na в растворе

Как показано Аппело и Постма (1993, стр. 61), если известны активности обменных катионов в свободном растворе, состав катионов можно рассчитать, переписав уравнения коэффициентов обмена, например, уравнение (12) и уравнение (13), в терминах $\beta(\text{NaX})$ как неизвестной переменной, подставив их в уравнение (14) и решив полученное квадратное уравнение для $\beta(\text{NaX})$. После того как $\beta(\text{NaX})$ известен, эквивалентные доли других катионов рассчитываются обратной подстановкой в уравнения коэффициентов обмена. Хотя Аппело и Постма не обсуждают этот вопрос, представленную выше схему расчета можно инвертировать (обратить), и состав водной фазы в равновесии обмена с осадком можно рассчитать, если известны эквивалентные доли обменных катионов. В этом случае уравнение баланса заряда используется вместо уравнения (14), чтобы связать все реакции обмена, как показано в уравнении (16).

$$m\text{Na}^+ + m\text{K}^+ + 2m\text{Ca}^{2+} + 2m\text{Mg}^{2+} = A \quad (16)$$

где:

A = общая концентрация анионного заряда в растворе в единицах mEq/kg H₂O

На этот раз уравнения коэффициентов обмена переписаны с $\alpha(\text{Na}^+)$ в качестве неизвестной переменной и подставлены в уравнение (16). Приблизительное преобразование между водными активностями и модалностями выполнялось с использованием стехиометрических активных коэффициентов при 25°C, рассчитанных для типичных составов попутной воды в зависимости от концентрации Cl⁻ по методу Морса и др. (Morse et al., 1997) с использованием подхода Питцера. Полученное квадратное уравнение решается для $\alpha(\text{Na}^+)$, и активности других катионов рассчитываются обратной подстановкой. В расчетах химии интерстициальной воды выполненных в рамках исследования в Наполеонвиле (Hanor, 2007) использовались следующие значения коэффициентов обмена Гейнса-Томаса: Na–K (0,20), Na–Mg (0,50), Na–Ca (0,40) и Na–Ba (0,35) (Appelo & Postman, 1993, Table 5.5).

Поскольку были доступны расчетные значения пористости осадка, можно было также рассчитать общую массу каждого катиона в адсорбированной фазе и в интерстициальной водной фазе на единицу массы водонасыщенного объемного осадка. Эта информация затем использовалась для расчета доли общего количества адсорбированных и растворенных катионов, которая присутствовала в виде адсорбированного катиона для каждого образца осадка. В случае оценки разделения Ba, когда химические анализы были недоступны, произвольная концентрация 100 мг/л была назначена для Ba²⁺ и значение эквивалентной доли адсорбированного Ba, $\beta(\text{BaX}_2)$, было рассчитано по методикам, описанным в этом разделе.

10.3.5 Рассчитанные составы поровой воды

Натрий является доминирующим катионом во всех, кроме одного, рассчитанных составах поровых вод; в этом единственном образце доминировал калий (рисунок 70). Са и К обычно являются следующими по значению катионами; Са был последовательно вторым по значимости катионом в воде более высокой солености.

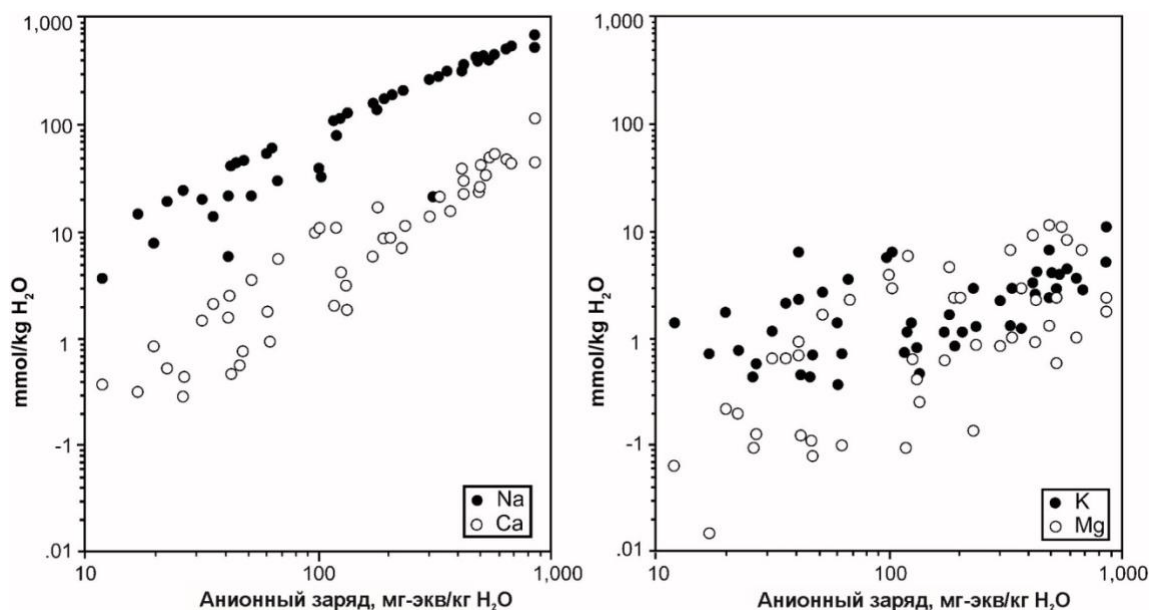


Рисунок 70 - Составы растворов, рассчитанные по составам адсорбированных катионов в предположении обменного равновесия. Натрий является наиболее распространенным катионом в жидкостях, за ним следует кальций для большинства образцов (Hanor, 2007).

10.3.6 Состав адсорбированных катионов в сравнении с анионным зарядом и соленостью

В водах с наименьшей соленостью на площади, где общий растворенный анионный заряд A^- составляет менее 20 мЭкв/кг H_2O (соленость приблизительно <1200 мг/л), Са является доминирующим адсорбированным катионом, за которым следуют Mg, а затем К (рисунок 71). Существует переход в составе адсорбированных катионов в интервале общего анионного заряда от 20 мЭкв до 100 мЭкв/кг H_2O (соленость = 5800 мг/л), в котором Na заменяет Са в качестве доминирующего адсорбированного катиона. Между 100 и 900 мЭкв анионного заряда на 1 кг H_2O (соленость приблизительно 53000 мг/л) дальнейшего систематического увеличения, адсорбированного Na или уменьшения адсорбированного Са нет. Доля адсорбированного Na в эквивалентах (т.е. эквивалентная доля) варьируется примерно от 0,60 до 0,75, а эквивалентная доля адсорбированного Са изменяется от 0.2 до 0.35.

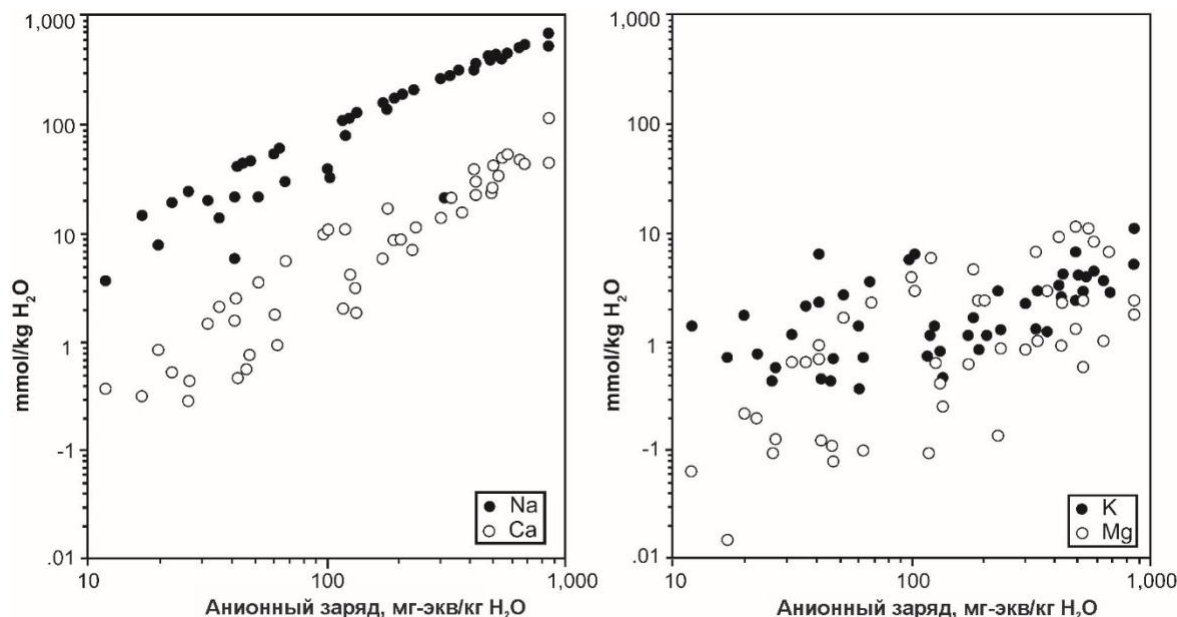


Рисунок 71 - Доля адсорбированных катионов в эквивалентах в зависимости от анионного заряда в водном растворе. Адсорбированные Mg и K присутствуют в гораздо меньших количествах, чем Na и Ca (Hanor, 2007).

Существует также разброс в эквивалентной доле Mg. Эквивалентная доля адсорбированного Mg снижается с примерно 0,20 при $A < 100$ мЭкв/кг H_2O до менее 0,01 при увеличении анионного заряда. Эквивалентная доля K колеблется между 0,01 и 0,04, без четкой тенденции с увеличением анионного заряда.

Расчитанная доля Na, Ca и Ba, присутствующих в виде адсорбированных катионов, уменьшается с увеличением анионного заряда и солености (рисунок 72). При значениях < 100 мЭкв/кг H_2O (соленость < 5800 мг/л) доля адсорбированного Ba превышает 0,95. Доля адсорбированного Ba затем систематически снижается (рисунок 72) с увеличением анионного заряда до значений, которые варьируются от примерно 0,55 до 0,86 при значениях анионного заряда, приближающихся к 900 мЭкв/ H_2O , что соответствует солености приблизительно 53 000 мг/л. Таким образом, барий предпочтительно распределяется в более подвижную водную фазу в более соленых условиях.

10.3.7 Обсуждение

Общее соотношение между составом адсорбированных катионов и соленостью в загрязненных образцах из месторождения нефти и газа в Наполеонвилль соответствует предыдущим исследованиям многокомпонентного обмена в природных подземных водных системах различной солености (например, Appelo, 1994, 1996; Appelo & Postma, 1993). Эти исследования показали, что дивалентные катионы Ca и Mg доминируют как адсорбированные катионы при низкой солености и, следовательно, низкой общей концентрации растворенных катионов, но Na является доминирующим адсорбированным

катионом при умеренной и высокой солености. Обмен является нелинейной функцией солености, и переход от адсорбции, доминированной Ca, к адсорбции, доминированной Na, происходит в довольно узком диапазоне солености.

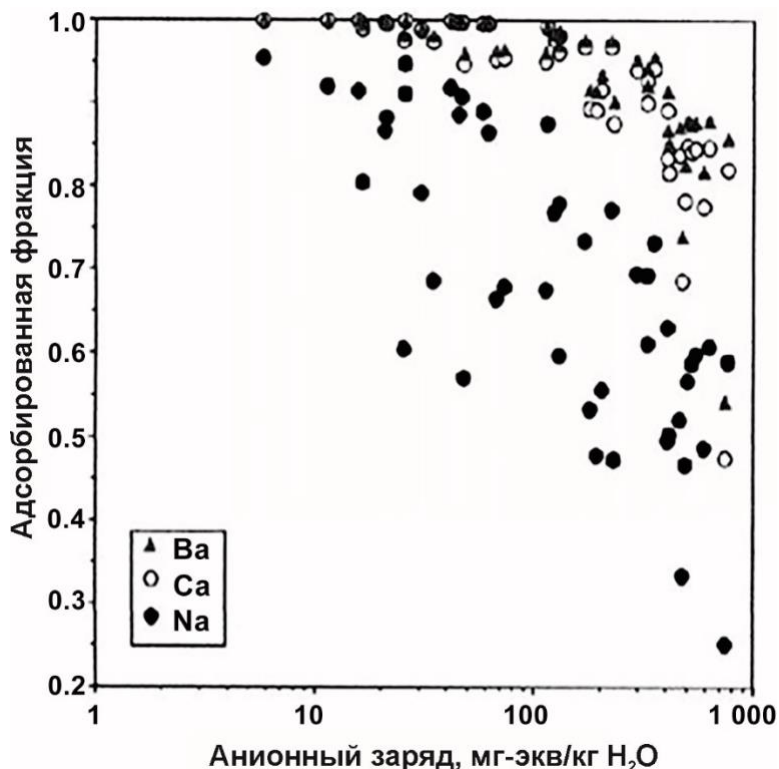


Рисунок 72 - Распределение Ba, Ca и Na в зависимости от анионного заряда воды. Распределение представлено поглощенной долей от общего количества поглощенного плюс растворенный катион на единицу объема осадка. Доля адсорбированного Ba (треугольники) систематически уменьшается с увеличением анионного заряда до значений, которые варьируются приблизительно от 0,55 до 0,86 при значениях анионного заряда, приближающихся к 900 мг-экв/кг H₂O (соленость = 53 000 мг/л). Растворенный анионный заряд представлен в логарифмической шкале (по Hanor, 2007).

Данных о химическом составе попутной воды из конкретной скважины, о которой идет речь - нет. Однако имеются анализы попутной воды из скважин в других частях месторождения Наполеонвиль (Blondes и др., 2019), которые сообщают о концентрациях Na > Ca > Mg.

Концентрации K не указаны для этих скважин. Рассчитанные составы интерстициальной воды на загрязненном участке Napoleonville согласуются с первоначальным составом добываемой с нефтью воды, типичной для побережья Луизианы (Hanor & McIntosh, 2007; Kharaka & Hanor, 2014), где Na является доминирующим растворенным катионом, за которым следуют Ca > Mg, а не каким-то другим типом

соленого загрязнения, таким как чистый рассол NaCl, морская вода, где $Mg > Ca$, или буровые растворы CaCl₂.

Пространственные изменения электрической проводимости осадков на участке (рисунок 70) соответствуют предположению, что бывшая яма для хранения попутной воды была источником соленого загрязнения. Максимальная соленость поровой воды в образцах из двух скважин составляет примерно 53 000 мг/л. Это значение меньше диапазона 100 000–150 000 мг/л, характерного для большинства попутных вод в южной Луизиане (Hanor, 1997) и значений солености для попутной воды Наполеонвиль, сообщенных Блондес и др. (Blondes et al., 2019). Это может отражать разбавление попутной воды метеорной водой.

Расчитанное фракционирование для Ba указывает, что в образцах с низкой и умеренной соленостью Ba и, как следствие, Ra — почти полностью адсорбированы на глинах и, следовательно, обладают низкой подвижностью в адвективной подземной водной системе низкой солености. Однако Ba и Ra, вероятно, останутся подвижными, когда анионный заряд превысит примерно 100 мЭкв/кг H₂O. Большинство попутных вод достаточно соленые (Fisher, 1998), чтобы превысить этот порог анионного заряда; следовательно, Ba и Ra не будут предпочтительно адсорбированы.

Поведение Ba и Ra также зависит от наличия сульфата, который может вызвать осаждение радиоактивного барита, (Ba, Ra) SO₄ (Hanor, 2000). Следующим логическим шагом в исследовании адсорбции катионов на этом участке является использование информации и концепций, полученных в этом разделе, для изучения хроматографического разделения катионов как в процессе фильтрации и миграции попутной воды в осадках на участке, так и возможного последующего разбавления загрязненной воды путем ее смешивания с метеорной водой. В таком исследовании необходимо учитывать вертикальные и горизонтальные изменения в литологии осадков. Было бы интересно определить, насколько далеко должны были бы пройти загрязнённые воды через такие осадки для значительного удаления, растворенного Na, и возможна ли естественная самоочистка метеорной воды на этом участке.

В начале этого исследования возник следующий вопрос: возможно ли было определить вероятный источник загрязнения только по данным почвенного анализа? Да, необходимо было установить, что источником загрязнения была пластовая вода, а не природные морские воды.

10.4 Случай 4: Ограничения использования уровней воды для определения направление потока жидкости в системах с переменной плотностью подземных вод. Полевые наблюдения.

Попутная соленая вода и другие возможные жидкости нефтяных месторождений в объеме более $2,2 \times 10^6$ м³ проникли в отложения около бывшей нефтегазовой скважины в районе города Фордош в округе Пуант Купи, южная Луизиана, США (Hanor, 1997). Соленая вода радиально распространилась во всех направлениях из области бывших сточных ям и карьеров на расстояние от 150 до 900 м за сорокапятилетний период. Загрязнение в конце 1990-х годов распространилось по крайней мере на 14 м ниже дневной поверхности в приповерхностные отложения с пресной подземной водой. Этот участок служит наглядным примером ограничений традиционных методов мониторинга подземных вод и отбора проб, а также неприменимости концепции гидравлического напора для определения характеристик отложений, пронизанных однофазными смесями соленой воды с переменной плотностью и пресных подземных вод. Нижеследующее обсуждение модифицировано из статьи Hanor (Hanor, 1997).

10.4.1 Расположение и история участка

Исследовательский участок расположен вокруг группы из трех бывших испарительных ям для хранения добываемой воды в нефтегазовом месторождении Фордош в округе Пуант Купи, южная Луизиана, США. В какой-то момент после начала поступления соленой воды на этом месторождении в конце 1940-х годов одну из нефтяных скважин переоснастили для утилизации попутной воды. Три ямы были выкопаны на глубину примерно 1,2 метра вблизи этой скважины и использовались для хранения добываемой воды перед инъекцией в подземные слои. Уничтожение растительности вблизи ям привело к их ликвидации в 1984–85 годах. Процедуры ликвидации включали в себя засыпку ям золой.

Геотехническое изучение участка началось в 1986 году инженерной консалтинговой фирмой, нанятой операторами месторождения. Данные по геологии участка, гидрологии и качеству воды собирались этими и другими консультантами периодически с 1986 по 1989 год и снова с 1990 по 1995 год. Французский дренаж был установлен в конце 1990-х годов вдоль южной границы бывших сточных ям с целью перехвата и удаления загрязненной подземной воды.

10.4.2 Геология участка

Участок расположен в аллювиальной пойме нынешней реки Миссисипи. Отложения на глубину 30 м состоят из трех глинисто-иловатых и суглинистых песчаных

слоев, обозначенных операторами как проницаемые зоны, разделенные слоями глинистых отложений (рисунок 73).

10.4.3 Распространение солёности вблизи ям с попутной водой

Солёность загрязненной подземной воды, собранной из скважин, экранированных в первой проницаемой зоне непосредственно возле ям, варьировала от менее чем 20 000 до более чем 50 000 мг/л в августе 1986 года, когда были взяты первые образцы (рисунок 74). Солёность подземных вод систематически увеличивалась с запада на восток. Солёность образцов воды, взятых из второй проницаемой зоны, варьировала от 1000 мг/л до более 10 000 мг/л и увеличивалась с юга на северо-запад. К июню 1992 года, во время последнего синоптического или всестороннего отбора образцов до 1995 года, солёность подземной воды, взятой из первой проницаемой зоны, незначительно уменьшилась, в то время как солёность подземной воды во второй проницаемой зоне увеличилась.

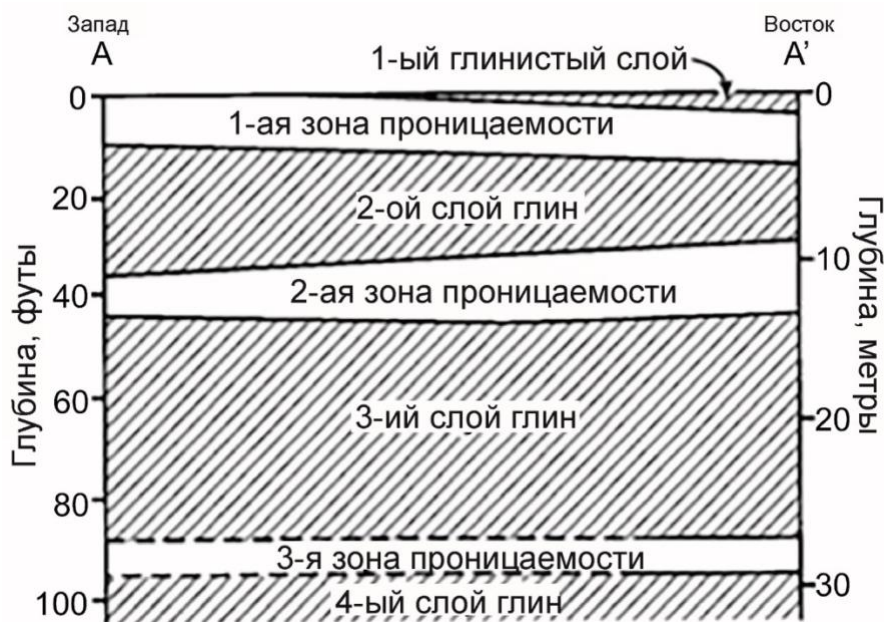


Рисунок 73 - Обобщенный поперечный разрез участка Фордоче по данным буровых работ в грунте (Напог, 2007).

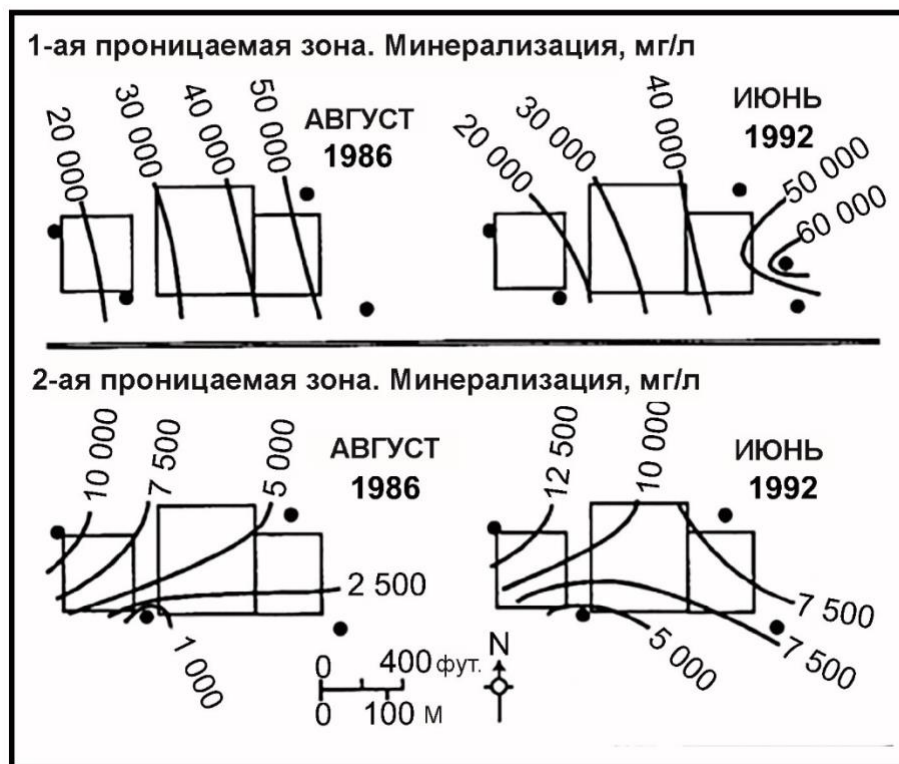


Рисунок 74 - Пространственное изменение солёности подземных вод в проницаемых слоях 1 и 2 горизонтов вблизи трех бывших испарительных ям (прямоугольники). Черные точки обозначают местоположение скважин, использованных для отбора образцов подземной воды (Напог, 1997).

10.4.4 Общая латеральная протяженность загрязнения солью

В первой проницаемой зоне приблизительная латеральная степень загрязнения вдали от солевых ям была определена консультантами участка с использованием геофизических обследований электропроводимости и химического анализа грунтовой воды, собранной из неглубоких скважин. Два геофизических обследования электропроводимости местности были проведены с использованием прибора Geonics EM 31 TC в вертикальном дипольном режиме, который, согласно консультантам участка, фиксировал средневзвешенную проводимость от поверхности земли до глубины примерно 6 метров. Этот интервал глубины включает в себя основание первой проницаемой зоны, которая имеет среднюю глубину 3,9 м в области ям. Подтверждение результатов геофизического исследования было проведено между 1992 и 1993 годами путем сбора и анализа образцов подземной воды с использованием ручного бура, просверленного до верхнего уровня воды, находившегося примерно 1,2 метра ниже поверхности земли.

На рисунке 75 показаны результаты обследования электропроводимости местности на основе карт в отчетах консультантов. Высокие значения проводимости отражают присутствие солевых загрязнителей в вертикальном интервале от поверхности земли до глубины 6,1 м. Горизонтальной границей загрязнения консультанты считали контур с

проводимостью 100 мкхо/м, где мкхо/м - миллимго/метр; мго - обратное значение ома и было обычной единицей проводимости в тот период, теперь заменено сименсами. Этот контур является границей, определяющей области, где показания проводимости были выше, чем у фона. На участке выделено много областей, особенно на западе в 1986 году и на юге в 1992 году, где соленое загрязнение простирается до и, вероятно, за пределы областей геофизических обследований проводимости местности.

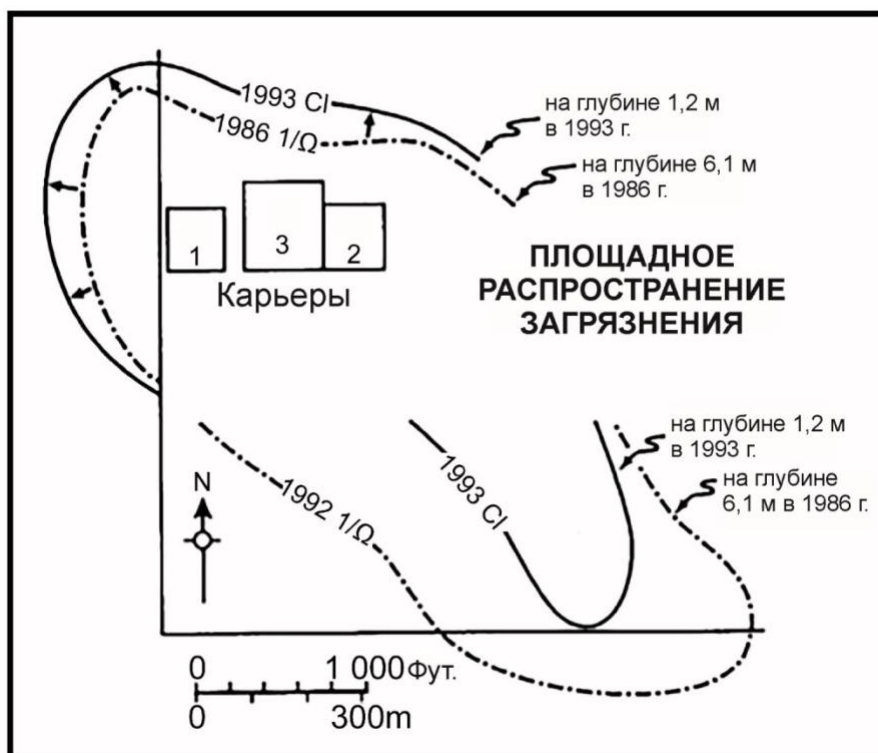


Рисунок 75 - Карта, показывающая поперечную степень загрязнения соленой воды в разное время и на разных глубинах под поверхностью земли на участке Фордоче, как определено анализами хлоридов (сплошные линии) и измерениями электропроводности земной поверхности (точечные линии). Карьеры - 1, 2, 3 являются прудами-испарителями, используемыми для хранения попутно добываемой воды (из Napoq, 1997).

На рисунке 75 приведена карта, составленная консультантом, показывающая пространственную вариацию растворенного хлорида в пробах грунтовых вод, отобранных в верхней части разреза в 1992 и 1993 годах. Она была использована консультантом для определения латеральной протяженности загрязнения по верхнему краю первой проницаемой зоны. Грунтовые воды за пределами зоны воздействия обычно имеют значения растворенного хлорида менее 20 мг/л. Границей приповерхностной площади загрязнения считается линия контура растворенного хлорида в 100 мг/л.

Область загрязнения грунтовых вод на глубине 1,2 м возле кровли первой проницаемой зоны в 1992 и 1993 годах была меньше в горизонтальном объеме, чем область

загрязнения, определенная в результате геофизических обследований электропроводимости на всем интервале глубины 6,1 м (рисунок 75). Это согласуется с наблюдениями в более глубоких скважинах, согласно которым флюиды в пределах первой проницаемой зоны стратифицированы по солености, причем наиболее соленая вода находится в подошве слоя. Латеральная протяженность загрязнения в первой проницаемой зоне в 1992-93 годах составляла от 150 до 250 метров к западу, на север и восток от границы сливных ям, и от 300 до более 900 метров на юг и юго-восток. Ось самой дальней зоны распространения загрязнения на юг примерно совпадает с местом, которое на картах участка консультантов обозначено как "возможный [заглубленный] трубопровод" (Hanor, 1997, p. 198).

Невозможно сделать какие-либо выводы относительно общей латеральной протяженности загрязнения ниже первой проницаемой зоны, кроме того факта, что загрязнение подземных вод выходило за пределы периметра контроля скважин и колодцев в непосредственной близости от испарительных ям. В 430 м к западо-северо-западу от карьера была пробурена скважина с целью отбора проб второй проницаемой зоны, расположенной выше предполагаемого направления потока грунтовых вод. Однако эта скважина была пробурена всего на 11 метров и, таким образом, не достигла нижней части и основания второй проницаемой зоны, которая простирается на глубину 14 метров вблизи ям.

10.4.5 Гидрогеология участка: Модель с постоянной плотностью жидкости

Что можно вывести из направлений и скоростей потока загрязненных подземных вод на этом участке? Одним из традиционных методов изучения подземных вод было бы вычисление направлений и скоростей потока на основе измерений уровня воды и измеренных или предполагаемых коэффициентов водопроницаемости. Уровни воды измерялись консультантами в скважинах с нестационарным режимом с фильтрами в первой и второй проницаемых зонах. Уровни воды по ситуации на январь 1995 года показаны на рисунке 76 (Hanor, 1997). Коэффициенты водопроницаемости были вычислены консультантами участка по данным испытаний в каждой из четырех скважин в обеих проницаемых зонах. Полученные геометрические средние коэффициенты водопроницаемости для первой проницаемой зоны составили $1,2 \times 10^{-3}$ см/с, и для второй проницаемой зоны $2,6 \times 10^{-4}$ см/с. Эти значения соответствуют неконсолидированным пескам и суглинистым пескам (например, рисунок 32 Woessner & Poeter, 2020). В своем отчете консультанты автоматически предположили, что уровень воды на участке эквивалентен гидравлическому напору, h . Пористость осадков, вероятно, не измерялась, но предполагалась в отчетах консультантов равной 30%, что также является разумным значением (например, таблица 2 Woessner & Poeter, 2020). Если предположение о том, что

подземные воды на участке можно моделировать как систему жидкости с постоянной плотностью, верно, то скорости и направления потока жидкости по горизонтально внутри и по вертикали между этими зонами могут быть вычислены из уравнения Дарси, как показано в уравнении (17).

$$v = - \left(\frac{K}{n} \right) (\nabla h) \quad (17)$$

где:

v	=	скорость флюида (LT ⁻¹)
K	=	Коэффициент водопроницаемости (LT ⁻¹)
n	=	пористость (безразмерная)
∇h	=	Градиент гидравлического напора (безразмерный)

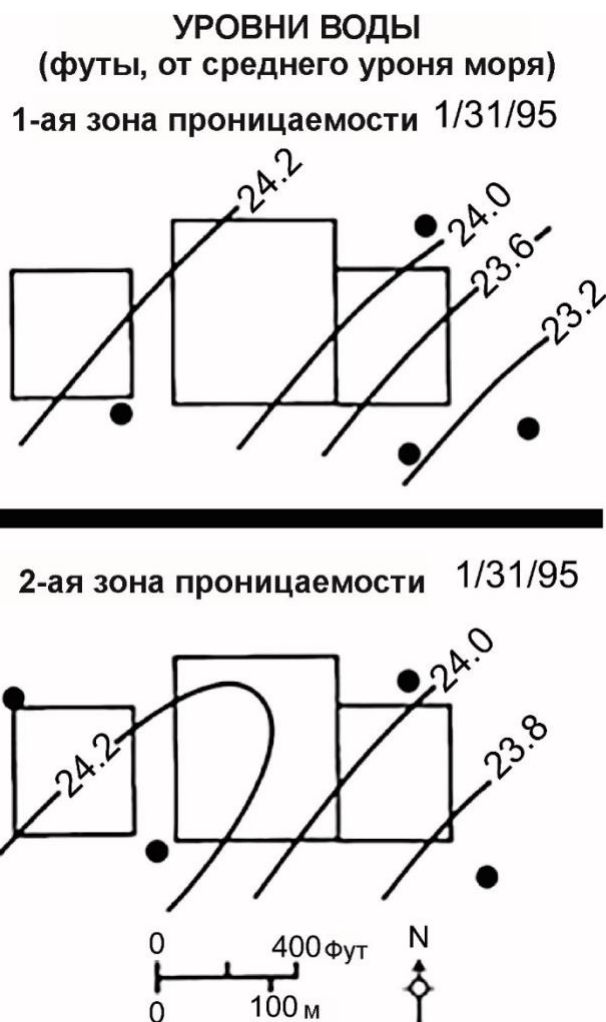


Рисунок 76 - Уровни воды в скважинах, установленных в первой и второй проницаемых зонах в начале 1995 года (Hanor, 1997).

Согласно отчетам консультантов, средние градиенты уровня воды, измеренные в разные периоды времени (между 1986 и 1995 годами) как в первой, так и во второй проницаемой зонах, составили 9×10^{-3} . Эти градиенты по величине схожи с градиентами, которые можно определить из показанных на рисунке 76 уровней воды на январь 1995 года (Hanor, 1997). Учитывая значения консультантов для гидравлической проводимости и предполагаемой пористости 0,30, скорости потока подземных вод должны быть порядка 1,1 м/год в первой проницаемой зоне и 0,3 м/год во второй проницаемой зоне. Консультанты измерили уровни воды только в четырех скважинах в каждой из двух проницаемых зон. Исходя из этих ограниченных данных за январь 1995 года, можно сделать вывод, что направление потока воды в то время было в целом на юго-восток в обеих зонах (рисунок 76). Измеренные уровни воды во второй проницаемой зоне обычно выше, чем в

более мелкой первой зоне (рисунок 76). Таким образом, вода может подниматься из второй проницаемой зоны в первую, через второй слой глин (рисунок 73).

Легко проверить допустимость использования уравнения (17) для оценки скоростей и направлений транспорта растворенных веществ на участке, наблюдая фактическое пространственное распределение загрязненных подземных вод. Согласно уравнению (17), загрязненные подземные воды в первой проницаемой зоне должны были переместиться на расстояние примерно 50 метров на юго-восток за 42-летний период (с 1950 г., когда был создан участок, до 1992 года, года картографирования), как показано на рисунке 75. Однако расстояния, пройденные латеральным потоком загрязненной воды в пределах этой зоны, были значительно больше (рисунок 75). Отходы мигрировали на расстояние от 60 до 240 метров с 1992 года, а не 50 метров. Кроме того, загрязненные подземные воды мигрировали не только на юго-восток, а во всех направлениях радиально от зоны хранения. На основе данных полученных по уровням вод можно заключить, что жидкости мигрировали вертикально вверх из второй проницаемой зоны в первую на юго-востоке от испарительных ям. Однако по увеличению солености во второй проницаемой зоне по прошествии значительного времени (Рисунок 74) ясно, что действительное направление вертикального переноса соли на самом деле было нисходящим.

10.4.6 Гидрология участка: Учет жидкости переменной плотности

Измеренная соленость подземных вод в исследуемой области колеблется от 100 мг/л до более 60 000 мг/л, что соответствует воде с плотностью примерно от 997 до 1040 кг/м³. В системах с пространственно - изменяющейся соленостью, и, следовательно, плотностью жидкости, статические уровни воды не предоставляют информации о гидравлической силе; закон Дарси, выраженный через гидравлический напор в уравнении (17), больше не действует (McWhorter et al., 2020). Вместо этого необходимо сформулировать гидравлическую силу в терминах давления жидкости и удельного веса жидкости, как показано в уравнении (18)

$$v = -\frac{k}{n\eta}(\nabla P - \rho g) \quad (18)$$

где:

- v = Скорость флюида (LT-1)
- k = Внутренняя проницаемость (L²)
- n = Пористость осадка (безразмерная)
- η = Динамическая вязкость жидкости (MLT⁻¹)
- ∇P = Градиент давления флюида (безразмерный)
- ρg = Удельный вес жидкости (ML⁻²T⁻²)
- ρ = Плотность (ML⁻³)
- g = Сила тяжести (LT⁻²)

Измерения уровней воды и расчеты градиентов уровня воды не могут быть использованы в качестве надежных показателей гидравлической силы и независимых определений или расчетов градиентов давления жидкости. Вместо этого следует использовать плотность. Возможно, что можно сделать предположения относительно полей давления и плотности жидкости на этом участке, что позволило бы провести анализ сложной проблемы потока с переменной плотностью.

10.4.7 Гидрология участка: Концептуальная модель

Загрязненные подземные воды на участке перемещались намного быстрее и в направлениях, значительно отличающихся от тех, которые предсказывались на основе обычных измерений уровня воды, отчетных значений пористости и гидравлической проводимости, а также закона Дарси, описанного в уравнении (17). Жидкости в пределах первой проницаемой зоны стратифицированы по солености, с самой соленой водой в нижней части этого слоя.

Соленость, и, следовательно, плотность, проявляются в основной части этого слоя (рисунок 77).

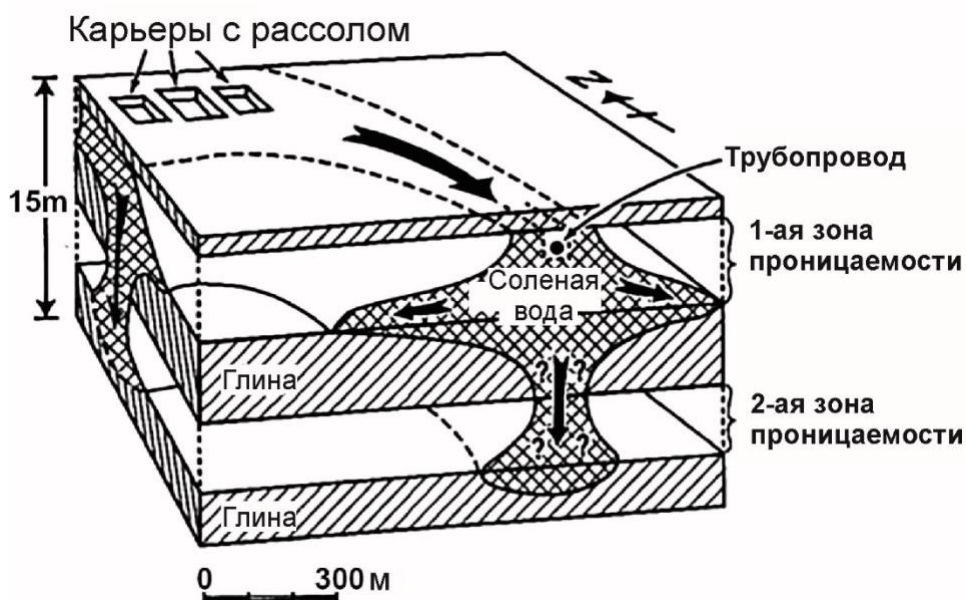


Рисунок 77 - Концептуальная модель транспортировки и рассеивания отходов добываемой воды на участке Фордоче, по состоянию на 1992-1993 годы. Стрелки показывают предполагаемые направления потока соленой воды (по данным Ханора, 1997).

Ни дренаж, ни горизонтальные скважины на мелких глубинах первой проницаемой зоны вдоль южной границы бывших сливных ям, не будут эффективными при восстановлении участка. Глины, лежащие под первой проницаемой зоной, не выступают в роли водоупора, и соли, собранные в дренажах, частично будут мигрировать вертикально

вниз, уменьшая эффект восстановления. Видимо, относительно высокая водопроницаемость этих глин согласуется с измерениями водопроницаемости глинистых пластов на других неглубоких участках побережья Мексиканского залива, где наличие вторичной пористости в виде трещин и норок червей повысило вертикальную проницаемость (Hanor, 1993; Caruano & Jan, 1996).

10.5 Упражнения к разделу 10

[Ссылка на упражнение 19](#) ↓

[Ссылка на упражнение 20](#) ↓

[Ссылка на упражнение 21](#) ↓

[Ссылка на упражнение 22](#) ↓

[Ссылка на упражнение 23](#) ↓

[Ссылка на упражнение 24](#) ↓

11 Геологическое захоронение CO₂: Воздействие на подземную питьевую воду

11.1 Введение

Очевидные преимущества углеводородного ископаемого топлива (угля, нефти и природного газа) также влекут за собой серьезные негативные последствия для здоровья и окружающей среды, которые могут быть местного, регионального или глобального масштаба (Kharaka & Dorsey, 2005; US EPA, 2020). К глобальным последствиям относятся загрязнение воздуха и взаимосвязанное глобальное потепление, которое является результатом продолжающегося поступления больших и увеличивающихся объемов CO₂ в атмосферу (40,1 млрд тонн CO₂ добавлено в 2019 году, по сравнению с 31 млрд тонн в 2011 году и 20 млрд тонн в 1991 году), в основном полученных из сжигания ископаемого топлива (Friedlingstein et al., 2020; Kharaka et al., 2013). Увеличение антропогенных выбросов CO₂ привело к повышению концентрации CO₂ в атмосфере Земли с примерно 280 ppmv в доиндустриальную эпоху до примерно 420 ppmv по состоянию на 2022 год. На основе нескольких определенных сценариев прогнозируется, что к 2100 году концентрация CO₂ возрастет до 1100 ppmv (Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК), 2007; NRC, 2020).

Сейчас существует широкий научный консенсус в том, что текущее глобальное потепление (средняя температура выше на 1.2 °C по сравнению с пред индустриальными временами) и связанные с ним изменения климата обусловлены увеличением концентрации CO₂ в атмосфере, вызванным в основном человеческой деятельностью (рисунок 78). Прогнозируется, что средние глобальные температуры увеличатся на 2-5 °C к 2100 году (рисунок 79) (МПИК 2017, 2021a, 2021b; NRC, 2020).

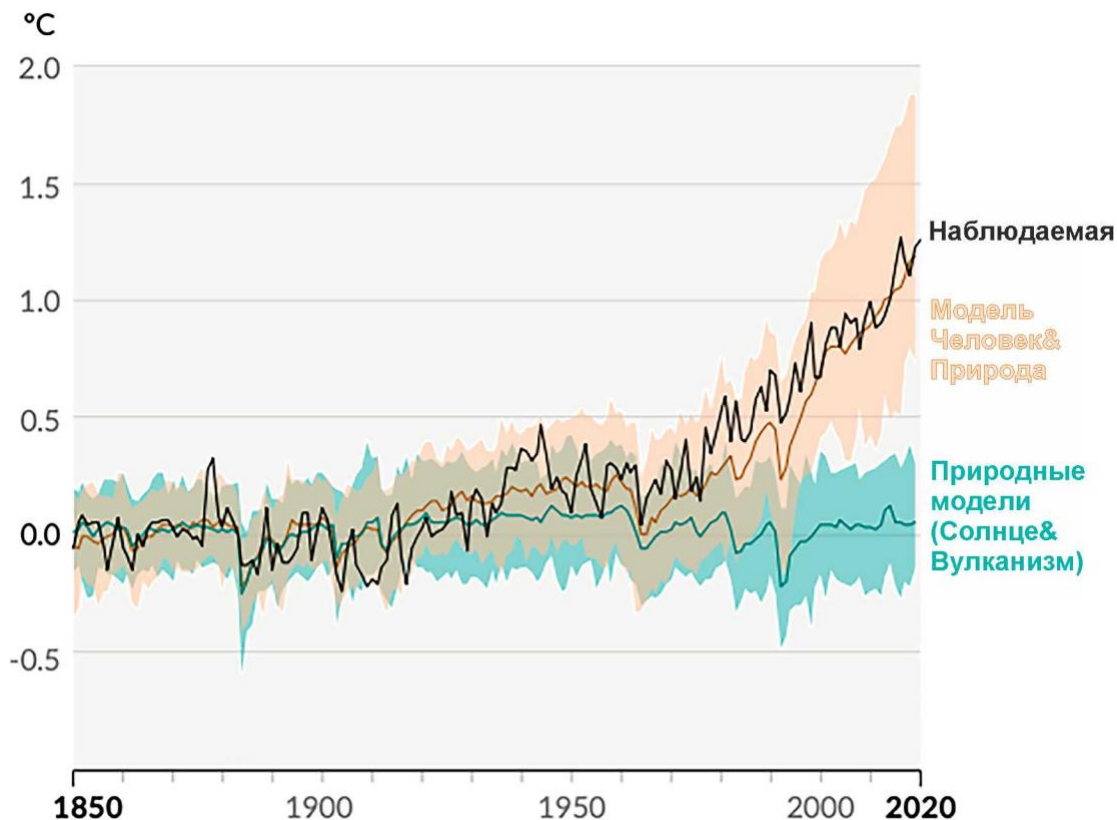


Рисунок 78 - Изменение среднемировой температуры поверхности с 1850 по 2020 год. Наблюдаемые и моделированные данные с использованием только естественных (зеленый) и комбинированных (бежевый) антропогенных и природных факторов (МГЭИК, 2021).

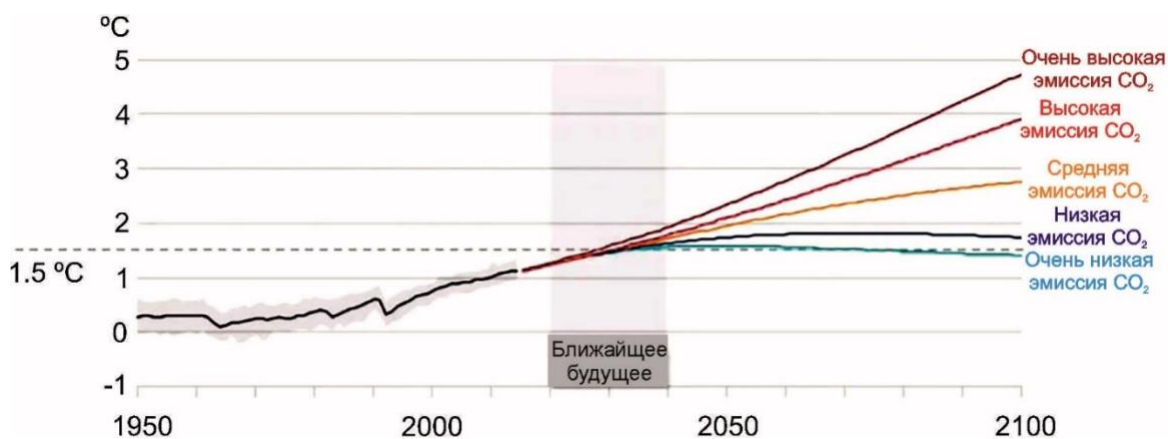


Рисунок 79 - Ожидаемое повышение глобальной температуры в зависимости от выбросов CO₂. Только в двух сценариях выбросов потепление в этом столетии сохранится ниже 2 °С, и только в одном потепление останется ниже 1,5 °С (МГЭИК, 2021).

Связанные изменения климата с потенциально негативными последствиями включают:

- Повышение уровня моря из-за таяния горных ледников и полярных ледяных покровов, а также потепления океанов;
- Увеличение частоты и интенсивности лесных пожаров, наводнений, засух и тропических бурь;
- Изменения в объеме, времени и распределении осадков, снега и стока.
- Возрастающее содержание атмосферного CO₂ также увеличивает количество растворенного CO₂ в воде океана, повышая ее кислотность (т.е. уменьшая ее pH с 8,1 до 8,0), с потенциально разрушительными последствиями для коралловых рифов, морского планктона и некоторых морских экосистем (Kharaka & Hanor 2014; NRC, 2020; Sundquist et al., 2009).

11.2 Повышение уровня моря в результате глобального потепления

Проблема повышения уровня моря и опасности прибрежных наводнений в США подробно рассматривается в новом отчете ученых нескольких агентств правительства США, включая NOAA, NASA, USGS и других (Sweet et al., 2022). В отчете делаются следующие основные выводы:

1. Среднее повышение уровня моря в прибрежных районах США в ближайшие тридцать лет (с 2020 по 2050 год) прогнозируется в пределах 25-30 см, что равно подъему, замеренному за последние 100 лет.
2. Примерно 40 процентов подъема связаны с термическим расширением морской воды, и остальные 60 процентов - с таянием горных ледников и полярных ледяных покровов в Гренландии и Антарктиде, которые уменьшаются быстрее, чем природные системы могут их восполнить (рисунок 80).



Рисунок 80 - Графики, показывающие, как тепловое расширение и таяние наземного льда в сочетании приводят к усиленному повышению уровня моря с течением времени. Черная линия - наблюдаемый уровень моря с момента начала записи спутникового высотомера в 1993 году (Sweet et al., 2022).

Повышение уровня моря в прибрежных районах США имеет региональные различия: 25–35 см на восточном побережье, 35–45 см в Мексиканском заливе и всего 10–20 см на западном побережье. На побережье Мексиканского залива и вдоль восточного побережья уровень поднимется выше из-за того, что береговые линии там опускаются из-за геологических факторов и потому, что таяние льда в Гренландии уже меняет течения в Атлантическом океане.

1. Повышение уровня моря вызовет глубокое изменение прибрежных наводнений в ближайшие тридцать лет, увеличив высоту приливов и бурь и продвигая их дальше вглубь суши. К 2050 году "умеренные" наводнения, как ожидается, будут происходить в среднем более десяти раз чаще, чем сегодня, и могут усиливаться местными факторами, такими как атмосферные осадки. "Крупные" (часто разрушительные) наводнения ожидаются в пять раз чаще в 2050 году, чем сегодня (рисунок 81). Прибрежная инфраструктура, общины и экосистемы столкнутся с увеличением этого воздействия, если не предпринять дополнительные меры по снижению рисков
2. Настоящие и будущие выбросы парниковых газов определяют дополнительное повышение уровня моря в прибрежных районах США и по всему миру. Ожидается, что при сохранении текущих темпов выбросов повышение уровня моря составит около 60 см между 2020 и 2100 годами. Еще большее повышение до 1,5 м, а в общей сложности 2,1 м, может произойти к 2100 году, если выбросы не будут контролироваться. Если глобальная температура поднимется на 3°C, то и в США и

по всему миру становится возможным гораздо более значительное повышение уровня моря из-за потенциала быстрого таяния ледяных покровов в Гренландии и Антарктиде.

- Планы по адаптации к поднятию уровня моря требуют отслеживания того, как и почему меняется уровень моря. Федеральные агентства США проводят непрерывный мониторинг и оценку ключевых источников повышения уровня моря, влияющих на прибрежные линии. Эти вклады включают температуру океана, потерю массы льда в Гренландии и Антарктиде, вертикальное движение земли из-за геологических факторов и изменениях Гольфстрим. Эти факторы могут быть отслежены отдельно и сравнены с измерениями уровней океана и толщиной ледяных покровов посредством спутников (рисунок 80). Результаты этих измерений могут предоставить ранние указания изменений в траектории поднятия уровня моря, что может быть использовано для корректировки планов адаптации.

Поднимающийся уровень моря приведет к глубоким рискам наводнений для больших частей прибрежных районов США, особенно на побережьях Мексиканского залива и Атлантики, в течение ближайших трех десятилетий. Без значительных адаптаций высокие приливы будут чаще затапливать улицы и нарушать прибрежную инфраструктуру, включая порты, необходимые для снабжения и экономики. Повышенный уровень океана также приведет к тому, что морская вода проникнет дальше вглубь суши, загрязняя поверхностные и подземные воды.



Рисунок 81 - Степень незначительного подтопления приливами и значения повышения уровня моря, в метрах. По 98 датчикам приливов НУОАИ расположенных вдоль береговых линий США за пределами Аляски (по Sweet et al., 2022). НУОАИ (NOAA) -Национальное управление океанических и атмосферных исследований.

Наводнения угрожают распространению токсичных веществ из свалок, нефтеперерабатывающих заводов, нефтяных скважин, мест хранения опасных отходов и других опасных объектов. По данным отчета "Токсичные Приливы", в прибрежных районах Калифорнии более 400 объектов с опасными веществами в низко расположенных зонах, вероятно, будут регулярно затапливаться к концу века. В районе залива Сан-Франциско были нанесены на карту участки, которые могут подвергнуться воздействию токсичных приливов в 2050 и 2100 годах (Рисунок 82), и для некоторых из них запланированы восстановительные работы. Токсичные приливы могут оказать воздействие на инфраструктуру, а также на поверхностные и подземные воды.

Для борьбы с изменением климата и его многочисленными негативными глобальными последствиями лидеры мира из 196 стран на Конференции ООН по изменению климата (COP21) в Париже достигли исторического Парижского соглашения 12 декабря 2015 года. Стороны обязались существенно сократить выбросы парниковых газов своих стран с целью ограничения глобального повышения температуры к 2100 году значительно ниже 2°C и предпринимать усилия по ограничению повышения температуры на 1,5 ° относительно доиндустриальной эпохи. Страны также обязались пересматривать и повышать свои обязательства по выбросам каждые пять лет, обеспечивая тем самым прочную основу для глобальных усилий на многие десятилетия (UN, 2015).

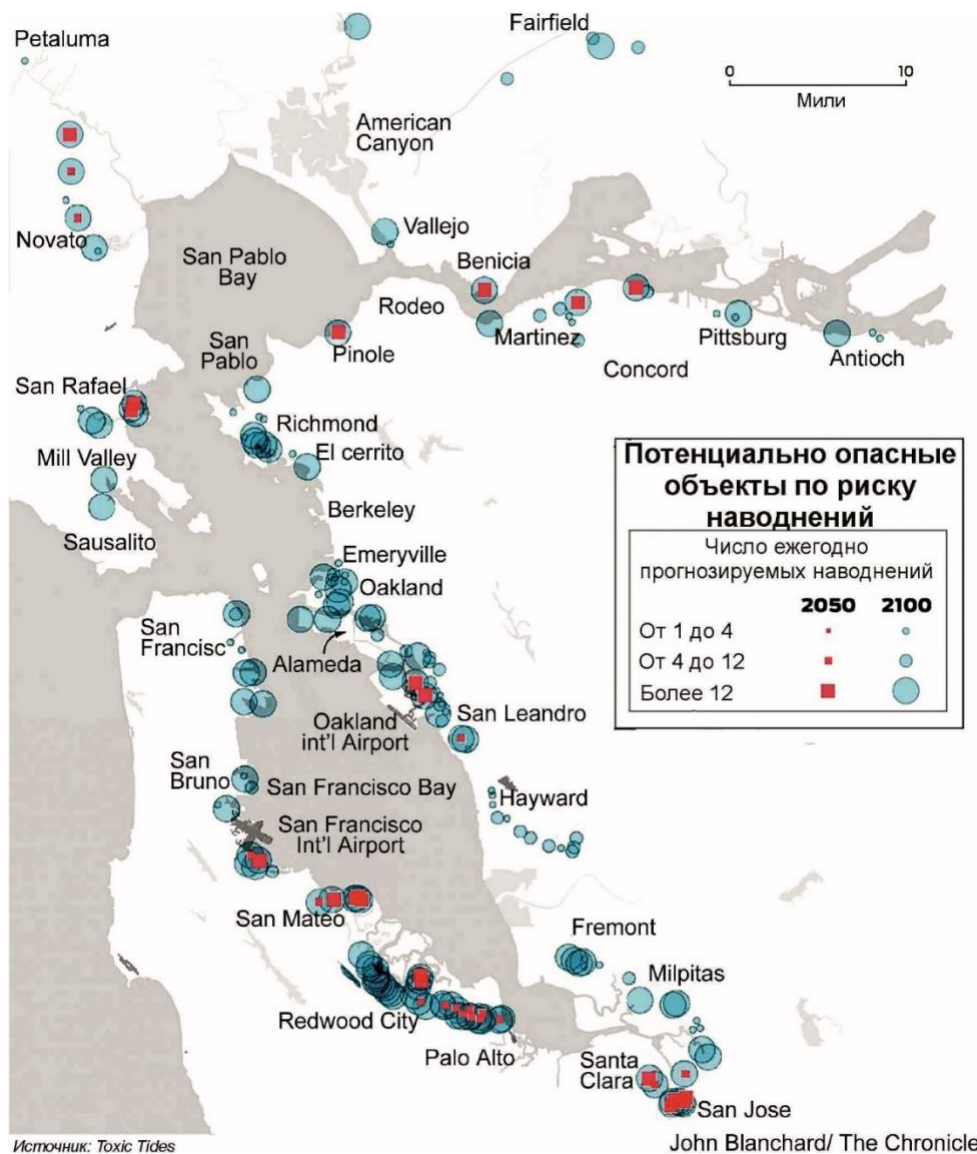


Рисунок 82 - Объекты, в районе залива Сан-Франциско (Калифорния, США) подверженные риску опасных наводнений в 2050 и 2100 годах (Джон Бланчард / San Francisco Chronicle, 2022).

В 2021 году Межправительственная группа экспертов по изменению климата ООН (IPCC) выпустила свой первый крупный отчет о глобальном потеплении, вызванном человеком, с 2013 года. Отчет показывает мир, который существенно изменился за восемь лет, прогретшись на более чем 0,3 °C до почти 1,2 °C выше предпромышленных уровней (1885–1900). Погода стала более суровой, уровень морей заметно повысился, и горные ледники и полярные льды резко уменьшились. И после многих лет ограниченных действий (по уменьшению выбросов) многие страны, поддерживаемые обеспокоенной общественностью и корпорациями, кажется, готовы уменьшить выбросы углерода (IPCC, 2021a).

В прошлом команда IPCC полагалась на данные о температуре, предоставленные несколькими национальными центрами суперкомпьютеров, чтобы прогнозировать увеличение средней температуры к 2100 году. Однако результаты этих компьютеров моделей недавно показали нереалистично высокие температуры; поэтому команда IPCC (IPCC, 2021a) использует результаты полевых измерений потепления за последние десятилетия для корректировки прогнозов компьютеров к 2100 году (рисунок 83).

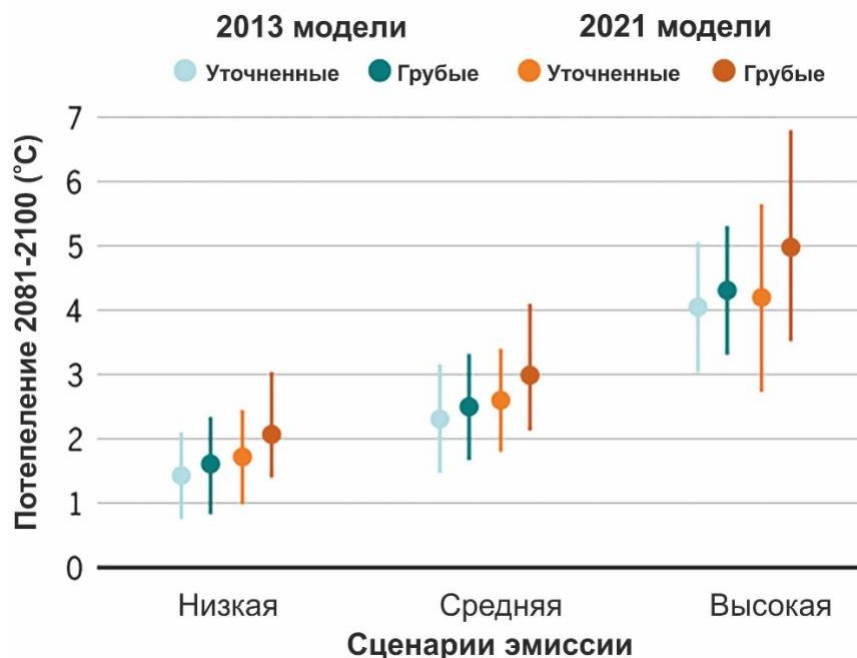
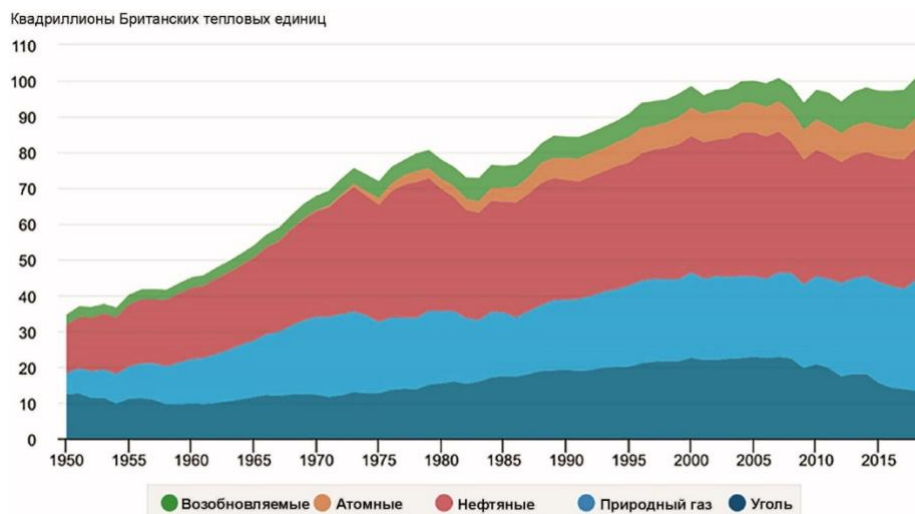


Рисунок 83 - Климатические модели, используемые МГЭИК, прогнозировали большее потепление по сравнению со скорректированной базовой температурой 1850-1900 гг., чем в отчете за 2013 г. Показано точками и помеченными как «грубые» на этом графике. Затем ученые использовали полевые измерения потепления, чтобы корректировать расчеты будущих повышенных температуры, в результате чего точки были помечены как «уточненные». Линии, отходящие от точек, представляют собой 95-процентные доверительные интервалы, указывающие на неопределенность, связанную с прогнозируемыми значениями (из МГЭИК, 2021 а). МГЭИК - межправительственная группа экспертов по изменению климата при ООН.

Ископаемое топливо продолжает доминировать в энергетической системе США (рисунок 84), предоставляя примерно 80 процентов текущего источника энергии. Необходимо резко сократить его добычу и использование, а также внедрить экологически чистую энергетику, чтобы сдержать рост глобальной температуры ниже 1,5 °C - нижнего предела, установленного Парижским соглашением (Luderer et al., 2018; MacDowell et al., 2017; Rogelj et al., 2018, 2020).



Примечание. К «Нефтяным» относятся нефтепродукты за исключением биотоплива, которое относится к «Возобновляемым».
 Источник: U.S. Energy Information Administration, *Monthly Energy Review*, Table 1.3, April 2020, preliminary data for 2019

Рисунок 84 - Основное потребление энергии в США по основным типам источников в период 1950-2019 гг. Показано значительное снижение производства энергии за счет угля при увеличении доли природного газа и возобновляемых источников энергии за последние пятнадцать лет (от US Energy Управление информацией (ОВОС), 2020 год).

В недавнем модельном исследовании Уэлси и других (2021) сделана попытка оценить количество ископаемого топлива, которое необходимо оставить в земле (не извлекать) на региональном и глобальном уровнях, чтобы с 50-процентной вероятностью ограничить потепление до 1,5 °C. Результаты показали, что к 2050 году неизвлекаемые запасы нефти, природного газа и угля составят 58, 59 и 89 % соответственно по отношению к запасам 2018 года. Это означает, что значительная часть запасов, которые сегодня считаются экономически выгодными, не будет извлекаться при глобальной температуре 1,5 °C. По их оценкам, для достижения этой цели добыча нефти и газа должна сокращаться в мире на 3 % в год до 2050 года.

Как мы уже отмечали в разделе 1, на саммите COP26, состоявшемся в ноябре 2021 года в Глазго (Шотландия), дипломаты из почти 200 стран достигли важного соглашения, направленного на активизацию усилий по борьбе с изменением климата путем ограничения роста глобальной температуры до 1,5 °C выше доиндустриального уровня. Ученые предупреждают, что это порог, за которым риск таких бедствий, как смертоносные волны жары, нехватка воды и разрушение экосистем, возрастает в разы.

11.3 Улавливание углерода и его захоронение (CCS)

Группа международных экспертов по изменению климата (IPCC) и другие специалисты согласны, что технология улавливания и хранения углерода (CCS) должна сыграть ключевую роль, если США и другие страны намерены достичь целей по снижению

выбросов, установленных Парижским соглашением 2015 года (US EPA, 2020). Хранение углекислого газа в глубоких геологических формациях теперь рассматривается как важный компонент портфеля вариантов по снижению выбросов парниковых газов (GHG) для стабилизации уровней этих газов в атмосфере и глобальных температур на приемлемых значениях, которые не оказали бы серьезного воздействия на мировой экономический рост (Benson & Cook, 2005; Hitchon, 1996a; Holloway, 1996, 2001; IPCC, 2017; Knauss et al., 2005; Pang et al., 2010; US EPA, 2020).

В настоящее время исследуются осадочные бассейны в целом и глубокие пласты соленых вод в частности, как возможные места хранения больших объемов антропогенного CO₂, которые должны быть изолированы для смягчения глобального потепления и связанных с этим изменений климата (Benson & Cole, 2008; Hitchon, 1996a, 2009; Kharaka et al., 2006c, 2013). Эти бассейны привлекательны для хранения CO₂ из-за их огромной потенциальной емкости, оцененной в 350-1000 Гт (гигатонн) CO₂ по всему миру, а также из-за близкого расположения к основным источникам CO₂ (Bradshaw et al., 2007; Hitchon et al., 1999a; NRC, 2020). Кроме того, множество соответствующей геологической, геохимической и гидрологической информации можно получить из большого количества скважин (пять миллионов в США), пробуренных для добычи нефти и газа (Kharaka & Dorsey, 2005; Kharaka et al., 2020).

В 2011 году всего пять коммерческих проектов в мире, улавливали и закачивали в недра около семи миллионов тонн CO₂ в год, давая ценный опыт для оценки эффективности CCS (Kharaka et al., 2013). К ним относятся Sleipner Project у берегов Норвегии; проект Weyburn Midale (EOR) в бассейне Уиллистон, Саскачеван, Канада, и проект по добыче газа в Ин-Сала, Алжир. Два других проекта начались в 2008 году: месторождение Snøhvit в Баренцевом море, у берегов Норвегии, и проект Cranfield в Миссисипи (Kharaka & Hanor, 2014; Lu et al., 2012).

Sleipner Project, который работает с 1996 года, является первым промышленным проектом такого масштаба в мире. Ежегодно из добываемого газа, содержащего приблизительно 10 процентов CO₂, извлекается около одного миллиона тонн CO₂, чтобы соответствовать требованиям качества, и хранится примерно на глубине 1000 м в формации Утсира (Chadwick et al., 2004, 2009; Hermanrud et al., 2009). Формация Утсира состоит из мощных, плохо консолидированных песчаников с высокой пористостью (35-40 процентов) и проницаемостью (1-3 Дарси), а также перекрыта мощным слоем сланца Нордланд (Bickle, 2009).

Сейчас количество проектов по улавливанию и хранению значительно увеличилось, как сообщается в базе данных (US Department of Energy - US DOE), NETL (2018). В ней перечислены 305 проектов CCS по всему миру, для 299 указаны местоположение. Эти

проекты включают в себя 76 проектов по улавливанию углекислого газа, 76 по хранению и 147 по улавливанию и хранению в более чем тридцати странах на шести континентах. Важно отметить, что эти проекты охватывают широкий диапазон масштабов, начиная от пилотных и демонстрационных до коммерческих операций полного масштаба.

Глобальное расширение проектов по улавливанию и хранению углерода подчеркивает все возрастающее признание потенциала технологии в смягчении изменения климата путем снижения выбросов CO₂. Однако остаются некоторые проблемы, включая экономическую целесообразность, общественное одобрение и необходимость поддержки политики регулирования.

В то время как несколько проектов все еще находятся на стадии планирования и разработки, 37 из них завершены и активно улавливают и/или инжектируют CO₂. Завод по переработке газа Shute Creek, расположенный в ЛаБардж, штат Вайоминг, США, является крупнейшим в мире действующим объектом с использованием технологии захвата и хранения углекислого газа (CCS). CO₂ добывается из месторождений природного газа с высоким содержанием CO₂ в Вайоминге. У него есть мощность по хранению семь миллионов тонн в год, а также обеспечения CO₂ для увеличения нефтедобычи (EOR) в Вайоминге и Колорадо (Madhumitha, 2021). Другие крупные операции по CCS по всему миру (Global CCS Institute, 2020) включают следующие:

- Завод Century, расположенный в округе Пекос, Западный Техас: 5 миллионов тонн в год (США);
- CCS на месторождении нефти в бассейне Сантос Петробрас, Бразилия: 4,6 миллиона тонн в год;
- Инжекция диоксида углерода на месторождении Горгон, Австралия: 4 миллиона тонн в год;
- CCS для Qatar LNG, Катар: 2,1 миллиона тонн в год;
- Завод Great Plains Synfuels и Weyburn Midale, США и Канада: 2 миллиона тонн в год;
- Улавливание углерода Petra Nova, США: 1,4 миллиона тонн в год;
- Трубопровод Alberta Carbon Trunk Line (ACTL) с потоком CO₂ от Sturgeon Refinery в партнерстве North West Redwater, Канада: 1,4 миллиона тонн в год;
- Проект Quest, Канада: 1,2 миллиона тонн в год;
- Промышленное улавливание и хранение углерода в штате Иллинойс, США: 1 миллион тонн в год;
- Хранение CO₂ Sleipner, Норвегия: 1 миллион тонн в год.

История CCS в значительной степени была историей невыполненных ожиданий: ее потенциал по смягчению климатических изменений был признан десятилетия назад, но

развертывание проходило медленно, а воздействие на глобальные выбросы CO₂ было ограничено. Этот медленный прогресс является серьезной проблемой в свете срочной необходимости сокращения выбросов во всех регионах и секторах для достижения глобального нулевого выброса как можно скорее. Тем не менее, есть явные признаки того, что CCS, использование и хранение углерода (CCUS) могут набирать обороты несмотря на экономическую неопределенность, вызванную пандемией COVID-19. Это выразится в появлении новых проектов, планов по строительству с увеличением амбиций и действий в области политики. Предстоящее десятилетие будет решающим для масштабирования инвестиций в разработку и внедрение CCUS и реализации его значительного потенциала в достижении нулевых выбросов к 2050 году.

Для достижения цели Парижского соглашения об удержании увеличения глобальной средней температуры значительно ниже 2 °C потребуются радикальная трансформация способов производства и потребления энергии. Парижское соглашение также направлено на достижение баланса между антропогенными выбросами из источников и абсорбцией поглотителями во второй половине текущего столетия (IPCC, 2018).

На практике это означает достижение чистого нулевого выброса. Чистый ноль требует, чтобы любое выброшенное в атмосферу CO₂ от человеческой деятельности было уравновешено эквивалентным количеством, удаляемым либо через природные средства (лесопосадки, восстановление лесов и другие изменения в использовании земли), либо через технологические решения, которые навсегда сохраняют CO₂, захваченный (непосредственно или косвенно) из атмосферы. Чем быстрее будет достигнут нулевой уровень, тем больше шансов на достижение наиболее амбициозных климатических целей.

В докладе МЭА "Перспективы развития энергетических технологий до 2020 года" подчеркивается центральная роль, которую должна играть система CCUS в качестве одного из четырех ключевых столпов глобальных энергетических преобразований наряду с электрификацией на основе возобновляемых источников энергии, биоэнергетикой и водородом (US EPA, 2020). CCUS может сокращать выбросы от крупных стационарных источников - электростанций и промышленных предприятий - различными способами и генерировать отрицательные выбросы, сочетая их с биоэнергетикой или путем прямого улавливания воздуха. Технологии удаления углерода почти наверняка потребуются из-за практических и технических трудностей, связанных с устранением выбросов в некоторых отраслях, включая некоторые виды промышленности, в частности сталелитейную, химическую и цементную, авиационную, грузовую и морскую. Другая ключевая привлекательность технологии улавливания CO₂ заключается в том, что ее можно модернизировать на существующих электростанциях и промышленных предприятиях, которые могут работать еще долгие годы. CCUS также может обеспечить наименее

затратный путь для производства низкоуглеродного водорода (на основе природного газа или угля) в странах с дешевыми ресурсами. Захваченный CO₂ может быть использован различными способами, в том числе для производства экологически чистого авиационного топлива (US EPA, 2020).

На глобальном уровне МГЭИК и МЭА (IEA) указывают, что для сокращения выбросов CO₂ до чистого нуля к 2050 году и достижения долгосрочных климатических целей потребуется огромное внедрение CCS. Климатический маршрут МГЭИК предусматривает накопление до 1 200 Гт CO₂ к 2100 году. По сценарию устойчивого развития МЭА, который предполагает достижение целей Парижского соглашения, глобальное хранение CO₂ увеличится до 28 Гт/год к 2050 году (Global CCS Institute, 2020).

Помимо действующих мест закачки, на разных стадиях планирования и развертывания находится множество демонстрационных проектов по геологическому секвестрированию в США, а в других странах проводится большое количество испытаний по изучению хранения CO₂ в различных горных породах (обломочных, карбонатных или базальтовых), с использованием различных схем закачки, методов мониторинга, протоколов оценки опасностей и стратегий смягчения последствий (Gislason et al., 2010; IEA, 2022; Kharaka & Hanor, 2014; NRC 2020).

11.3.1 Концепция хабов

Пока что CCUS не оправдал возложенных на него надежд. Несмотря на то, что важность сокращения выбросов CO₂ для достижения глобальных климатических целей давно признана, фактическое развертывание происходит медленно. Ежегодные инвестиции в CCUS обычно составляют менее 0,5 % от глобальных инвестиций в чистую энергию и технологии эффективности (US EPA, 2020). Однако более жесткие климатические цели (например, повышение температуры на 1,5 °C к 2100 году) и государственные стимулы для инвестиций придают новый импульс развитию CCUS. С 2017 года было объявлено о планах строительства более тридцати новых интегрированных установок CCUS, в основном в США и Европе, хотя проекты также планируются в Австралии, Китае, Корее, на Ближнем Востоке и в Новой Зеландии. Проекты, находящиеся на продвинутых стадиях планирования, предполагают общий объем инвестиций более 27 млрд. долларов США, что, почти вдвое превышает инвестиции в проекты, введенные в эксплуатацию с 2010 года (US EPA, 2020).

Для ускорения CCUS изучается концепция хабов, и результаты оказываются перспективными (Meckel et al., 2021; Oil and Gas Climate Initiative (OGCI), 2021; US EPA, 2020). Хаб CCUS - это место, где несколько промышленных точечных источников объединяются и подключаются к общей сети транспортировки и хранения. Это место будет иметь доступ к большому геологическому хранилищу с высокой емкостью для

постоянного и безопасного хранения CO₂ из различных источников в течение сотен лет. Проект будет коммерчески жизнеспособным, поскольку удельная стоимость хранения CO₂ будет низкой благодаря эффекту масштаба. Общая существующая и дополнительная инфраструктура хаба, вероятно, привлечет новые экологически чистые отрасли промышленности, а также инновации и технологии с отрицательными выбросами.

В 2019 году OGCI запустила хабы CCUS KickStarter, чтобы помочь снизить стоимость улавливания и хранения CO₂, продемонстрировать влияние политики, способствующей CCUS, и привлечь широкомасштабные коммерческие инвестиции. В таблице 48 перечислены первые девять хабов KickStarter в мире, определенных OGCI. Многие другие потенциальные центры были определены в Северной Америке, Европе, Саудовской Аравии, Австралии и Южной Америке.

Северная часть центра Мексиканского залива - один из наиболее промышленно развитых регионов США, простирающийся примерно на 1600 км от Луизианского промышленного коридора вдоль нижнего течения реки Миссисипи на востоке до Корпус-Кристи на западе. В этом регионе расположены одни из крупнейших в Северной Америке действующих и строящихся предприятий по производству энергии и нефтепродуктов; роль этого региона, как лидера в развитии энергетики и управлении выбросами CO₂ вполне подходит для нескольких узлов CCUS. Например, район Хьюстона в Техасе обладает рядом особенностей, которые делают его идеальной площадкой для узла CCUS:

Таблица 48 - Глобальный список первых девяти запущенных хабов KickStarter CCUS от OGCI (инициативы по климату в нефтегазовом секторе) для снижения затрат на улавливание и хранение CO₂.

OGCI KickStarter Hubs (Хабы)	Потенциальное воздействие к 2030
Хаб 1: Net Zero Teesside, UK	Свыше 10 миллионов тонн CO ₂ в год
Хаб 2: Northern Lights, Norway	5 миллионов тонн CO ₂ в год
Хаб 3: Rotterdam, Netherlands	10 миллионов тонн CO ₂ в год
Хаб 4: Xinjiang, China	Свыше 3 миллионов тонн CO ₂ в год
Хабы 5-7: Gulf of Mexico, Texas, Louisiana, USA	Свыше 200 миллионов тонн CO ₂ в год
Хаб 8: Edmonton, Alberta, Canada	Около 2 миллионов тонн CO ₂ в год
Хаб 9: Adriatic Blue, Italy	На стадии планирования

Север-Центр Мексиканского залива является одним из наиболее индустриально развитых регионов в США и простирается на протяжении приблизительно 1600 км от промышленного коридора Луизианы вдоль нижнего Миссисипи на востоке до Корпус-Кристи на западе. Регион является местом размещения одних из крупнейших существующих и планируемых энергетических установок по производству нефтепродуктов в Северной Америке; его роль в будущем развитии энергетики и управлении CO₂ вполне соответствует концепции нескольких хабов CCUS. Например,

район Хьюстона в Техасе имеет несколько особенностей, которые делают его идеальным местом для хаба CCUS.

Множество крупных промышленных источников выбросов расположены здесь, включая нефтехимические, производственные и энергетические предприятия.

Это близко к геологическим формациям в районе Мексиканского залива, которые могут безопасно, надежно и навсегда сохранять большие объемы CO₂.

Значительная часть захваченного CO₂ может быть использована для нескольких полезных целей, особенно для CO₂ EOR (метода увеличения нефтедобычи с использованием углекислого газа) на истощенных нефтяных месторождениях поблизости.

По оценкам Департамента энергетики США, мощность хранения вдоль побережья Мексиканского залива в Техасе и Луизиане достаточна для удержания 500 миллиардов тонн CO₂ - на основе данных за 2018 год, это соответствует всем выбросам CO₂ от промышленности и производства электроэнергии страны за более чем 130 летний период. CO₂ будет отобран со всех промышленных источников и транспортироваться по трубопроводам в геологические образования на глубине тысяч футов под морским дном. Офшорное хранение в районе Хьюстона и Мексиканского залива особенно привлекательно, так как оно представляет минимальные риски для подземных источников питьевой воды и населенных пунктов, а также обладает подтвержденным объемом и качеством резервуара (Meckel et al., 2021; Smyth & Novorka, 2018). Развитие хабов CCUS может сыграть ключевую роль в ускорении внедрения CCUS. Усилия по созданию хабов CCUS начались как минимум в двенадцати местах по всему миру (девять из них перечислены в таблице 48). У этих хабов начальная мощность улавливания CO₂ составляет около 25 миллионов тонн в год, но она может быть расширена до более чем 50 миллионов тонн в год.

Крупное юридическое препятствие для развития CCUS было преодолено в 2019 году, когда была ратифицирована поправка к Лондонскому протоколу, разрешив трансграничную транспортировку CO₂. Основным преимуществом централизованного подхода к развертыванию CCUS является возможность совместного использования инфраструктуры транспортировки и хранения CO₂. Это может способствовать эффекту масштаба и снижению удельных затрат, в том числе за счет повышения эффективности и сокращения дублирования на этапах планирования и развития инфраструктуры. Первоначальное укрупнение инфраструктуры увеличивает капитальные затраты проекта, что может затруднить привлечение финансирования, однако в долгосрочной перспективе это может существенно снизить удельные затраты на транспортировку и хранение. Развитие узлов CCUS с общей инфраструктурой может также сделать возможным улавливание CO₂ на небольших промышленных объектах, для которых

специализированная инфраструктура транспортировки и хранения CO₂ может быть непрактичной и нерентабельной.

Лидерство и координация со стороны правительства имеют жизненно важное значение для раннего развития центров CCUS, в частности, для поддержки или финансирования инвестиций в новую инфраструктуру транспортировки и хранения CO₂. В Канаде АСТЛ, введенный в эксплуатацию в июне 2020 года, является примером мощной государственной поддержки инфраструктуры для транспортировки CO₂, необходимой для будущего расширения CCUS. 240-километровый трубопровод был увеличен в размерах, и почти 90% его мощности может быть использовано для подключения будущих источников CO₂ (АСТЛ, 2022).

В США в разделе 45Q Налогового кодекса Службы внутренних доходов (IRS) описаны доступные в настоящее время налоговые льготы, которые являются мощным коммерческим стимулом для размещения CCUS (<https://www.irs.gov/pub/irs-pdf/f8933.pdf>). Эти федеральные налоговые субсидии на постоянное подземное хранение CO₂ существуют с 2009 года, но в 2019 году они были значительно расширены. Они предоставляют 22 доллара США за тонну CO₂ для проектов, которые производят нефть или другие продукты путем утилизации, или 31 доллар США за тонну для проектов, которые постоянно хранят CO₂ в глубоких геологических соленосных формациях. Обе стоимости увеличиваются с течением времени, создавая предсказуемое финансовое будущее. Для получения права на налоговую субсидию требуется минимальный объем и двенадцать лет; минимальная чистая стоимость налогового кредита по этим проектам составляет около 10 миллионов долларов США для проектов по утилизации, 40 миллионов долларов США для проектов по повышению нефтеотдачи и 57 миллионов долларов США для проектов по геологическому хранению.

Европейский союз (ЕС) использует цену на углерод в виде системы торговли квотами на выбросы, которая работает по принципу cap-and-trade. Она охватывает 45 процентов выбросов парниковых газов в ЕС (энергетика, производство и авиация). Система ценообразования на углерод, точно передающая истинные затраты на выбросы парниковых газов, может увеличить относительные затраты на уголь, нефть и природный газ, чтобы отразить экологический вред, который они вызывают. Это также может снизить общие затраты на зеленые технологии и топлива по сравнению с альтернативами на основе ископаемого топлива. В настоящее время многие промышленные предприятия получают бесплатные разрешения на выбросы, которые будут продолжаться по крайней мере до 2030 года. Чтобы обеспечить дальнейшую декарбонизацию европейских отраслей, бесплатные разрешения для всех секторов следует постепенно ликвидировать в пользу других политик, направленных на решение рисков утечки углерода, и чтобы будущие цены на углерод были достаточно высокими для стимулирования инвестиций в чистую энергию.

11.3.2 Проекты, демонстрирующие хранение CO₂ в недрах земли

Улавливание углерода и подземное хранение CO₂ были тщательно изучены несколькими группами (IEA, 2022). Одним из первых исследований была программа JOULE, финансируемая Комиссией Европейских сообществ (Holloway, 1996, 2001). В том же году была опубликована книга по результатам исследований в Альбертском бассейне (Hitchon, 1996a), в которой оценивалась возможность хранения CO₂ в водоносных нижнемеловых глауконитовых песчаниках и верхнедевонских карбонатах. Источником CO₂ была угольная электростанция вблизи Эдмонтона, Альберта, Канада. Вплоть до 2012 года энергетические компании в Канаде все еще считали концепцию утилизации CO₂ экономически нецелесообразной. К концу 2021 года практически все тепловые электростанции на территории Альберты были не только переведены на природный газ, но многие из них смогут использовать водород, когда он станет экономически доступным.

В 2015 году в Альберте недалеко от Эдмонтона, Канада начал работу полигон для захоронения CO₂, первый за прошедшее десятилетие. Это проект Quest Carbon Capture and Storage Project, в рамках которого более миллиона тонн CO₂ в год улавливается на битумном заводе Scotford Oil Sands к северо-востоку от Эдмонтона, транспортируется на 65 км и захоранивается в высокопроницаемых базальных кембрийских песчаниках (Basal Cambrian Sandstone). Множество технологий, используемых для измерения, мониторинга и верификации, указывают на то, что CO₂ находится там, где его ожидали. Также микросейсмический мониторинг выявил события очень низкой магнитуды, которые не представляют риска для сохранения (IEA, 2022; Quest CCS, 2022).

С 2008 по 2020 год в Австралии проводятся обширные полевые, лабораторные и симуляционные испытания в рамках проекта CO₂ CRC Otway. Были проведены несколько крупных испытаний по хранению CO₂, в ходе которых в истощенное газовое месторождение с соленосными формациями было введено более 95 000 тонн CO₂ (Cook, 2014; Enis-King et al., 2017; Otway International Test Centre, 2022; Underschultz et al., 2011). Хранение CO₂ контролируется с использованием всемирно известной программы для тестирования передовых геохимических и геофизических технологий и методов. Программа мониторинга является самой полной в своем роде в мире и направлена на демонстрацию того, как можно существенно снизить стоимость хранения и контроля (Jenkins, 2013; Otway International Test Centre, 2022).

Еще одним важным проектом CCS является проект по добыче газа Gorgon, расположенный у северо-западного побережья Австралии. Природный газ, из огромных месторождений природного газа Gorgon, содержит примерно 14% CO₂, который, начиная с 2019 года, улавливается и захоранивается в объемах около четырех млн. тонн в год.

Прогнозируемый срок реализации проекта - более сорока лет, и ожидается, что он станет крупнейшим в мире проектом по долгосрочному хранению CO₂. Департамент по регулированию горнодобывающей промышленности и безопасности (DMIRS, 2022) будет осуществлять долгосрочный мониторинг эффективности проекта (online@dmirs.wa.gov.au)

Хранение CO₂ в формации Фрио (Frio)

Как отмечалось ранее, несколько компаний в США реализуют проекты по захвату и захоронению в недра больших объемов CO₂. Чтобы исследовать потенциал геологического хранения CO₂ в рассолах, многофакторный эксперимент, названный полевыми испытаниями Frio Brine I и II, был проведен с 2004 по 2008 (рисунок 85). В ходе первой части эксперимента - Frio I, около 1600 т. CO₂, полученного после нефтепереработки, было закачено в песчаник олигоценовой формации Frio мощностью 24 м, который является обширным региональным нефтяным и соленосным резервуаром на побережье Мексиканского залива (Novorka et al., 2006; Meckel et al., 2021). Отбор пластовой воды и газа были сделаны из инъекционной и наблюдательной скважин, примерно с 30 метровой глубины с использованием различных инструментов и методов (Kharaka et al., 2006b, 2009). Фоновые пробы воды были взяты также из обеих скважин до начала закачки CO₂.

Большое количество проб было отобрано из наблюдательной скважины во время инъекции для отслеживания утечек CO₂ и изучения временных изменений в химическом составе воды; некоторые были собраны после инъекции для изучения «остаточного» CO₂ (Novorka et al., 2006) и его возможного проникновения в перекрывающий «В» песчаник (Kharaka et al., 2006a, 2009). С целью получения фоновых характеристик и мониторинга изменений в химическом составе и распределении шлейфа были проведены геофизические исследования поверхности земли и каротаж скважины с использованием электрических и сейсмических методов, а также с применением инструмента для насыщения коллектора Schlumberger (Daley et al., 2007, 2008; Novorka et al., 2006a, 2013).

Результаты химических анализов образцов Frio I до инъекции CO₂ показали, что рассол представлял собой воду Na–Ca–Cl типа с соленостью 93 000 мг/л (рисунок 86), с относительно высокими концентрациями Mg и Ba, но с низкими содержаниями SO₄, HCO₃, DOC и органических кислотных анионов. Высокая соленость и низкое отношение Br/Cl (0,0013) по сравнению с морской водой указывают на растворение галита из близлежащего соляного купола (Kharaka et al., 2006a). В рассоле содержится 40-45 мМ растворенного CH₄, что близко к насыщению при условиях резервуара (60°C и 150 бар); CH₄ составляет 95% от общего газа, но содержание CO₂ низкое — 0,3% (таблица 49).

Во время инъекции CO₂ с 4 по 14 октября 2004 года измерения электропроводности (ЕС) на месте показали небольшое увеличение по сравнению с фоновым значением, полученным до закачки газа (120 мС/см при 22 °C).



Пилотный участок по закачке рассолов проекта «Фрио»

- Интервал закачки: олигоценые речные и переработанные песчаники, пористость 24-34%, водопроницаемость 2,5-44 Дарси.
- Крутопадающие 11-16°
- Перекрывающие породы: несколько слоев сланцев
- Глубина от 1500 до 1657 м
- Система рассол-порода, без углеводородов
- 150 и 165 бар, 55-65 °C
- Сверхкритическая CO₂

Рисунок 85 - Площадь поверхности и схематический геологический разрез района полевых испытаний Frio Brine I и II вблизи Хьюстона, штат Техас. Испытания проводились с 2004 по 2008 год с целью изучения возможностей геологического накопления CO₂ в засоленных водоносных горизонтах. По проекту Frio I в 24-метровую зону песчаника олигоценовой формации Фрио было закачано около 1600 метрических тонн CO₂ с нефтеперерабатывающего завода. Глубинные и приповерхностные пробы пластовой воды и газа отбирались как из нагнетательной скважины, так и из наблюдательной скважины 30 м глубины с использованием различных инструментов для отбора проб и аналитических методов (Kharaka et al., 2006b, 2009).

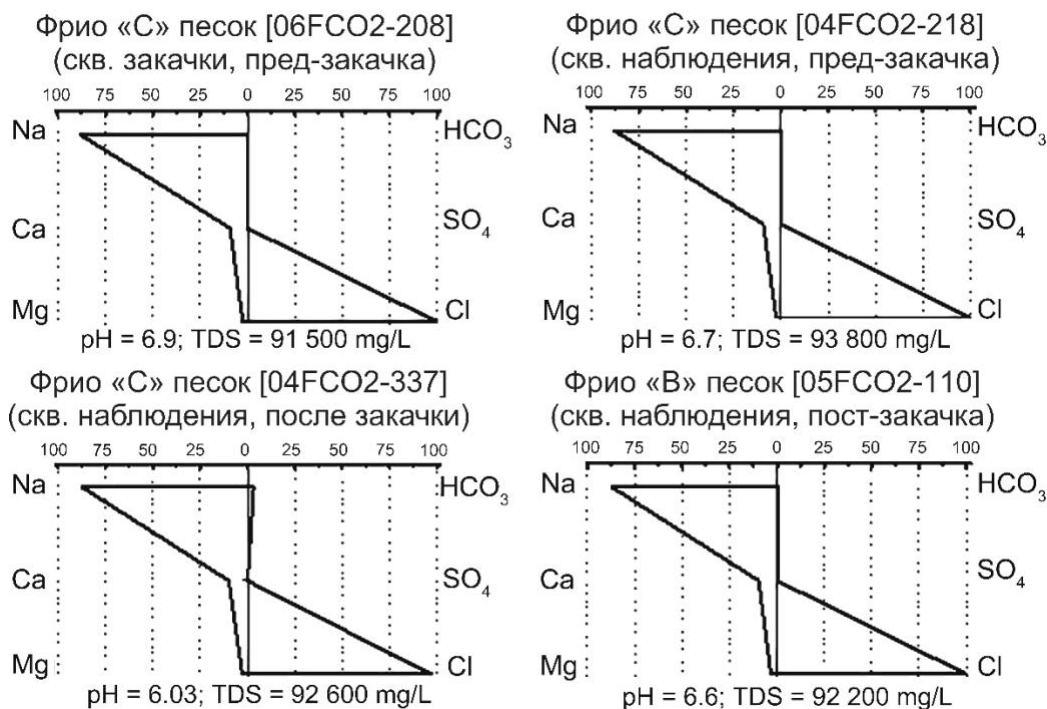


Рисунок 86 - Модифицированные диаграммы Стиффа, показывающие концентрацию основных катионов и анионов (эквивалентные единицы, нормированные на 100%), а также соленость и pH рассолов участков Frio I и II из песчаников "Blue", "C" и "B" до и после закачки CO₂ (Kharaka et al., 2009).

Таблица 49 - Химический состав газов (в процентах молекул) из песчаников "С" и "В" Frio I. Относительно высокая концентрация CO₂ в "В" указывает на протечку из нижней инжекционной зоны.

Газ	"С" ^a	"С" ^b	"В" ^c	"В" ^d
He	0,008	0	0,001	0,011
H ₂	0,040	0,19	0,92	0,012
Ar	0,041	0	0,13	0,010
CO ₂	0,31	96,8	2,86	0,28
N ₂	3,87	0,037	1,51	1,12
CH ₄	93,7	2,94	94,3	98,3
C ₂ H ₆ ⁺	1,95	0,005	0,12	0,11

^aфондовый образец из инжекционной скважины перед инъекцией CO₂

^bиз наблюдательной скважины после прорыва CO₂

^cиз наблюдательной скважины, примерно через 6 месяцев после завершения инъекции

^dиз наблюдательной скважины, примерно через 15 месяцев после инъекции

Однако, когда CO₂ достиг скважины для наблюдения, наблюдались и значительные изменения в некоторых химических параметрах (рисунок 87), включая резкое снижение pH с 6,5 до 5,7 (измерялось в бутылке объемом 150 мл при поверхностных условиях) и значительное увеличение щелочности от 100 до 3000 мг/л в виде HCO₃ (Kharaka et al., 2006a). Кроме того, лабораторные определения установили значительное увеличение растворенного железа (от 30 до 1 100 мг/л) и марганца, а также существенное увеличение концентрации кальция. Самые драматические изменения в химии произошли при

прорыве CO_2 , через 51 час после инъекции (рисунок 87). Эти важные изменения также были подтверждены с помощью перфторированных трассеров (PFT) и онлайн-анализа газовых образцов из системы U-образных труб (Freifeld et al., 2005; Kharaka et al., 2006a). Было установлено, что концентрация CO_2 в общей доле сопутствующих газов увеличивалась с 0,3% до 3,6%, а затем очень быстро до 97% (таблица 49).

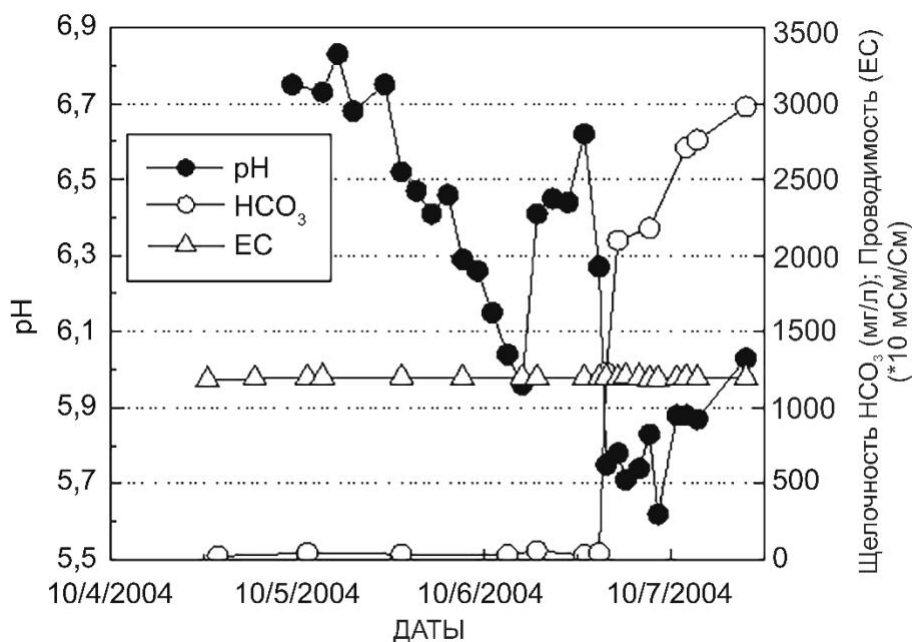


Рисунок 87 - Электропроводность (ЕС), pH и щелочность рассола на участке Frio I из наблюдательной скважины, определенные на месте при закачке CO_2 . Резкое падение pH и высокое увеличение щелочности свидетельствует о прорыве CO_2 (Kharaka et al., 2006b).

Изменения в значениях pH, которое измерялось непосредственно в наблюдательной скважине, оказались наиболее информативными и быстроменяющимися параметрами при отслеживании поступления CO_2 , особенно когда во время Frio II успешно использовался онлайн-зонд pH. Значения pH, полученные с онлайн-зонда, а также измеренные на месте в условиях окружающей среды, могут также указывать на поступление растворенного CO_2 , который, как ожидается, достигнет наблюдательной скважины раньше, чем сверхкритическая фаза (свободный газ под давлением, прим. переводчиков). Резкое снижение pH и увеличение щелочности, растворенного железа, CO_2 (Freifeld et al., 2005), и других компонентов в образце, взятом в 15:45 6 октября 2004 года, позволили установить точное время прорыва сверхкритического плюма CO_2 (Kharaka et al., 2009).

Концентрации DOC также увеличились, достигнув близких к 1000 мг/л примерно через двадцать дней после окончания закачки CO_2 (рисунок 88). В ходе эксперимента Frio

II концентрации железа вначале были в пределах 20 мг/л, затем начали медленно увеличиваться, но примерно через 48 часов после начала внедрения CO₂ катастрофически увеличились до значений 1200 мг/л. Значения изотопа $\delta^{56}\text{Fe}$, находящиеся между значениями углеродистой стальной трубы и водного рассола в ненарушенных условиях, вместе с геохимическим моделированием, убедили Хараку с коллегами (Kharaka et al., 2010a) в том, что высокие значения Fe после закачки CO₂ имеют смешанное происхождение: растворение минералов гидроксида железа и углеродистой стальной трубы (рисунок 89).

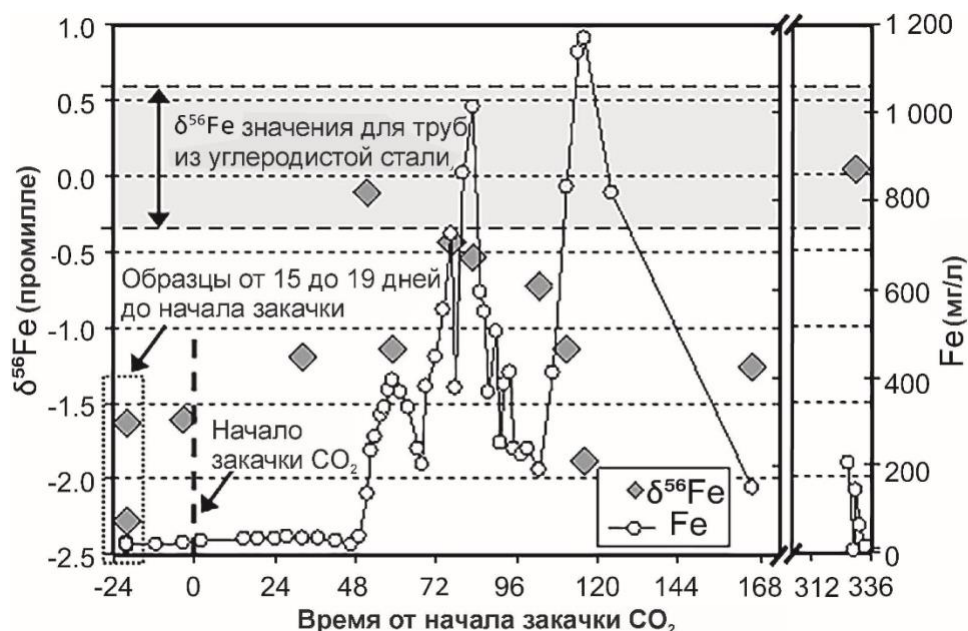


Рисунок 88 - Концентрация растворенного органического углерода (DOC) в рассоле участка Frio I. Чрезвычайно высокие значения DOC, полученные в ноябре 2004 года, измеренные через двадцать дней после окончания закачки CO₂, также указывают на присутствие CO₂ (Kharaka et al., 2009).

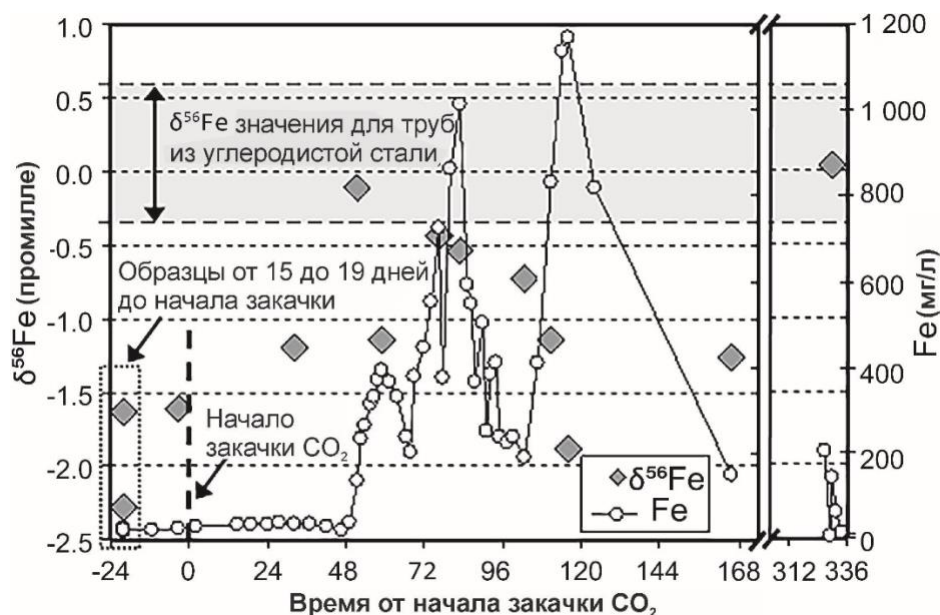


Рисунок 89 - Концентрации Fe и значения $\delta^{56}\text{Fe}$ для некоторых образцов рассола участка Фрио II. Образцы с высокими значениями Fe после закачки CO₂ имеют значения $\delta^{56}\text{Fe}$, которые находятся между значениями для труб из углеродистой стали и рассола до закачки, что указывает на смешанное происхождение растворенного Fe (Kharaka et al., 2010a).

11.4 Углекислый газ для увеличения извлечения нефти (EOR) и другое использование

Закачивание CO₂ в нефтяные месторождения для увеличения извлечения нефти практикуется многие годы и является одним из способов повышения нефтеотдачи (enhanced oil recovery, прим. перевод.). Западная Канада возглавляет список крупнейших проектов с использованием CO₂ для этих целей. Самым продолжительным и полностью задокументированным является проект на месторождениях Уэйберн и Мидейл в Саскачеване. CO₂ закупается у компании Dakota Gasification Company, расположенной в Бьюла, Северная Дакота. Газ составляет примерно 95 процентов CO₂ и транспортируется через трубопровод длиной 320 км к месторождениям Уэйберн и Мидейл. Закачка осуществляется в карбонаты Миссисипи с общим объемом CO₂ около 30 мегатонн за весь срок реализации проекта. Исследования по многим аспектам проводятся при международном сотрудничестве под руководством Petroleum Technology Research Centre в Реджайне, Саскачеван. Проект начался в 2000 году; первые пять лет описаны Уилсоном и Монеа (Wilson & Monea 2004). Затем было обновление, охватывающее исследования до 2012 года (Hitchon, 2012).

Закачка CO₂ в верхнемеловые отложения формации Кардиум на месторождении Пембина, Альберта, также была осуществлена в рамках одного из крупнейших исследовательских проектов связанных с увеличением извлечения нефти. Этот проект был

поддержан правительством Альберты и включал сотрудников Альбертского исследовательского совета, Альбертской геологической службы, Университета Альберты и Университета Калгари. Проект реализовывался с 2004 по 2008 год и обошелся примерно в 4,25 миллиона канадских долларов. Сводный отчет охватывает все аспекты от региональной и местной геологии, гидрогеологии, сейсмического анализа, моделирования залежей, геохимии флюида и пород, мониторинга окружающей среды, а также инструментов и методов, разработанных для проекта (Hitchon, 2009).

Проекты по увеличению нефтедобычи с использованием CO₂ в США начались в 1972 году; в настоящее время 6% добычи нефти происходит при осуществлении операций с использованием CO₂, а продажи CO₂ для этих операций достигли трех миллиардов кубических футов в день в 2008 году (Moritis, 2009; US DOE, NETL, 2009). Также по всему миру увеличивается количество коммерческих проектов по увеличению нефтедобычи с использованием CO₂. К 2017 году в мире было 166 подобных проектов, примерно 80% из них в США, в основном в Пермском бассейне Техаса и Новой Мексике (Kharaka et al., 2013; US EPA, 2019). Исследования свидетельствуют о том, что способ повышения нефтеотдачи с использованием CO₂ - это проверенная и экономически привлекательная технология для увеличения нефтедобычи на зрелых месторождениях. Изначально CO₂ вводится в виде отдельной порции, за которой следуют закачки воды и CO₂ в истощенное месторождение для получения дополнительных 10-15 процентов исходного объема нефти (рисунок 90).

Николс и другие (Nichols et al., 2014) сообщают об источниках CO₂ для операций по увеличению извлечения нефти в США, которые составили 58 миллионов тонн CO₂ в 2010 году. При этом использование CO₂ полученного для утилизации с производств составляло 85% поставок 2010 года, а природный газ составлял лишь 13%. На долю установок по конверсии углеводородов с улавливанием CO₂ пришлось 36 процентов прироста между 2010 и 2015 годами. Двадцать одно месторождение CO₂ на территории США содержит примерно 311 триллионов кубических футов газа CO₂. Из этого примерно 168 триллионов кубических футов (54 процента) оцениваются как доступные и технически извлекаемые. Оценочные экономически извлекаемые ресурсы (ERR) составляют 96,4 триллиона кубических футов при цене CO₂ в размере 1,06 доллара США за тысячу кубических футов (20 долларов США за тонну) у месторождения. Накопленная добыча на текущую дату составляет 18,9 триллиона кубических футов, оставляя 77,5 триллиона кубических футов чистого ERR (экономически извлекаемые ресурсы, прим. Перев.). Месторождение Биг-Пайни ЛаБардж в Вайоминге содержит примерно 52 триллиона кубических футов экономически извлекаемых ресурсов, что составляет 67% от общего объема в США. Оставшиеся экономически извлекаемые ресурсы находятся в залежах, Пермского бассейна и на побережье Мексиканского залива, они могут обеспечить примерно десять-двадцать лет добычи (Nichols et al., 2014).

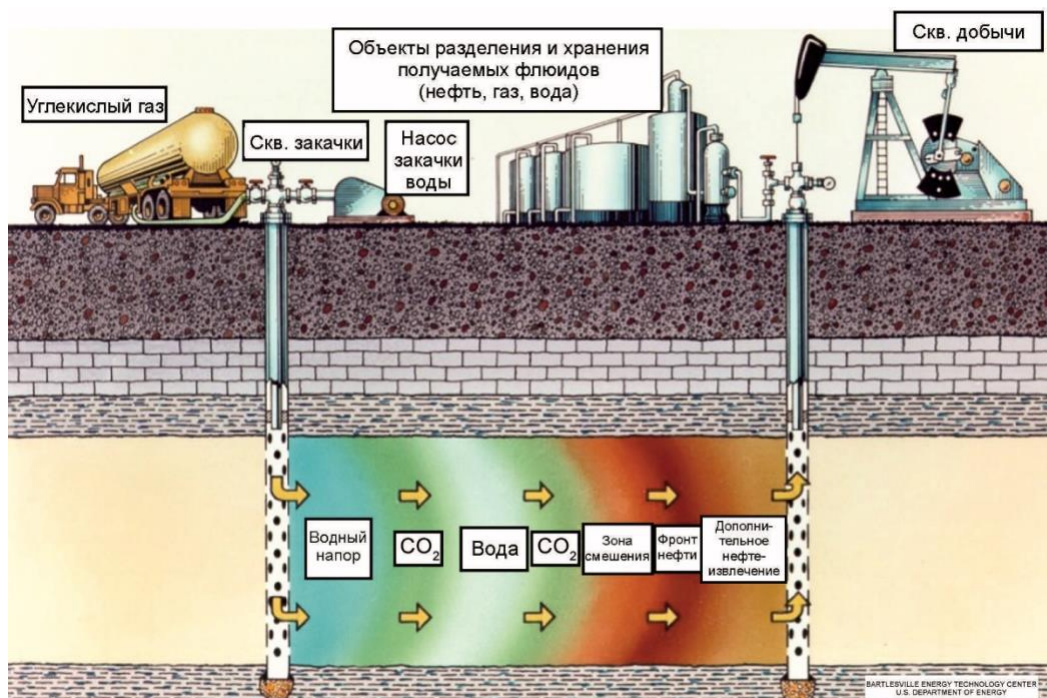


Рисунок 90 - Закачка углекислого газа снижает вязкость нефти, обеспечивая более эффективный процесс вытеснения нефти и увеличения нефтеотдачи пластов (МУН), который применим для многих коллекторов. Наиболее целесообразным подходом является первоначальная закачка CO_2 в нагнетательную скважину с последующим чередованием закачки воды и CO_2 . Затем из добывающей скважины получают нефть, пластовую воду и природный газ (эскиз из US DOE, 2020).

Хотя накопления CO_2 встречаются во всем мире, те, которые найдены на западе США, особенно на плато Колорадо и прилегающих районах Скалистых гор, вызывают большой интерес с точки зрения применения различных геохимических методов для оценки происхождения CO_2 и его взаимодействия с вмещающими породами (например, Gilfillan et al., 2008; Moore et al., 2005; Nichols et al., 2014). По меньшей мере, девять производящих или заброшенных газовых месторождений в пределах или близ плато содержат около 100 триллионов кубических футов природного газа; несколько из них используются для увеличения извлечения нефти (Allis et al., 2005). Доминирующими породами региона являются известняки или песчаники. Минералогически следует отметить, что Мур и др. (Moore et al., 2005) задокументировали образование давсонита и каолинита на поздних стадиях растворения карбонатного цемента и обломочного полевого шпата на месторождении Спрингервиль-Сент-Джонс с CO_2 вдоль границы Аризоны и Нью-Мексико. Давсонит ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$) - это фаза, предсказанная различными термодинамическими расчётами взаимодействия воды и породы (например, Johnson et al., 2004), и считается одной из ключевых карбонатных фаз, образующихся во время инъекции CO_2 в песчаники, содержащие полевые шпаты (Bénézech et al., 2007; Palandri et al., 2005).

Помимо использования, захваченного CO₂ для увеличения извлечения нефти, его можно преобразовать в продукты, такие как химикаты, пластмассы, топливо, строительные материалы и другие товары, как отмечено управлением по энергетическим технологиям в программе по улавливанию и хранению углерода. Такой подход может быть особенно ценен для снижения выбросов углерода в регионах страны, где геологическое хранение CO₂ не является практичным. Использование CO₂ в промышленных целях может обеспечить потенциальный источник дохода для установок CCUS (Лаборатория национальных энергетических технологий, 2013). До сих пор подавляющее большинство проектов CCUS полагались на доход от продажи CO₂ нефтяным компаниям для увеличения извлечения нефти, но существует множество других потенциальных способов использования CO₂, включая его использование в качестве сырья для производства синтетических топлив, химикатов и строительных материалов.

Технологии CCUS могут предоставлять средство для удаления CO₂ из атмосферы (то есть, отрицательные выбросы) для компенсации выбросов из секторов, в которых достижение нулевых выбросов может быть ни экономически, ни технически невозможным (Fujikawa et al., 2020). Биоэнергетика с захватом и хранением углерода (BECCS) включает в себя захват и постоянное хранение CO₂ из процессов, при которых биомасса сжигается для производства энергии (до этого биомасса извлекает CO₂ из атмосферы при росте). Электростанция, работающая на биомассе и оборудованная CCUS, представляет собой вид технологии BECCS. Прямой захват воздуха включает в себя захват CO₂ непосредственно из атмосферы (в отличие от источника выбросов). Например, CO₂ может быть использован в качестве сырья для синтетического топлива, или его можно постоянно хранить для достижения отрицательных выбросов. Эти технологические подходы к уменьшению углерода могут дополнять решения, основанные на сокращении вырубок леса и лесовосстановления.

Подземная инъекция и хранение CO₂ были предложены в качестве решения для уменьшения последствий от выбросов CO₂ в атмосферу от стационарных источников сжигания ископаемого топлива. В этом процессе CO₂ сжимается в сверхкритическую жидкость и впрыскивается в подземные геологические образования для увеличения извлечения нефти или для геологической изоляции. Оба вида операций используют скважины для введения CO₂ в глубокие подземные геологические формации, но они регулируются по-разному как Агентством по охране окружающей среды США, так и отдельными штатами (Jones, 2020). Недавние обсуждения в Конгрессе США относительно хранения углерода под землей - включая дебаты о налоговых кредитах для геологического захоронения и инъекции CO₂, для увеличения извлечения нефти - вызвали интерес к сходствам и различиям между этими операциями и связанным с ними законодательством. EOR - это процесс, используемый в нефтяной промышленности с 1970-х годов, при

котором флюид закачивается под землю для увеличения добычи из частично истощенных нефтяных месторождений, причем CO₂ является наиболее распространенным в проектах EOR. CO₂ может быть откачан из недр для повторного использования, хотя часть CO₂ остается не извлекаемой. В США существует более 134 000 скважин EOR класса II, которые закачивают 68 миллионов тонн в год (данные на 2014 год) CO₂. Они расположены преимущественно в Калифорнии, Техасе, Канзасе, Иллинойсе и Оклахоме. К сожалению, большинство используемого CO₂, для EOR, поступает из естественно образующихся подземных месторождений CO₂, но примерно 20 процентов поступает из промышленных источников.

CO₂ обычно закачивается в частично истощенное нефтяное месторождение с использованием существующей инфраструктуры скважин из первоначального процесса добычи нефти. Согласно отчету Национальной лаборатории энергетических технологий, за 2019 год, от 30 до 40 процентов CO₂ обычно считается захороненным после каждого цикла инъекции, в зависимости от характеристик месторождения. Геологическая изоляция CO₂ считается долгосрочной.

Однако существуют неопределенности и научные пробелы в понимании взаимодействия между CO₂ и минералами в воде в условиях месторождения, поскольку сверхкритический CO₂ поднимается, вытесняет большие объемы воды в залежах и становится реактивным при растворении в подземной воде (Benson & Cole, 2008; Kharaka et al., 2009). Растворенный CO₂ вероятно будет реагировать с породами месторождения, вызывая растворение, осаждение и трансформацию минералов, что изменяет пористость, проницаемость и инжективность месторождения и влияет на степень утечки CO₂ и воды, которая, как отмечено Харакой и другими (Kharaka et al., 2009) и Бенсоном и Коулом (Benson & Cole 2008), может загрязнить подземные питьевые воды. Емкость, производительность и целостность месторождения сильно зависят от четырех возможных механизмов удерживания CO₂ (Benson & Cole, 2008; Benson & Cook, 2005; Friedmann, 2007):

1. структурное и стратиграфическое удерживание, при котором закаченный CO₂ хранится как сверхкритическая и плавучая жидкость под водоупором или рядом с непроницаемым барьером;
2. удерживание остаточного CO₂ силами капиллярности в порах месторождения, удаленных от сверхкритического плюма;
3. удерживание раствором, при котором CO₂ растворяется в формационной воде, образуя соединения, такие как H₂CO₃, HCO₃⁻ и CO₃²⁻, и
4. удержание минералами, при котором CO₂ связывается и выпадает в виде кальцита, магнезита, сидерита и давсонита (Gunter et al., 1993; Palandri & Kharaka, 2005; Xu et al., 2010).

Исходно, основная часть инжектированного CO_2 будет храниться в виде сверхкритической жидкости, поскольку целевые месторождения, вероятно, будут иметь температуры и давления выше 31°C и 74 бар - критические значения для CO_2 . Закаченный CO_2 быстро растворится в формационной воде, но захват минералами, зависит от наличия Ca, Mg, Fe и других двухвалентных катионов в формационной воде или породах месторождения. Захват минералами может быть медленным и более длительным процессом, поскольку многие карбонатные фазы могут оставаться стабильными в течение геологически значимых периодов времени (Gunter et al., 1993; Hitchon, 1996a; Palandri & Kharaka, 2005).

Понимание взаимодействий газ–вода–минерал в осадочных бассейнах может способствовать изоляции антропогенного CO_2 в подземных слоях на тысячи лет, тем самым уменьшая быстрый рост концентрации атмосферного CO_2 и смягчая глобальное потепление (Kharaka & Hanor, 2014; White et al., 2005). Учитывая экономические выгоды и более чем 30 лет коммерческого применения, ожидается, что инъекции в истощенные нефтяные месторождения для увеличения добычи нефти будет самым ранним методом утилизации CO_2 . Однако по мере увеличения объемов CO_2 , подземные соленосные водоносные слои вероятно станут предпочтительными местами хранения из-за своего огромного потенциала и выгодных расположений близко к источникам CO_2 (Hitchon et al., 1999a; Holloway, 2001). Помимо вместимости для хранения, ключевые экологические вопросы включают утечку CO_2 , связанную с целостностью хранилища, а также физические и химические процессы, которые инициируются инъекцией CO_2 под землю (Herple & Benson, 2005; Kharaka & Cole, 2011).

11.5 Мониторинг CO_2 и утечки рассолов из мест хранения

Улавливание и хранение диоксида углерода в геологических образованиях высокой емкости стало многообещающим подходом для стабилизации уровней атмосферного CO_2 и глобальных температур (Vachu, 2003; Benson & Cook, 2005; White et al., 2003). Несмотря на привлекательный потенциал емкости геологических образований, необходимо рассмотреть экологические вопросы и возможные риски. Основной заботой является утечка CO_2 из пород-резервуаров через разломы, системы трещин или неправильно закрытые скважины. Утечка CO_2 в подземные воды также может произойти через пути, созданные растворением минералов, вызванным снижением pH формационной воды в контакте с CO_2 (Herple & Benson, 2005; Kharaka et al., 2009; Wells et al., 2007; White et al., 2005).

Лабораторные и полевые исследования свидетельствуют о том, что в таких сценариях увеличение кислотности приведет к растворению сульфидов, карбонатов и оксигидроксидов железа, содержащихся в породах. Утечка CO_2 в подземные воды может инициировать реакции адсорбции и десорбции, которые могут мобилизовать опасные

микроэлементы, такие как Fe, Pb, U, As и Cd, в подземные воды, причем некоторые из них могут превышать стандарты качества воды, установленные Агентством по охране окружающей среды США (Apps et al., 2011; Kharaka et al., 2009; Smyth et al., 2008; Wang & Jaffe, 2004).

11.5.1 Близповерхностный мониторинг на участке Фрио (Frio), Техас

Мониторинг на уровне земли и вблизи нее на предмет утечки CO₂ и рассола в почвенный газ и неглубокие (~30 м) грунтовые воды не был эффективным на площадке Фрио, в основном из-за возмущений, вызванных операциями по закачке (Kharaka et al., 2009; Everett et al., 2020). В связи с этими трудностями и из-за длительного времени, необходимого для того, чтобы потенциальная утечка CO₂ и/или соленой воды достигла поверхности, была проведена строгая программа мониторинга в глубоких подземных слоях. Результаты анализа соленой воды и газа из воды, полученной из образцов керна песчаника "B", по истечении шести месяцев после инъекции CO₂, показал следующее:

- незначительно повышены концентрации бикарбоната, железа и марганца;
- значительно изменились значения $\delta^{13}\text{C}$ (от -17,5 до -5,9 ‰ по сравнению с ~ -4‰) растворенного неорганического углерода (рисунок 91);
- несколько изменились значения $\delta^{18}\text{O}$ рассола (рисунок 92) по сравнению с фоновыми значениями, полученными для образцов "C" до закачки.

Более точное доказательство миграции закачанного CO₂ в песчаник "B" было получено благодаря наличию двух перфторуглеродных трассеров PFT (PMCH и PTCH), которые были добавлены в закачанный CO₂ и мигрировали вместе с ним (Phelps et al., 2006). Дополнительное подтверждение миграции CO₂ в "B" песчанике получено в результате повышения его концентрации (2,9% по сравнению с 0,3%) в растворенном газе, полученном в одном из двух образцов из скважины взятых с помощью пробоотборника Кустера (таблица 49). Информация по пробоотборнику Кустера приведена в главе 6.2 (*прим. перевод.*).

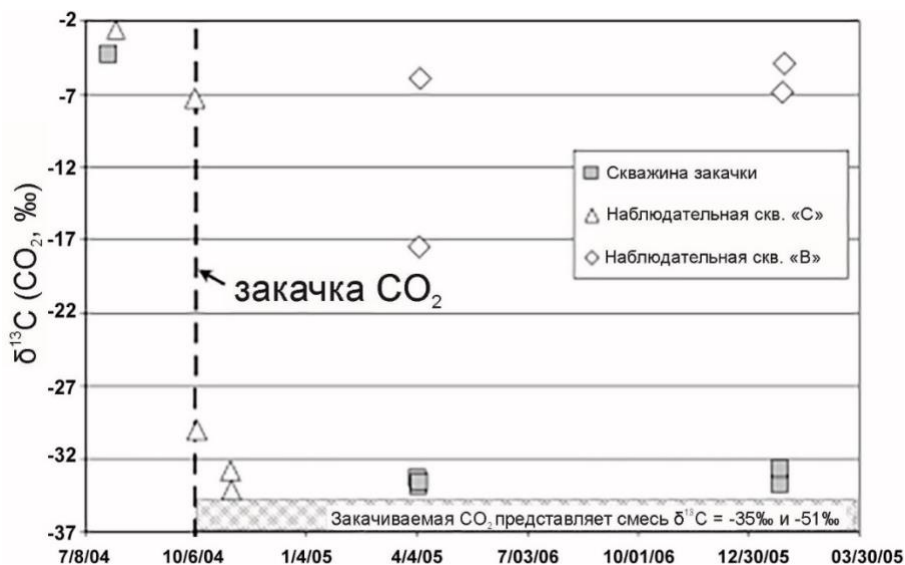


Рисунок 91 - Значения $\delta^{13}C$ растворенного неорганического углерода в пробах участка Frio I, полученных до, во время и после закачки CO₂. Значения, полученные из песчаника "С" после закачки CO₂, сильно обеднены по сравнению со значениями до закачки. Значения $\delta^{13}C$, полученные из песчаника "В", демонстрируют некоторое обеднение, особенно в образцах, отобранных через шесть месяцев после завершения закачки (Kharaka et al., 2009).

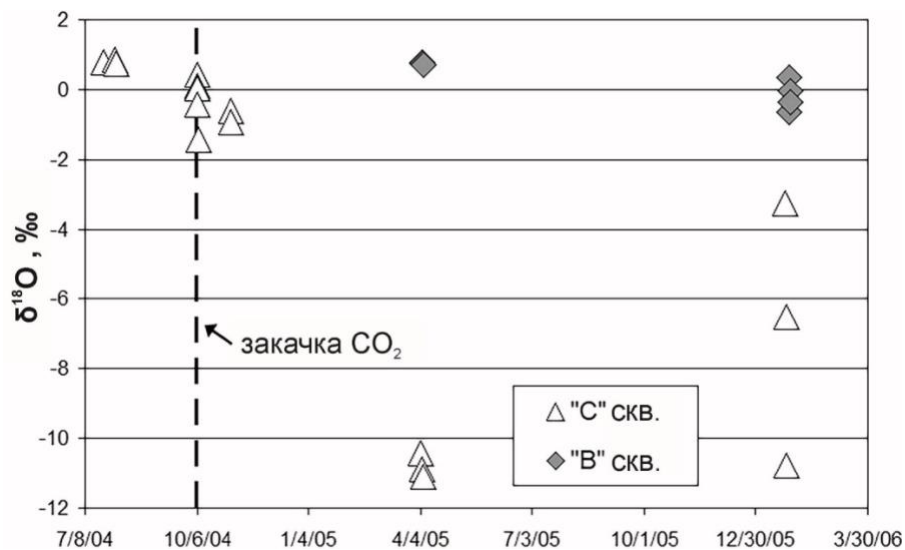


Рисунок 92 - Значения $\delta^{18}O$ в образцах рассолов участка Frio I, отобранных до, во время и после закачки CO₂. Значения, полученные из песчаника "С" после закачки CO₂, обеднены по сравнению со значениями до закачки. Значения $\delta^{18}O$, полученные из песчаника "В", характеризуются некоторым обеднением, особенно в образцах, отобранных через пятнадцать месяцев после завершения закачки (Kharaka et al., 2009).

Результаты образцов, взятых из "В" песчаника Frio приблизительно через пятнадцать месяцев после инъекции CO₂, показали состав рассола и газа, аналогичный тому, что было получено из "С" песчаника до инъекции CO₂ (рисунок 86). Значения $\delta^{13}C$

растворенного неорганического углерода (рисунок 91) и значения $\delta^{18}\text{O}$ рассола (рисунок 92) слегка обеднены тяжелыми изотопами по сравнению с предварительными значениями, полученными для образцов "С" до инъекции. В общем, эти результаты указывают на отсутствие значительных количеств CO_2 в образцах "В".

Однако противоположный вывод следует из того факта, что РМСН и РТСН были найдены в шести образцах, также проанализированных на наличие РФТ-трассеров (Phelps et al., 2006). Возможно, что РМСН и РТСН, измеренные в январе 2006 года, представляют собой десорбированные РФТ-трассеры, введенные в "В" ранее, а значит их присутствие не отражает миграцию закачанного CO_2 в песчаник "В".

Результаты из песчаника "В" указывают на некую миграцию CO_2 из песчаника "С" примерно через шесть месяцев после инъекции. Эти результаты нельзя использовать для оценки объема, мигрировавшего CO_2 в песчаник "В" или маршрута миграции, но они подчеркивают важность подземного мониторинга для выявления ранних утечек (Kharaka et al., 2009). Эти результаты сравнимы с наблюдаемыми на месторождении Слейпнер, где CO_2 поставлялся в нижнюю часть песчаника Утсира, но мигрировал через промежуточные сланцевые пласты (один из которых около 5 м мощности) в девять различных слоев песчаника. Результаты сейсмических исследований показывают, что CO_2 не выходит через перекрывающие породы на Слейпнере (Bickle, 2009; Chadwick et al., 2004). В пилотном исследовании, аналогичном Frio, утечка CO_2 была обнаружена на поверхности в месторождения West Pearl Queen (Нью-Мексико). Здесь инжестировали 2090 тонн CO_2 , помеченного перфторуглеродными маркерами (РФТ) в песчаники Шатак (Пермский период) на глубину 1400 м. С помощью капиллярных поглощающих трубок для улавливания РФТ маркеров, размещенных на глубине 2 м под землей, Уэллс и другие (2007) установили, что скорость утечки закачанного CO_2 составила 0,009% в год.

11.5.2 Близкоповерхностный мониторинг на участке ЗЕРТ (ZERT), Боземан, Монтана

Установка ZERT была создана на полевом участке недалеко от Бозмена, штат Монтана, США, для проведения контролируемых исследований приповерхностного переноса CO_2 и технологий обнаружения. Месторождение ZERT расположено на относительно ровном сельскохозяйственном участке площадью 12 гектаров, близко к кампусу университета штата Монтана в Боземане. На этом участке верхний слой почвы богатый органикой, глиной и примесью песка имеет толщину от 0,2 до 1,2 м; а слой каличе с высоким содержанием кальцита (~15 %) залегает на глубине от 0,5 до 0,8 м.

Под верхним слоем почвы находится несцементированный слой крупнозернистого песчаного гравия, простирающийся до 5 м - максимальной исследованной глубины (Spangler et al., 2009). Гравий составляет около 70% объема пород; андезит является

основным фрагментом породы среди гравия и песка, также присутствуют небольшие количества детритов известняка и доломита. Песчано-алевритовая фракция этих отложений состоит примерно на 40% из кварца, на 40% из магнетита и обломков магнитных пород и на 20% из зерен амфибола, биотита/хлорита и полевого шпата.

На глубине 2-2,3 м установлена горизонтальная труба с прорезями, разделенная на шесть зон. Контролируемые выпуски CO₂, помеченного PFT и другими маркерами, проводились через эту трубу летом 2007, 2008 и 2009 годов. Широкий спектр методов обнаружения, включая потоки, состав и изотопы почвенных газов, вихревые ковариационные измерения, гиперспектральную и мультиспектральную съемку растений, а также дифференциальные измерения поглощения с помощью лазерных приборов, был задействован коллегами из многих институтов. Даже при относительно низких потоках CO₂ большинство методов позволяло обнаружить повышенные уровни CO₂ в почве или атмосфере. Кроме того, успешно проводилось моделирование транспорта и концентраций CO₂ в насыщенной почве и вадозной зоне. Подробности программы исследований предоставлены Спанглером и др. (Spangler et al., 2009).

В рамках этого многопрофильного исследования команда Геологической службы США провела работы по изучению изменений концентраций основных, малых и следовых неорганических и органических соединений во время и после инъекции CO₂ (Kharaka et al., 2010b). Харака и его коллеги получили 80 образцов воды летом 2008 года из десяти мелких мониторинговых скважин (глубиной 1,5 или 3,0 м), установленных на расстоянии от 1 до 6 м от подземной перфорированной трубы по которой подавался газ, и из двух отдаленных мониторинговых скважин (рисунок 93).

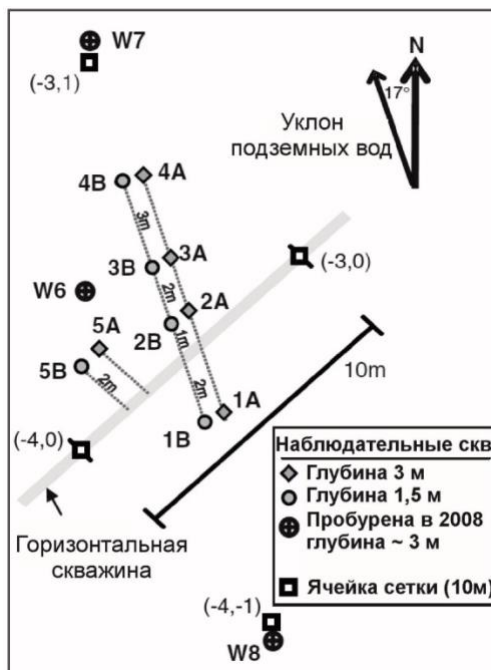


Рисунок 93 - Карта расположения водонапорных скважин по отношению к поверхности трассировки щелевой горизонтальной трубы для закачки CO₂ в зоне VI участка ZERT (Kharaka et al., 2010).

Примерно 300 кг/сутки пищевого CO₂ было инжектировано через перфорированную трубу с 9 июля по 7 августа 2008 года на полигоне. Образцы были собраны до, во время и после инъекции CO₂. Инжектированный CO₂ в основном движется вверх и вправо, в направлении потока подземных вод (рисунок 94).

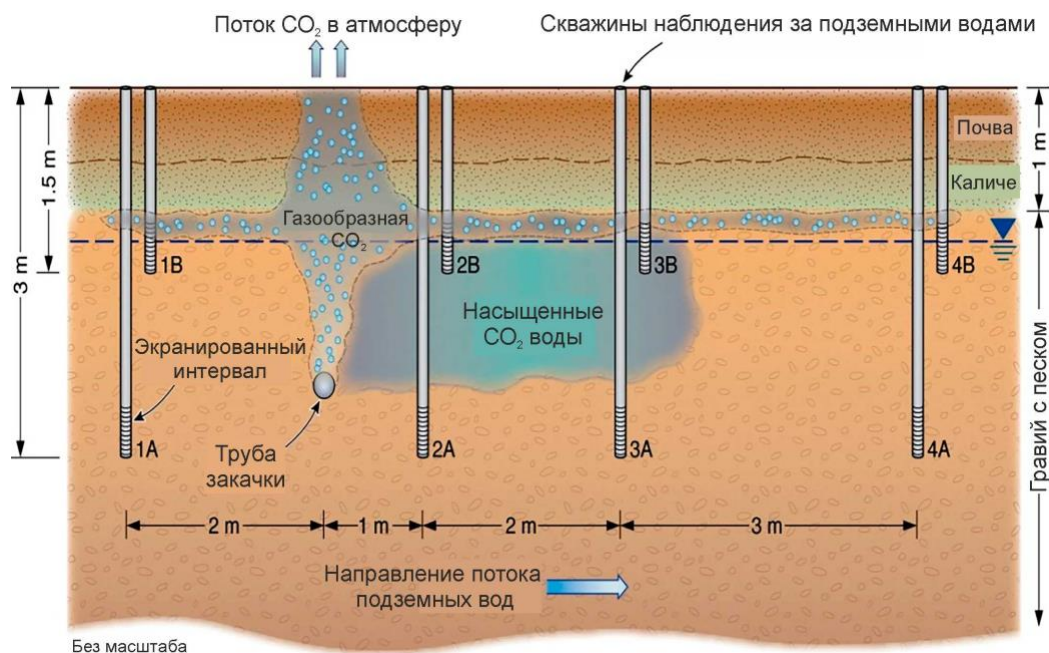


Рисунок 94 - Схема распространения шлейфа CO₂ по отношению к выбранным мониторинговым скважинам при эксперименте ZERT (Kharaka et al., 2010).

11.5.3 Растворенные неорганические соединения

Результаты химических анализов воды полученные до начала закачки CO₂, показывают, что подземные воды на месторождении ZERT представляют собой Ca-Mg-Na-HCO₃ воду с минерализацией около 600 мг/л (образец отобран 8 июля 2008 года, таблица 50). pH подземной воды составляет ~7, HCO₃⁻ является доминирующим анионом, а концентрации Cl⁻ и SO₄²⁻ относительно низки. Концентрации Fe, Mn, Zn, Pb и других металлов ожидаемо низки и составляют несколько ppb.

После инъекции CO₂ измеренные на месторождении значения pH систематически снижались до уровней близко к 6,0; первая реакция (в пределах одного дня) произошла в скважине 2В, всего в 1 м от трубы инъекции в направлении потока подземных вод, при этом значение pH уменьшилось до 5,7 (рисунок 95). pH воды в образцах из скважины 4В (на расстоянии 6 м от трубы) начал снижаться после трех дней инъекции CO₂, но тем не менее значения pH оставались выше 6,0 (рисунок 95). Измеренные значения pH подземной воды в основном контролировались pCO₂, который измерялся Стразисаром и др. (Strazisar et al., 2008) в закрытых скважинах и вычислялся с использованием SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) на основе измеренных температуры, pH, щелочности и других химических параметров. Измеренные и вычисленные значения pCO₂ для образцов из ZERT составляли 0,035 бар до инъекции CO₂, они увеличились до значений около 1,0 бар после инъекции CO₂. Эти результаты показывают, что pH отлично подходит в качестве раннего индикатора для выявления проникновения CO₂ в подземные воды на данном и подобных участках.

Таблица 50 - Состав воды, полученный из скважины 2В в 2008г. до и после введения CO₂

Номер образца	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B	ZRT-2B
Дата (мес/день/год)	7/8/2008	7/12/2008	7/17/2008	7/19/2008	7/23/2008
~1.5 m глубина					
ЕС (µS/cm)	651	952	1193	1342	1424
pH	7,04	6,4	5,91	5,97	5,96
Основные элементы (мг/л)					
HCO ₃	434	664	924	1120	1150
Na	9,1	9,7	9,5	9,9	10,2
K	5,4	7,1	8,0	7,4	7,4
Mg	28,0	40,8	48,8	54,6	54,9
Ca	91,9	141,9	191,0	223,0	239,0
Sr	0,30	0,45	0,63	0,57	0,69
Ba	0,10	0,19	0,27	0,26	0,23
Mn	0,0	0,2	0,13	0,14	0,01
Fe	0,0	0,08	0,39	0,5	0,0
F	0,01	0,08	0,39	0,53	0,03
Cl	5,35	5,31	5,47	5,55	5,54
Br	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06
NO ₃	0,26	0,12	0,20	0,20	0,25
PO ₄	0,10	0,05	0,02	0,02	0,24
SO ₄	7,17	7,39	7,69	7,77	8,35
SiO ₂	32,3	40,3	43,7	37,3	38,1
TDS	614	917	1234	1468	1516
Микроэлементы (мкг/л)					
Al	3,3	5,2	6,8	5,8	6,0
As	1,32	1,05	1,32	0,42	0,88
B	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cd	0,29	0,45	0,61	0,4	0,2
Co	0,38	1,18	1,24	1,17	0,45
Cr	11,58	53,88	71,55	21,15	7,16
Cu	2,48	2,27	2,65	2,17	2,37
Li	7,0	9,1	8,2	7,7	7,5
Mo	0,66	0,51	0,54	0,51	0,50
Pb	0,06	0,08	0,1	0,1	0,1
U	4,28	3,83	4,52	4,28	4,12
Zn	3,80	8,96	3,24	2,34	2,84

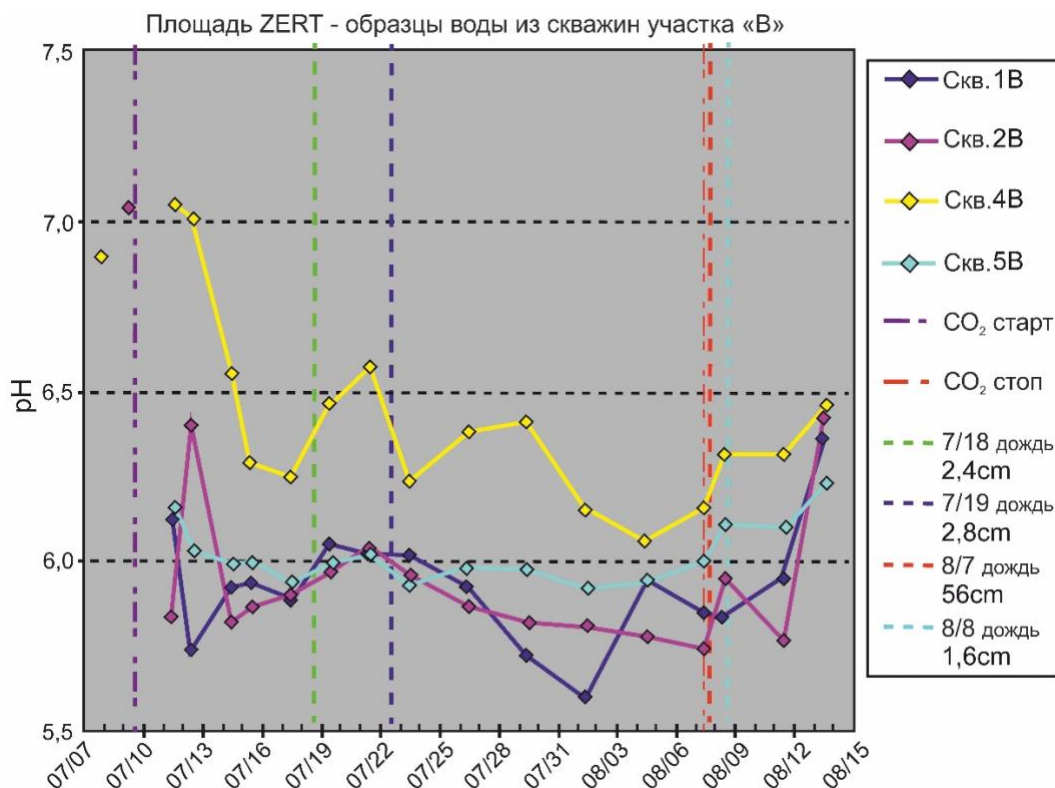


Рисунок 95 - Результаты измерений pH в пробах воды, полученных из неглубоких мониторинговых скважин («В») на площадке ZERT до и после закачки CO₂ (Kharaka et al., 2010).

После инъекции CO₂ щелочность подземных вод, в виде HCO₃, увеличилась с 400 мг/л до 1330 мг/л (рисунок 96). Значения щелочности для разных скважин, как и значения pH, демонстрируют переменные тенденции, отражающие расстояние от трубы для закачки CO₂, влияние атмосферных осадков и, возможно, местные различия в минеральном составе почв и отложений. Значения ЕС демонстрируют такие же тенденции, как и щелочность, увеличиваясь с ~600 мкСм/см до закачки CO₂ до ~1800 мкСм/см после закачки CO₂ (рисунок 97). ЕС, щелочность, как и pH, являются легко измеряемыми полевыми параметрами, которые могут обеспечить раннее обнаружение утечки CO₂ в неглубокие подземные воды в результате операций по глубокому хранению.

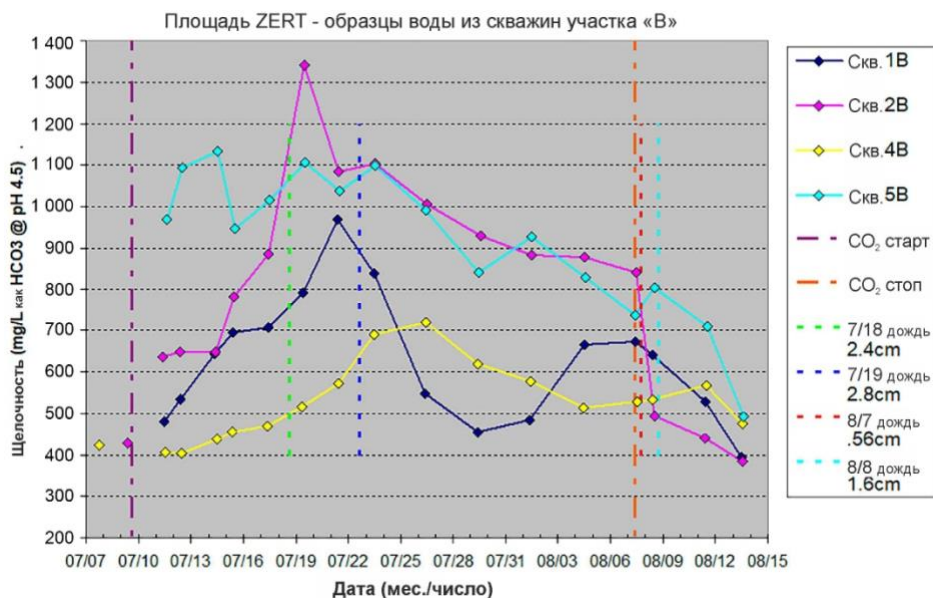


Рисунок 96 - Результаты измерений щелочности в образцах воды из мониторинговых скважин на месторождении ZERT до и после инъекции CO₂ (Kharaka et al., 2010).

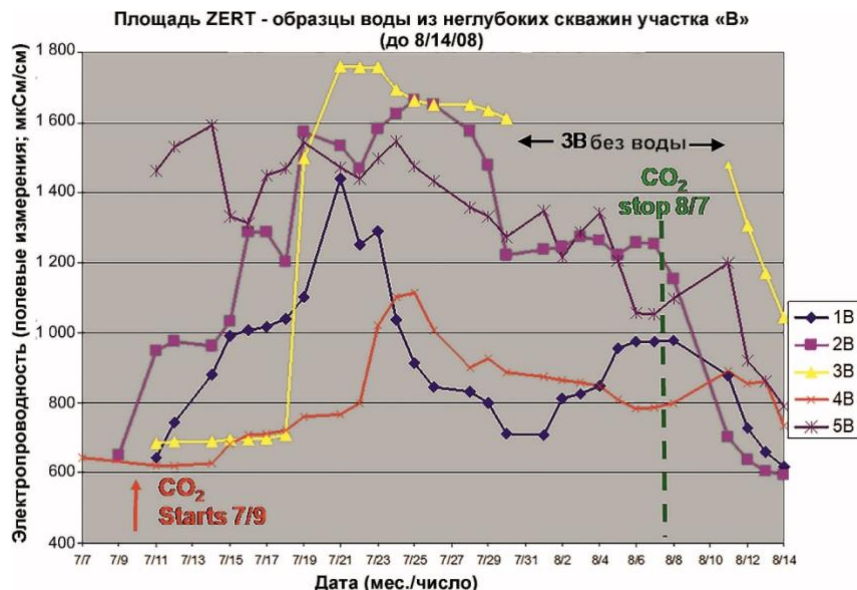
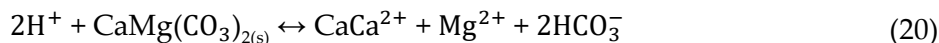
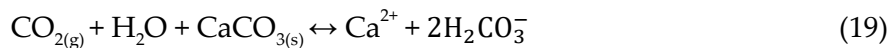


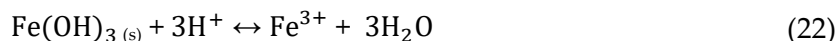
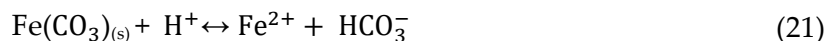
Рисунок 97 - Результаты измерений ЭДС образцов воды из мониторинговых скважин на месторождении ZERT до и после инъекции CO₂ (Kharaka et al., 2010).

Увеличение щелочности после инъекции CO₂ балансируется в основном увеличением концентраций Ca и Mg, в то время как концентрации Na (10 ±2 мг/л) относительно постоянны. Концентрации Ca увеличиваются с 80 до 240 мг/л, а Mg с 25 до 70 мг/л. Для объяснения изменений щелочности и концентраций Ca и Mg (таблица 50) требуется растворение как кальцита, как показано в уравнении (19), так и доломита, по уравнению (20).



Эти выводы подтверждаются начальной характеристикой минералов в образцах пород, которые показывают, что кальцит обильно присутствует в слое почвы, наблюдаемом на глубинах 0,5 до 0,8 м. Следы карбонатов также были обнаружены в мелкой фракции до глубин 2,5 м; небольшие количества детритов из известняка и доломита были обнаружены в гравийном слое. Результаты геохимического моделирования с использованием SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) также подтверждают растворение кальцита и хаотичного доломита как возможных реакций при всех значениях pH. Реакции десорбции ионообмена на глинистых минералах с H^+ были предложены в качестве альтернативного объяснения (Zheng et al., 2009) для увеличения концентраций Ca и Mg.

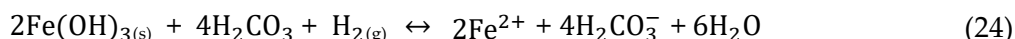
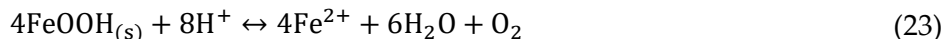
Концентрации Fe и Mn, двух наиболее распространенных металлов в подземных водах, также увеличиваются после инъекции CO_2 . Увеличение концентрации Fe может отражать растворение нескольких минералов, содержащих Fe(II) и Fe(III), включая сидерит и ферригидрит, изображенные в уравнениях (21) и (22), соответственно. Концентрация Fe в подземных водах является сильной функцией Eh, который измерялся в воде из более глубоких скважин, не затронутых инъекцией CO_2 (150-200 мВ) и указывает на окислительные условия, которые обусловлены низкой концентрацией растворенного Fe; намного более высокие значения Fe возможны при редуцирующих условиях из-за более высокой растворимости минералов Fe(II) (Jen, 1985). Содержания Fe увеличиваются с 5 до 1200 мкг/л, но показывают очень низкие значения между 20 и 26 июля 2008 года, после значительных осадков, даже при низких значениях pH.



Разбавление не может объяснить понижение концентрации Fe в воде, но низкие концентрации характерны для окислительных условий, которые могли быть вызваны увеличением растворенного O_2 в подземных водах с просачивающейся из осадков атмосферной водой. Ионообменные реакции на глинистых минералах с H^+ и основными растворенными катионами, такими как Ca, Mg и Na, являются другими возможными факторами контроля концентрации Fe (Jenne, 1968; Zheng et al., 2009).

Геохимическое моделирование показывает, что наблюдаемое значительное увеличение содержания Fe может быть результатом растворения сидерита, как в

уравнении (21), но, вероятно, вызвано растворением гидроксидов железа, как показано в реакциях, чувствительных к окислительно-восстановительным условиям, уравнениями (23) и (24).



Концентрация Mn показывает аналогичные тенденции с Fe, увеличиваясь с 5 до 1400 мкг/л после инъекции CO₂, но также имея низкие значения между 20 и 26 июля.

Концентрации Pb, As, Zn и других металлов (таблица 50) в целом увеличиваются с ростом щелочности после инъекции CO₂. Однако сообщаемые значения несут высокую неопределенность, так как, в некоторых случаях, они близки к пределу аналитического обнаружения. Увеличение концентраций, вероятно, вызвано реакциями десорбции ионообмена с H⁺, Ca и Mg вследствие снижения значений pH (Zheng и др., 2011). Следует отметить, что концентрации значительно ниже предельно допустимых значений для соответствующих металлов (например, 15 мкг/л для Pb, 6 мкг/л для As; US EPA, 2009). Начальные значения и увеличение концентраций этих металлов, хотя и небольшие, легко фиксируются методами анализа, использованными в данном исследовании.

Химические изменения, наблюдаемые в подземных водах ZERT, схожи по тенденциям, хотя и меньше по концентрации, с изменениями, выявленными в испытаниях Frio Brine Pilot, обсуждаемых ранее в данном разделе. Различия между значениями pH для Frio (pH до 3) и результатами ZERT связаны с несколькими геохимическими параметрами, но одной из важных причин различия является значение *p*CO₂ для Frio, составляющее приблизительно 150 бар (Kharaka et al., 2009), по сравнению со значением *p*CO₂, измеренным (Stratizar et al., 2008) и рассчитанным с использованием SOLMINEQ (Kharaka et al., 1988) для образцов ZERT, которые варьировали от 0,035 до приблизительно 1 бара.

Максимальное количество растворенного CO₂ в воде является сильной функцией давления. Полевые измерения показали быстрые и систематические изменения в pH (7,0 до 5,6), щелочности (400 до 1300 мг/л в виде HCO₃⁻) и ЭДС (600 до 1800 мкСм). Эти легко наблюдаемые и чувствительные химические изменения могут обеспечить раннее определение утечки CO₂ в подземные воды из глубоких хранилищ. Лабораторные результаты могут быть использованы для подтверждения таких утечек.

11.5.4 Изотопы углерода

Изотопный состав углерода измерялся Фессенденом и др. (Fessenden et al., 2009, 2010) на доминирующих растениях, почвенных ядрах (от 0 до 70 см глубиной),

растворенном неорганическом углероде в подземных водах, а также в CO_2 на местном и региональном уровне. Значения $\delta^{13}\text{C}$ измеряли во время нескольких сезонов до и во время внедрения CO_2 . Результаты показывают, что у доминирующей растительности характерная изотопная метка углерода типична для растений C_3 , с значениями для травы и люцерны, равными соответственно -25 промилле и -29 промилле. После поступления CO_2 в эксперименте 2007 года растительность над трубой, а также на расстоянии до 7 м к северу от трубы, испытала изменение изотопных меток $\delta^{13}\text{C}$. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 , выпущенного из бака, составляли -52 промилле, и $\delta^{13}\text{C}$ тканей листьев становились все более обедненными в течение эксперимента.

Почвы не изменялись в ходе экспериментов, но обогащалась $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной. Растворенный неорганический углерод подземных вод характеризовался изотопной меткой закачиваемого газа. Это было отмечено в течение суток после закачки на расстоянии до 6 м к северу в направлении потока. Атмосфера вокруг трубы также демонстрировала изотопную метку закачиваемого углерода в течение суток после закачки. Этот эксперимент показал, что анализ изотопов углерода является полезным инструментом для обнаружения утечек CO_2 в течение дней или недель после закачки (Fessenden et al., 2010; Spangler et al., 2009).

11.6 Потенциальные воздействия на окружающую среду и риски для здоровья

Основные потенциальные экологические риски, связанные с расположением мест хранения CO_2 , включают индуцированную сейсмичность, а также утечку CO_2 и соленой воды, которые могут повлиять на подземные воды и другие природные ресурсы или причинить вред людям, животным и экосистемам (US EPA, 2020). Утечка жидкости может произойти вдоль систем трещин и разломов, неправильно законсервированных и заброшенных скважин (Nordbotten et al., 2009; Celia et al., 2006), корродированных обсадных труб и цементов (Carey et al., 2007), или даже через ослабленные зоны, созданные в породах в результате воздействия CO_2 и соленой воды на породы (рисунок 98) (Kharaka et al., 2006a; 2009). Сохранение целостности пласта, ограничивающее утечку CO_2 до очень низкого уровня (менее 0,01 процента), имеет большое значение для долгосрочного успеха операций по закачке (Herple & Benson, 2005). Предотвращение миграции рассола в вышележащие источники питьевой воды не менее важно, поскольку растворение минералов после закачки CO_2 приведет к мобилизации Fe, Mn и других металлов, а также токсичной органики, включая ВТЕХ, фенолы и другие токсичные соединения, наблюдавшиеся в ходе испытаний рассола Фрио (Kharaka et al., 2009).

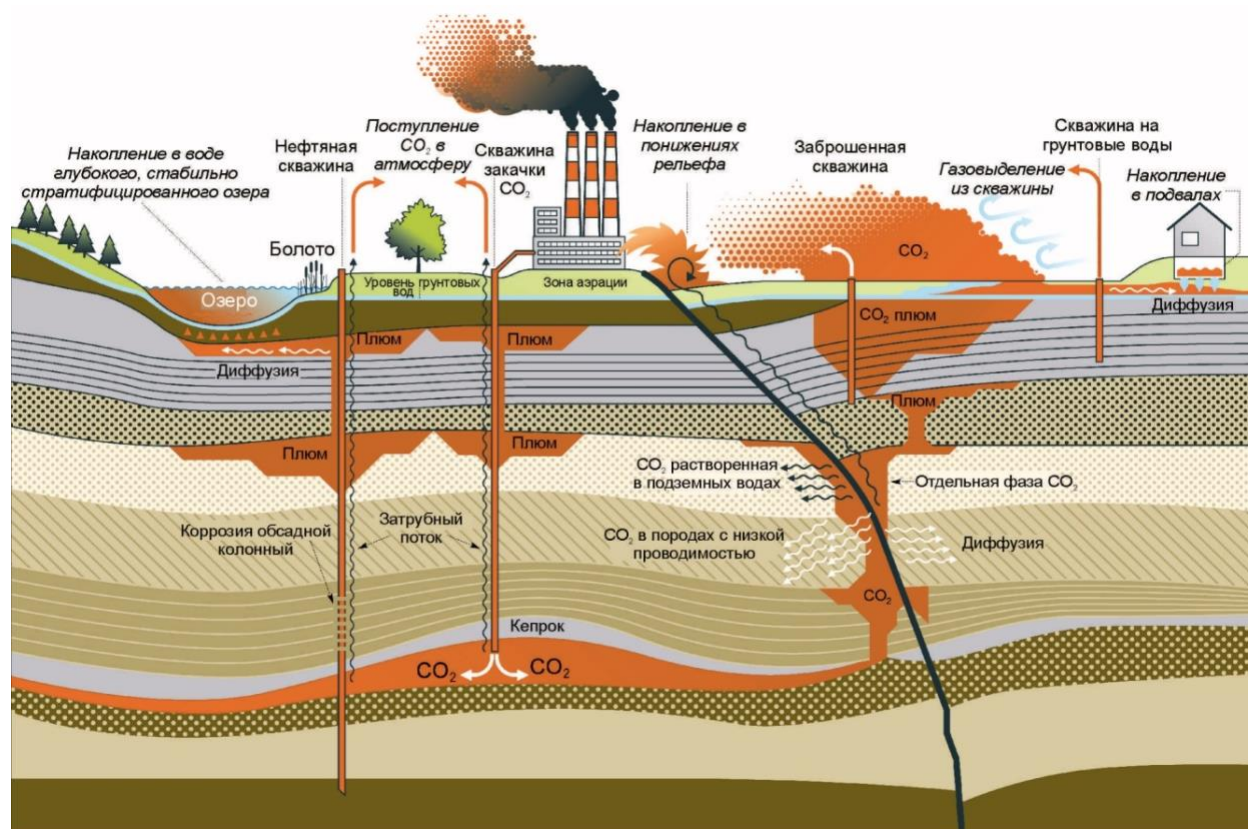


Рисунок 98 - Утечка закачанной CO_2 через неподключенные и заброшенные близлежащие скважины, а также через естественные разломы и системы трещин. Потоки CO_2 показаны оранжевым цветом (модифицировано из Rochon et al., 2008).

Для оценки этих рисков требуется подробная геологическая характеристика месторождения и детальное понимание свойств пласта, а также того, как инжектированный CO_2 распространяется и взаимодействует с породой и жидкостями пласта (Vachu, 2003; Friedmann, 2007). Геологические пласты обычно состоят из слоев породы с различной пористостью, мощностью, а также разнообразным составом рассола и минералов. Все эти факторы, вместе с наличием разломов и систем трещин, влияют на пригодность формаций в качестве места для удержания CO_2 . Пористость и мощность определяют емкость удержания, в то время как химический состав определяет взаимодействие CO_2 с уже присутствующими минералами. Кроме того, необходимо наличие непроницаемого водоупора сверху и отсутствие трещин с высокой проницаемостью, чтобы предотвратить миграцию CO_2 к поверхности. Наконец, если геологический разрез состоит из нескольких водоносных пластов, необходимо быть уверенными, что CO_2 , удерживаемый в горизонте соленых вод, не мигрирует в водоносный горизонт с питьевой водой.

11.6.1 Воздействие на окружающую среду

С точки зрения окружающей среды, утечка CO₂ из породы через разломы, системы трещин или неправильно заделанные скважины является наиболее серьезной потенциальной проблемой. Утечка в атмосферу аннулирует первоначальную экологическую пользу и экономические усилия, направленные на удержание CO₂ (Friedman, 2007; Stenhouse et al., 2009). Еще одной потенциальной проблемой является накопление CO₂ в карманах почвы и на поверхности Земли, где он может представлять опасность для здоровья людей, животных и экосистем.

Кроме того, углекислый газ может мигрировать в другие слои, что может привести к загрязнению питьевой подземной воды или вызвать другие проблемы. Если образование, в которое инжектируется CO₂, находится под морским дном, утечка CO₂ в морскую среду может повлиять на pH и химию морской воды, что потенциально будет иметь серьезные последствия для морской жизни.

Результаты экспериментов по инжектированию CO₂ в Frio Brine показывают, что закачиваемая сверхкритическая углекислота, которая является очень эффективным растворителем органических соединений (Kolpak & Burruss, 2006), может мобилизовывать и переносить органику, включая ВТЕХ, фенолы, ПАУ, и другие токсичные органические соединения, которые были зарегистрированы в относительно высоких концентрациях (от 10 до 60 мг/л) в буровом растворе нефтяных месторождений (Kharaka & Hanor, 2014; Kharaka et al., 2009). Предотвращение миграции бурового раствора в подземные питьевые воды также является важным, поскольку растворение минералов после закачки CO₂ может мобилизовать железо, марганец и другие металлы, помимо высокой концентрации других химических веществ, присутствующих в исходном буровом растворе с соленостью от 5 до более 200 г/л (Kharaka & Hanor, 2014).

Дополнительные риски при инжектировании CO₂ могут возникнуть из-за потенциального влияния на близлежащие углеводородные ресурсы, вследствие взаимодействия жидкостей, например, возможно появление соленой воды на скважинах, которые ранее добывали нефть или газ. Наконец, если проект не соблюдает установленные нормы по скорости и давлению внедрения углекислого газа, то возможно появление локальной сейсмической активности (Friedmann, 2007). Это подразумевает, что места инъекции не должны находиться рядом с основными активными разломами (например, разломом Сан-Андреас в Калифорнии). Результаты последних моделирований показывают, что землетрясения вдоль таких разломов могут вызвать более интенсивные землетрясения, приводящие к разрушению пород и возможной утечке CO₂ на больших площадях (до 300 на 50 км) (Геологическая служба США, 2008).

11.6.2 Проблемы здоровья и безопасность

Информация о реакциях человека, животных и растений на повышенные и потенциально опасные уровни CO_2 , и связанных с этим низких уровней кислорода предоставлена в работах Дила и др. (Deel et al., 2006), Национального института охраны труда и безопасности (NIOSH/OSHA; 1981), а также Агентством по охране окружающей среды США (US EPA; 2020). Национальный институт охраны труда и безопасности установил, что средневзвешенный по времени (8 часов) предел экспозиции CO_2 в 1% (10000ppm) и краткосрочная экспозиция (15 минут) в 3% являются максимально допустимыми значениями. Повышенная экспозиция CO_2 сверх этих норм может быть опасной из-за снижения содержания кислорода в окружающем воздухе, вызывая гипоксию, или через прямую токсичность CO_2 .

В большинстве случаев при опасной концентрации и времени воздействия, CO_2 действует удушающе. Тем не менее, обширные исследования свидетельствуют о том, что воздействие повышенных концентрации CO_2 выше 3% имеет значительные эффекты, включая повреждение почек, еще до того, как разбавление кислорода становится физиологически значимым. Концентрации выше 10% вызывали затруднение в дыхании, нарушение слуха, тошноту, рвоту, ощущение удушья, потоотделение и потерю сознания в течение пятнадцати минут.

По мере снижения концентрации O_2 ниже 17% время воздействия, необходимое для проявления этих эффектов, существенно уменьшается, а ниже 6% происходит быстрая потеря сознания и смерть в течение минут.

Еще одной потенциальной проблемой безопасности может стать последствие несчастных случаев на объектах, где требуется улавливать, конденсировать, транспортировать и инжектировать CO_2 . Если H_2S улавливается вместе с CO_2 , риск для здоровья значительно возрастает, поскольку H_2S является высокотоксичным соединением. Кроме того, воздействие на здоровье может значительно увеличиться, если значительные количества ВТЕХ, ПАУ и других мобилизованных органических веществ сопровождают утечку CO_2 (Kharaka, et al., 2009).

Для минимизации экологических опасностей и рисков, связанных с хранением CO_2 , необходимо внедрить строгую программу измерения, мониторинга и верификации (MMV) инжектированного CO_2 и связанной с ним соленой воды (Benson & Cook, 2005; Doughty et al., 2008; Friedmann, 2007). MMV заботится о возможности измерения объема хранимого CO_2 на конкретном участке захоронения, картографирования его пространственного распределения во времени, разработки техник поверхностного и подповерхностного мониторинга для раннего обнаружения утечек и подтверждения, что CO_2 хранится как задумано, и не окажет неблагоприятного воздействия на экосистему,

включая питьевую подземную воду. MMV для геологического захоронения включает три части:

1. моделирование и анализ геологии и гидрологии всей системы инжектирования до начала закачки,
2. отслеживание и мониторинг движения плюма (потока) CO₂
3. измерения над поверхностью, которые подтверждают, что CO₂ остается захороненным (US EPA, 2020).

Необходима оптимизация технологий MMV для обеспечения полного охвата пространственных и временных масштабов. Результаты пилотных исследований подчеркивают важность использования более чувствительных геохимических маркеров (Kharaka et al., 2006a, 2009; Wells et al., 2007) и важность мониторинга с целью обнаружения ранних утечек CO₂ и соленой воды для минимизации ущерба подземным водам и окружающей среде.

11.7 Упражнения к разделу 11

[Ссылка на упражнение 25](#) ↓

[Ссылка на упражнение 26](#) ↓

12 Выводы и заключение

Вода является неотъемлемым ресурсом по всему миру, и поддержание ее качества имеет первостепенное значение для защиты здоровья общества и окружающей среды. В настоящее время более двух миллиардов человек живут без должного доступа к безопасной питьевой воде, и это число, скорее всего, будет расти в будущем из-за увеличения населения, плохого управления водным хозяйством и изменения климата (ООН, 2021). Подземные воды, служат источником бытового потребления для примерно половины населения мира. Из всей пресной воды на планете (за исключением полярных ледяных шапок) 95 процентов составляют подземные воды. Следовательно, подземные воды должны сыграть важную роль в смягчении текущего и будущего мирового дефицита воды, что требует научно обоснованной оценки, управления и защиты подземных вод от всех источников загрязнения.

Энергия также является неотъемлемым товаром, который обеспечивает развитие мировой экономики. Начиная с 1950-х годов, нефть и природный газ стали основными источниками энергии для стремительно растущего мирового населения; их доминирование продолжается и, вероятно, будет продолжаться в ближайшем будущем. В отличие от водоносных пластов, нефтяные и газовые месторождения обычно расположены на глубине тысяч метров под землей, и для их добычи требуются глубокие скважины, пробуренные через один или несколько водоносных горизонтов. Методы защиты подземных вод уже давно играют важнейшую роль в охране окружающей среды и здоровья людей при добыче нефти и газа (Allison & Mandler, 2018).

Однако очевидные выгоды от потребления углеводородов, угля, нефти и природного газа влекут за собой серьезные пагубные последствия для здоровья и окружающей среды, которые варьируются от локальных до глобальных масштабов (Kharaka & Otton, 2007; US EPA, 2019). К глобальным последствиям относятся загрязнение воздуха и взаимосвязанное глобальное потепление, возникающее в результате постоянного поступления в атмосферу большого и все возрастающего количества CO₂, получаемого в основном в результате сжигания ископаемого топлива. Эта тема обсуждается, но не рассматривается подробно в данной книге, как и подробности загрязнения окружающей среды в результате крупных разливов нефти или прорыва крупных скважин, таких как катастрофа Deepwater Horizon в 2010 году в Мексиканском заливе (NOAA, 2020).

Эта книга в основном посвящена воздействию на подземные воды, которое происходит во время разведки, добычи нефти и природного газа, включая природный газ из угольных пластов. Эти операции привели к вредным последствиям для воздуха, почвы, поверхностных и подземных вод, экосистем в США и по всему миру (Kharaka & Hanor,

2014). Эти последствия в основном возникли из-за неправильной утилизации значительных объемов соленой воды, производимой вместе с нефтью и газом, в результате нефтяных разливов и случайных выбросов углеводородов и попутных вод, а также по причине заброшенных нефтяных скважин, оставленных без присмотра или неправильно законсервированных (Kharaka & Otton, 2007; Veil, 2020). За последние двадцать лет негативные последствия значительно увеличилось в США из-за добычи нефти и природного газа из сланцевых и плотных пластов, которые требуют нагнетания больших объемов воды с добавлением пропанта и химикатов для увеличения трещиноватости пород (US EPA, 2021).

Воздействия и нарушения поверхности земли, в нескольких гектаров на одну скважину, включают вырубку леса, строительство дорог, резервуаров, водоемов для приема производственных вод, трубопроводов, а также строительства производственных объектов, особенно в "чувствительных" зонах. Кумулятивные воздействия от этих операций высоки, поскольку, например, в США было пробурено около пяти миллионов нефтяных и газовых скважин, хотя в настоящее время в эксплуатации находится всего около 900 тысяч (IHS, 2021).

12.1 Резюме трех основных частей книги

Первые три раздела этой книги включают вводные замечания, предоставленные в разделе 1, за которыми следует введение в нефтегазовую промышленность, описывающее ее историю, а также способы поднятия нефти и попутной воды на поверхность с помощью скважин, пробуренных для добычи традиционным и нетрадиционным способом. Мы подводим итог истории добычи нефти и управлению попутной водой в США. Хотя нефть и природный газ могут сами по себе загрязнять питьевую подземную воду, мы акцентируем внимание на загрязнении подземной воды попутной при добыче углеводородов.

В разделах с 4 по 9 мы описываем химический и изотопный состав попутной воды, полученной в основном из традиционных источников энергии, рассмотрев две комплексные базы геохимических данных. Одна из Альбертского бассейна (Hitchon, 2023); другая - из нефтяных месторождений и бассейнов в США (Blondes et al., 2019; Kharaka and Hanor, 2014). Эта информация сравнивается и сопоставляется с химическим и изотопным анализом усредненной подземной воды, что показывает, насколько различается химический состав этой подземной воды от попутной. Мы обсуждаем органические и неорганические химикаты и изотопы, токсичные для здоровья человека и окружающей среды, а также те, которые могут предоставить уникальные критерии для выявления загрязнения из источников нефти. В разделе 9 мы уделяем внимание описанию геохимии формационных вод в бассейнах с крупными соляными куполами. Эти бассейны

встречаются по всему миру и являются основными регуляторами состава и движения формационной воды, являющейся важным потенциальным загрязнителем местной воды.

Третья часть этой книги, разделы 10 и 11, представляется наиболее важной, поскольку она описывает пути, по которым подземная вода может быть загрязнена попутной водой и нефтью. Раздел 10 демонстрирует реальные примеры подземных вод, загрязненных попутной водой и нефтью, в нескольких существующих нефтяных месторождениях, а также на старых месторождениях, где добыча нефти прекратилась много лет назад (Hanor, 2007; Kharaka & Otton, 2007). Мы также обсуждаем загрязнение подземных вод сырой нефтью из трубопровода в Бемиджи, Миннесота, где обширные усилия по рекультивации не смогли полностью удалить нефть и токсичные химикаты из подземных вод (Delin et al., 2020). Раздел 11 охватывает важную тему CCUS. Предоставляются результаты экспериментов по нагнетанию углекислого газа в поле Фрио (Техас) и мониторингу в поле ZERT (Монтана) (Kharaka & Hanor, 2014). Обсуждаются основные экологические риски, связанные с подземным хранением CO₂. Они могут включать в себя индуцированные сейсмические явления в уязвимых местах и утечку CO₂ и соленой воды, которая может загрязнить подземные воды и другие природные ресурсы, а также причинить вред людям, животным и экосистемам (Kharaka & Hanor, 2014; US EPA, 2020).

12.2 Важность попутной воды

Попутная вода, содержащая углеводороды нефти из нефтяных операций, стала основным источником загрязнения подземных вод на тысячах участков в США и в мире (Kharaka & Otton, 2007). С 1859 по примерно 1950-е годы нефтепроизводители в США избавлялись от соленой попутной воды, просто позволяя ей свободно стекать по естественными каналами в реки и озера. Некоторая часть этих вод просачивалась и загрязняла подземные воды (Gorman, 1999).

В общем, утилизация этой соленой воды не представляла собой серьезной проблемы до 1960-х годов, когда общий объем попутной воды увеличился вместе с увеличением добычи нефти. К 1965 году объем воды составил 23 миллиона баррелей в сутки (3,65 миллиона м³ в сутки), при 7,67 миллиона баррелей в сутки (1,22 миллиона м³ в сутки) нефти, что соответствует соотношению воды к нефти (В/Н) 3. (Gorman, 1999). Как и ожидалось, соотношение В/Н в настоящее время составляет примерно 10, потому что оно обычно увеличивается со временем на одном месторождении.

Соотношения В/Н в нефтяных месторождениях в Саудовской Аравии и других странах обычно намного ниже, чем в США, потому что нефтяные месторождения в этих странах обычно не имеют такого многолетнего опыта добычи. Например, в 2015 году

глобальный объем попутной воды составил 310 миллионов баррелей в сутки (приблизительно 50 миллионов м³ в сутки), и соотношение В/Н составляло всего лишь 3.8 (Fakhru'l Razi et al., 2014).

Соотношение В/Н в США крайне переменено от штата к штату и даже в месторождениях одного и того же штата. Самые высокие соотношения В/Н достигаются в штатах, где на месторождении добывают нефть длительное время и имеют ограниченное количество нетрадиционных методов добычи. Например, в 2017 году Канзас имел высокое соотношение в 33,6; Калифорния, начинала добычу в 1865 году, в 2017 году имела соотношение В/Н 18 (Kharaka et al., 2019; Veil, 2020). Соотношение В/Н в Колорадо низкое, составляя всего 2,34 в 2017 году.

Соотношение В/Н гораздо ниже для нефти и газа, получаемых из не традиционных скважин, которые обычно производят гораздо больше сырой нефти и меньшие объемы попутной воды. Таким образом, соотношение В/Н всего лишь 0,47 для округа Уэльд в Колорадо, с преимущественно не традиционной добычей, но соотношение В/Н гораздо выше (18,2) для округа Гарфилд (бассейн Пайсенс) с отсутствием не традиционной нефтедобычи (Kharaka et al., 2019).

В настоящее время около 60 процентов попутной воды в США доставляется обратно в тот же нефтяной резервуар для поддержания давления и увеличения извлечения, а примерно 30 процентов инжектируется в менее глубокие резервуары. Недостающий баланс поступает в поверхностные воды, воды океана и используется в других целях, таких как дорожное применение и для скотоводства. Значительные загрязнения поверхностных и подземных вод произошли из-за отсутствия контроля в отдельных штатах или на федеральном уровне до примерно 1950-х годов за сливом соленых попутных вод. Только в 1980-х годах стало общепринятым, что соблюдение четко определенных федеральных нормативов - логичный способ поддержания уровня качества окружающей среды, желаемого обществом.

В результате законодательных актов по контролю за загрязнением, принятого в 1970-х годах, АООС получило полномочия для обеспечения соблюдения законодательства по контролю за загрязнением. АООС требовала от операторов регулярно проводить испытания давления для контроля за целостностью всех инъекционных скважин и осматривать их механическую целостность каждые пять лет. Кроме того, операторам, бурящим новые инъекционные скважины, требовалось искать и устранять любые течи в скважинах, находящихся в пределах четверти мили от новой инъекционной скважины.

Мы исследовали химический состав попутной воды на основе двух крупных баз данных. Первый — это Национальная геохимическая база данных производственных вод USGS, где опубликованы данные вод из традиционных и нетрадиционных источников

энергии для более чем 100 000 нефтяных и газовых скважин из основных осадочных бассейнов в США. Данные были собраны из опубликованной литературы и предоставлены нефтяными компаниями и нефтегазовыми организациями штатов (Blondes et al., 2019). Вторая большая база данных была получена из скважин в бассейне Альберта, одном из крупнейших нефтяных бассейнов в мире. Бассейн Альберта имеет более полный, общедоступный проверенный набор геохимических данных, в отличие от других бассейнов. Эта база включает также информацию о потенциально токсичных элементах, редко сообщаемых для других бассейнов (Hitchon, 2023).

12.2.1 Состав попутной воды

Эти базы данных показывают, что попутная вода имеет соленость в общем диапазоне от 3000 до более 300 000 мг/л, воды преимущественно содержат Na и Cl, с высокими концентрациями Ca, K и Sr, особенно в высокосолёных растворах. Некоторые попутные воды имеют относительно высокие концентрации HCO_3 , SO_4 , DOC и CH_3COO . Концентрации Fe и Mn обычно умеренные (50-100 мг/л), а концентрации Pb, Zn, Cu, Hg, Ra и нескольких других токсичных металлов почти всегда очень низкие (<1 мг/л), потому что они контролируются очень низкой растворимостью соответствующих сульфидных минералов.

Исключительно высокие концентрации металлов (например, значения Pb сотни мг/л) сообщаются из нескольких мест по всему миру, включая центральный солёносный бассейн Миссисипи (Kharaka et al., 1987). Попутная вода также может содержать высокие концентрации моно- и дикарбоксильных кислот, фенолов, ВТЕХ, ПАУ и других реактивных и токсичных органических веществ (до 10 000 мг/л).

Подробные анализы неорганических и органических химических соединений вместе с измерениями изотопов кислорода, водорода в воде и других стабильных и радиоактивных изотопов были представлены для попутной воды из многих осадочных бассейнов во всем мире. Применение этих данных вместе с информацией по региональной геологии, а также палеогеологии показали, что эти флюиды более подвижны, и их происхождение и взаимодействие с породами и отложениями более сложны, чем ранее предполагалось (Hitchon, 2023; Kharaka & Hanor, 2014).

Полученные данные показывают, что пластовые воды в осадочных бассейнах имеют преимущественно местное метеорное или морское коннатное происхождение. Однако во многих осадочных бассейнах важными компонентами являются горькие (остаточные) воды, геологически старые метеорные воды и особенно воды смешанного происхождения. Первоначальная вода превратилась в воду типа Na - Cl, Na - Cl - CH_3COO или Na - Ca - Cl в результате сочетания нескольких основных процессов, включая следующие:

1. растворение галита;

2. включение маточного раствора, раппы;
3. растворение и осаждение минералов, отличных от галита;
4. взаимодействие воды с органическим веществом, присутствующим в осадочных породах;
5. взаимодействие с породами, в основном с глинами, алевролитами и сланцами, которые ведут себя как геологические мембраны; и
6. диффузия, которая, по всей видимости, более важна, чем ранее предполагалось.

Важные процессы, ответственные за химическую эволюцию воды и диагенез в каждом бассейне, можно выявить с использованием химических маркеров и изотопов.

Соленость и химический состав питьевой подземной воды, обсуждаемой в разделе 4, резко отличаются от попутной воды. В США значение MCL для солености питьевой воды составляет всего 500 мг/л, и практически вся попутная вода имеет соленость на 1-3 порядка выше. Защищенная подземная вода в США, также известная как USDW, которая может использоваться сейчас или в будущем для питья или орошения, определяется как вода со соленостью <math><10\ 000\ \text{мг/л}</math>. Подземная вода обычно имеет примерно равные концентрации Na, Mg и Ca, но обычно $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$. Концентрации металлов, анионов органических кислот и значения DOC очень низки.

Контраст в солености (легко измеряемой электродом проводимости) между природной подземной и попутной водой может предоставить первый инструмент для выявления загрязнения попутной водой. Более определенный ответ можно получить из сравнения в концентрациях или отношениях отдельных консервативных ионов, таких как Cl, Br, B и Li. Наличие высоких значений DOC, анионов органических кислот, BTEX и особенно долгоживущих ПАУ могут быть маркерами, указывающим на загрязнение нефтью или попутной водой. Дополнительное подтверждение с использованием изотопов воды, особенно более консервативных значений δD , и изотопов многих растворенных веществ (например, B, Li, Sr) должно подтвердить источник загрязнения.

Мы приходим к выводу, что потенциальное загрязнение подземной воды деятельностью нефтяной промышленности может быть оценено с использованием подробных гидрологических, химических и изотопных данных. Эти исследования могут помочь в точном определении или трассировке конкретного загрязнителя воды от его источника и в разработке правильных протоколов ликвидации последствий.

12.3 Будущие исследования

Взаимодействия воды с породами в осадочных бассейнах являются и будут объектом интенсивных исследований. Следующие области получают особое внимание из-за их

научной, экологической или экономической важности и/или внедрения нового аналитического оборудования и техник:

1. Множество данных по стабильным и радиоактивным изотопам используется для изучения минерального диагенеза, происхождения и возраста воды, источников и миграции растворенных веществ в осадочных бассейнах, с особым акцентом на места инъекции для углеродного захоронения и утилизации отходов. Для более точной интерпретации изотопных данных требуются определение точных факторов фракционирования и скоростей изотопного обмена между водой и минералами в условиях осадочных бассейнов (Bullen, 2011).
2. Существенные успехи были достигнуты с начала 1990-х годов в документировании природы, распределения органических и неорганических взаимодействий реактивных органических веществ. Требуется дополнительное исследование, особенно в определении токсичности и стабильности органическо-неорганических комплексов, скоростей декарбоксилирования и других преобразований в полевых условиях, а также значения растворенных органических соединений серы и азота.
3. Геохимические, гидрологические и компьютерные коды переноса растворенных веществ применяются к осадочным бассейнам. Для получения надежной исходной информации требуется наличие точных и подробных данных о водных и твердых фазах, с более точными термодинамическими данными для глинистых минералов, минералов с высокой изменчивостью состава и соленых растворов. Также необходимы данные о кинетике растворения/осаждения в реальных условиях.
4. Улучшенная кинетика реакции может быть получена с использованием количественных моделей потока жидкости для интеграции данных полевых измерений пространственного изменения состава жидкости, с подробным знанием пространственного изменения минералогии осадков.
5. Знание химической и изотопной эволюции компонентов водяных отходов, включая воду, закачиваемую в подземные слои, необходимо для ответа на вопрос: Какие выводы можно сделать о эволюции этой воды на основе данных о составе пластовых вод?
6. Понимание взаимодействия воды-минерала- CO_2 в подземных слоях крайне важно для успешной реализации операций по увеличению извлечения нефти, а также безопасного геологического хранения больших объемов антропогенного CO_2 в истощенных нефтяных месторождениях и соленосных водоносных горизонтах для смягчения глобального потепления. Это, пожалуй, является

наиболее важной проблемой окружающей среды, с которой мир сталкивается сегодня (МГК, 2021).

7. Разработать крупномасштабные методы исследования для определения местонахождения существующих нефтяных и газовых скважин, которые, если их ненадлежащим образом законсервировать, могут стать каналом для быстрой вертикальной миграции закачиваемой попутной воды и CO₂, вызывая загрязнение подземных вод и принося ущерб окружающей среде.

Несколько важных вопросов требуют дальнейшего исследования для улучшения понимания геохимии природной формационной воды в сланцевых и более плотных отложениях, а также для минимизации потенциальных экологических воздействий, особенно загрязнения подземных вод, связанных с операциями по разведке и добыче нефти. Эти исследования включают в себя:

1. определение пространственного и временного загрязнения поровой воды в сланцевых и более плотных породах буровыми растворами и жидкостями для ГРП с использованием естественных и искусственных химических и изотопных маркеров;
2. выявление подробных различий в химическом и изотопном составе попутной воды, полученной из сланцев и смежных традиционных месторождений в пределах того же бассейна/подбассейна при сопоставимых температурах и давлении;
3. исследование ионных селективностей и эффективности мембран в связи с важностью геологических мембран в контроле потока растворенных веществ через сланец и вне;
4. изучить роль растворенной органики и органического вещества (количество, тип, зрелость и трансформация) в изменении химического состава поровой воды и общего поведения сланцевых и плотных коллекторов; и
5. определение списка химических веществ, добавляемых в жидкости для увеличения трещиноватости при добыче, их токсичности, а также преобразований и взаимодействий с природными водами и горными породами.

Было бы полезно направить больше исследований на восстановление многих тысяч истощенных нефтяных месторождений, устаревших объектов по всему миру, которые были загрязнены попутной водой и нефтью. После нескольких лет исследований по восстановлению почв, поврежденных солью и углеводородами, в высокотравной степи северо-востока Оклахомы Керри Саблетт и другие (Kerry Sublette et al., 2007) обнаружили много методов, которые упрощают процесс ликвидации и снижают затраты.

1. Удобрения, добавляемые постепенно в течение времени, эффективнее, чем единовременные большие объемы. Это увеличивает и поддерживает уровень биоремедиации, улучшая обратную переработку азота и благоприятствует появлению разнообразия микроорганизмов.
2. Структура сообщества нематод, которую можно легко и недорого измерить, предоставляет простую оценку здоровья восстанавливающейся почвы во время реабилитации
3. Обработанное сено более эффективно для восстановления растительности, чем более дорогостоящее внесение гипса на засоленных участках.
4. В некоторых случаях могут потребоваться неглубокие подземные системы дренажа в случае низкого уклона и избыточной солености, и возможно, потребуется реинжекция извлеченной жидкости.

Такие научно обоснованные планы ликвидации особенно необходимы во многих старых и исчерпанных нефтяных месторождениях, существующих не только в США, но и по всему миру, где использование земли меняется с добычи нефти на жилые, сельскохозяйственные или рекреационные цели (Kharaka & Dorsey, 2005).

13 Упражнения

Упражнение 1

Ископаемое топливо, нефть, природный газ и уголь - это неотъемлемые товары, которые более 100 лет предоставляют основные источники первичной энергии для быстро растущего мирового населения. Однако потребление ископаемого топлива сопряжено с серьезными негативными воздействиями на здоровье и окружающую среду, которые могут иметь локальный, региональный или глобальный масштаб. Перечислите пять основных последствий на здоровье и/или окружающую среду использования ископаемых топлив.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 1](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 1](#) ↓

Упражнение 2

Нефтегазовые операции сегодня представляют собой многомиллиардные отрасли, которые начали свое существование с 1850 года, когда в нескольких странах начали копать или бурить коммерческие скважины для добычи сырой нефти в основном для керосина и нефтяных ламп. Вопрос о том, где и когда была пробурена первая коммерческая нефтяная скважина, трудно ответить. Однако скважина Эдвина Л. Дрейка 1859 года, расположенная в долине Ойл-Крик недалеко от Титусвила, Пенсильвания, часто считается первой современной скважиной. Укажите четыре причины, почему скважина Дрейка считается первой.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 2](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 2](#) ↓

Упражнение 3

Основная обеспокоенность по поводу использования ископаемых топлив сегодня обусловлена глобальным потеплением и связанными с этими проблемами климата, которые возникают из-за непрерывного добавления больших и увеличивающихся объемов CO₂ в атмосферу, главным образом из-за сжигания ископаемых топлив. Глобальная температура уже повысилась на 1,2 °C по сравнению с до индустриальным периодом и предсказывается увеличение до 2,7 °C к 2100 году. Назовите четыре потенциальных глобальных негативных последствия потепления климата и увеличения концентрации CO₂ в атмосфере.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 3](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 3](#) ↓

Упражнение 4

Каково отношение добытой воды к нефти (В/Н) на устье скважины для каждого барреля сырой нефти, произведенной сегодня в США? Каково было отношение В/Н для США в 1965 году? Сделайте предположение относительно этого коэффициента к 2050 году.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 4](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 4](#) ↓

Упражнение 5

Гидравлическое разрушение сланцев производится путем внедрения под достаточным давлением для разрушения сланца больших объемов обычной пресной воды с добавлением проппанта и как известных, так и неизвестных органических и неорганических химических веществ. Трещины поддерживаются открытыми частицами проппанта.

а. Сколько воды требуется на одну скважину в США для разрушения среднего горизонтального сланца для производства нефти?

б. Каков состав жидкости, используемой для разрушения сланцевых или плотных пластов?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 5](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 5](#) ↓

Упражнение 6

Могут существовать несколько целей для получения попутной воды из скважин на нефтяном месторождении для химического и изотопного анализа. Три основные цели:

1. изучение химии первозданной формационной воды в зоне добычи для понимания взаимодействия воды с горной породой,
2. обнаружение утечки формационной воды из другой зоны добычи или водонасыщенного пласта и
3. безопасная экологическая утилизация попутной воды.

Намного сложнее отбирать пробы из скважин для получения точных геохимических данных, чтобы достичь первой цели. Назовите четыре критерия, которые

следует использовать при выборе скважин для отбора воды, чтобы достичь поставленную цель.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 6](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 6](#) ↓

Упражнение 7

Геохимические наборы данных, полученные от нефтяных компаний, доступны и полезны, но часто неполны, особенно в отношении химического и изотопного состава попутной воды. Химические списки, представленные в работе Блондес и др. (2019), прошли некоторую базовую обработку, которая включала удаление многих скважин, не включающих конкретное местоположение, действительную зону перфорации, все основные катионы и анионы, а также баланс заряда анионов и катионов > 10 процентов. Более подробные критерии отбора обсуждаются в работе Хитчона и Брулот (1994).

Перечислите пять дополнительных критериев отбора, которые необходимы для того, чтобы сделать наборы данных от нефтяных компаний более полезными и приемлемыми.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 7](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 7](#) ↓

Упражнение 8

Поскольку растворенные Cl и Br относительно консервативны в формационной воде, отношение Cl/Br можно использовать в качестве индикатора происхождения солености. Весовое отношение Cl/Br в современной морской воде составляет примерно 300; его значение гораздо выше в формационной воде, подвергшейся воздействию растворения галита в соляных куполах. Отношения Cl/Br гораздо ниже в попутной воде, происходящей от «горькой воды» в результате поверхностного испарения морской воды за пределами точки осаждения галита у которого высокие значения Cl/Br. Изучите состав следующей попутной воды в приведенных в таблицах 40 и 41 образцах: 75 WR 5, 84 MS 11 и 77 GG 55, и определите происхождение солености для каждого образца.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 8](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 8](#) ↓

Упражнение 9

Что представляют собой химические геотермометры и почему они важны для попутной воды?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 9](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 9](#) ↓

Упражнение 10

Анионы алифатических кислот, такие как ацетат, могут присутствовать в попутной воде в концентрациях до 10 000 мг/л. Химические данные, полученные от нефтяных компаний, как правило, не идентифицируют эти органические растворители, но они перечисляют их как бикарбонат и добавляют их к измеренной щелочности, поскольку они титруются H_2SO_4 , который используется для измерения щелочности в полевых условиях. В некоторых попутных водах более 95 процентов измеренной щелочности приписывают этим органическим веществам. В результате вычисленные насыщенные состояния кальцита в попутной воде показывают ошибочное пересыщение на три ккал/моль или более.

Обсудите основные факторы, влияющие на концентрации этих анионов органических кислот.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 10](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 10](#) ↓

Упражнение 11

Что представляют собой полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)? Опишите их распределение и токсичность в попутной воде.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 11](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 11](#) ↓

Упражнение 12

Бор является неотъемлемым элементом для здоровья человека и биоты. Однако он крайне токсичен для многих фруктовых деревьев и овощей, когда присутствует в избыточных количествах в почвах или воде для орошения. Опишите токсичность бора для

фруктовых деревьев и овощей, и почему вода для орошения, загрязненная попутной водой, является для этих фруктовых деревьев и овощей высокотоксичной.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 12](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 12](#) ↓

Упражнение 13

Соленость и химический состав питьевой подземной воды существенно отличаются от попутной воды. Перечислите пять химических параметров, которые, если обнаружены в подземной воде, указывают на загрязнение попутной водой. Для подтверждения источника загрязнения все равно потребуется подробное гидрогеологическое исследование.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 13](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 13](#) ↓

Упражнение 14

Изотопный состав стронция формационной воды проявил себя как весьма полезный метод идентификации источников стронция, степени водообмена с горной породой, степени смешивания вдоль региональных путей движения флюида и загрязненных подземных вод. Изотопный состав стронция геологических образцов выражается как отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которое можно измерять с высокой точностью. Опишите источники высоких и низких отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в попутной воде.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 14](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 14](#) ↓

Упражнение 15

Какие изотопы являются наиболее полезными для определения времени пребывания попутной воды?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 15](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 15](#) ↓

Упражнение 16

Что означают термины аллохтонный и автохтонный буквально и в контексте расположения масс соли в осадочных бассейнах? Какие массы соли в Мексиканском заливе являются примерами каждой из этих категорий?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 16](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 16](#) ↴

Упражнение 17

Следующие вопросы касаются рисунка 42. Образец попутной воды обнаруживает содержание растворенного хлорида в размере 4000 ммоль/кг. Основываясь на информации рисунка 42, какие геохимические параметры можно использовать для определения, что это скорее всего, вода из юрских или из палеоцен-миоцен-плейстоценовых резервуаров, даже если вода частично разбавлена смешиванием с пресной подземной водой? Отражает ли состав бассейнового рассола состав древней морской воды или испаренной древней морской воды?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 17](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 17](#) ↴

Упражнение 18

Имея в виду приведенные в разделе 9 примеры соляных структур и окружающих их осадков, можно ли охарактеризовать поток формационной воды и транспорт растворенных веществ в этих отложениях побережья Мексиканского залива как в значительной степени застойные с течением времени (отсутствие потока жидкости) и/или динамичные (активный поток жидкости)? Какие аргументы есть в пользу каждого случая? Если динамичные, какие силы стимулируют поток жидкости? Приведите примеры.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 18](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 18](#) ↴

Упражнение 19

Загрязнение на участке в Бемиджи, штат Миннесота, США, началось, когда в 1979 году произошла утечка нефтепровода, и примерно 11 000 баррелей (1,7 миллиона литров) сырой нефти попали на площадь в 6500 м². Нефть просочилась через почву и плавает на

поверхности воды в водоносном пласте. Обширные исследования, проведенные учеными из Геологической службы США, университетов и нефтяных компаний более 40 лет, привели к крупным открытиям. Обсудите четыре наиболее важных вывода из этого исследования.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 19](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 19](#) ↓

Упражнение 20

Изучите концентрацию растворенных веществ в воде озера Скиатук и в скважине BE-62, указанных в таблице 45. Можно ли считать воду из озера Скиатук пригодной для употребления человеком? Подземные воды из скважины BE-62 сильно загрязнены в результате нефтяных операций. Какие различные коэффициенты разбавления с дистиллированной водой вы бы использовали, чтобы сделать подземные воды из BE-62 пригодными для употребления человеком с учетом каждого загрязнителя?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 20](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 20](#) ↓

Упражнение 21

Унаследованный участок OSPER A, расположенный в округе Осейдж, Оклахома, имеет площадь около 1,5 гектара, на который оказывает влияние попутная вода и выбросы углеводородов, произошедшие в основном 75-100 лет назад. Трехмерный плюм соленой воды (2000 до 30 000 мг/л TDS), в основном состоящей из Na и Cl, простирается под общей площадью около 3 га и пересекается с озером Скиатук. Обсудите основной вывод относительно скорости удаления соли с поверхности и естественного затухания (уменьшение плюма) на этом участке.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 21](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 21](#) ↓

Упражнение 22

Участок OSPER B, расположенный в округе Осейдж, Оклахома, активно добывает нефть и продолжает выбросы углеводородов и соли, которые повлияли на площадь около одного гектара. На участке расположены активный нефтепромысел и прилегающий большой соляной карьер, два места для внедрения (одно с прилегающим небольшим

карьером) и старый нефтяной бак. В большом соляном карьере обычно находится слой попутной воды толщиной от 0,2 до 2 метров с тонким слоем нефти. Смесь обычно перекачивают в сборные баки с помощью погружного насоса, но иногда это может ломаться, вызывая наполнение и переполнение соляного карьера, что загрязняет почву, грунтовые воды и озеро Скиатук. Как вы бы исследовали источник загрязнения в образце, полученном из скважины под соляным карьером и близко к озеру Скиатук? Как бы вы подтвердили этот источник?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 22](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 22](#) ↓

Упражнение 23

На рисунке 70 показан расчетный состав сточных вод на месте хранения нефтяных отходов на основе состава обменных катионов в осадках с этого участка. Предполагая, что концентрация анионных зарядов, показанного на рисунке 70, в значительной степени представляет собой растворенные хлориды, сравните расчетный состав сточных вод нефтяного месторождения с составом формационной воды, показанным на рисунке 42.

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 23](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 23](#) ↓

Упражнение 24

Миграция нефтяных отходов при изменяющихся условиях плотности может быть сложной. Распечатайте или визуально осмотрите рисунок 74 и рисунок 76. Нарисуйте или визуализируйте стрелку на карте на рисунке 74 в области первого проницаемого пласта за август 1986 года, перпендикулярно контурам содержания общих растворенных веществ (TDS) или солености в направлении уменьшения TDS. Можно предположить, что источник соленого загрязнения находится к востоку от прямоугольных котлов на карте. Теперь нарисуйте или визуализируйте стрелку на карте на рисунке 76 для первого проницаемого пласта перпендикулярно контурам уровня воды и в направлении уменьшения уровня воды. В системе подземных вод можно предположить, что эта вторая стрелка представляет направление потока подземных вод. Кратко обсудите ваши результаты. Уровень загрязнения подземных вод увеличивается, уменьшается или остается постоянным за период с 1986 по 1992 год?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 24](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 24](#) ↓

Упражнение 25

Увеличение антропогенных выбросов теплового CO₂ привело к его концентрации в атмосфере с примерно 275 ppmv (частей на миллион; 10⁶ по объему) в период пред индустриальных времен до примерно 420 ppmv сегодня. До сих пор CCUS не оправдал своих надежд по снижению выбросов CO₂ для достижения глобальных климатических целей. Для ускорения внедрения CCUS рассматривается концепция хабов, и результаты обещают быть перспективными. Что такое CCUS Hub и почему хабы считаются важным инструментом для достижения глобальных климатических целей?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 25](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 25](#) ↓

Упражнение 26

Объект исследования ZERT был создан на месторождении близ города Боземан, штат Монтана, США, для проведения контролируемых исследований транспорта CO₂ вблизи поверхности и разработки технологий его обнаружения. Горизонтально установленная просеченная труба (скважина), разделенная на шесть зон, была установлена на глубине 2 до 2,3 метра. Контролируемые выпуски CO₂, маркированные перфторуглеродом и другими трассерами, проводились летом 2007, 2008 и 2009 годов. В рамках этого междисциплинарного исследования команда Геологической службы США провела исследование с основной целью изучения изменений основных, малых и следовых концентраций неорганических и органических соединений во время и после инъекции CO₂. В течение сезона 2008 года было получено восемьдесят образцов воды из десяти неглубоких мониторинговых скважин (глубиной 1,5 или 3,0 м, установленных на расстоянии 1 до 6 м от инъекционной трубы) и из двух удаленных мониторинговых скважин. Примерно 300 кг/сутки пищевого CO₂ было закачено через перфорированную трубу с 9 июля по 7 августа 2008 года в рамках полевого испытания. Образцы были взяты до, во время и после закачки CO₂.

Опишите три основных изменения в составе подземных вод после инъекции CO₂. В чем заключается различие изменения pH на объекте ZERT от теста Frio Brine, и почему?

[Щелкните, чтобы вернуться к месту, где текст связан с упражнением 26](#) ↑

[Щелкните для решения упражнения 26](#) ↴

14 Литература

- Abbott, M. M. (2000). Water quality of the Quaternary and Ada Vamoosa aquifers on the Osage reservation. Osage County, Oklahoma, 1997 (Water Resources Investigation Report number 99-4231). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri994231>.
- Abbott, M. M. (2003). Real-time kinematic (RTK) surveying at the Osage Skiatook Petroleum Environmental Research sites, Osage County, Oklahoma (Water Resources Investigations number 03-4260) (pp. 147–155). US Geological Survey. pubs.er.usgs.gov/publication/70216521.
- ACTL (Alberta Carbon Trunk Line). (2022). Alberta carbon capture, utilization and storage-funded projects and reports. [Alberta CCUS projects & reports](#).
- Aggarwal, J. K., Palmer, M. R., Bullen, T. D., Ragnarsdottir, K. V., & Arnorsson, S. (2000). The boron isotope systematics of Icelandic geothermal water. 1: Meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4), 579–585. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00300-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00300-2).
- Aggarwal, P. K. (2013). Introduction. In A. Suckow, P. K. Aggarwal, & L. Araguas-Araguas (Eds.), *Isotope methods for dating old groundwater* (pp. 1–4). International Atomic Energy Agency.
- Ajemigbitse, M. A., Cannon, F. S., & Warner, N. R. (2020). A rapid method to determine ^{226}Ra concentrations in Marcellus Shale produced water using liquid scintillation counting. *Journal of Environmental Radioactivity*, 220–221, 106300. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106300>.
- Akob, D. M., Cozzarelli, I. M., Dunlap, D. S., Rowan, E. L., & Lorah, M. M. (2015). Organic and inorganic composition and microbiology of produced water from Pennsylvania shale gas wells. *Applied Geochemistry*, 60, 116–125. <https://doi.org/j.apgeochem.2015.04.011>.
- Alberta Energy and Utilities Board. (2004). Alberta's reserves 2003 and supply/demand outlook 2004–2013: Bitumen, crude oil and natural gas basic reserve data tables: Statistical Series 2004–98 (CD-ROM). eub.gov.ab.ca.
- Alley, B., Beebe, A., Rodgers J., & Castle J. W. (2011). Chemical and physical characterization of produced water from conventional and unconventional fossil fuel resources. *Chemosphere*, 85(1), 74–82. j.chemosphere.2011.05.043.
- Allis, R., Bergfeld, D., Moore, J., McClure, K., Morgan, C., Chidsey, T., Heath, J., & Macpherson, B. (2005). Implications of results from CO₂ flux surveys over known CO₂ systems for long-term monitoring. *Proceedings. Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL*, May 2–5, 2005 (pp. 1367–1388). (CD-ROM).
- Allison, E., & Mandler, B. (2018). Groundwater protection in oil and gas production: Identifying and mitigating contamination of groundwater from oil and gas activity. In *Petroleum and*

- the Environment, Part 6/24 of American Geosciences Institute Critical Issues Program as supported by the American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Foundation. www.americangeosciences.org/geoscience-currents/groundwater-protection-oil-and-gas-production ↗.
- Anderson, C. E., Hanor, J. S., & Tsai, F. T. C. (2013). Sources of salinization of the Baton Rouge aquifer system, southeastern Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 63, 3–12. semanticscholar.org/paper/Sources-of-Salinization-of-the-Baton-Rouge-Aquifer-Anderson-Hanor ↗.
- Andrews, J. N., Edmunds, W. M., Smedley, P. L., Fontes, J. C., Fifield, L. K., & Allan, G. L. (1994). Chlorine-36 in groundwater as a palaeoclimatic indicator: The East Midlands Triassic sandstone aquifer (United Kingdom). *Earth and Planetary Science Letters*, 122, 159–17. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90057-4) ↗.
- Appelo, C. A. J. (1994). Some calculations on multicomponent transport with cation exchange in aquifers. *Ground Water*, 32, 968–975. go.gale.com/ps/i.do?id= ↗.
- Appelo, C. A. J. (1996). Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems. *Reviews in Mineralogy*, 34, 193–227. <https://doi.org/10.1515/9781501509797-007> ↗.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution. *Applied Geochemistry*, 131(5), 479–480. <https://doi.org/10.1002/esp.3290200510> ↗.
- Apps, J. A., Zheng, L., Spycher, N., Birkholzer, J., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Kakouros, E., & Trautz, R. C. (2011). Transient changes in shallow groundwater chemistry during the MSU ZERT CO₂ injection experiment. *Energy Procedia*, 4, 3231–3238. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.241> ↗.
- Armstrong, S. C., Sturchio, N. C., & Hendry, M. J. (1998). Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore water in the Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 13, 463–475.
- Arthur, M. A., & Cole, D. R. (2014). Unconventional hydrocarbon resources: Prospects and problems. *Elements*, 10, 257–264. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.257> ↗.
- Ausburn, M. E. (2013). Controls on the composition of saline formation water from coastal and offshore Louisiana (Identifier No. etd-05302013-141118) [Masters' thesis, Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University]. LSU Digital Commons. digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/2149/h ↗.
- Ayers, A. S., & Westcot, D. W. (1976). Paper Number 9: Water quality for agriculture, irrigation and drainage. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Bachu, S. (1995). Synthesis and model of formation-water flow, Alberta Basin, Canada. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79, 1159–1178. <https://doi.org/10.1306/8D2B2209-171E-11D7-8645000102C1865D> ↗.

- Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44, pages 277–289. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9>.
- Baedecker, M. J., Cozzarelli, I. M., Eganhouse, R. P., Siegel, D. I., & Bennett, P. C. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry*, 8, 569–586. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90014-8).
- Baedecker, M. J., Eganhouse, R. P., Haiping, Q. I., Cozzarelli, I. M., Trost, J. J., & Bekins, B. A. (2018). Weathering of oil in a surficial aquifer. *Groundwater*, 56, 797–809. <https://doi.org/10.1111/gwat.12619>.
- Bagheri, R., Nadri, A., Raeisi, E., Eggenkamp, H. G. M., Kazemi, G. A., & Montaseri, A. (2014). Hydrochemical and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, and $\delta^{81}\text{Br}$) evidence for the origin of saline formation water in a gas reservoir. *Chemical Geology*, 384, 62–75. [j.chemgeo.2014.06.017](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.017).
- Baldwin, H. (1959). Oil strategy in World War II. American Petroleum Institute Quarterly-Centennial Issue, Archive 2009-08-15, 10–11.
- Ball, L., Deszcz-Pan, M., Thamke, J. & Smith, B. (2019). Monitoring brine contamination using time-lapse airborne electromagnetic surveys, East Poplar Oil Field, Montana. In Proceedings of the 7th annual conference on airborne electromagnetics, June 17–20, 2018, Kolding, Denmark. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70203035h>.
- Ball, L. B., Gillespie, J. M., Minsley, B., Davis, T., & Landon, M. K. (2019). Mapping protected groundwater adjacent to oil and gas fields, San Joaquin Valley, California. In Proceedings of the 7th annual conference on airborne electromagnetics, June 17–20, 2018, Kolding, Denmark. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70203036>.
- Banga, T., Capuano, R. M., & van Nieuwenhuise, D. S. (2002). Fluid flow, stratigraphy and structure in the vicinity of the South Liberty salt dome, Texas. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 52, 25–36. https://researchgate.net/publication/285700215_Fluid_flow_stratigraphy_and_structure_in_the_vicinity_of_the_South_Liberty_salt_dome_Texas.
- Banks, D. A., Gleeson, S. A., & Green, R. (2000). Determination of the origin of salinity in granite-related fluids; evidence from chloride isotopes in fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 309–312. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00076-5).
- Barnes, H. L. (1979). Solubilities of ore minerals. In H. L. Barnes (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (pp. 404–460). John Wiley & Sons.
- Barnes, I., O’Neil, J. R., Rapp, J. B., & White, D. E. (1973). Silica-carbonate alteration of serpentine: Wall rock alteration in mercury deposits of the California Coast Ranges. *Economic Geology*, 68, 388–398. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.3.388>.

- Barth, T. (1987). Quantitative determination of volatile carboxylic acids in formation water by isotachopheresis. *Analytical Chemistry*, 59, 2232–2237. <https://doi.org/10.1021/ac00145a004>.
- Barth, S. (1998). Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Research*, 32, 685–690. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00251-0).
- Barth, T., Borgund, A. E., & Hopland, A.L. (1989). Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge oil shale-bulk results and activation energy calculations. *Organic Geochemistry*, 14, 69–76. [https://soi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90020-X](https://soi.org/10.1016/0146-6380(89)90020-X).
- Bassett, R. L. (1977). The geochemistry of boron in thermal water [Unpublished doctoral dissertation]. Stanford University.
- Bateman, R. M., & Konen, C. E. (1977). Wellsite log analysis and the programmable pocket calculator. *Transactions of the Society of Professional Well Log Analysts (Annual Logging Symposium)*, 18, B.1–B.35. <https://onepetro.org/SPWLAALS/proceedings-abstract>.
- Bath, A., Edmunds, W. M., & Andrews, J. N. (1978). Paleoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of Triassic sandstone aquifer, United Kingdom. *Isotope Hydrology*, 2, 545–568. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:10462983.
- Bauder, T. A., Waskom, R. M., Sutherland, P. L., & Davis, J. G. (2014). Fact Sheet Number 0.506: Irrigation water quality criteria. Colorado State University.
- Bazin, B., Brosse, E., & Sommer, F. (1997a). Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs. 1: Use of mineral stability fields to reconstruct in situ water composition, example of the Mahakam basin. *Marine and Petroleum Geology*, 14, 481–495. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(97\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00004-4).
- Bazin, B., E. Brosse, & Sommer, F. (1997b). Chemistry of oil-field brines in relation to diagenesis of reservoirs: 2. Reconstruction of paleo-water composition for modeling illite diagenesis in the Greater Alwyn area (North Sea). *Marine and Petroleum Geology*, 14, 497–511. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(97\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(97)00005-6).
- Bekins, B. A., Hostetter, F. D., Herkelrath, W. N., Delin, G. N., Warren, E., & Essaid, H. I. (2005). Progression of methanogenic degradation of crude oil in the subsurface. *Environmental Geosciences*, 12(2), 139–152. <https://doi.org/10.1306/eg.11160404036>.
- Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Erickson, M. L., Steenson, R. A., & Thorn, K. A. (2016). Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites. *Groundwater*, 54, 681–691. <https://doi.org/10.1111/gwat.12419>.
- Bekins, B. E., Brennan, J., Tillitt, D. E., Illig, J. M., Cozzarelli, I. M., & Martinovic-Weigelt, D. (2020). Biological Effects of hydrocarbon degradation intermediates: Is the total petroleum hydrocarbon analytical method adequate for risk assessment? *Environmental Science and Technology*, 54, 11396–11404. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02220>.

- Bekins, B. E., Podgorski, D. C., Wagner, S., Thorn, K. A., Cozzarelli, I. M., Tillitt, D. E., & Leet, J. K. (2021). New approaches for characterization of petroleum hydrocarbon partial transformation products [abstract id. H44C-01]. In Proceedings of the American Geophysical Union Fall Meeting 2021, December 13–17, 2021, New Orleans, LA. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2021AGUFM.H44C..01B/abstract>.
- Beloe, W. (1830). Herodotus. H. Colburn and R. Bentley.
- Bénézech, P., Palmer, A. D., Anovitz, L. M., & Horita, J. (2007). Dawsonite synthesis and re-evaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4438–4455. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.003>.
- Bennett, S. C., & Hanor, J. S. (1987). Dynamics of subsurface salt dissolution at the Welsh Dome, Louisiana Gulf Coast. In I. Lerche & J. J. O'Brien (Eds.), *Dynamical geology of salt and related structures* (pp. 653–677). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-444170-5.50021-X>.
- Benson, S. M., & Cole, D. R. (2008). CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. *Elements*, 4(5), 325–331. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.325>.
- Benson, S. M., & Cook P. (Coordinating Lead Authors). (2005). Underground geological storage. In O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, & L. A. Meyer (Eds.), *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) special report on carbon dioxide capture and storage* (pp. 195–276). Cambridge University Press. [researchgate.net/publication/264453028](https://www.researchgate.net/publication/264453028).
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press.
- Berner, Z. A., Stüben, D., Leosson, M. A., & Klinge H. (2002). S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Applied Geochemistry*, 17(12), 1515–1528. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00046-X).
- Berry, F. A. F. (1973). High fluid-potentials in the California coast ranges and their tectonic significance. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 57, 1229–1249. <https://doi.org/10.1306/83D90E8A-16C7-11D7-8645000102C1865D>.
- Bethke, C. M., Torgersen, T., & Park, J. (2000). The “age” of very old groundwater: Insights from reactive transport models. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00115-1).
- Bethke, C. M., Zhao, X., & Torgersen, T. J. (1999). Groundwater flow and the ⁴He distribution in the Great Artesian Basin of Australia. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 104, 12999–13011. <https://doi.org/10.1029/1999JB900085>.
- Bethke, C. M., & Johnson, T. C. (2002). Paradox of groundwater age: correction. *Geology*, 30, 385–388. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0386:POGAC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0386:POGAC>2.0.CO;2).
- Bethke, C. (2015). *The geochemist’s workbench (Version 10.0.3) [Computer software]*. Aqueous Solutions LLC.

- Bickle, M. J. (2009). Geological carbon storage. *Nature Geoscience*, 2(12), 815-818.
- Birdwell, J. E., Bowker, K., Burke, B., Chidsey, T., Hammes, U., Henk, B., Hollon, Z., Jiang, S., Li, P., Marra, K. R., McCracken, J., Nyahay, R., Seyedolali, A., Schmid, K., Tinnin, B., & Whidden, K. J. (2020). Energy and minerals division tight oil and gas committee: Activities and commodity report for 2019–2020. American Association of Petroleum Geologists (AAPG) Energy Minerals Division Tight Oil and Gas Committee.
<https://pubs.er.usgs.gov/publication/70217638>
- Birkle, P., García, B. M., & Padrón, C. M. M. (2009). Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: chemical evolution and water-rock interaction. *Applied Geochemistry*, 24, 543–554.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.009>
- Birkle, P., García, B. M., Padrón, C. M. M., & Eglington, B. M. (2010). Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 2: Isotopic and field-production evidence for fluid connectivity. *Applied Geochemistry*, 24, 555–573.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.010>
- Birkle, P., Aragón, J. J. R., Portugal, E., & Fong Aguilar, J. L. (2002). Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field, Gulf of Mexico, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 457–484.
<https://doi.org/10.1306/61EEDB0C-173E-11D7-8645000102C1865D>
- Bjørlykke, K. (1988). Sandstone diagenesis in relation to preservation, destruction and creation of porosity in diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 41(1988), 555–588.
[https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70180-8](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70180-8)
- Bjørlykke, K. (1994). Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins in *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of fluids in sedimentary basins*. Geological Society London Special Publication, 78, 127–140, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.11>
- Bjørlykke, K. (2010). *Petroleum geoscience: From sedimentary environments to rock physics*. Springer. [imash.ru/netcat_files/file/BIBLIO/GEOLOG/Bjorlykke%20K %20-%20Petroleum%20Geoscience%20-%20202011.pdf](https://imash.ru/netcat_files/file/BIBLIO/GEOLOG/Bjorlykke%20K%20-%20Petroleum%20Geoscience%20-%20202011.pdf)
- Bjørlykke, K., Jahren, J., Aagaard, P., & Fisher, Q. (2010). Role of effective permeability distribution in estimating overpressure using basin modeling. *Marine and Petroleum Geology*, 27, 1684–1691. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.05.003>
- Black, B. C. (2012). *Crude reality: Petroleum in world history*. Rowman & Littlefield.
<https://rowman.com/ISBN/9781538142479>
- Blättler, C. L., Miller, N. R., & Higgins, J. (2015). Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 419, 32–42.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.006>

- Blondes, M. S., Gans, K. D., Thordsen, J. J., Reidy, M. E., Engle, M. A., Kharaka, Y. K., & Rowan, E. L. (2019). National produced waters geochemical database (Version 2.3) (Provisional). US Geological Survey. <https://www.usgs.gov/programs/energy-resources-program>.
- Blondes, M. S., Shelton, J. L., Engle, M. A., Trembly, J., Doolan, C. A., Jubb, A. M., Chenault, J., Rowan, E. L., Haefner, R. J., & Mailot, B. E. (2020). Utica shale play oil and gas brines: Geochemistry and factors influencing wastewater management. *Environmental Science & Technology*, 54(21), 13917–13925. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02461>.
- Blondes, M. S., Gans, K. D., Engle, M. A., Kharaka, Y. K., Reidy, M. E., Saraswathula, V., Thordsen, J. J., Rowan, E. L., & Morrissey, E. A. (2016). National produced waters geochemical database (Version 2.3) (Provisional). US Geological Survey. archive.org/stream/USGSProducedWaterV2.2c/USGSProducedWaterDatabasev2.2.Documentation_djvu.txt.
- Boles, J. R. (1978). Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68, 13–22. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00375443>.
- Boles, J. R., & Franks, S. G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55–70. <https://doi.org/10.1306/212F76BC-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Bonetti, P., Leuz, C., & Michelon, G. (2021). Large-sample evidence on the impact of unconventional oil and gas development on surface water. *Science*, 373, 896–899. <https://doi.org/10.1126/science.aaz2185>.
- Böttcher, M. E., Geprägs, P., Neubert, N., von Allmen, K., Pretet, C., Samankassou, E., & Nägler, T. F. (2012). Barium isotope fractionation during experimental formation of the double carbonate BaMn(CO₃)₂ at ambient temperature. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48(3), 457–463. <https://doi.org/10.1080/10256016.2012.673489>.
- Boverton, R. (1911). Petroleum. In H. Chisholm (Ed.), *Encyclopædia britannica*, volume 21 (11th ed.). (pp. 316–323). Cambridge University Press.
- BP. (2020). Statistical review of world energy 2020 (69th ed.). BP. [BP Statistical Review of World Energy 2020](https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/bp-statistical-review-of-world-energy-2020.pdf).
- Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., & Magne Mathiassen, O. (2007). CO₂ storage capacity estimation: issues and development of standards. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 62–68. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00027-8).
- Bray, R. B., & Hanor, J. S. (1990). Spatial variations in subsurface pore fluid properties in a portion of southeast Louisiana: Implications for regional fluid flow and solute transport. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 40, 53–64. doi.org/10.1306/20B22F8F-170D-11D7-8645000102C1865D?sid=semanticscholar.

- Breit, G. N., Kharaka, Y. K., & Rice, C. A. (2001). National database on the chemical composition of formation water from petroleum wells. In K. L. Sublette (Ed.), *Proceedings of the 7th IPEC Meeting: Environmental issues and solutions in petroleum exploration, production, and refining*, November 2000, Albuquerque, NM.
- Brice, W. R. (2009). *Myth, legend, reality: Edwin Laurentine Drake and the early oil industry*. Oil Region Alliance of Business, Industry and Tourism.
worldcat.org/title/myth-legend-reality-edwin-laurentine-drake-and-the-early-oil-industry/olc/501813103.
- Briggins, D. R., & Cross, H. J. (1995). Well contamination by road salt: Problems and possible solutions in Nova Scotia (Preprint). *Proceedings XXVI International Association of Hydrogeologists Congress*, Edmonton, Alberta, Canada.
- Bruno, R. S., & Hanor, J. S. (2003). Large-scale fluid migration driven by salt dissolution, Bay Marchand dome, offshore Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 53, 97–107.
- Bryant, E. A. (1997). *Climate processes and change*. Cambridge University Press.
- Bullen, T. D. (2011). Stable isotopes of transition and post-transition metals as tracers in environmental studies. In M. Baskaran (Ed.), *Advances in isotope geochemistry: Handbook of environmental isotope geochemistry* (pp. 177–203). Springer-Verlag.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8_10.
- Bullen, T. D., & Eisenhauer, A. (2009). Metal stable isotopes in low-temperature systems: A primer. *Elements*, 5(6), 349–352. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.349>.
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., & Horita, J. (2001). Reducing ambiguity in isotope studies using a multi-tracer approach. In R. Cidu (Ed.), *Proceedings of the 10th International Symposium on the Water Rock Interaction* (pp. 19–28).
- Bullen, T. D., & Walczyk T. R. (2009). Environmental and biomedical applications of metal stable isotopes. *Elements*, 5, 381–385. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.381>.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., Rowan, E. L., Kolesar, C. A., Wall, A. J., Chapman, E. C., & Hammack, R. W. (2014). The strontium isotopic evolution of Marcellus Formation produced water, southwestern Pennsylvania. *International Journal of Coal Geology*, 26, 57–63 <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.010>.
- Capuano, R. M., & Jan, R. Z. (1996). In situ hydraulic conductivity of clay and silt-clay fluvial-deltaic sediments, Texas Gulf Coast. *Groundwater*, 34, 545–555.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb02036.x>.
- Carey, J. W., Wigand, M., Chipera, S. J., Wolde, G., Pawar, R., Lichtner, P. C., Wehner, S. C., Raines, M. A., & Guthrie, G. D. (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 75–85. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(06\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(06)00004-1).

- Carothers, W. W., & Kharaka, Y. K. (1978). Aliphatic acid anions in oil-field water. Implications for origin of natural gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 62, 2441–2453. <https://doi.org/10.1306/C1EA5521-16C9-11D7-8645000102C1865D>.
- Carothers, W. W., & Kharaka, Y. K. (1980). Stable carbon isotopes of HCO_3 in oil-field water. Implications for the origin of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90140-4).
- Carpenter, A. B. (1978). Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey Circular*, 79, 60–77. <https://doi.org/10.2118/7504-MS>.
- Carpenter, A. B., Trout, M. L., & Pickett, E. E. (1974). Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich brines in central Mississippi. *Economic Geology*, 52, 1191–1206. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.8.1191>.
- Case, L. C. (1955). Origin and current usage of the term, “connate water.” *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 39, 1879–1882.
- Cassidy, D. P., & Ranganathan, V. (1992). Groundwater upwelling near Bay St. Elaine salt dome in southeastern Louisiana, as inferred from fluid property variations. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 1560–1568. <https://doi.org/10.1306/BDF8A4C-1718-11D7-8645000102C1865D>.
- Celia, M. A., Kavetski, D., Nordbotten, J. M., Bachu, S., & Gasda, S. E. (2006). Implications of abandoned wells for site selection. In *Proceedings of the CO2SC 2006 International Symposium on Site Characterization for CO2 Geological Storage*, Berkeley, CA (pp. 157–159). Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Chadwick, R. A., Noy, D., Arts, R., & Eiken, O. (2009). Latest time-lapse seismic data from Sleipner yield new insights into CO_2 plume development. *Energy Procedia*, 1, 2103–2110. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.274>.
- Chadwick, R. A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G. A., Holloway, S., & Johannessen, P. N. (2004). Geological reservoir characterization of a CO_2 storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern North Sea. *Energy*, 9, 1371–1381. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.071>.
- Chan, L. H., Starinsky, A., & Katz, A. (2002). The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence from the Heletz-Kokhav Field, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 615–623. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00800-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00800-6).
- Chaudhary, B. K., Sabie, R., Engle, M. A., Xu, P., Willman, S., & Carroll, K. C. (2019). Spatial variability of produced-water quality and alternative-source water analysis applied to the Permian Basin, USA. *Hydrogeology Journal*, 27(8), 2889–2905. <https://doi.org/10.1007/s10040-019-02054-4>.
- Clark, C. E., & Veil, J. A. (2009). Produced water volumes and management practices in the United States. Argonne National Laboratory Report ANL/EVS/R-09/1. US Department of Energy. <https://doi.org/10.2172/1007397>.

- Clark, I. D. (2015). Groundwater geochemistry and isotopes. CRC.
<https://doi.org/10.1201/b18347>.
- Clark, I. D., & Fritz, P. (2013). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC.
<https://doi.org/10.1201/9781482242911>.
- Collins, A. G. (1974). Geochemistry of liquids, gases, and rocks from the Smackover Formation: Report of investigations number 7897. US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://www.osti.gov/biblio/7258153>.
- Collins, A. G. (1975). Geochemistry of oil field water. Elsevier.
- Collins, A. G., & Egleson, G. C. (1967). Iodide abundance in oilfield brines in Oklahoma. *Science*, 156(3777), 934–935. <https://doi.org/10.1126/science.156.3777.934>.
- Conaway, C. H., Thordsen, J. J., Manning, M. A., Cook, P. J., Trautz, R. C., Thomas, R. B., & Kharaka, Y. K. (2016). Comparison of geochemical data obtained using four brine sampling methods at the SECARB phase III anthropogenic test CO₂ injection site, Citronelle oil field, Alabama. *International Journal of Coal Geology*, 162, 85–95.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.06.001>.
- Connor, B. F., Rose, D. L., Noriega, M. C., Murtaugh, L. K., & Abney, S. R. (1997). Methods of analysis by the US Geological Survey National Water Quality Laboratory – Determination of 86 volatile organic compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry, including detections less than reporting limits (Open-File Report) (pp. 97–829). US Geological Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr97829>.
- Cook, P. G., & Herczeg, A. L. (2000). Environmental tracers in hydrology. Kluwer Academic.
- Cozzarelli, I. M., Bekins, B. A., Eganhouse, R. P., Warren, E., & Essaid, H. I. (2010). In situ measurements of volatile aromatic hydrocarbon biodegradation rates in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 111(1–4), 48–64.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.12.001>.
- Cozzarelli, I. M., Schreiber, M. E., Erickson, M. L., & Ziegler, B. A. (2015). Arsenic cycling in hydrocarbon plumes: Secondary effects of natural attenuation. *Groundwater*, 54(1), 35–45.
<https://doi.org/10.1111/gwat.12316>.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric water. *Science*, 133, 1702–1703.
- Cramer, B. D., & Jarvis, I. (2020). Carbon isotope stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, & G. M. Ogg (Eds.), *Geologic time scale 2020*, Vol 1, 309–343.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00011-5>.
- Crossey, L. J. (1991). Thermal degradation of aqueous oxalate species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1515–1527.
- Crossey, L. J., Surdam, R. C., & Lahann, R. (1985). Application of organic/inorganic diagenesis to porosity prediction. D. L. Gautier (Ed.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis*, Special Publication, 38, 147–156. <https://doi.org/10.2110/pec.86.38.0147>.

- Dadrasnia, A., Salmah, I., Emenike, C. U., & Shahsavari, N. (2015). Remediation of oil contaminated media using organic material supplementation. *Petroleum Science and Technology*, 33, 1030–1037. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.925920>.
- Daley, T. M., Myer, L. R., Peterson, J. E., Majer, E. L., & Hoversten, G. M. (2008). Time-lapse cross-well seismic and VSP monitoring of injected CO₂ in a brine aquifer. *Environmental Geology*, 54, 1657–1665. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0943-z>.
- Daley, T. M., Solbau, R. D., Ajo-Franklin, J. B., & Benson, S. M. (2007). Continuous active-source monitoring of CO₂ injection in a brine aquifer. *Geophysics*, 72(5), A57–A61. <https://10.1190/1.2754716>.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436–468.
- Darrah, T. H., Vengosh, A., Jackson, R. B., Warner, N. R., & Poreda, R. J. (2014). Noble gases identify the mechanisms of fugitive gas contamination in drinking-water wells overlying the Marcellus and Barnett Shales. In *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(39), 14076–14081. <https://doi.org/10.1073/pnas.1322107111>.
- Das, N., Horita, J., & Holland, H. D. (1990). Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implication for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 319–327. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90321-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90321-B).
- Davis, S. N. (1964). The chemistry of saline water by R.A. Krieger. Discussion. *Groundwater*, 2, 51.
- Davison, M. K., & Criss, R. E. (1996). Na–Ca–Cl relations in basinal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2743–2752. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00143-3).
- Deel, D., Mahajan, K., Mahoney, C. R., McIlvried, H. G., & Srivastava, R. D. (2006). Risk assessment and management for long-term storage of CO₂ in geologic formations. *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, 5, 79–85. <https://www.iiisci.org/journal/pdv/sci/pdfs/P807791.pdf>.
- Degens, E. T., Hunt, I. M., Reuter, J. H., & Reed, W. E. (1964). Data on the distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine water of various geologic ages. *Sedimentology*, 3, 199–225. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1964.tb00460.x>.
- Delin, G. N., & Herkelrath, W. N. (2014). Effects of a dual-pump crude-oil recovery system, Bemidji, Minnesota, USA. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 34(1), 57–67. <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/toc/17456592/2014/34/1>.
- Delin, G. N., Essaid, H. I., Cozzarelli, I. M., Lahvis, M. H., & Bekins, B. A. (1998). Ground-water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota (Fact sheet number 084-98). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs08498>.
- Delin, G. N., Herkelrath, W. N., & Trost, J. J. (2020). Effects of a crude-oil recovery remediation system operated 1999–2003 on groundwater plumes and unsaturated-zone vapor

- concentrations at a crude-oil spill site near Bemidji, Minnesota (Scientific investigations report 2020-5111). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20205111>.
- Demir, I. (1988). Studies of smectite membrane behavior: electrokinetic, osmotic, and isotopic fractionation processes at elevated pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 727–737. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90333-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90333-X).
- DeSimone, L. A., McMahon, P. B., & Rosen, M. R. (2014). The quality of our nation's water: Water quality in principle aquifers of the United States, 1991–2010 (Circular number 1360). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/cir1360>.
- Deutsch, W. J. (1997). Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination. Lewis. <https://doi.org/10.1201/9781003069942>.
- Dieter, C. A., Maupin, M. A., Caldwell, R. R., Harris, M. A., Ivahnenko, T. I., Lovelace, J. K., Barber, N. L., & Linsey, K. S. (2018). Estimated use of water in the United States in 2015 (Circular number 1441). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/cir1441>.
- Doughty, C., Freifeld, B. M., & Trautz, R. C. (2008). Site characterization for CO₂ geologic storage and vice versa: the Frio brine pilot, Texas, USA, as a case study. *Environmental Earth Sciences*, 54(8), 1635–1656. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0942-0>.
- Drever, J. I. (1997). The geochemistry of natural water (3rd ed.). Prentice Hall. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=XF2016034002>.
- Drummond, S. E., & Palmer, D. A. (1986). Thermal decarboxylation of acetate. II: Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 813–824. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90358-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90358-3).
- Dusseault, M. B. (2001). Comparing Venezuelan and Canadian heavy oil and tar sands [Paper presentation]. In Proceedings of Petroleum Society's Canadian International Conference, Calgary, AB, June 2001. <https://doi.org/10.2118/2001-061>.
- Dworkin, S. I., & Land, L. S. (1996). The origin of aqueous sulfate in Frio pore fluids and its implication for the origin of oil-field brines. *Applied Geochemistry*, 11, 403–408.
- East Texas Salt Water Disposal Corporation. (1953). Salt water disposal in the East Texas Field, Report. Austin, Texas, USA.
- Eastoe, C. J., Long, A., Land, L. S., & Kyle, J. R. (2001). Stable chloride isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: Brine genesis and evolution. *Chemical Geology*, 176, 343–360.
- Editor. (1993). Editorial: EPA drafts tougher injection well rules. *Oil and Gas Journal*, 91.
- Edmunds, W. M., & Smedley, P. L. (1996). Groundwater geochemistry and health: An overview. Geological Society Special Publication 113, 91–105. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.113.01.08>.

- Eganhouse, R. P., Baedecker, M. J., Cozzarelli, I. M., Aiken, G. R., Thorn, K. A., & Dorsey, T. F. (1993). Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer-II. Organic geochemistry. *Applied Geochemistry*, 8(6), 551–567. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90013-7).
- Eganhouse, R. P., Dorsey, T. F., Phinney, C. S., & Westcott, A. M. (1996). Processes affecting the fate of monoaromatic hydrocarbons in an aquifer contaminated by crude oil. *Environmental Science and Technology*, 30, 3304–3312. <https://doi.org/10.1021/es960073b>.
- Egeberg, P. K., & Aagaard, P. (1989). Origin and evolution of formation water from oil fields on the Norwegian shelf. *Applied Geochemistry*, 4, 131–142. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90044-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90044-9).
- Eggenkamp, H. G. M. (1998). The stable isotope geochemistry of the halogens Cl and Br: A review of 15 years development. *Mineralogical Magazine*, 62-A(1), 411–412.
- Eggenkamp, H. G. M., & Coleman, M. L. (2000). Rediscovery of classical methods and their application to the measurement of stable bromide isotopes in natural samples. *Chemical Geology*, 167, 393–402. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00234-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00234-X).
- Ellsworth, W. L. (2013). Injection-induced earthquakes. *Science*, 341(6142). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1225942>.
- Ellsworth, W., Hickman, S., Llenos, E., McGarr, A., Michael, A., & Rubinstein, J. (2012). Are seismicity rate changes in the midcontinent natural or manmade? *Seismological Research Letters*, 83(2), 403. <https://disaster-sts-network.org/content/are-seismicity-rate-changes-midcontinent-natural-or-manmade-1>.
- Emery, D., & Robinson, A. (1993). *Inorganic geochemistry: Applications to petroleum geology*. Blackwell Scientific.
- Engelder, T. (2012). Capillary tension and imbibition sequester frack fluid in Marcellus gas shale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(52), E3625. <https://doi.org/10.1073/pnas.1216133110>.
- Engle, M. A., & Rowan, E. L. (2014). Geochemical evolution of produced water from hydraulic fracturing of the Marcellus Shale, northern Appalachian Basin: A multivariate compositional data analysis approach. *International Journal of Coal Geology*, 126, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.11.010>.
- Engle, M. A., Reyes, F. R., Varonka, M. S., Orem, W. H., Ma, L., Ianno, A. J., Schell, T. M., Xu, P., & Carroll, K. C. (2016). Geochemistry of formation water from the Wolfcamp and “Cline” shales: Insights into brine origin, reservoir connectivity, fluid flow in the Permian Basin, USA. *Chemical Geology*, 425, 76–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.025>.
- Engle, M. A., Doolan, C. A., Pitman, J. A., Varonka, M. S., Chenault, J., Orem, W. H., McMahon, P. B., & Jubb, A. M. (2020). Origin and geochemistry of formation water from the Lower Eagle Ford group, Gulf Coast Basin, south central Texas. *Chemical Geology*, 550(119754), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119754>.

- Erickson, M. L., Elliott, S. M., Brown, C. J., Stackelberg, P., Ransom, K. M., Reddy, J. E., & Cravotta, C. A. (2021). Machine-learning predictions of high arsenic and high manganese at drinking water depths of the glacial aquifer system, northern continental United States. *Environmental Science & Technology*, 55(9), 5791–5805. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c06740>.
- Ennis-King, J., LaForce, T., Paterson, L., Black, J., Vu, H., Haese, R., Sernod, S., Gilfilland, S., Johnson, G., Freifeld, B., & Singh, R. (2017). Stepping into the same river twice: Field evidence for the repeatability of a CO₂ injection test. *Energy Procedia*, 114, 2760–2771. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1392>.
- Esch, W. L., & Hanor, J. S. (1995). Fault and fracture control of fluid flow and diagenesis around the Iberia salt dome, Iberia Parish, Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 45, 181–187. <https://www.osti.gov/biblio/150551>.
- Esposito, R. A., Rhudy, R., Trautz, R. C., Koperna, G. J., & Hill, G. (2011). Integrating carbon capture with transportation and storage. *Energy Procedia*, 4, 5512–5519. <https://10.1016/j.egypro.2011.02.537>.
- Essaid, H. I., Bekins, B. A., Herkelrath, W. N., & Delin, G. N. (2011). Crude oil at the Bemidji site-25 years of monitoring, modeling and understanding. *Groundwater*, 49, 706–726. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00654.x>.
- Evans, D. G., Nunn J. A., & Hanor, J. S. (1991). Mechanisms driving groundwater flow near salt domes. *Geophysical Research Letters*, 18, 927–930. <https://doi.org/10.1029/91GL00908>.
- Everett, R. R., Brown, A. A., Gillespie, J. M., Kjos, A., & Fenton, N. C. (2020). Multiple-well monitoring site adjacent to the North and South Belridge Oil Fields, Kern County, California (Open-File Report 2020-1116). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr20201116>.
- Fabryka-Martin, J. (2000). Iodine-129 as a groundwater tracer. In P. Cook & A. L. Herczeg (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrogeology* (pp. 504–510). Kluwer Academic.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., & Madae, S. S. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 530–551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.
- Fantle, M. S., & Bullen, T. D. (2009). Essentials of iron, chromium and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 258, 50–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.018>.
- Farkäs, J., Chakrabarti, R., Jacobsen, S., Kump, L. R., & Melezhik, V. A. (2012). Ca and Mg isotopes in sedimentary carbonates. *Frontiers in Earth Sciences*, Springer, 8, https://doi.org/10.1007/978-3-642-29670-3_10.
- Kump, L. R., Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Melezhik, V. A., Farkäs, J., Chakrabarti, R., Jacobsen, S. B., Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N., van

- Zuilen, M., Schoenberg, R., Tissot, F. L. H., Hannah, J. L., & Stein, H. J. (2013). 7.10 Chemical Characteristics of Sediments and Seawater. In V. A. Melezhik, L. R. Kump, H. Strauss, E. J. Hanski, A. R. Prave, & A. Lepland (Eds.), *Reading the archive of earth's oxygenation* (Volume 3: Global events and the Fennoscandian Arctic Russia–Drilling early earth project) (pp. 1457–1514). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29670-3_10.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology* (2nd ed.). Wiley. <https://www.osti.gov/biblio/7100564>.
- Faure, G., & Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: Principles and applications* (3rd ed.). Wiley. [Faure & Mensing 2005 \(pdf\)](#).
- Fessenden, J. E., Clegg, S. M. Rahn, T. A., Humphries, S. D., & Baldrige, W. S. (2010). Novel MVA tools to track CO₂ seepage, tested at the ZERT controlled release site in Bozeman, MT. *Environmental Earth Sciences*, 60, 325–334. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-010-0489-3>.
- Fessenden, J. E., Stauffer, P. H., & Viswanathan, H. S. (2009). Natural analogs of geologic CO₂ sequestration: Some general implications for engineered sequestration. In B. J. McPherson & E. T. Sundquist (Eds.), *Carbon sequestration and its role in the global carbon cycle* (Geophysical Monograph Series, 183, 135–146). American Geophysical Union. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2009GMS...183..135F/doi:10.1029/2006GM000384.
- Fipps, G. (2021). *Irrigation water quality standards and salinity management*. Texas Cooperative Extension, EB-1667. The Texas A&M University System. <https://gfipps.tamu.edu/files/2021/11/EB-1667-Salinity.pdf>.
- Fisher, R. S. (1998). Geologic and geochemical controls on naturally occurring radioactive materials (NORM) in produced water from oil, gas and geothermal operations. *Environmental Geosciences*, 5, 139–150. doi.org/10.1046/j.1526-0984.1998.08018.x.
- Fisher, J. B., & Boles, J. R. (1990). Water rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin Basin, California, USA: Diagenetic controls on water composition. *Chemical Geology*, 82, 83–101. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90076-J](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90076-J).
- Forbes, R. J. (1958). *Studies in early petroleum history*. Brill. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id>.
- Fournier, R. O., White, D. E., & Truesdell, A. H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperature. I: Basic assumptions. *Journal of Research of the US Geological Survey*, 2, 259–262, <https://doi.org/10.3133/ofr741033>.
- FracFocus. (2021). *Chemical disclosure registry*. <https://fracfocus.org>.
- Franks, K. A., & Lambert, P. F. (1985). *Early California oil: A photographic history, 1865–1940*. Texas A& M University Press. <https://www.tamupress.com/book/9780890969892/early-california-oil/>.

- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). Groundwater. Prentice Hall. <https://gw-project.org/books/groundwater/>.
- Freifeld, B. M., Trautz, R. C., Kharaka, Y. K., Phelps, T. J., Myer, L. R., Hovorka, S. D., & Collins, D. J. (2005). The U-tube: A novel system for acquiring borehole fluid samples from a deep geologic CO₂ sequestration experiment. *Journal of Geophysical Research*, 110, B10203. <https://doi.org/10.1029/2005JB003735>.
- Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W. (2020). Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data*, 12, 3269–3340. <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>.
- Friedmann, S. J. (2007). Geological carbon dioxide sequestration. *Elements*, 3, 179–184. <https://education.aapg.org/carbonsequestration/friedmann.pdf>.
- Fritz, S. J., & Marine, I. W. (1983). Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1515–1522. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90310-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90310-1).
- Fritz, P., & Fontes, J. C. (1986). Handbook of environmental isotope geochemistry. The Terrestrial Environment, 2. Elsevier. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224.
- Froehlich, K., Ivanovich, M., Hendry, M. J., Andrews, J. N., Davis, S. N., Drimmie, R. J., Fabryka-Martin, J., Florkowski, T., Fritz, P., Lehmann, B. E., Loosli, H. H., & Nolte, E. (1991). Application of isotopic methods to dating of very old groundwater: Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6, 465–472. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(91\)90045-Q](https://doi.org/10.1016/0883-2927(91)90045-Q).
- Fromkin, D. (1989). A peace to end all peace: The fall of the Ottoman empire and the creation of the modern Middle East. Macmillan. <https://us.macmillan.com/books/9780805088090/apecetoendallpeace>.
- Fu, B. (1998). A study of pore fluids and barite deposits from hydrocarbon seeps: Deepwater Gulf of Mexico [Unpublished doctoral dissertation]. Louisiana State University.
- Fuge, R., & Johnson, C. C. (2015). Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Applied Geochemistry*, 63, 282–302. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.013>.
- Fujikawa, S., Selyanchyn, R., & Kunitake, T. (2020). A new strategy for membrane-based direct air capture. *Polymer Journal*, 53, 111–119. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-00429-z>.
- Gallegos, T. J., Varela, B. A., Haines, S. S., & Engle, M. A. (2015). Hydraulic fracturing water use variability in the United States and potential environmental implications. *Water Resources Research*, 51(7). <https://doi.org/10.1002/2015WR017278>.
- Gans, K. D., Kharaka, Y. K., Conaway, C. H., Blondes, M. S., Reidy, M. E., Thordsen, J. J., Rowan, E. L., & Engle, M. (2015). Management of reclaimed produced water in California,

- enhanced with the expanded United States Geological Survey Produced Water Geochemical Database [Poster presentation]. Groundwater Resources Association of California, October 2015.
- Gavrieli, I., Starinsky, A., Spiro, B., Aizenshat, Z., & Nielsen, H. (1995). Mechanisms of sulfate removal from subsurface chloride brines: Heletz-Kokhav oilfields, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3525–3533. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00229-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00229-S).
- Gilfillan, S. M. V., Ballentine, C. J., Holland, G., Blagburn, D., Sherwood-Lollar, B., Stevens, S., Schoell, M., & Cassidy, M. (2008). The noble gas geochemistry of natural CO₂ gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1174–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.009>.
- Gillespie, J. M., Davis, T., Stephens, M. J., Ball, L. B., & Landon, M. K. (2019). Groundwater salinity and the effects of produced water disposal in the Lost Hills-Belridge oilfields, Kern County, California. *Environmental Geosciences*, 36, pages 73–96. <https://doi.org/10.1306/eg.02271918009>.
- Giordano, T. H. (2000). Organic matter as transport agent in ore-forming systems. *Reviews in Economic Geology*, 9, 133–156. <https://doi.org/10.5382/Rev.09.07>.
- Giordano, T. H., & Barnes, H. L. (1981). Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions. *Economic Geology*, 76, 2200–2211. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.76.8.2200>.
- Giordano, T. H., & Kharaka, Y. K. (1994). Organic ligand distribution and speciation in sedimentary basin brines, diagenetic fluids, and related ore solutions. In J. Palmer (Ed.), *Geofluids: Origin, migration, and evolution of fluids in sedimentary basins*. Special Publication Number 78 (pp. 175–202). Geological Society of London. <https://www.lyellcollection.org/doi/abs/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.14?download=true>.
- Gislason, S. R., Boenisch, D. W., Stefansson, A., Oelkers, E. H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W. S., Matter, J. M., Stute, M., Axelsson, G., & Fridriksson, T. (2010). Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 537–545. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.013>.
- Global CCS Institute. (2020). Capacity of operational large-scale carbon capture and storage facilities worldwide as of 2020 (in million metric tons per year). Statista. <https://www.statista.com/statistics/1108355/largest-carbon-capture-and-storage-projects-worldwide-capacity/><https://www.statista.com/statistics/1108355/largest-carbon-capture-and-storage-projects-worldwide-capacity/>.
- Godsy, E. M., Hostettler, F. D., Warren, E., Paganelli, V. V., & Kharaka, Y. K. (2003). The fate of petroleum and other organics associated with produced water from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site, Osage County, Oklahoma. In Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (Eds.), *Environmental impacts of petroleum production: Initial results from the*

- Osage-Skiatook petroleum environmental research (OPER) sites, Osage County, Oklahoma (pp. 84-102). US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03-4260
- Gorman, H. S. (1999). Efficiency, environmental quality and oil field brines: The success and failure of pollution control by self-regulation. *Business History Review*, 73(4), 601–640. <https://doi.org/10.2307/3116128>↗.
- Government Accountability Office (GAO). (1989). GAO finds brine still contaminate aquifers. *Oil and Gas Journal*, 87(16 October 1989), 38.
- Government Accountability Office (GAO). (2014). Freshwater: Supply concerns continue and uncertainties complicate planning. US Government Report to Congressional Requesters 14–430. <https://www.gao.gov/assets/gao-14-430.pdf>↗.
- Government of Canada. (2020). Oil sands: A strategic resource for Canada, North America and the global market. Water Management. https://natural-resources.canada.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/energy/pdf/oilsands-sablesbitumineux/14-0704%20Oil%20Sands%20-%20Water%20Management_e.pdf↗.
- Government of Canada. (2021). Environment and natural resources/ energy. <https://www.canada.ca/en/services/environment.html>↗.
- Graf, D. L. (1982). Chemical osmosis and the origin of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1431–1448. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90277-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90277-0)↗.
- Graf, D. L., Meents, W.F., Friedman, I., & Shimp, N.F. (1966). The origin of saline formation waters, III. Calcium chloride waters. *Illinois State Geological Survey Circular* 397.
- Gregory, K. B., Vidic, R. D., & Dzombak, D. A. (2011). Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing. *Elements*, 7, 181–186. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.3.181>↗.
- Ground Water Protection Council and ALL Consulting. (2009). Modern shale gas development in the United States: A primer. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, DE-FG26-04NT15455. <https://www.energy.gov/fecm/articles/modern-shale-gas-development-united-states-primer>↗.
- Ground Water Protection Council. (2019). Produced water report: Regulations, current practices and research needs. Groundwater Protection Council. <https://www.gwpc.org/wp-content/uploads/2019/06/Produced-Water-Full-Report-Digital-Use.pdf>↗.
- Gunter, W. D., & Bird, G. W. (1988). CO₂-production in tar sand reservoirs under in situ steam temperatures: reactive calcite dissolution. *Chemical Geology*, 70, 301–331.
- Gunter, W. D., & Perkins, E. H.. (1991). Use of calcite as a CO₂geobarometer for estimation of reservoir pressures in thermally assisted oil recovery. *The Canadian Mineralogist*, 29, 755–765.

- Gunter, W. D., Perkins, E. H., & McCann T. J. (1993). Aquifer disposal of CO₂-rich gases: Reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(93\)90040-H](https://doi.org/10.1016/0196-8904(93)90040-H).
- Gunter, W. D., Perkins, E. H., & Hutcheon, I. (2000). Aquifer disposal of acid gases: Modeling of water rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied Geochemistry*, 15, 1085–1095.
- Gussone, N., & Dietzel, M. (2016). Calcium isotope fractionation during mineral precipitation from aqueous solution. In N. Gussone, A.-D. Schmitt, A. Heuser, F. Wombacher, M. Dietzel, E. Tipper, & M. Schiller (Eds.), *Calcium stable isotope geochemistry* (pp. 75–110). https://doi.org/10.1007/978-3-540-68953-9_3.
- Haines, S. S., Varela, B. A., Hawkins, S. J., Gianoutsos, N. J., Thamke, J. N., Engle, M. A., Tennyson, M. E., Schenk, C. J., Gaswirth, S. B., Marra, K. R., Kinney, S. A., Mercier, T. J., & Martinez, C. D. (2017). Assessment of water and proppant quantities associated with petroleum production from the Bakken and Three Forks Formations, Williston Basin Province, Montana and North Dakota, 2016 (Fact Sheet 2017-3044). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20173044>.
- Haluszczak, L. O., Rose, A. W., & Kump, L. R. (2013). Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 28, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.002>.
- Hamlin, H. S. (2006). Salt domes in the Gulf Coast aquifer. In R. E Mace, S. C. Davidson, E. S. Angle, & W. F. Mullican (Eds.), *Aquifers of the Gulf Coast of Texas: Report*, 365 (pp. 217–230). Texas Water Development Board. http://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/r365/r365_composite.pdf.
- Hanor, J. S. (1987). Origin and migration of subsurface sedimentary brines. Short Course 21. Society for Sedimentary Geology. <https://doi.org/10.2110/scn.87.21>.
- Hanor, J. S. (1993). Effective hydraulic conductivity of fractured clay beds at a hazardous waste landfill, Louisiana Gulf Coast. *Water Resources Research*, 29, 3691–3698. <https://doi.org/10.1029/93WR01913>.
- Hanor, J. S. (1994). Origin of saline fluids in sedimentary basins. *Geological Society Special Publications*, 78(1), 151–174. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1994.078.01.13>.
- Hanor, J. S. (1996). Variations in chloride as a driving force in siliciclastic diagenesis. In L. J. Crossey, R. Loucks, & M. W. Totten (Eds.), *Diagenesis and fluid flow: Concepts and applications*. Society for Sedimentary Geology (SEPM) Special Publication 55 (pp. 3–12). <https://doi.org/10.2110/pec.96.55.0003>.
- Hanor, J. S. (1997). Limitations on the use of conventional ground water techniques in characterizing the fate of produced water in on-shore Gulf Coast sediments. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 47, 193–199.

- Hanor, J. S. (2000). Barite-celestine geochemistry and environments of formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 193–275. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.4> ↗.
- Hanor, J. S. (2001). Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3721–3732. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00703-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00703-7) ↗.
- Hanor, J. S. (2004). The role of salt dissolution in the geologic, hydrologic and diagenetic evolution of the northern Gulf Coast sedimentary basin. In P. J. Post, D. L. Olson, K. T. Lyons, D. L. Palmer, P. F. Harrison, & N. C. Rosen (Eds.), *Salt sediment interactions and hydrocarbon prosperity: Concepts, applications, and case studies for the 21st century* (pp. 464–501). Society for Sedimentary Geology. <https://doi.org/10.5724/gcs.04.24.0464> ↗.
- Hanor, J. S. (2007). Variation in the composition and partitioning of adsorbed cations at a brine-contaminated crude oil production facility in southeastern Louisiana, USA. *Applied Geochemistry*, 22, 2115–2124. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.003> ↗.
- Hanor, J. S., & McIntosh, J.C. (2006). Are secular variations in seawater chemistry reflected in the compositions of basinal brines? <http://refhub.elsevier.com/B978-0-08-095975-7.00516-7/rf0650> <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.11.054> ↗.
- Hanor, J. S., & McIntosh, J.C. (2007). Diverse origins and timing of formation of basinal brines in the Gulf of Mexico sedimentary basin. *Geofluids*, 7, 227–237. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00177.x> ↗.
- Hanor, J. S., & Sassen, R. (1990). Evidence for large-scale vertical and lateral migration of formation water, dissolved salt and crude oil in the Louisiana Gulf Coast. In D. Schumacher & B. F. Perkins (Eds.), *Gulf Coast oils and gases: Their characteristics, origin, distribution, and exploration and production significance* (293–296). Gulf Coast Section Society of Petrologists and Mineralogists Foundation. <https://doi.org/10.5724/gcs.90.09.0283> ↗.
- Hanor, J. S., & Workman, A. L. (1986). Dissolved fatty acids in Louisiana oil-field brines. *Applied Geochemistry*, 1(9), 37–46. <https://archives.datapages.com/data/bulletns/1984-85/data/pg/0069/0009/1400/1431c.htm> ↗.
- Hanor J. S., Kharaka, Y. K., & Land, L. S. (1988). Geochemistry of water in deep sedimentary basins. *Geology*, 16(6), 560–561 [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0560:PCRGOW>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0560:PCRGOW>2.3.CO;2) ↗.
- Hanor, J. S., Bailey, J. E., Rogers, M. C., & Milner, L. R. (1986). Regional variations in physical and chemical properties of South Louisiana oil field brines. *Gulf Coast Association of Petroleum Geologists Transactions*, 36, 143–149.
- Hanor J. S., Land, L. S., & Macpherson, L. G. (1993). Carboxylic acid anions in formation water, San Joaquin Basin and Louisiana Gulf Coast, USA – Implications for clastic diagenesis: Critical comment. *Applied Geochemistry*, 8, 305–307. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90046-J](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90046-J) ↗.

- Hanshaw, B. B., & Hill, G. A. (1969). Geochemistry and hydrodynamics of the Paradox Basin Region, Utah, Colorado and New Mexico. *Chemical Geology*, 4, 264–294.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(69\)90050-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(69)90050-3).
- Harkness, J. S., Darrah, T. H., Warner, N. R., Whyte, C. J., Moore, M. T., Millot, R., Kloppmann, W., Jackson, R. B., & Vengosh, A. (2017). The geochemistry of naturally occurring methane and saline groundwater in an area of unconventional shale gas development. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 302–334. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.039>.
- Harkness, J. S., Warner, N. R., Ulrich, A., Millot, R., Kloppmann, W., Ahad, J. M. E., Savard, M. M., Gammon, P., & Vengosh, P. (2018). A characterization of the boron, lithium, and strontium isotopic variations of oil sands process-affected water in Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 90, 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.026>.
- Harmon, R. S., & Vannucci, R. (2006). Frontiers in analytical geochemistry — an IGC 2004 perspective. *Applied Geochemistry*, 21, 727–729.
- Harrison, W., & Thyne, G. D. (1992). Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 565–586.
- Hawkins, M. E., Dietman, W. D., & Seward, J. M. (1963). Analysis of brines from oil-productive formations in south Arkansas and north Louisiana. Report of Investigations. US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information.
<https://www.osti.gov/biblio/7356250>.
- Haydon, P. R., & Graf, D. L. (1986). Studies of smectite membrane behavior: temperature dependence, 20–1801C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 115–122.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90055-4).
- Head, I. M., Jones, D. M., & Larter, S. R. (2003). Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426(20), 344–352. <https://doi.org/10.1038/nature02134>.
- Healy, R. W., Alley, W. M., Engle, M. A., McMahon, P. B., & Bales, J. D. (2015). The water-energy nexus—An earth science perspective (Circular 1407). US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/cir1407>.
- Hearst, J. R. & Nelson, P. H. (1985). Well logging for physical properties. McGraw-Hill.
inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18057914h.
- Helgeson, H. C., Owens, C. E., Knox, A. M., & Richard, L. (1998). Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 985–1081.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00219-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00219-6).
- Hem, J. D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. (Water-supply paper 2254) (3rd ed.). US Geological Survey.
<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=>.

- Hepple, R. P., & Benson, S. M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: Performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47, 576–585.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s00254-004-1181-2>.
- Herkelrath, W. N., & Kharaka, Y. K. (2003). Hydrologic controls on the subsurface transport of oil-field brine at the Osage-Skiatook petroleum environmental research “B” site, Oklahoma (Water Resources Investigations 03-4260) (pp. 111–123). US Geological Survey.
<https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216512>.
- Herkelrath, W. N., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., & Abbott, M. M. (2007). Hydrology and subsurface transport of oil-field brine at the US Geological Survey OSPER site “A”, Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22, 2155–2163.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.004>.
- Hermanrud, C., Andresen, T., Eiken, O., Hansen, H., Janbu, A., Lippard, J., Bolas, H. N., Simmenes, T. H., Teige, G. M. G., & Ostmo, S. (2009). Storage of CO₂ in saline aquifers: Lessons learned from 10 years of injection into the Utsira Formation in the Sleipner area. *Energy Procedia*, 1, 1997–2004. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.260>.
- Hesse, R. (1990). Early diagenetic pore water/sediment interaction: Modern offshore basins. In I. A. McIlreath & D. W. Morrow (Eds.), *Diagenesis*. Geoscience Canada Reprint Series 4, 277–316.
- Heydari, E., & Moore, C. H. (1989). Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology*, 17, 1080–1084.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<1080:BDATSR>2.3.CO;2).
- Hidalgo, K. J., Sierra-Garcia, I. N., Dellagnezze, B. M., & de Oliveira, V. M. (2020). Metagenomic insights into the mechanisms for biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the oil supply chain. *Frontiers in Microbiology*, 11, 2250.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.561506>.
- Hitchon, B. (1995). Fluorine in formation water, Alberta Basin, Canada. *Applied Geochemistry*, 10, 357–367. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00004-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00004-4).
- Hitchon, B. (Ed.). (1996a). *Aquifer disposal of carbon dioxide: Hydrodynamic and mineral trapping – Proof of concept*. Geoscience Publishing.
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28064116.
- Hitchon, B. (1996b). Rapid evaluation of the hydrochemistry of a sedimentary basin using only “standard” formation water analysis: Example from the Canadian portion of the Williston Basin. *Applied Geochemistry*, 11, 789–795. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00043-1).
- Hitchon, B. (2000). “Rust” contamination of formation water from producing wells. *Applied Geochemistry*, 15, 1527–1533. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00006-8).

- Hitchon, B. (Ed.). (2009). Pembina Cardium CO_2 monitoring pilot: A CO_2 -EOR project, Alberta, Canada. Geoscience Publishing. <https://geosciencepublishing@gmail.com>.
- Hitchon, B. (Ed.). (2012). Best practices for validating CO_2 geological storage: Observations and guidance from the IEAGHG Weyburn-Midale CO_2 monitoring and storage project. Geoscience Publishing. <https://geosciencepublishing@gmail.com>
- Hitchon, B. (2022). Formation water geochemistry: New perspectives. Geoscience Publishing. For more details, please contact geosciencepublishing@gmail.com.
- Hitchon, B. & Friedman, I. (1969). Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin I: Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1321–1349. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90178-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90178-1).
- Hitchon, B., & Brulotte, M. (1994). Culling criteria for “standard” formation water analyses. *Applied Geochemistry*, 9, 637–645. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90024-8).
- Hitchon, B., Billings, G. K., & Klován, J. E. (1971). Geochemistry and origin of formation water in the western Canada sedimentary basin III: Factors controlling chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 567–598. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1971GeCoA..35..567H/abstract>.
- Hitchon, B., Underschultz, J. R., Bachu, S., & Sauveplane, C. M. (1990). Hydrogeology, geopressures and hydrocarbon occurrences, Beaufort-Mackenzie Basin. *Bulletin of Petroleum Geology*, 38(2), 215–235. <https://doi.org/10.35767/gscpgbull.38.2.215>.
- Hitchon, B., Bachu, S., Underschultz, J. R., & Yuan, L. P. (1995). Industrial mineral potential of Alberta formation water. *Alberta Research Council Bulletin No. 62*.
- Hitchon, B., Gunter, W. D., Gentzís, T., & Bailey, R. T. (1999a). Sedimentary basins and greenhouse gases: A serendipitous association. *Energy Conversion and Management*, 40, 825843. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(98\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(98)00146-0).
- Hitchon, B., Perkins, E. H., & Gunter, W. D. (1999b). Introduction to ground water geochemistry. Geoscience Publishing.
- Hitchon, B., Perkins, E. H., & Gunter, W. D. (2001). Recovery of trace metals in formation water using acid gases from natural gas. *Applied Geochemistry*, 16, 1481–1497. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00004-X).
- Hitchon, B., & Bachu, S. (2017). Arsenic and selenium in formation water: Environmental implications for carbon dioxide storage in geological media. *Transactions of Ecology and the Environment*, 224, 477–488. <https://doi.org/10.2495/ESUS170441>.
- Holland, H. D. (2005). Sea level, sediments, and the composition of seawater. *American Journal of Science*, 305, 220–239. <https://doi.org/10.2475/ajs.305.3.220>.
- Holloway, S. (Ed.). (1996). The underground disposal of carbon dioxide. Final report. British Geological Survey.

- Holloway, S. (2001). Storage of fossil fuel derived carbon dioxide beneath the surface of the Earth. *Annual Review of Energy and the Environment*, 26, 145–166.
<https://doi.org/10.1146/annurev.energy.26.1.145> ↗.
- Holser, W. T. (1979). Review: Trace elements and isotopes in evaporites. In R. G. Burns (Ed.), *Mineralogy, Marine Minerals* (pp. 295–346). Mineral Society of America.
- Horita, J., Zimmerman, H., & Holland, H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the records of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3733–3756. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00884-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00884-5) ↗.
- Horner, R. M., Harto, C. B., Jackson, R. B., Lowry, E. R., Brandt, A. R., Yeskoo, T. W., Murphy, D. J., & Clark, C. E. (2016). Water use and management in the Bakken Shale Oil Play in North Dakota. *Environmental Science and Technology*, volume 50(6), 3275–3282.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04079> ↗.
- Hovorka, S. D., Benson, S. M., Doughty, C. K., Freifeld, B. M., Sakurai, S., Daley, T. M., Kharaka, Y. K., Holtz, M. H., Trautz, R. C., Nance, H. S., Myer, L. R., & Knauss, K. G. (2006). Measuring permanence of CO₂ storage in saline formations – The Frio Experiment. *Environmental Geoscience*, 13, 105–121. <https://doi.org/10.1306/eg.11210505011> ↗.
- Hovorka, S. D., Meckel, T., & Treviño, R. H. (2013). Monitoring a large-volume injection at Cranfield, Mississippi – Project design and recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18, 345–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.03.021> ↗.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., & Perry, E. A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 1: Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 725–737. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2) ↗.
- Huh, Y., Chan, L. H., Zhang, L., & Edmond, J. M. (1998). Lithium and its isotopes in major world rivers: Implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2039–2051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00126-4) ↗.
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum geochemistry and geology* (2nd ed.). W.H. Freeman.
- Hunt, T. S. (1879). *Chemical and geological essays*. Osgood and Company.
- Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157–177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049> ↗.
- Ilgen, A. G., Heath, J. E., Akkutlu, I. Y., Bryndzia, L. T., Cole, D. R., Kharaka Y. K., Kneafsey, T. J., Milliken, K. L., Pyrak-Nolte, L. J., & Suarez-Rivera, R. (2017). Shales at all scales: Exploring coupled processes in mudrocks. *Earth-Science Reviews*, 166, 132–152.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.12.013> ↗.
- Information Handling Service (IHS) Energy Group. (2018). US production and well data. [Database]. <https://www.oilandgasonline.com/doc/pidwights-plus-information-database-0001> ↗.

- Information Handling Service (IHS) Energy Group. (2020). Enerdeq-energy information access and integration platform [Database].
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/oil-gas-tools-enerdeq-browser.html>↗.
- Information Handling Service (IHS) & Cambridge Energy Research Associates (CERA). (2010). Oil Sands, Greenhouse Gases, and US Oil Supply: Getting the Numbers Right, Special Report. <https://cdn.ihs.com/ihs/cera/Oil-Sands-Greenhouse-Gases-and-European-Oil-Supply.pdf>↗.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2007). Climate change 2007: The physical science basis. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, & H. L. Miller (Eds.), The fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2017). AR6 scoping meeting, Addis Ababa, Ethiopia, 1-5 May 2017, AR6-SCOP/Document 2.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2018). Summary for policymakers. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, & T. Waterfield (Eds.), Global warming of 1.5 °C. World Meteorological Organization.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021a). Climate change 2021: The physical science basis. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, & B. Zhou (Eds.), Sixth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. <https://ipcc.ch/report/ar6/wg1/>↗.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2021b). Summary for policymakers. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, & B. Zhou (Eds.), Climate change 2021: The physical science basis: Sixth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. ipcc.ch/report/ar6/wg1/↗.
- International Energy Agency (IEA). (2013). World energy outlook 2013. [IEA world energy outlook 2013.pdf](#)↗.
- International Energy Agency (IEA). (2019). Number of EOR projects in operation globally, 1971-2017. [IEA # projects globally1971-2017](#)↗.

- International Energy Agency (IEA). (2020). Energy technology perspectives 2020: Special report on carbon capture utilization and storage (CCUS in clean energy transitions). <https://iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>.
- International Energy Agency (IEA). (2022). Greenhouse gases. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/carbon-capture-utilisation-and-storage>.
- Ivahnenko, T., Szabo, Z., & Gibs, J. (2001). Changes in sample collection and analytical techniques and effects on retrospective comparability of low-level concentrations of trace elements in ground water. *Water Research*, 35, 3611–3624. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00094-X).
- Jackson, M. P. A., Roberts, D. G., & Snelson, S. (1995). Salt tectonics: A global perspective. Memoir 65. American Association of Petroleum. <https://doi.org/10.1306/M65604>.
- Jackson, R. B., Vengosh, A., Darrah, T. H., Warner, N. R., Down, A., Poreda, R. J., Osborn, S. G., Zhao, K., & Karr, J. D. (2013). Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110, 11250–11255.
- Jenkins, C. (2013). Statistical aspects of monitoring and verification. *International journal of Greenhouse Gas Control*, 13, 215–229.
- Jenne, E. A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in solid and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In R.A. Baker (Ed.), *Trace inorganics in water* (pp. 337–387). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ac60280a848>.
- Johnson, C., Beard, B., & Weaver, S. (2020). *Iron geochemistry: An isotopic perspective*. Springer International.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., & Helgeson, H. C. (1992). SUPCTR92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 bar to 5,000 bar and 0 °C to 1,000 °C. *Computer Geosciences*, 7, 899–947.
- Johnson, J. W., Nitao, J. J., & Knauss, K. G. (2004). Reactive transport modeling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms and sequestration partitioning. In S. J. Baines & R. H. Worden (Eds.), *Geological storage of carbon dioxide: Special publication 233* (pp. 107–128). British Geological Society.
- Johnson, K. S., & Gerber, W. R. (1998). Iodide geology and extraction in northwestern Oklahoma. *Oklahoma Geological Survey Circular*, 10, 73–79.
- Jones, A. C. (2020). CO₂ underground injection regulations: Selected differences for enhanced oil recovery and geologic sequestration. InFocus, 16 June 2020. Congressional Research Service. <https://crsreports.congress.gov/product/pdf/IF/IF11578>.
- Kampbell, D. H., An, Y. J., Smith, M. W., & Abbott, M. A. (2003). Impact of oil production releases on some soil chemical properties at the OSPER sites (Water-Resources

- Investigations number 03-4260) (pp. 103-110). US Geological Survey. pubs.er.usgs.gov/publication/70216510.
- Kargbo, D. M., Wilhelm, R. G., & Campbell, D. J. (2010). Natural gas plays in the Marcellus Shale: Challenges and potential opportunities. *Environmental Science & Technology*, 44, 5679–5684. <https://doi.org/10.1021/es903811p>.
- Karsten, M., & Bachu, S. (2002). Origin, chemistry and flow of formation water in the Mississippian–Jurassic sedimentary succession in the west-central part of the Alberta Basin, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 289–306. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(02\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(02)00018-1).
- Kay, R. T., Bayless, E. R., & Solak, R. A. (2002). Use of isotopes to identify sources of ground water, estimate ground-water-flow rates, and assess aquifer vulnerability in the Calumet Region of northwestern Indiana and northeastern Illinois: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 2002–4213. <https://doi.org/10.3133/wri024213>.
- Kendall, C., & McDonnell, J. J. (Eds.). (2012). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-10239-8>.
- Kendall, C., & Doctor, D. H. (2014). 5.11 Stable isotope applications in hydrologic studies. In H. D. Holland, & K. K. (Eds.), *Treatise on geochemistry*, volume 5 (2nd ed.) (pp. 319–365). US Geological Survey. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05081-7>.
- Kennedy, V. C., Zellweger, G. W., & Jones, B. F. (1974). Filter pore size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resources Research*, 10, 785–789. <https://doi.org/10.1029/WR010i004p00785>.
- Kesler, S. E., Martini, A. M., Appold, M. S., Walter, L. M., Huston, T. J., & Furman, F. C. (1996). Na–Cl–Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 225–233. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00390-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00390-8).
- Khan, N. A., Engle, M., Dungan, B., Holquin, F. O., Xu, P., Carroll, K. C. (2016). Volatile-organic molecular characterization of shale-oil produced water from the Permian Basin. *Chemosphere*, 148, 126–136. [j.chemosphere.2015.12.116](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.116).
- Kharaka, Y. K. (1971). *Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: Experimental and field investigations* (Unpublished doctoral dissertation). University of California, Berkeley.
- Kharaka, Y. K., & Berry, F. A. F. (1973). Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: I. Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 2577–2603. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90267-6).
- Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F., & Friedman, I. (1973). Isotopic composition of oil-field brines from Kettleman North Dome oil field, California and their geologic implications.

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 1899–1908.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90148-8).
- Kharaka, Y. K., & Berry, F. A. F. (1974). The influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface water from Miocene sediments at Kettleman North Dome, California. *Water Resources Research*, 10, 313–327.
<https://doi.org/10.1029/WR010i002p00313>.
- Kharaka, Y. K., & Smalley, W. C. (1976). Flow of water and solutes through compacted clays. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 60, 973–980.
<https://doi.org/10.1306/C1EA35F0-16C9-11D7-8645000102C1865D>.
- Kharaka, Y. K., Brown, P. M., & Carothers, W. W. (1978). Chemistry of water in the geopressured zone from coastal Louisiana—Implications for geothermal development. *Geothermal Resources Council Transactions*, 2, 371–374.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S., Wright, V. A., & Carothers, W. W. (1979). Geochemistry of formation water from Pleasant Bayou number 2 well and adjacent areas in coastal Texas. In W. L. Dorfman & M. H. Fisher (Eds.), *Proceedings of the Fourth United States Gulf Coast Geopressured/Geothermal Energy Conference: Research and Development*. Austin, TX, USA, October 29–31, 1, 168–193.
- Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F., & Campbell, A. (1980). Geochemistry of geopressured geothermal water from the northern Gulf of Mexico and California basins. *Proceedings of the Third International Symposium on Water-Rock Interaction*, July 14, 1980, Edmonton, AB, Canada. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/8473242>.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S., & Carothers, W. W. (1980). Predicted corrosion and scale formation properties of geopressured-geothermal water from the northern Gulf of Mexico Basin. *Journal of Petroleum Technology*, 32, 319–324. <https://doi.org/10.2118/7866-PA>.
- Kharaka, Y. K., Carothers, W. W., & Rosenbauer, R. J. (1983). Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 397–402.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90262-4).
- Kharaka, Y. K., Hull, R. W., & Carothers, W. W. (1985). Water-rock interactions in sedimentary basins. In D. L. Gautier, Y. K. Kharaka, & Surdam, R. C. (Eds.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Short course 17 (79–176)*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
sedimentary-geology-store.com/catalog/book/relationship-organic-matter-and-mineral-dia-genesis.
- Kharaka, Y. K., Law, L. M., Carothers, W. W., & Goerlitz, D. F. (1986). Role of organic species dissolved in formation water in mineral diagenesis. In D. L. Gautier (Ed.), *Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Special issue 38 (pp. 111–122)*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.

- Kharaka, Y. K., & Carothers, W. W. (1986). Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brine. In P. Fritz, & J. C. Fontes (Eds.), *Handbook of environmental isotope geochemistry* (pp. 305–360). International Atomic Energy Agency.
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20059224h ↗.
- Kharaka, Y. K. (1986). Origin and evolution of water and solutes in sedimentary basins. In B. Hitchon, S. Bachu, & C. M. Sauveplane (Eds.), *Hydrology of sedimentary basins: Application to exploration and exploitation. Proceedings of 3rd Canadian/American Conference on Hydrogeology, Banff, AB, Canada, June 22–26, 1986*. National Water Well Association. <https://searchworks.stanford.edu/view/223135> ↗.
- Kharaka, Y. K., Maest, A. S., Carothers, W. W., Law, L. M., & Fries, T. L. (1987). Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome Basin, USA. *Applied Geochemistry*, 2, 543–561. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90008-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90008-4) ↗.
- Kharaka, Y. K., & Specht, D. J. (1988). The solubility of noble gases in crude oil at 25–100 ° C. *Applied Geochemistry*, 3, 137–144.
[https://doi.org/10.1016/0883-2927\(88\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(88)90001-7) ↗.
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E. H., & DeBaal, J. D. (1988). SOLMINEQ 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. Water-Resources Investigations Report 88-4227. <https://doi.org/10.3133/wri884227> ↗.
- Kharaka, Y. K., & Carothers, W. W. (1988). Geochemistry of oil-field water from the North Slope, Alaska. *United States Geological Survey Professional Paper*, 1399, 551–561, [dgggs.alaska.gov/pubs/id/4168](https://pubs.usgs.gov/pubs/id/4168) ↗.
- Kharaka, Y. K., & Specht, D. J. (1988). The solubility of noble gases in crude oil at 25–100 ° C. *Applied Geochemistry*, 3, 137–144.
- Kharaka, Y. K., & Mariner, R. H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. In N. D. Naeser, & T. H. McCulloh (Eds.), *Thermal history of sedimentary basins* (pp. 99–117). Springer-Verlag.
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-3492-0_6 ↗.
- Kharaka, Y. K., & Thordsen, J. J. (1992). Stable isotope geochemistry and origin of water in sedimentary basins. In N. Clauer, & S. Chaudhuri (Eds.), *Isotope signatures and sedimentary records* (pp. 411–466). Springer-Verlag.
<http://link.springer.com/book/10.1007/BFb0009858> ↗.
- Kharaka, Y. K., Ambats, G., & Thordsen, J. J. (1993a). Distribution and significance of dicarboxylic acid anions in oil-field water. *Chemical Geology*, 107, 499–501.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90239-F](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90239-F) ↗.
- Kharaka, Y. K., Lundegard, P. D., Ambats, G., Evans, W. C., & Bischoff, J. L. (1993b). Generation of aliphatic acid anions and carbon dioxide by hydrous pyrolysis of crude oils. *Applied Geochemistry*, 8, 317–324. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90001-W](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90001-W) ↗.

- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., & Ambats, G. (1995). Environmental degradation associated with exploration for and production of energy sources in USA. In Y. K. Kharaka, & O. V. Chudaev (Eds.), *WRI-8: Proceedings of the Eighth International Symposium on the Water Rock Interaction*, Vladivostok, Russia, August 15–19, 1995. (pp. 25–30). Balkema.
<https://www.worldcat.org/title/water-rock-interaction-proceedings-of-the-8th-international-symposium-on-water-rock-interaction-wri-8-vladivostok-russia-15-19-august-1995/oclc/33452759>.
- Kharaka, Y. K., & Wanty, R. B. (1995). Water quality degradation associated with natural energy sources (Circular number 1108, 25–27). US Geological Survey.
- Kharaka, Y. K., & Wanty, R. B. (1997). United States Geological Survey research on saline water co-produced with energy sources (Fact Sheet FS-003-97). US Geological Survey.
pubs.usgs.gov/fs/1997/fs003-97/FS-003-97.html.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Evans, W. C., & Kennedy, B. M. (1999). Geochemistry and hydromechanical interactions of fluids associated with the San Andreas fault system, California. In W. C. Haneberg, L. B. Goodwin, P. S. Mozley, & J. C. Moore (Eds.), *Faults and subsurface fluid flow in the shallow crust*. AGU Geophysical Monograph Series, 113, 129–148. American Geophysical Union.
- Kharaka, Y. K., Leong, L. Y. C., Doran, G., & Breit, G. N. (1998, October). Can produced water be reclaimed? Experience with the Placerita oil field, California. In K. L. Sublette (Ed.), *Environmental issues in petroleum exploration, production and refining*. Proceedings of the 5th Integrated Petroleum Environmental Consortium Meeting, Albuquerque, New Mexico. [CD-ROM].
- Kharaka, Y. K., Lundegard, P. D., & Giordano, T. H. (2000). Distribution and origin of organic ligands in subsurface water from sedimentary basins. *Reviews in Economic Geology*, 9, 119–132. <https://doi.org/10.5382/Rev.09.06>.
- Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (2003). Environmental impacts of petroleum production: Initial results from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research Sites, Osage County, Oklahoma (Water-Resources Investigations Report 03-4260). US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/wri034260>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Herkelrath, W. N. (2005). Impact of petroleum production on ground and surface water: Results from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site A, Osage County, Oklahoma. *Environmental Geosciences*, 12, 127–138. <https://doi.org/10.1306/eg.11160404038>.
- Kharaka, Y. K., & Dorsey, N. (2005). Environmental issues of petroleum exploration and production. *Environmental Geosciences*, 12(2), 61–63.
<https://archives.datapages.com/data/deg/2005/INTRO/INTRO.HTM>.

- Kharaka, Y. K., & Mariner, R. H. (2005). Geothermal systems. In J. K. Aggarwal, & K. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science* (pp. 243–270). Springer-Verlag. <https://ink.springer.com/book/10.1007/1-4020-3023-1>.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Hovorka, S. D., Gunter, W. D., Knauss, K. G., & Freifeld, B. M. (2006a). Gas-water-rock interactions in Frio formation following CO₂ injection: Implications to the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34, 577–580. <https://doi.org/10.1130/G22357.1>.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Nance, H. S. (2006b). Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Geology*, 34(7), 577–580. <https://doi.org/10.1130/G22357.1>.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Nance, H. S. (2006c). Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1–3), 183–186. [https://doi.org/10.1016/j.ge\(1-3\).plo.2005.11.077](https://doi.org/10.1016/j.ge(1-3).plo.2005.11.077).
- Kharaka, Y. K., & Otton, J. K. (2007). Environmental issues related to oil and gas exploration and production. *Applied Geochemistry*, 22, 2095–2098.
- Kharaka, Y. K., Kakouros, E., Thordsen, J. J., Ambats, G., & Abbott, M. M. (2007a). Fate and groundwater impacts of produced water releases OSPER "B" site, Osage County, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22(2), 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.005>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., Cole, D. R., Phelps, T. J., & Bullen, T. D. (2007b). Potential environmental issues of CO₂ storage in saline aquifers: Geochemical results from the Frio Brine pilot tests, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, A481–A481. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.010>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Hovorka, S. D., Nance, H. S., Cole, D. R., Phelps, T. J., & Knauss, K. G. (2009). Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 24, 1106–1112. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.010>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Kakouros, E., Ambats, G., Herkelrath, W. N., Beers, S. R., Birkholzer, J. T., Apps, J. A., Spycher, N. F., Zheng, L., Trautz, R. C., Rauch, H. W., & Gullickson, K. S. (2010a). Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana. *Environmental Earth Sciences*, 7, 417–422. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0401-1>.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Bullen, T. D., Cole, D. R., Phelps, T. J., Birkholzer, & Hovorka, J., S. (2010b). Near surface and deep subsurface monitoring for successful geologic sequestration of CO₂. In P. Birkle, & I. S. Torres-Alvarado (Eds.), *Proceedings of WRI-13* (pp. 867–870). Balkema. <https://www.researchgate.net/publication/328696085>.

- Kharaka, Y. K., & Cole, D. R. (2011). Geochemistry of geologic sequestration of carbon dioxide. In R. S. Harmon, A. Parker (Eds.), *Frontiers in geochemistry: Contribution of geochemistry to the study of the Earth* (pp. 136–174). Blackwell. <https://doi.org/10.2138/am.2012.594>↗.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Conaway, C. H., & Thomas, R. B. (2013). The energy-water nexus: Potential groundwater-quality degradation associated with production of shale gas. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 417–422. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.132>↗.
- Kharaka, Y. K., & Hanor, J. S. (2014). 7.14 Deep fluids in sedimentary basins. In H.D. Holland, & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on geochemistry, volume 7* (2nd ed.) (pp. 471–515). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00516-7>↗.
- Kharaka, Y. K. (2016). Chemical composition and fate of produced water and crude releases from the Greka Energy Petroleum Production facilities, Cat Canyon and Zaka oil fields, Santa Barbara County, California. Expert witness report. US Environmental Protection Agency.
- Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Bullen, T., Ambats, G., & Fitzpatrick, J. (2017). Iron isotopes used to investigate water-rock interactions and well-pipe corrosion as sources of dissolved Fe in brine from CO₂ storage sites. *Proceedings of the 12th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-12)*, September 17-22, Copper Mountain, Colorado.
- Kharaka, Y. K., Abedini, A. A., Gans, K. D., Thordsen, J. J., Beers, S. R., & Thomas, R. B. (2018). Changes in the chemistry of groundwater reacted with CO₂: Comparison of results from laboratory experiments and the ZERT field site, Bozeman, Montana, USA. *Applied Geochemistry*, 98, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.017>↗.
- Kharaka, Y. K., Gans, K., Thordsen, J., Blondes, M., & Engle, M. (2019). Geochemical data for produced water from conventional and unconventional oil and gas wells: Results from Colorado, USA. *E3S Web of Conferences*, 98(03002). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199803002>↗.
- Kharaka, Y. K., Gans, K., Thordsen, J., Rowan, E., Blondes, M., Engle, M., & Conaway, C. (2020). Chemical composition of formation water in shale and tight reservoirs: A basin-scale perspective. In T. Dewers, J. Heath, & M. Sanchez (Eds.), *Shale: Subsurface science and engineering* (pp. 27–44). John Wiley & Sons. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=↗>.
- Kimball, B. A. (1984). Ground water age determinations, Piceance Creek Basin, Colorado. In B. Hitchon, & E. I. Wallick (Eds.), *Proceedings, First Canadian/American Conference on Hydrogeology: Practical Applications of Ground Water Geochemistry* (pp. 267–283). National Water Well Association.
- Knauss, K. G., Johnson, J. W., & Steefel, C. I. (2005). Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir-rock interactions on the geologic

- sequestration of CO₂. *Chemical Geology*, 217(3–4), 339–350.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.017>.
- Knauth L. P. (1988). Origin and mixing history of brines, Palo Duro Basin Texas, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 3(5), 455–479. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(88\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0883-2927(88)90019-4).
- Knauth, L. P., & Beeunas, M. A. (1986). Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(3), 419–433.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90195-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90195-X).
- Kolak, J. J., & Burruss, R. C. (2006). Geochemical investigation of the potential for mobilizing non-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds. *Energy Fuels*, 20(2), 566–574. <https://doi.org/10.1021/ef050040u>.
- Kondash, A. J., Redmon, J. H., Lambertini, E., Feinstein, L., Weinthal, E., Cabrales, L., & Vengosh, A. (2020). The impact of using low-saline oilfield produced water for irrigation on water and soil quality in California. *Science of the Total Environment*, 733, 139392.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.1393920048-9697>.
- Kraemer, T. F., & Reid, D. F. (1984). The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the United States Gulf Coast region. *Isotope Geosciences*, 2(2), 153–174.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90186-4).
- Kraemer, T. F., & Kharaka, Y. K. (1986). Uranium geochemistry in geopressed geothermal aquifers of the United States Gulf Coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6), 1233–1238. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90406-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90406-0).
- Kryukov, P. A., Zhuchkova, A. A., & Rengarten, E. F. (1962). Change in the composition of solutions pressed from clays and ion exchange resins. *Akademiia Nauk SSSR Earth Sciences Section*, 144, 167–169.
- Land, L. S. (1995). The role of saline formation water in crustal cycling. *Aquatic Geochemistry*, 1, 137–145.
- Land, L. S. & Macpherson, G. L. (1992a). Geothermometry from brine analyses: Lessons from the Gulf Coast, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7(4), 333–340. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90023-V](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90023-V).
- Land, L. S., & Macpherson, G. L. (1992b). Geochemistry of formation water, Plio-Pleistocene reservoirs, offshore Louisiana. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 100(6), 943–967. [10.1306/02101615027](https://doi.org/10.1306/02101615027).
- Land, L. S., & Prezbindowski, D. R. (1981). The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, south central Texas, U.S.A. *Journal of Hydrology*, 54(1–3), 51–74. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90152-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90152-9).
- Land, L. S., & Fisher, R. S. (1987). Wilcox sandstone diagenesis, Texas Gulf Coast: A regional isotopic comparison with the Frio Formation. In J. D. Marshall (Ed.), *Diagenesis of*

- sedimentary sequences. Special publication number 36 (pp. 219–235). Geological Society of America.
- Land, L. S., Macpherson, G. L., & Mack, L. E. (1988). The geochemistry of saline formation water, Miocene offshore Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 38, 503–511.
<https://archives.datapages.com/data/gcags/data/038/038001/0503.htm> ↗.
- Land, L. S., Eustice, R. A., Mack, I. E., & Horita, J. (1995). Reactivity of evaporites during burial: an example from the Jurassic of Alabama. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(18), 3765–3778. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00262-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00262-X) ↗.
- Lane, A. C. (1908). Annual Report for 1908 / Notes on the Geological Section of Michigan. Board of Geological Survey.
- Larter, S., Huang, H., Adam, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C., & Fowler, M. (2006). The controls in the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II. Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90(6), 921–938. <https://doi.org/10.1306/01270605130> ↗.
- Lattanzio, R. K. (2014). Canadian oil sands: Life-cycle assessments of greenhouse gas emissions. Congressional Research Service Report for Congress 7-5700.
https://www.everycrsreport.com/files/20130315_R42537 ↗.
- Lee, L., & Helsel, D. (2005). Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. *Applied Geochemistry*, 20(8), 1560–1570,
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.03.008> ↗.
- Leger, W. L. (1988). Salt dome related diagenesis of Miocene sediments, Black Bayou Field, Cameron Parish, Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 38, 525–534. <https://www.osti.gov/biblio/6180778h> ↗.
- Lewan, M. D., & Fisher, J. B. (1994). Organic acids from petroleum source rocks. In E. D. Pittman, & M. D. Lewan (Eds.), *Organic acids in geological processes* (pp. 70–114). Springer.
- Lewis, J. (2022). Carbon capture and storage project in Western Australia only operated at just over half of its stated capacity in the 2021 financial year. *Upstream*, February 16, 2022.
- Lico, M. S., Kharaka, Y. K., Carothers, W. W., & Wright, V. A. (1982). Methods for collection and analysis of geopressured, geothermal and oil-field water (Water Supply Paper Report W 2194). US Geological Survey. <https://doi.org/10.2172/5407477> ↗.
- Lin, G., & Nunn, J. A. (1997). Evidence for recent migration of geopressured fluids along faults in Eugene Island, Block 330, offshore Louisiana, from estimates of pore water salinity. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 47, 419–424.
<https://archives.datapages.com/data/gcags/data/047/047001/0419.htmh> ↗.

- Little, R. E., Jr. (2003). An investigation of a salt dome environment at South Timbalier 54, Gulf of Mexico [Unpublished master's thesis]. Louisiana State University.
- Liu, D., Li, J., Zou, C., Cui, H., Ni, Y., Liu, J., Wu, W., Zhang, L., Coyte, R., Kondash, A. J., & Vengosh, A. (2020). Recycling flowback water for hydraulic fracturing in Sichuan Basin, China: Implications for gas production, water footprint, and water quality of regenerated flowback water. *Fuel*, 272, 117621. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117621> ↗.
- Loosli, H. H., & Purtschert, R. (2005). Rare gases. In P. K. Aggarwal, J. R. Gat, & K. F. O. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a developing science* (pp. 91–96). Springer.
- Losh, S., Walter, L., Muelbroek, P., Martini, A., Cathles, L., & Whelan, J. (2002). Reservoir fluids and their migration into the South Eugene Island Block 330 reservoirs, offshore Louisiana. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86, 1463–1488. <https://doi.org/10.1306/61EEDCCE-173E-11D7-8645000102C1865D> ↗.
- Lowenstein, T. K., & Timofeeff, M. N. (2008). Secular variations in seawater chemistry as a control on the chemistry of basinal brines: A test of the hypothesis. *Geofluids*, 8, 77–92. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00206.x> ↗.
- Lowenstein, T. K., Hardie, L. A., Timofeeff, M. N., & Demicco, R. V. (2003). Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31, 857–860. <https://doi.org/10.1130/G19728R.1> ↗.
- Lu, J. M., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Horita, J., Karamalidis, A., Griffith, C., Hakala, J. A., Ambats, G., Cole, D. R., Phelps, T. J., Manning, M. A., Cook, P. J., & Hovorka, S. D. (2012). CO₂-rock-brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, U.S.A. *Chemical Geology*, 291, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.020> ↗.
- Lu, Z., Hummel, S. T., Lautz, L. K., Hoke, G. D., Zhou, X., Leone, J., & Siegel, D. I. (2014). Iodine as a sensitive tracer for detecting influence of organic-rich shale in shallow groundwater. *Applied Geochemistry*, 60, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.019> ↗.
- Luderer, G., Vrontisi, Z., Bertram, C., Edelenbosch, O. Y., Pietzcker, R. C., Rogelj, J., De Boer, H. S., Drouet, L., Emmerling, J., Fricko, O., Fujimori, S., Havlík, P., Iyer, G., Keramidas, K., Kitous, A., Pehl, M., Krey, V., Riahi, K., Saveyn, B., ... Kriegler, E. (2018). Residual fossil CO₂ emissions in 1.5-2 °C pathways. *Nature Climate Change*, 8, 626–633. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0198-6> ↗.
- Lund, S., & Dvory, N. Z. (2020). Magnitude 5.0 earthquake shakes West Texas, <https://doi.org/0.6084/m9.figshare.12045213> ↗.
- Lundegard, P. D., & Kharaka, Y. K. (1994). Distribution of organic acids in subsurface water. In E. D. Pittman, & M. D. Lewan (Eds.), *Organic acids in geological processes* (pp. 40–69). Springer.

- Lundegard, P. D., & Trevena, A. S. (1990). Sandstone diagenesis in the Pattani Basin (Gulf of Thailand): History of water–rock interaction and comparison with the Gulf of Mexico. *Applied Geochemistry*, 5, 669–685.
- Maas, E. V., & Grattan, S. R. (1999). Crop yields as affected by salinity in agricultural drainage. In R. W. Skaggs, & J. van Schilfhaarde (Eds.), *Agronomy monograph (volume 38)*. ASA, CSSA, SSSA.
- MacDowell, N., Fennell, P. S., Shah, N., & Maitland, G. C. (2017). The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*, 7, 243–249. <https://doi.org/10.1038/nclimate3231>.
- Macêdo-Júnior, B. S., Silva, L., Silva, D., & Ruzene, D. (2020). Produced water: an overview of treatment technologies. *International Journal for Innovation Education and Research*, 8(4), 207–224. <https://doi.org/10.31686/ijer.vol8.iss4.2283>.
- MacGowan, D. B., & Surdam, R. C. (1990). Importance of organic–inorganic interactions during progressive clastic diagenesis. In D. C. Melchior, & R. L. Bassett (Eds.), *Chemical modeling of aqueous systems II. Symposium series 416* (pp. 494–507). American Chemical Society.
- Machel, H. G. (2001). Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140, 143–175. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7).
- Mackin, J. E. (1987). Boron and silica behavior in salt-marsh sediments: Implications for paleo-boron distributions and the early diagenesis of silica. *American Journal of Science*, 287, 197–241. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.3.197>.
- Macpherson, G. L. (1992). Regional variations in formation water chemistry: Major and minor elements, Frio Formation fluids, Texas. *Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 740–757. <https://doi.org/10.1306/BDF88C6-1718-11D7-8645000102C1865D?sid=semanticscholar>.
- Madhumitha, J. (2021). Largest global carbon sequestration projects in operation 2020. Statista. [Madjumitha 2021 Largest carbon capture 2020](#)
- Maloney, K. O., Baruch-Mordo, S., Patterson, L. A., Nicot, J. P., Entekin, S. A., Fargione, J. E., Kiesecker, J. M., Konschnik, K. E., Ryan, J. N., Trainor, A. M., Saiers, J. E., & Wiseman, H. J. (2017). Unconventional oil and gas spills: Materials, volume s and risks to surface water in four states of the United States. *Science of the Total Environment*, 581–582, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.142>.
- Manheim, F. T., & Horn, M. K. (1968). Composition of deeper subsurface water along the Atlantic Continental Margin. *Southeastern Geology*, 9(4), 215–231. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70206900>.

- Manheim, F. T., & Bischoff, J. L. (1969). Geochemistry of pore water from the Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern Gulf of Mexico. *Chemical Geology*, 4, 63-82, [10.1016/0009-2541\(69\)90040-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(69)90040-0).
- Marschall, H., & Foster, G. (2018). *Boron isotopes: The fifth element*. Springer Nature. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-64666-4>.
- Martin, A., Jr. & Whiteman, Jr., C. D. (1988). Geohydrology and regional ground-water flow of the coastal lowlands aquifer system in parts of Louisiana, Mississippi, Alabama and Florida-A preliminary analysis (Water Resources Investigations Report 88-4100). United States Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri884100>.
- Martinez, C., & Preston, T. M. (2018). Oil and gas development footprint in the Piceance Basin, western Colorado. *Science of the Total Environment*, 616–617, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.280>.
- Maugeri, L. (2006). *The age of oil: The mythology, history and future of the world's most controversial resource*. Praeger.
- Mazor, E. (1997). *Chemical and isotopic groundwater hydrology: The applied approach*. Dekker.
- Mazor, E., & Kharaka, Y. K. (1981). Atmospheric and radiogenic noble gases in geopressured–geothermal fluids: northern Gulf of Mexico basin. In D. G. Bebout, & A. L. Bachman (Eds.), *Proceeding of the Fifth Conference Geopressured–Geothermal Energy*, October 13–15, 1981, Louisiana State University (pp. 197–200). Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://www.osti.gov/servlets/purl/7369443>.
- Mazurek, M., Oyama, T., Wersin, P., & Alt-Epping, P. (2015). Pore-water squeezing from indurated shales. *Chemical Geology*, 400, 106–121. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.008>.
- McCaffrey, M. A., Lazar, B., & Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 928–937. <https://doi.org/10.1306/212F8CAB-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- McFeeley, M. (2012). State hydraulic fracturing disclosure rules and enforcement: A comparison (Issue Brief 1b:12-06-A). Natural Resources Defense Council. <https://nrdc.org/resources/state-hydraulic-fracturing-disclosure-rules-and-enforcement-comparison>.
- McIntosh, J. C., Walter, L. M., & Martini, A. M. (2002). Pleistocene recharge to midcontinent basins: effects on salinity structure and microbial gas generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1681–1700. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00885-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00885-7).
- McIntosh, P., Schulthess, C. P., Kuzovkina, Y. A., Guillard, K. (2017). Bioremediation and phytoremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) under various conditions.

- International. Journal of Phytoremediation, volume 19, 755–764.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1284753>.
- McMahon, P. B., Barlow, J. R. B., Engle, M. A., Belitz, K., Ging, P. B., Hunt, A. G., Jurgens, B. C., Kharaka, Y. K., Tollett, R. W., & Kresse, T. M. (2017). Methane and benzene in drinking-water wells overlying the Eagle Ford, Fayetteville and Haynesville shale hydrocarbon production areas. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6727–6734.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00746>.
- McMahon, P. B., Kulongoski, J. T., Vengosh, A., Cozzarelli, I. M., Landon, M. K., Kharaka, Y. K., Gillespie, J. M., & Davis, T. A. (2018). Regional patterns in the geochemistry of oil-field water, southern San Joaquin Valley, California, USA. *Applied Geochemistry*, 98, 127–140.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.015>.
- McMahon, P. B., Vengosh, A., Davis, T. A., Landon, M. K., Tyne, R. L., Wright, M. T., Kulongoski, J. T., Hunt, A. G., Barry, P. H., Kondash, A. J., Wang, Z., & Ballentine, C. J. (2019). Occurrence and sources of radium in groundwater associated with oil fields in the southern San Joaquin Valley, California. *Environmental Science & Technology*, 53, 9398–9406. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02395>.
- McMahon, P. B., Landon, M. K., Davis, T., Wright, M., Rosecrans, C. Z., Anders, R., Land, M., Kulongoski, J. T., & Hunt, A. (2021). Relative risk of groundwater-quality degradation near California (USA) oil fields estimated from ^3H , ^{14}C and ^4He . *Applied Geochemistry*, 131, 105024. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105024>.
- McManus, K. M., & Hanor, J. S. (1993). Diagenetic evidence for massive evaporite dissolution, fluid flow, and mass transfer in the Louisiana Gulf Coast. *Geology*, 21, 727–730.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0727:DEFMED>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0727:DEFMED>2.3.CO;2).
- McMillion, L. G. (1965). Hydrological aspects of disposal of oil-field brines in Texas. *Groundwater*, 3(4), 36–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1965.tb01228.x>.
- McNutt, M. K., Camilli, R., Crone, T. J., Guthrie, G. D., Hsieh, P. A., Ryerson, T. B., Savas, O., & Shaffer, F. (2012). Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(5), 20260–20267.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1112139108>.
- McWhorter, D. B., Poeter, E. P., & Woessner, W. W. (2020). Box 3 Foundation for understanding hydraulic head and hydraulic potential. In W. W. Woessner, & E. P. Poeter, *Hydrogeologic properties of earth materials and principles of groundwater flow* (pp. 142–148). The Groundwater Project.
<https://gw-project.org/books/hydrogeologic-properties-of-earth-materials-and-principles-of-groundwater-flow/>.

- Meckel, T. A., Bump, A. P., Hovorka, S. D., & Treviño, R. H. (2021). Carbon capture, utilization, and storage hub development on the Gulf Coast: Greenhouse Gases. *Science and Technology*, 11(4), 619–632. <https://doi.org/10.1002/ghg.2082>.
- Meisler, H. (1989). The occurrence and geochemistry of salty ground water in the northern Atlantic coastal plain (Professional Paper 1404-D). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1404D>.
- Meisler, H., Miller, J. A., Knobel, L. L., & Wait, W. (1988). Region 22, Atlantic and eastern gulf coastal plain in the geology of North America. In W. Back, J. S. Rosenshein, & P. R. Seaber (Eds.), *Hydrogeology* (pp. 209–218). Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-O2.209>.
- Merino, E. (1975). Diagenesis in tertiary sandstones from Kettleman North Dome. California — II. Interstitial solutions: Distribution of aqueous species at 100 °C and chemical relation to the diagenetic mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 1629–1645. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90085-X).
- Merino, E., Girard, J. P., & May, M. T. (1997). Diagenetic mineralogy, geochemistry, and dynamics of Mesozoic arkoses, Hartford rift basin, Connecticut, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 67, 212–224. <https://doi.org/10.1306/D4268536-2B26-11D7-8648000102C1865D>.
- Merino, E., Canals, À., & Fletcher, R. (2006). Genesis of self-organized zebra textures in burial dolomites: Displacive veins, induced stress, and dolomitization. *Geologica Acta*, 4, 383–393. https://www.researchgate.net/publication/28118502_Genesis_of_self-organized_zebra_textures_in_burial_dolomites_displacive_veins_induced_stress_and_dolomitization.
- Merino, E., & Canals, À. (2011). Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: Self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *American Journal of Science*, 311, 573–607. <https://doi.org/10.2475/07.2011.01>.
- Merino, E., & Canals, À. (2018). Reply to Comment by D. W. Morrow on Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: Self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *American Journal of Science*, 318, 887–892. <https://doi.org/10.2475/07.2011.01>.
- Meyer, R. F., Attanasi, E. D., & Freeman, P.A. (2007). Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world (Open-File Report 2007-1084). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr20071084>.
- Michel, J. (2011). 1991 Gulf war oil spill. In M. Fingas (Ed.), *Oil spill science and technology* (2nd ed.) (pp. 1127–1132). Elsevier. <https://sciencedirect.com/book/9780128094136/oil-spill-science-and-technologyht>.

- Michel, J., Owens, E. H., Zengel, S., Graham, A., Nixon, Z., Allard, T., Holton, W., Reimer, P.D., Lamarche, A., White, M., Rutherford, N., Childs, C., Mauseth, G., Challenger, G., & Taylor, E. (2013). Extent and degree of shoreline oiling: Deepwater horizon oil spill, Gulf of Mexico, USA. *PLoS ONE*, 8(6), e65097. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065087> ↗.
- Miller, H., Dias, K., Hare, H., Borton, M. A., Blotvogel, J., Danforth, C., Wrighton, K., Ippolito, J.A., & Borch, T. (2020). Reusing oil and gas produced water for agricultural irrigation: effects on soil health and the soil microbiome. *Science of the Total Environment*, 722, 137888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137888> ↗.
- Mir-Babayev, Y. (2021). The Bibi-Heybat oil field: The 175th anniversary of the first oil well in the world. *American Association of Petroleum Geologists Explorer*, 42(8), 16–21. <https://explorer.aapg.org/story/articleid/61005/the-bibi-heybat-oil-field> ↗.
- Moldovanyi, E. P., & Walter, L. M. (1992). Regional trends in water chemistry, Smackover Formation, southwest Arkansas: Geochemical and physical controls. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 76, 864–894, <https://doi.org/10.1306/BDF890C-1718-11D7-8645000102C1865D> ↗.
- Molofsky, L. J., Connor, J. A., Farhat, S. K., Wylie, A. S., & Wagner, T. (2011). Methane in Pennsylvania groundwater unrelated to Marcellus shale hydraulic fracturing. *Oil and Gas Journal*, 109. <https://www.ogj.com/home/article/17298166/methane-in-pennsylvania-water-wells-unrelated-to-marcellus-shale-fracturing> ↗.
- Molofsky, L. J., Connor, J. A., McHugh, T. E., Richardson, S. D., Woroszlyo, C., & Alvarez, P. A. (2016). Environmental factors associated with natural methane occurrence in the Appalachian Basin. *Groundwater*, 54(7), 656–668. <https://doi.org/10.1111/gwat.12401> ↗.
- Moore, J., Adams, M., Allis, R., Lutz, S., & Rauzi S. (2005). Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: An example from the Springerville–St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology*, 217, 365–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.019> ↗.
- Moran, J. E., Fehn, U., & Hanor, J. S. (1995). Determination of source ages and migration patterns of brines from the US Gulf Coast using ¹²⁹I. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 5055–5069. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00360-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00360-6) ↗.
- Moritis, G. (2009). Special Report: More CO₂-EOR projects likely as new CO₂ supply sources become available. *Oil & Gas Journal*, December 2009.
- Morse, J. W., Hanor, J. S., & He, S. (1997). The role of brines in carbonate mineral mass transport in sedimentary basins. *Society of Economic Petrologists and Mineralogists Special Publication*, 57, 41–52.

- Müller, D. W., McKenzie, J. A., & Mueller, P. A. (1990). Abu Dhabi sabkha, Persian Gulf, revisited: Application of strontium isotopes to test an early dolomitization model. *Geology*, 18(7), 618–621. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018<0618:ADSPGR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<0618:ADSPGR>2.3.CO;2).
- Muramatsu, Y., Fehn, U., & Yoshida, U. (2001). Recycling of iodide in fore-arc areas: evidence from the iodide brines in Chiba, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 583–593. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00483-6).
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. (2018). Onshore unconventional hydrocarbon development: Induced seismicity and innovations in managing risk—Day 2: Proceedings of a workshop. The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25083>.
- National Energy Technology Laboratory (NETL). (2013). Quality guidelines for energy system studies: Estimating plant costs using retrofit difficulty factors. US DOE/NETL.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1989). Toxicologic review of selected chemicals: Carbon dioxide. Centers for Disease Control. <https://www.cdc.gov/niosh/pel88/124-38.html>.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (1981). Occupational health guidelines for chemical hazards (Number 81-123). United States Government Printing Office.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2020). Deepwater horizon. National Oceanic and Atmospheric Administration. [Oil spills | National Oceanic and Atmospheric Administration \(noaa.gov\)](https://www.noaa.gov/oil-spills).
- National Research Council (NRC). (2020). Climate change: Evidence and causes: Update 2020. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25733>.
- National Research Council (NRC). (2014). Development of unconventional hydrocarbon resources in the Appalachian Basin: Workshop summary. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/18624>.
- National Research Council. (2012). Induced seismicity potential in energy technologies (No. 13355). National Academies Press. [induced-seismicity-potential-in-energy-technologies](https://doi.org/10.17226/13355).
- Neff, J. M., Lee, K., & DeBlois, E. (2011). Produced water: Overview of composition, fates and effects. In J. Neff, K. Lee, and E. M. DeBlois (Eds.), *Produced water* (pp. 3–54). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1.
- New York Times. (1880). The oil wells of Alsace. *New York Times*, 23 February 1880. [PDF]
- Newcomb, W. D., & Rimstidt, J. D. (2002). Trace element distribution in United States groundwater: A probabilistic assessment using public domain data. *Applied Geochemistry*, 17, 49–57. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00089-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00089-0).
- Ng, G. H. C., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Baedeker, M. J., Bennett, P. C., & Amos, R. T. (2014). A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water

- quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.04.006>↗.
- Ni, Y., Liao, F., Chen, J., Yao, L., Wei, J., Sui, J., Gao, J., Coyte, R.M., Lauer, N., & Vengosh, A. (2021). Multiple geochemical and isotopic (Boron, Strontium, Carbon) indicators for reconstruction of the origin and evolution of oilfield water from Jiuquan Basin, Northwestern China. *Applied Geochemistry*, 130. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104962>↗.
- Nicot, J. P. (2017). Decisions on hydraulic fracturing must be science based. *Groundwater*, 55, 441–442. <https://doi.org/10.1111/gwat.12528>↗.
- Nicot, J. P., & Scanlon, B. R. (2012). Water use for shale gas production in Texas, U.S.A. *Environmental Science & Technology*, 46, 3580–3586. <https://doi.org/10.1021/es204602>↗.
- Nicot, J. P., Scanlon, B. R., Reedy, R. C., & Costley, R. (2014). Source and fate of hydraulic fracturing water in the Barnett Shale: A historical perspective. *Environmental Science & Technology*, 48(4), 2464–2471. <https://doi.org/10.1021/es404050r>↗.
- Nicot, J. P., Larson, T., Darvari, R., Mickler, P., Slotten, M., Aldridge, J., Uhlman, K., & Costley, R. (2017a). Controls on methane occurrences in shallow aquifers overlying the Haynesville shale gas field, east Texas. *Groundwater*, 55(4), 443–454. <https://doi.org/10.1111/gwat.12500>↗.
- Nicot, J. P., Larson, T., Darvari, R., Mickler, P., Uhlman, K., & Costley, R. (2017b). Controls on methane occurrences in aquifers overlying the Eagle Ford shale play, south Texas. *Groundwater*, 55(4), 455–458. <https://doi.org/10.1111/gwat.12506>↗.
- Nicot, J. P., Mickler, P., Larson, T., Castro, M. C., Darvari, R., Uhlman, K., & Costley, R. (2017c). Methane occurrences in aquifers overlying the Barnett shale play with a focus on Parker County, Texas. *Groundwater*, 55(4), 469–481. <https://doi.org/10.1111/gwat.12508>↗.
- Nicot, J. P., Darvari, R., Eichhubl, P., Scanlon, B. R., Elliott, B. A., Bryndzia, L. T., Gale, J. F. W., & Fall, A. (2020). Origin of low salinity, high volume produced water in the Wolfcamp Shale (Permian), Delaware Basin, USA. *Applied Geochemistry*, 122, 104771. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104771>↗.
- Nordbotten, J. M., Kavetski, D., Celia, M. A., & Bachu, S. (2009). Model for CO₂ leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells. *Environmental Science and Technology*, 43, 743–749.
- Ohmoto, H., & Lasaga, A. C. (1982). Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1727–1745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90113-2)↗.
- Oil and Gas Climate Initiative (OGCI). (2021). OGCI progress report 2021. <https://www.ogci.com/ogci-releases-its-2021-progress-report/>↗.

- Oil and Gas Journal. (1993). EPA Drafts Tougher Injection Well Rules [Editorial]. *Oil and Gas Journal*, 91.
- O'Neil, J. R., & Kharaka, Y. K. (1976). Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 241–246.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90181-2).
- Orem, W., Tatu, C., Varonka, M., Lerch, H., Bates, A., Engle, M., Crosby, L., & McIntosh, J. (2014). Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale. *International Journal of Coal Geology*, 126, 20–31.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.01.003>.
- Orem, W., Varonka, M., Crosby, L., Haase, K., Loftin, K., Hladik, M., Akob, D.M., Tatu, C., Mumford, A., Jaeschke, J., Bates, A., & Schell, T. (2017). Organic geochemistry and toxicology of a stream impacted by unconventional oil and gas wastewater disposal operations. *Applied Geochemistry*, 80, 155–167.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.016>.
- Ortoleva, P., Al-Shaieb, Z., & Puckette, J. (1995). Genesis and dynamics of basin compartments and seals. *American Journal of Science*, 295(4), 345–427.
<https://sysbio.indiana.edu/publication/genesis-and-dynamics-of-basin-compartments-and-seals/>.
- Osborn, S. G., & McIntosh, J. C. (2010). Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. *Applied Geochemistry*, 25, 456–471.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.001>.
- Osborn, S. G., Vengosh, A., Warner, N. R., & Jackson, R. B. (2011). Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 8172–8176.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1100682108>.
- Otton, J. K., & Zielinski, R. A. (2003). Produced water and hydrocarbon releases at the Osage-Skiatook petroleum environmental research studies, Osage county Oklahoma: introduction and geologic setting (Water Resources Investments Report 03-4260) (pp. 14–41). US Geologic Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216506>.
- Otton, J. K., R. A. Zielinski, B. D. Smith, and M. M. Abbott. (2007). Geologic controls on movement of produced-water releases at US geological survey research Site A, Skiatook lake, Osage county, Oklahoma. *Applied Geochemistry*, 22, 2138–2154.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.015>.
- Overton, E. B., Sharp, W. D., & Robert, P. (1994). Toxicity of petroleum. In L. G. Cockerham, & B. S. Shane (Eds.), *Basic environmental toxicology* (pp. 133–156). CRC Press.
<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=>.

- Pačes, T.. (1987). Hydrochemical evolution of saline water from crystalline rocks of the Bohemian Massif (Czechoslovakia). In P. Fritz, & S.K. Frapé (Eds.), Saline water and gases in crystalline rocks (Special Paper, number 33) (pp. 1451–1456). Geological Association of Canada.
- Saunders, J. A., & Swann, C. T. (1992). Nature and origin of authigenic rhodochrosite and siderite from the Paleozoic aquifer, northeast Mississippi, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7, 375–387. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90027-Z](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90027-Z).
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell Scientific.
- Palandri, J. L., & Reed, M. H. (2001). Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1741–1767. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00555-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00555-5).
- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2005). Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chemical Geology*, 217, 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.018>.
- Palandri, J. L., Rosenbauer, R. J. & Kharaka, Y.K. (2005). Ferric iron in sediments as a novel CO₂ mineral trap: CO₂-SO₂ reaction with hematite. *Applied Geochemistry*, 20, 2038–2048. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.005>.
- Palmer, M. R., & Swihart, G. H. (1996). Boron mineralogy, petrology, and geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33, 709–744. https://books.google.com/books/about/Boron.html?id=10PkjgEACAAJ&redir_esc=ybooks.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=.
- Pang, Z., & Reed, M. (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal water: Problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1083–1091. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00037-4).
- Pang, Z., Yang, F., Li, Y. H., & Duan, Z. (2010). Integrated CO₂ sequestration and geothermal development: Saline aquifers in Beitang depression, Tianjin, North China Basin. In P. Birkle, & I. S. Torres-Alvarado (Eds.), *Water-Rock Interaction: Proceedings of the 13th International Symposium on the Water Rock Interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16–20 August, 2010* (pp. 31–36). CRC Press.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *User's Guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical modeling*. United States Geological Survey Water Resources Investigation Report 99-4259. <https://doi.org/10.3133/wri994259>.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2015). *PH REDox Equilibrium (Volume 3.3) [Computer software]*. US Geological Survey.

- Passey, Q. R. (2010). From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir-Geologic and petrophysical characterization and unconventional shale-gas reservoirs (SPE 131350). Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/131350-MS>.
- Patterson, L. A., Konschnik, K. E., Wiseman, H., Fargione, J., Maloney, K. O., Kiesecker, J., Nicot, J. P., Baruch-Mordo, S., Entekin, S., Trainor, A., & Saiers, J. E. (2017). Unconventional oil and gas spills: Risks, mitigation priorities, and state reporting Requirements. *Environmental Science & Technology*, 51(5), 2563–2573.
- Payne, R. D. (1966). Salt water pollution problems in Texas. *Journal of Petroleum Technology*, 18(11), 1401–1410. <https://doi.org/10.2118/1424-PA>.
- Peterman, Z. E., Thamke, J., & Futa, K. (2010). Use of strontium isotopes to detect produced-water contamination in surface water and groundwater in the Williston Basin, Northeastern Montana (Search and discovery article number 90172). American Association of Petroleum Geologists. <https://www.researchgate.net/publication/298127743>.
- PHELPS, T. J., McCallum, S. D., Cole, D. R., Kharaka, Y. K., & Hovorka, S. D. (2006, May). Monitoring geological CO₂ sequestration using perfluorocarbon gas tracers and isotopes. Proceedings of the 5th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, VA., May 8-11, 2006 (pp. 8–11). [CD-ROM].
- Phillips, F. M. (2000). Chlorine-36. In P. Cook, & A. L. Herczeg (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 299–348). Kluwer Academic.
- Phillips, F. M., & Castro, M. C. (2014). 5.15 Groundwater dating and residence-time measurements. In J. I. Drever (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, 5, 451–499.
- Phillips, S. (2015). Pennsylvania Department of Environmental Protection (DEP): Unauthorized drilling fluid contaminated Potter County aquifer. DEP's Notice of Violation regarding the Sweden Township incident. October 1, 2015.
- Plata, D. L., Jackson R. B., Vengosh, A., Mouser, P. J. (2019). More than a decade of hydraulic fracturing and horizontal drilling research. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21, 193–194. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/em/c9em90004g>.
- Plummer, L. (2005). Dating of young groundwater. In P. K. Aggarwal., J. R. Gat, & K. F. Froehlich (Eds.), *Isotopes in the water cycle* (pp. 193–218). Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-3023-1_14.
- Podgorski, D. C., Zito, P., Kellerman, A. M., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Smith, D. F., Cao, X., Schmidt-Rohr, K., Wagner, S., Stubbins, A., & Spencer, R. G. M. (2021). Hydrocarbons to carboxyl-rich alicyclic molecules: A continuum model to describe biodegradation of petroleum-derived dissolved organic matter in contaminated groundwater plumes. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123998. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123998>.
- Pokrovsky, O. S., Sergey, V., Schott, J., & Castillo, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150.C and 1 to

- 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 265, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.013>.
- Porcelli, D., Ballentine, C. J., & Wieler, R. (Eds.) (2002). An overview of noble gas geochemistry and cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 1–19. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.1>.
- Presser, T. S., & Barnes, I. (1984). Dissolved constituents including selenium in water in the vicinity of the Kesterson National Wildlife Refuge, Fresno and Merced counties, California (Water Resources Investigations Report 84-4122). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/wri854220>.
- Purtschert, R., Yokochi, R., Jiang, W., Lu, Z. T., Mueller, P., Zappala, J., Heerdene, E. Van, Cason, E., Lau, M., Kieft, T. L., Gerber, C., Brennwald, M. S., & Onstott, T. C. (2021). Underground production of ¹⁸K detected in subsurface fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, 65–79. <https://pubs.usgs.gov/wri/1984/4122/report.pdf>.
- Quest CCS. (2022). Quest carbon capture and storage project, Alberta, Canada. (Report). <https://www.hydrocarbons-technology.com/projects/quest-carbon-capture-and-storage-project-alberta/>.
- Ranganathan, V. & Hanor, J. S. (1987). A numerical model for the formation of saline water due to diffusion of dissolved NaCl in subsiding sedimentary basins with evaporites. *Journal of Hydrology*, 92, 97–120. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90091-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90091-6).
- Rapp, J. B. (1976). Amino acids and gases in some springs and an oil field in California. *Journal of Research of the US Geological Survey*, 4, 227–232.
- Reguly, T. (2019). Reguly: Ørsted's 'black-to-green transformation' shows benefits of rapid decarbonization. *The Energy Mix Climate News Network*, 29 November 2019. <https://www.theenergymix.com/2019/11/29/reguly-orsteds-black-to-green-transformation-shows-benefits-of-rapid-decarbonization/>.
- Reilly, T. E., Dennehy, K. F., Alley, W. M., & Cunningham, W. L. (2008). Ground-water availability in the United States (Circular, 1323). United States Geological Survey. <https://water.usgs.gov/watercensus/AdHocComm/Background/Ground-WaterAvailabilityintheUnitedStates.pdf>.
- Revil, A., Cathles, L. M., Losh, S., & Nunn, J. A. (1998). Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, 103, 925–936. <https://doi.org/10.1029/98JB02125>.
- Reyes, F. R., Engle, M. A., Jin, L., Jacobs, M. A., & Konter, J. G. (2018). Hydrogeochemical controls on brackish groundwater and its suitability for use in hydraulic fracturing: The Dockum Aquifer, Midland Basin, Texas, U.S.A. *Environmental Geosciences*, 25(2), 37–63. <https://archives.datapages.com/data/deg/2018/EG022018/eg17017/eg17017.html>.

- Rice, C. A., Ellis, M. S., & Bullock Jr., J. H. (2000). Water co-produced with coalbed methane in the Powder River Basin, Wyoming: Preliminary compositional data (Open-File Report 00-372). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr00372>.
- Rice, C. A., Cathcart, J. D., Zielinski, R. A., & Otton, J. K. (2003). Characterization of soils and rock at an active oil production site: Effects of brine and hydrocarbon contamination (Water-Resources Investigations 03-4260) (pp. 133–146). US Geological Survey.
- Richardson, C. K., & Holland, H. D. (1979). The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1313–1325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90121-2).
- Richter, B. C., Kreitler, C. W., & Bledsoe, B. E. (Eds.) (1993). *Geochemical techniques for identifying sources of ground-water salinization*. C. K. Smoley. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=SF1-SDh>.
- Rider, M. (1996). *The geological interpretation of well logs* (2nd ed.). Gulf Publishing.
- Roberts, S. J., & Nunn, J. A. (1995). Episodic fluid expulsion from geopressed sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 195–204. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)92839-O](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)92839-O).
- Rochon, E., Kuper, J., Bjureby, E., Johnston, P., Oakley, R., Santillo, D., & Von Goerne, G. (2008). False hope. Why carbon capture and storage won't save the climate. Greenpeace International, 2 May 2008. <https://www.greenpeace.org/usa/research/false-hope-why-carbon-capture/>.
- Rodriguez, A. Z., Wang, H., Hu, L., Zhang, Y., & Xu, P. (2020). Treatment of produced water in the Permian Basin for hydraulic fracturing: Comparison of different coagulation processes and innovative filter media. *Water*, 12(3), 770. <https://doi.org/10.3390/w12030770>.
- Rogelj, J., Popp, A., Calvin, K. V., Luderer, G., Emmerling, J., Gernaat, D., Fujimori, S., Strefler, J., Hasegawa, T., Marangoni, G., Krey, V., Kriegler, E., Riahi, K., van Vuuren, D. P., Doelman, J., Drouet, L., Edmonds, J., Fricko, O., Harmsen, M., Havlík, P., Humpenöder, F., Stehfest, E., & Tavoni, M. (2018). Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5 degrees C. *Nature Climate Change*, 8, 325–332. <https://www.nature.com/articles/s41558-018-0091-3>.
- Rogelj, J., Forster, P. M., Kriegler, E., Smith, C. J., & Séférian, R. (2020). Estimating and tracking the remaining carbon budget for stringent climate targets. *Nature*, 571, 335–342. <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1368-z>.
- Rooney-Varga, J. N., Anderson, R. T., Fraga, J. L., Ringelberg, D., & Lovely, D. R. (1999). Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, volume 65(7), 3056–3063. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.3056-3063.1999>.

- Rostrom, B., & Arkadaskiy, S. (2014). Fingerprinting “stray” formation fluids associated with hydrocarbon exploration and production. *Elements*, 10, 285–290.
<https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.285> ↗.
- Rowan, E. L., Engle, M. A., Kirby, C. S., & Kraemer, T. F. (2011). Radium content of oil-and gas-field produced water in the northern Appalachian Basin (USA): Summary and discussion of data (Scientific Investigations Report 5135). US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/sir20115135> ↗.
- Rowan, E. L., & Kraemer, T. F. (2012). Radon-222 content of natural gas samples from Upper and Middle Devonian sandstone and shale reservoirs in Pennsylvania: Preliminary data (Open-File Report 2012-159). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr20121159> ↗.
- Rowan, E. L., Engle, M. A., Kraemer, T. F., Schroeder, K. T., Hammack, R. W., & Doughten, M. W. (2015). Geochemical and isotopic evolution of water produced from Middle Devonian Marcellus shale gas wells, Appalachian basin, Pennsylvania. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 99(2), 181–206. <https://doi.org/10.1306/07071413146> ↗.
- Roychaudhuri, B., Tsotsis, T., & Jessen, K. (2011). An experimental investigation of spontaneous imbibition in gas shales (SPE 147652). Society of Petroleum Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.10.002> ↗.
- Rozell, D. J., & Reaven, S. J. (2012). Water pollution risk associated with natural gas extraction from the Marcellus shale. *Risk Analysis*, 32, 1382–1393.
<https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2011.01757.x> ↗.
- Rubinstein, J. L., & Mahani, A. B. (2015). Myths and facts on wastewater injection, hydraulic fracturing, enhanced oil recovery and induced seismicity. *Seismological Research Letters*, 86, 1060–1067. <https://doi.org/10.1785/0220150067> ↗.
- Saeed, W. (2021). Assessment of saltwater origin in the Rub’ al-Khali basin and its relation to the formation of sabkha Matti [Unpublished doctoral dissertation]. University of Waterloo.
- Salvador, A. (1991). Origin and development of the Gulf of Mexico basin. In A. Salvador (Ed.), *The Gulf of Mexico Basin* (pp. 389–444). Geological Society of America.
<https://doi.org/10.1130/DNAG-GNA-J.389> ↗.
- Sandstrom, M. W., & Wilde, F. D. (2014). Syringe-filter procedure for processing samples for analysis of organic compounds by DAI LC-MS/MS. In *National field manual for the collection of water-quality data techniques* (Water-Resources Investigations, 9). US Geological Survey.
- Saunders, J. A., & Swann, C. T. (1992). Nature and origin of authigenic rhodochrosite and siderite from the Paleozoic aquifer, northeast Mississippi, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7, 375–387. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90027-Z](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90027-Z) ↗.

- Savvaiddis, A., Lomas, A., & Breton, C. L. (2020). Induced seismicity in the Delaware Basin, West Texas, is caused by hydraulic fracturing and wastewater disposal. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 110(5), 2225–2241. <https://doi.org/10.1785/0120200087>.
- Scanlon, B. R., Weingarten, M. B., Murray, K. E., & Reedy, R. C. (2019). Managing basin-scale fluid budgets to reduce injection-induced seismicity from the recent United States shale oil revolution. *Seismological Research Letters*, 90(1), 171–182. <https://doi.org/10.1785/0220180223>.
- Scanlon, B. R., Ikonnikova, S., Yang, Q., & Reedy, R. C. (2020a). Will water issues constrain oil and gas production in the United States? *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3510–3519. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06390>.
- Scanlon, B. R., Reedy, R. C., Xu, P., Engle, M., Nicot, J. P., Yoxtheimer, D., Yang, Q., & Ikonnikova, S. (2020b). Can we beneficially reuse produced water from oil and gas extraction in the United States? *Science of the Total Environment*, 717, 137085. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137085>.
- Scanlon, B. R., Reedy, R. C., & Wolaver, B. D. (2022). Assessing cumulative water impacts from shale oil and gas production: Permian Basin case study. *Science of the Total Environment*, 717, 521–537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152306>.
- Schenk, C. J., & Pollastro, R. M. (2001). National assessment of oil and gas fact sheet: Natural gas production in the United States. US Geological Survey. <https://www.energy.cr.usgs.gov/oilgas/noga>.
- Schenk, C. J., Cook, A. T., Charpentier, R. R., Pollastro, R. M., Klett, T. R., Tennyson, M. E., Kirschbaum, M. A., Brownfield, M. E., & Pitman, J. K. (2010). An estimate of recoverable heavy oil resources of the Orinoco oil belt, Venezuela. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20093028>.
- Schmidt, L. (1928). Report of inspection trip through west Texas fields, 10 Oct. 1928, box 106, Bartlesville Records (Bureau of Mines, RG 70-4). NARS.
- Shock, E. L. (1995). Organic acids in hydrothermal solutions: Standard molal thermodynamic properties of carboxylic acids and estimates of dissociation constants at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 295, 496–580. <https://doi.org/10.2475/ajs.295.5.496>.
- Schreiber, M., & Cozzarelli, I. M. (2021). Arsenic release to the environment from hydrocarbon production, storage, transportation, use and waste management. *Journal of Hazardous Materials*, 441, 125013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.125013>.
- Schulz, H. D. (2000). Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in marine pore water. In H. D. Schulz, & M. Zabel (Eds.), *Marine geochemistry* (pp. 85–128). Springer-Verlag.

- Seal, R. R., Alpers, C. N., & Rye, R. O. (2000). Stable isotope systematics of sulfate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 541–602. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.12> ↗.
- Seewald, J. S. (2001). Model for the origin of carboxylic acids in basinal brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3779–3789. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00702-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00702-5) ↗.
- Selley, R. C., & Sonnenberg, S. A. (2014). *Elements of petroleum geology*. Academic Press.
- Shaheen, S. W., Wen, T., Herman, A. & Brantley, S. L. (2022). Geochemical evidence of potential groundwater contamination with human health risks where hydraulic fracturing overlaps with extensive legacy hydrocarbon extraction. *Environmental Science & Technology*, 56, 10010–10019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00001> ↗.
- Shelton, J. L., Andrews, R. S., Akob, D. M., DeVera, C. A., Mumford, A. C., Engle, M., Plampin, M. R., & Brennan, S. T. (2020). Compositional analysis of formation water geochemistry and microbiology of commercial and carbon dioxide-rich wells in the southwestern United States (Scientific Investigations Report 2020-5037). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20205037> ↗.
- Sheppard, S. M. F. (1986). Characterization and isotopic variations in natural water. In J. W. Valley, H. P. Taylor Jr., & J. R. O'Neil (Eds.), *Stable isotopes in high-temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 165–183.
- Sirivedhin, T., & Dallbauman, L. (2004). Organic matrix in produced water from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research site, Osage County, Oklahoma. *Chemosphere*, 57, 463–469.
- Skalak, K. J., Engle, M. A., Rowan, E. L., Jolly, G. D., Conko, K. M., Benthem, A. J., & Kraemer, T. F. (2014). Surface disposal of produced water in western and southwestern Pennsylvania: Potential for accumulation of alkali-earth elements in sediments. *International Journal of Coal Geology*, 126, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.001> ↗.
- Shouakar-Stash, O. (2008). Evaluation of stable chlorine and bromine isotopes in sedimentary formation fluids [Unpublished doctoral dissertation]. University of Waterloo,.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S. K., & Wood, W. W. (2006). The role of stable chlorine and bromine stable isotopes in determining the geochemical evolution of the Abu Dhabi coastal sabkha (United Arab Emirates). *Proceedings of the Sixth International Conference on the Geology of the Middle East, United Arab Emirates, March 20–23, 2006*. <http://www.fsc.uae.ac.ae/Geology/c/me.htm> ⊕.
- Smith, B. D., Bisdorf, R. J., Horton, R. J., Otton, J. K., & Hutton, R. S. (2003). Preliminary geophysical characterization of two oil production sites, Osage County, Oklahoma-Osage Skiatook petroleum environmental research project (Water-Resources Investigations, 03-4260, 41–55). US Geological Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/70216509> ↗.

- Smyth, R. C., Hovorka, S. D., Lu, J., Romanak, K. D., Partin, J. W., & Wong, C. (2008). Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injections: Laboratory and field studies. *Energy Procedia*, 1(1), 1957–1964. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.255>.
- Smyth, R. C., & Hovorka, S. D. (2018). Best management practices for offshore transportation and sub seabed geologic storage of carbon dioxide (OCS Study BOEM 2018-004). US Department of the Interior, Bureau of Ocean Energy Management. https://epis.boem.gov/final_percent_20reports/5663.pdf.
- Soeder, D. J. & Kent, D. B. (2018). When oil and water mix: Understanding the environmental impacts of shale development. *Geological Society of America Today*, 28(9), 4–10. <https://doi.org/10.1130/gsatg361a.1>.
- Sofer, Z., Gat, J. (1972). Activities and concentrations of ¹⁸O in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 15, 232–238. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(72\)90168-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90168-9).
- Solomon, D. K. (2000). ⁴He in groundwater. In P. Cook, & A. L. Herczeg (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 425–440). Kluwer Academic.
- Solomon, S. (2021). Benefits to safely managing orphaned oil and gas wells (Fact Sheet, April 2021). AAAS Center for Scientific Evidence in Public Issues (EPI Center).
- Sorkhabi, R. (2010). The king of giant fields. *GEO ExPro*, 7(4).
- Spangler, L. H., Dobeck, L. M., Repasky, K. S., Nehrir, A. R., Humphries, S. D., Barr, J. L., Keith, C. J., Shaw, J. A., Rouse, J. H., Cunningham, A. B., Benson, S. M., Oldenburg, C. M., Lewicki, J. L., Wells, A. W., Diehl, J. R., Strazisar, B. R., Fessenden, J. E., Rahn, R. A., Amonette, J. E.,... Wielopolski, L. (2009). A shallow subsurface controlled release facility in Bozeman, Montana, USA, for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. *Environmental Earth Sciences*, 60, 227–239. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0400-2>.
- Spivack A. J., Palmer, M. R. & Edmond, J. M. (1987). The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939–1949. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90183-9).
- Stanton, J. S., Anning, D. W., Brown, C. J., Moore, R. B., McGuire, V. L., Qi, S. L., Harris, A. C., Dennehy, K. F., McMahon, P. B., Degnan, J. R., & Bohlke, J. K. (2017). Brackish groundwater in the United States (Professional Paper, 1833). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1833>.
- Steelman, C. M., Klazinga, D. R., Cahill, A. G., Endres, A. L., & Parker, B. L. (2017). Monitoring the evolution and migration of a methane gas plume in an unconfined sandy aquifer using time-lapse GPR and ERT. *Journal of Contaminant Hydrology*, 205, 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.08.011>.

- Stenhouse, M., Arthur, R., & Zhou, W. (2009). Assessing environmental impacts from geological CO₂ storage. *Energy Procedia*, 1, 1895–1902. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.247>.
- Stephens, M. J., Shimabukuro, D. H., Gillespie, J. M., & Chang, W. (2018). Groundwater salinity mapping using geophysical log analysis within the Fruitvale and Rosedale Ranch oil fields, Kern County, California, USA. *Hydrogeology Journal*, 27, 731–746. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1872-5>.
- Stewart-Gordon, T. (1992). Industry Eyes New Standards for Injection Wells. *The Oil Daily*.
- Stoessel R. K., & Carpenter, A. B. (1986). Stoichiometric saturation tests of NaCl_{1-x}Br_x and KCl_{1-x}Br_x. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1465–1474.
- Stringfellow W. T., Camarillo, M. K., Domen, J. K., Sandelin, W. L., Varadharajan, C., Jordan, P. D., Reagan, M. T., Cooley, H., Heberger, M. G., & Birkholzer, J. T. (2017). Identifying chemicals of concern in hydraulic fracturing fluids used for oil production. *Environmental Pollution*, 220, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.082>.
- Striolo, A., Klaessig, F., Cole, D. R., Wilcox, J., Chase, G. G., Sondergeld, C. G., & Pasquali, M. (2012). Identification of fundamental interfacial and transport phenomena for the sustainable deployment of hydraulic shale fracturing — Role of chemicals used [Workshop Report: NSF Workshop on Hydraulic Fracturing, Arlington, VA. Award #CBET 1229931]. National Science Foundation, Division of Chemical, Bioengineering, Environmental and Transport Systems.
- Stueber, A. M., Saller, A. H., & Ishida, H. (1998). Origin, migration, and mixing of brines in the Permian Basin: Geochemical evidence from the eastern Central Basin platform, Texas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 82, 1652–1672. <https://pubs.geoscienceworld.org/aapgbull/article-abstract/82/9/1652/39601/Origin-migration-and-mixing-of-brines-in-the?redirectedFrom=fulltext>.
- Stueber, A. M., & Walter, L. M. (1991). Origin and chemical evolution of formation water from Silurian–Devonian strata in the Illinois Basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 309–325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90420-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90420-A).
- Stueber A. M., Walter, L. M., Huston, T. J., & Pushkar, P. (1993). Formation water from Mississippian–Pennsylvanian reservoirs, Illinois Basin, USA – Chemical and isotopic constraints on evolution and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 763–784. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90167-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90167-U).
- Sublette, K. L., Tapp, J. B., Fisher, J. B., Jennings, E., Duncan, K., Thoma, G., Brokaw, J. & Todd, T. (2007). Lessons learned in remediation and restoration in Oklahoma prairie: A review. *Applied Geochemistry*, 22, 2225–2239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.011>.
- Sundquist, E. T., Ackerman, K. V., Parker, L., & Huntzinger, D. N. (2009). An Introduction to global carbon cycle. In B. J. McPherson, & E. T. Sundquist (Eds.), *Carbon sequestration and*

- its role in global carbon cycle. American Geophysical Union Geophysical Monograph, 183, 1–23.
- Surdam, R. C., Crossey, L. J., Hagen, E. S., & Heasler, H. P. (1989). Organic–inorganic interactions and sandstone diagenesis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 73, 1–23.
- Sweet, W. V., Hamlington, B. D., Kopp, R. E., Weaver, C. P., Barnard, P. L., Bekaert, D., Brooks, W., Craghan, M., Dusek, G., Frederikse, T., Garner, G., Genz, A. S., Krasting, J. P., Larour, E., Marcy, D., Marra, J. J., Obeysekera, J., Osler, M., Pendleton, M., Roman, D.,...Zuzak, C. (2022). Global and regional sea level rise scenarios for the United States: Updated mean projections and extreme water level probabilities along US coastlines (NOAA Technical Report NOS 01). National Oceanic and Atmospheric Administration, National Ocean Service.
- <https://ambpublicoceanservice.blob.core.windows.net/oceanserviceprod/hazards/sealevelrise/noaa-nos-techrpt01-global-regional-SLR-scenarios-US.pdf>.
- Szalkowski, D. S., & Hanor, J. S. (2003). Spatial variations in the salinity of produced water from southwestern Louisiana. Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions, 53, 798–806.
- https://www.researchgate.net/publication/301840996_Spatial_variations_in_the_salinity_of_produced_water_from_southwestern_Louisiana.
- Tagirov, B., & Schott, J. (2001). Aluminum speciation in crustal fluids revisited. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 3965–3992. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00705-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00705-0).
- Tasker, T. L., Burgos, W. D., & Warner, N. R. (2020). Geochemical and isotope analysis of produced water from the Utica/Point Pleasant Shale, Appalachian Basin. Environmental Science: Processes and Impacts, 6, 1224–1232.
- Taylor, S. R., & McLenna, S. M. (1985). The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Scientific.
- <https://osti.gov/biblio/6582885-continental-crust-its-composition-evolutionh>.
- Teng, F. Z., Watkins, J., & Dauphas, N. (2017). Non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82. www.minsocam.org/msa/rim/rim82.html.
- Thamke, J. N., & Smith, B. D. (2014). Delineation of brine contamination in and near the East Poplar oil field, Fort Peck Indian Reservation, northeastern Montana, 2004–09 (Scientific Investigations Report 2014-5024). US Geological Survey.
- <https://doi.org/10.3133/sir20145024>.
- Thordsen, J. J., Kharaka, Y. K., Kakouros, E., & Ambats, G. (2007). The fate of inorganic and organic chemicals in produced water from the Osage-Skiatook Petroleum Environmental Research sites “A” and “B”, Osage County, Oklahoma (Open-File Report, OFR 2007-1055). US Geological Survey.

- Thorstenson, D. C., & Parkhurst, D. L. (2004). Calculation of individual isotope equilibrium constants for geochemical reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2449–2465. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.027>.
- Thurman, E. M. (1985). Organic geochemistry of natural water (Developments in Biogeochemistry, 2). Kluwer Academic. [Organic Geochemistry of Natural Water 1985](#).
- Timofeeff, M. N., Lowenstein, T. K., Martins da Silva, M. A., & Harris, N. B. (2006). Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1977–1994. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.020>.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration (2nd ed.). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>.
- Trautz, R. C., Pugh, J. D., Varadharajan, C., Zheng, L. G., Bianchi, M., Nico, P. S., Spycher, N. F., Newell, D. L., Esposito, R. A., Wu, Y. X., Dafflon, B., Hubbard, S. S., & Birkholzer, J. T. (2013). Effect of dissolved CO₂ on a shallow groundwater system: A controlled release field experiment. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 298–305. <https://doi.org/10.1021/es301280t>.
- Trost, J. J., Krall, A. L., Baedeker, M. J., Cozzarelli, I. M., Herkelrath, W. N., Jaeschke, J. B., Delin, G. N., Berg, A. M., & Bekins, B. A. (2020). Data sets from the National Crude Oil Spill Fate and Natural Attenuation Research site near Bemidji, Minnesota, USA (Version 3.0, April 2020) [Data set]. US Geological Survey. <https://doi.org/10.5066/P9FJ8I0P>.
- Underschultz, J., Boreham, C., Dance, T., Stalker, L., Freifeld, B., Kirste, D., & Ennis-King, J. (2011). CO₂ storage in a depleted gas field: An overview of the CO₂CRC Otway Project and initial results. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 922–923.
- US Department of Energy (NETL). (2005). Heavy oil database 2005. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.
- US Department of Energy (NETL). (2009). Storage of captured carbon dioxide beneath federal lands. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.
- US Department of Energy (NETL). (2018). Carbon storage program. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. <https://www.netl.doe.gov/>.
- US Energy Information Administration (EIA). (2018). Annual energy outlook 2018 with projections to 2050 (Report #AEO.2018). www.eia.gov/aeo.
- US Energy Information Administration (EIA). (2021). Statistical review of world energy 2021. BP. [Statistical Review 2021](#).
- US Environmental Protection Agency (EPA). (1986). Method 9081: Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate) (Technical Manual EPA-9081). US EPA. www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9081.pdf.

- US Environmental Protection Agency (EPA). (1999). Update of ambient water quality criteria for ammonia (EPA-822-R-99-014). US EPA. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe> ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2009). National primary and national secondary drinking water regulations (EPA 816-F-09-004). National Research Council. <https://www.nrc.gov/docs/ML1307/ML13078A040.pdf> ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2011). Plan to study the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources (EPA/600/R-11/122). US Environmental Protection Agency. <https://cfpub.epa.gov/ncea/hfstudy/recordisplay.cfm?deid=240888h> ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2015). Assessment of the potential impacts of hydraulic fracturing for oil and gas on drinking water resources (External review draft) (EPA/600/R-15/047). US Environmental Protection Agency. www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/hf_es_erd_jun2015.pdf ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2016). Hydraulic fracturing for oil and gas: Impacts from the hydraulic fracturing water cycle on drinking water resources in the United States (EPA-600-R-16-236F). Federal Register, 27 December 2016. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/12/27/2016-31034/hydraulic-fracturing-for-oil-and-gas-impacts-from-the-hydraulic-fracturing-water-cycle-on-drinking> ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2017). Chapter 3: Water quality criteria. In Water Quality Standards Handbook (EPA-823-B-17-001). EPA Office of Water, Office of Science and Technology. www.epa.gov/sites/production/files/2014-10/documents/handbook-chapter3.pdf ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2019). Study of oil and gas extraction wastewater management under the clean water act (EPA- 821-R19-001). US Environmental Protection Agency, Office of Water. epa.gov/eg/study-oil-and-gas-extraction-wastewater-management ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2020). National Emissions Inventory (NEI) documentation. info.chief@epa.gov ↗.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (2021). Underground storage tanks (USTs). US Environmental Protection Agency. www.epa.gov/ust/frequent-questions-about-underground-storage-tanks ↗.
- US Geological Survey (USGS). (2018). General introduction for the national field manual for the collection of water-quality data (Version 1.1). Techniques and Methods, 9, A0. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A0> ↗.
- US Geological Survey (USGS). (2020). Dissolved oxygen. Techniques and Methods, 9, A6.2). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A6.2> ↗.
- US Geological Survey (USGS). (2021). Measurement of pH. Techniques and Methods, 9, A6.4. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/tm9A6.4> ↗.

- US Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration. (2021).
<https://www.usa.gov/agencies/pipeline-and-hazardous-materials-safety-administration>.
- United Nations (UN). (2015). Adoption of the Paris Agreement. UN Climate Change.
<https://unfccc.int/gcse?q=adoption%20of%20the%20paris%20agreement>.
- United Nations (UN). (2021). Water facts. UN Water. <https://www.unwater.org/water-facts>.
- Valder, J. F., McShane, R. R., Thamke, J. N., McDowell, J. S., Ball, G. P., Houston, N. A., & Galanter, A. E. (2021). Estimates of water use associated with continuous oil and gas development in the Permian Basin, Texas and New Mexico, 2010–19 (Scientific Investigations Report 2021-5090). US Geological Survey.
<https://doi.org/10.3133/sir20215090>.
- van Everdingen, R. O., Shakur, M. A., & Michel, F. A. (1985). Oxygen- and sulfur-isotope geochemistry of acidic groundwater discharge in British Columbia, Yukon, and District of Mackenzie, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1689–1695.
<https://doi.org/10.1139/e85-177>.
- Varonka, M. S., Gallegos, T., Bates, A. L., Doolan, C. A., & Orem, W. H. (2020). Organic compounds in produced water from the Bakken Formation and Three Forks Formation in the Williston Basin, North Dakota. *Heliyon*, 6(3).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03590>.
- Veil, J. A. (2020). US Produced Water Volumes and Management Practices in 2019. Report prepared for the Ground Water Research and Education Foundation. Veil Environmental, LLC.
- Veil, J. A., Pruder, M. G., Elcock, D., & Redweik Jr., R. J. (2004), A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane (Report W-31-109-Eng-38). Argonne National Laboratory. <https://doi.org/10.2172/821666>.
- Vengosh, A., Warner, N. R., Darrah, T. H., Jackson, R. B., & Kondash, A. J. (2014). A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environmental Science and Technology*, 48(15), 8334–8348. <https://doi.org/10.1021/es405118y>.
- Vengosh, A., Mitch, W. A., & McKenzie, L. M. (2017). Environmental and human impacts of unconventional energy development. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10271–10273. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04336>.
- Vengosh, A., Davis, T. A., Landon, M. K., Tyne, R. L., Wright, M. T., Kulongoski, J. T., Hunt, A. G., Barry, P. H., Kondash, A. J., Wang, Z., & Ballentine, C. J. (2019). Occurrence and sources of radium in groundwater associated with oil fields in the southern San Joaquin Valley, California. *Environmental Science & Technology*, 53(16), 9398–9406.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02395>.

- Vetshteyn, V. V., Gavish, V. K., & Gutsalo, L. K. (1981). Hydrogen and oxygen isotope composition of water in deep-seated fault zones. *International Geology Review*, 23, 302–310. <https://doi.org/10.1080/00206818109455060>.
- Vidic, R., Brantley, S., Vandenbossche, J., Yoxtheimer, D., & Abad, J. (2013). Impact of shale gas development on regional water quality. *Science*, 340(6134). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1235009>.
- Villalobos, J. (2018). Water challenges in Permian Basin fracturing operations. *Water Technology*, September 27, 2018. <https://watertechonline.com/wastewater/article/15550696/water-challenges-in-permian-basin-fracturing-operations>.
- Wang, S., & Jaffe, P. R. (2004). Dissolution of trace metals in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations. *Energy Conversion and Management*, 45(18-19), 2833–2848. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.01.002>.
- Warner, N. R., Jackson, R. B., Darrah, T. H., Osborn, S. G., Down, A., Zhao, K., White, A., & Vengosh, A. (2012). Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 11961–11966. <https://doi.org/10.1073/pnas.1121181109>.
- Warner, N. R., Christie, C., Jackson, R., & Vengosh, A. (2013). Impacts of shale gas wastewater disposal on water quality in western Pennsylvania. *Environmental Science and Technology*, 47(20), 11849–11857. <https://doi.org/10.1021/es402165b>.
- Warner, N. R., Darrah, T. H., Jackson, R. B., Millot, R., Kloppmann, W., Vengosh, A. (2014). New tracers identify hydraulic fracturing fluids and accidental releases from oil and gas operations. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12552–12560. <https://doi.org/10.1021/es5032135>.
- Wells, A. W., Diehl, J. R., Bromhal, G., Strazisar, B. R., Wilson, T. H., & White, C. M. (2007). The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. *Applied Geochemistry*, 22, 996–1016. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.002>.
- Welsby, D., Price, J., Pye, S., & Ekins, P. (2021). Unextractable reserves of fossil fuels in a 1.5 °C world. *Nature*, 597(7875), 230–234. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34497394/>.
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., & H. W. Pennline. (2003). Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 645–715. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466206>.
- White, D. E., Hem, J. D., & Waring, G. A. (1963). Chemical composition of subsurface water (Professional paper 440F). US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp440F>.

- White, M. D., & Oostrom, M. (2000). STOMP Subsurface Transport over Multiple Phases User Guide (Version 2.0, PNNL-12034), Pacific Northwest National Laboratory. [Simulator].
- White, S. P., Allis, R. G., & Moore, J. (2005). Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chemical Geology*, 217, 387–405.
- Whitfield, S. (2017). Permian, Bakken operators face produced water challenges. *Journal of Petroleum Technology*, 69, 48–51. <https://doi.org/10.2118/0617-0048-JPT>.
- Whitworth, T. M., & Fritz, S. J. (1994). Electrolyte-induced solute permeability effects in compacted smectite membranes. *Applied Geochemistry*, 9(5), 533–546. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90015-9).
- Wilde, F. D. (2010). Water-quality sampling by the US Geological Survey: Standard protocols and procedures. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/fs20103121>.
- Wilde, F. D., Sandstrom, M. W., & Skrobialowski, S. C. (2014). Selection of equipment for water sampling. In *Techniques of Water Resources Investigations*, 9, A2. US Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/twri09A2>.
- Willey, L. M., Kharaka, Y. K., Presser, T. S., Rapp, J. B., & Barnes, I. (1975). Short-chain aliphatic acids in oil-field water of Kettleman Dome Oil Field, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(12), 1707–1710. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90092-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90092-7).
- Willhite, G. P. (1986). Water flooding. Society of Petroleum Engineers.
- Williams, M. D., & Ranganathan, V. (1994). Ephemeral thermal and solute plumes formed by upwelling ground-water near salt domes. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 99, 15667–15681. <https://doi.org/10.1029/94JB00903>.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Wieser, M. E., & Hutcheon, I. (2001a). The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the Gulf Coast sedimentary basin, USA. *Chemical Geology*, 174, 445–461. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00289-8).
- Williams, L. B., Wieser, M. E., Fennell, J., Hutcheon, I., & Hervig, R. L. (2001b). Application of boron isotopes to the understanding of fluid–rock interactions in a hydrothermally stimulated oil reservoir in the Alberta Basin, Canada. *Geofluids*, 1, 229–240.
- Williamson, H. F., Andreano, R. L., Daum, A. R., & Klose, G. C. (1963). The American petroleum industry: The age of energy, 1899–1959. Northwestern University [The Petroleum Industry- The Age of Energy 1899-1959](https://www.northwestern.edu/petroleum-industry).
- Wilson, A. M., Garven, G. & Boles, J. R. (1999). Paleohydrogeology of the San Joaquin Basin, California. *Bulletin of the Geological Society of America*, 111, 432–449. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1999\)111<0432:POTSJB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1999)111<0432:POTSJB>2.3.CO;2).
- Wilson, A. M., & Monea, M. (Eds.). (2004). IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring & Storage Project, Summary Report 2000–2004. Petroleum Technology Research Centre.
- Woessner, W. W., & Poeter, E. P. (2020). Hydrogeologic properties of earth materials and principles of groundwater flow. *The Groundwater Project*.

<https://gw-project.org/books/hydrogeologic-properties-of-earth-materials-and-principles-of-groundwater-flow/>.

- Wolery, T. J. (1992). EQ3/6: A software package for geochemical modeling of aqueous systems [Computer software]. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wolff-Boenisch, D., & Evans, K. (2014). Review of available fluid sampling tools and sample recovery techniques for groundwater and unconventional geothermal research as well as carbon storage in deep sedimentary aquifers. *Journal of Hydrology*, 513, 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.032>.
- Worden, R. H. (1996). Controls on halogen concentrations in sedimentary formation water. *Mineralogical Magazine*, 60, 259–279.
- Worden, R. H., Coleman, M. L., & Matray, J. M. (1999). Basin scale evolution of formation water: a diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2513–2528. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00121-0).
- Workman, A. L., & Hanor, J. S. (1985). Evidence for large-scale vertical migration of dissolved fatty acids in Louisiana oil-field brines: Iberia field, south-central Louisiana. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 35, 293–300.
- Worrall, D. M., & Snelson, S. (1989). Evolution of the northern Gulf of Mexico, with emphasis of Cenozoic growth faulting and the role of salt. In A. W. Bally, & A. R. Palmer (Eds.), *The geology of North America; An overview* (pp. 128–156). Geological Society of America.
- Wycherley, H., Fleet, A., & Shaw, H. (1999). Observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* volume 16, 489–494. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(99\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(99)00047-1).
- Xu, T., Kharaka, Y. K., Doughty, C., Freifeld, B. M., & Daley, T. M. (2010). Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO₂ injection at the Frio-I Brine Pilot. *Chemical Geology*, 271, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.006>.
- Yaghoubi, A., Dusseault, M. B., Leonenko, Y. (2022). Injection-induced fault slip assessment in Montney Formation in Western Canada. *Scientific Reports*, 12, 11551. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15363-8>.
- Yen, T. F. (1984). Characterization of heavy oil. In R. F. Meyer, J. C. Wynn, & J. C. Olson (Eds.), *The second UNITAR international conference on heavy crude and tar sands, Caracas, Venezuela* (pp. 412–423). McGraw-Hill.
- Zhang, T., Gregory, K., Hammack, R. W., & Vidic, R. D. (2014). Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. *Environmental Science & Technology*, 48, 4596–4603. <https://doi.org/10.1021/es405168b>.

- Zheng, L., Apps, J. A., Zhang, Y., Xu, T., & Birkholzer, J. T. (2009). On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology*, 268, 281–297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.007>.
- Zheng, L., Apps, J. A., Spycher, N., Birkholzer, J., Kharaka, Y. K., Thordsen, J., Beers, S. R., Herkelrath, W. N., Kakouros, E., & Trautz, R. C. (2011). Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO₂ injection experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 202–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.003>.
- Zhu, C., & Anderson, G. M. (2002). *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge University Press.
- Zhu, C., Liu, Z. Y., Wang, C., Schaefer, A., Lu, P., Zhang, G. R., Zhang, Y. L., Georg, R. B., Rimstidt, J. D., & Yuan, H. L. (2016). Measuring silicate mineral dissolution rates using Si isotope doping. *Chemical Geology*, 445, 146–163. <https://j.chemgeo.2016.02.027>.
- Ziegler, K., & Coleman, M. L. (2001). Palaeohydrodynamics of fluids in the Brent Group (Oseberg Field, Norwegian North Sea) from chemical and isotopic compositions of formation water. *Applied Geochemistry*, 16, 609–632. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00057-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00057-3).
- Zou, C. (2017). *Unconventional petroleum geology* (2nd ed.). Elsevier.
- Zou, C., Ni, Y., Li, J., Kondash, A., Coyte, R., Lauer, N., Cui, H., Liao, F., & Vengosh A. (2018). The water footprint of hydraulic fracturing in Sichuan Basin, China. *The Science of the Total Environment*, 630, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.219>.
- Zuddas, P. (2010). Water-rock interaction processes seen through thermodynamics. *Elements*, 6, 305–308. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.5.305>.

15 Приложения

Приложение 1: Словарь

Следующая терминология (термины перечислены в алфавитном порядке) в основном извлечена из работ Hanor (1987), Kharaka и Thordsen (1992), а также Kharaka и Hanor (2014). Заинтересованный читатель также должен обратиться к работе Sheppard (1986).

API (гравитация нефти API) означает Американский нефтяной институт; API gravity - ключевой параметр, используемый для классификации нефтей от легких (API 35 до 45 градусов) до сверхтяжелых сырцов (API <15 градусов). API gravity рассчитывается с использованием относительной плотности нефти, которая представляет собой ее плотность/плотность воды при 60 °F.

$$API = \frac{141,5}{\text{относительная плотность нефти при } 60^{\circ}F} - 131,5$$

Концентрации химических составляющих в воде указываются либо в миллиграммах на литр (мг/л), либо в микрограммах на литр (мкг/л). Концентрации могут также быть представлены в мЭкв/л, где мЭкв/л = (мг/л)(валентность)/(атомная масса).

Слово "коннатная вода" (Connate water) приобрело различные значения. Термин "коннатный" (латинское слово, означающее "рожденный с") был введен Лейном (Lane, 1908) для описания того, что он предполагал быть морской водой неизменного химического состава, запертой в порых протерозойского подушечного базальта с момента излияния на морское дно. В то время как некоторые авторы предпочитают использовать "коннатный" в его первоначальном смысле (Hanor, 1987), другие используют его для обозначения воды, которая химически и изотопно модифицирована, но находится вне контакта с атмосферой с момента ее осаждения, хотя она не обязательно должна присутствовать в породах, в которых она была осаждена (Kharaka & Thordston, 1992). Коннатную воду можно указать как морскую, если она была осаждена с морскими отложениями.

Факторы преобразования представлены в Таблице приложения 1-1.

Таблица приложения 1-1. Коэффициенты преобразования

Умножить	На	Чтобы получить
миллиметр (мм)	0,03937	дюйм
сантиметр (см)	0,3937	дюйм
метр (м)	3,281	Фут (фт)
километр (км)	0,6214	Миля (ми)
гектар (га)	2,471	акр
кубический метр (м ³)	6,290	баррель (нефть, 1 баррель = 42 галлона)
литр (л)	0,2642	галлон (гал)
кубический метр/сек (м ³ /сек)	70,07	акр фут в день (акр-фт/л)
кубический метр в сек (м ³ /сек)	35,31	кубический фут в сек (фт ³ /сек)
литр в сек (л/сек)	15,85	галлон в мин (гал/мин)
кубический метр в день (м ³ /д)	264,2	Галлон в день (гал/д)
грамм (г)	0.03527	унция (оз)
килограмм (кг)	2,205	фунт (фт)
килопаскаль (кПа)	0,009869	атмосфера, стандартная (атм)
килопаскаль (кПа)	0,01	бар
метр в день (м/д)	3,281	Фут в день (фт/д)
метр на километр (м/км)	5,27983	Фут на милю (фт/ми)
Квадратных метров в день (м ² /д)	10,76	Квадратный фут в день (фт ² /д)

Формационная вода — это вода, присутствующая в порах и трещинах горных пород непосредственно перед бурением (Kase, 1955). Этот термин широко используется в нефтяной промышленности, но не имеет генетического или возрастного значения.

Геогенные загрязнители — это концентрации определенных соединений в некоторых подземных водах, которые превышают MCL или вторичные значения SMCL и не вызваны человеческой деятельностью, а являются результатом природных процессов, таких как реакции воды с породами. Основные геогенные загрязнители в подземных водах в США - это Mn, As, Ra, Sr и U.

MCL и SMCL - это акронимы, используемые для описания предельного уровня загрязнителя химического вещества, разрешенного законом в общественной питьевой воде в США. Пределы устанавливаются Управлением по охране окружающей среды США для защиты общественного здоровья. MCL - это максимально допустимый уровень загрязнителя химического вещества. SMCL - это вторичный максимальный уровень загрязнения для любого химического вещества. Хотя это не регулируется Управлением по охране окружающей среды США, SMCL может быть обязательным для штатов.

Метеорная вода - это вода, полученная из дождя, снега, ручьев и других поверхностных вод, которая фильтруется в породах и вытесняет межпоровую воду, которая могла быть коннатной, метеорной или любого другого происхождения. Метеорная вода в осадочных бассейнах обычно пополняется на более высоких уровнях вдоль краев бассейна. Время последнего контакта с атмосферой умышленно опускается в данном определении,

но может быть указано для дополнительного определения метеорной воды. Таким образом, недавняя метеорная вода, это может быть плейстоцена или третичного периода указывая время последнего контакта с атмосферой (Kharaka&Carothers, 1986).

Попутная вода (produced water) описывается несколькими терминами, включая нефтяную соленую воду, производственную воду, бассейновую соленую воду, бассейновую воду и воду формации, которые используются в литературе для описания глубоких водяных флюидов в осадочных бассейнах, связанных или не связанных с углеводородами. Удовлетворительной общей системы классификации не существует, потому что это воду можно оценивать по нескольким различным критериям, включая соленость воды,

Проппант состоит из песка и/или керамических частиц, составляющих примерно 9 процентов объема жидкости для гидроразрыва при добыче нефти и природного газа из сланцевых и плотных слоев, требующих гидроразрыва. Это достигается путем внедрения больших объемов воды с добавленными химикатами и проппантом под достаточно высоким давлением для разрыва породы. Трещины поддерживаются открытыми благодаря проппанту.

Источники энергии могут быть традиционными (конвенциональными) или нетрадиционными (не конвенциональными):

Традиционные источники энергии включают сырую нефть и природный газ, а также их конденсаты, которые обычно добываются путем бурения вертикальных скважин в относительно небольшие структурные или стратиграфические ловушки.

Нетрадиционные источники энергии также известны как непрерывные и включают сланцевую нефть, сланцевый природный газ, нефть и природный газ из плотных песчаников (или легкую плотную нефть и газ), тяжелую нефть, нефтяной песок и метан из угольных пластов. Образования сланца и плотных песчаников непрерывны, простираясь на 100 км и более, и требуют гидроразрыва для добычи содержащихся флюидов.

"Скважины-сниматели" или, также называемые маргинальными скважинами, - это нефтяные или природные газовые скважины, находящиеся на завершении своего экономически целесообразного срока службы. Тем не менее эти скважины могут продолжать производить небольшие объемы нефти и природного газа в течение длительного времени. Многие из них все еще функционируют и в 2017 году производили примерно 10 процентов от общего объема нефти и природного газа в США. Существует несколько уровней производства для определения таких скважин. Комиссия между штатами по нефти и газу определяет ее как скважину, производящую 10 баррелей/сутки (1,58 м³/сут) или меньше нефти, или 60 000 куб. футов/сутки или меньше природного газа в течение 12 месяцев. Налоговая служба США для целей налогообложения определяет такую скважину как ту, которая производит 15 баррелей/сутки (2,38 м³/сут) или меньше

нефти или 90 000 куб. футов/сутки или меньше природного газа за календарный год. Агентство по энергетической информации (EIA) использует определение Налоговой службы США.

В этой книге используются следующие символы:

B для миллиарда.

k для тысячи.

M для миллиона.

T для триллиона.

Общие растворенные твердые вещества (TDS) обычно сообщаются в миллиграммах на литр (мг/л) и определяются непосредственно путем сложения всех измеренных органических и неорганических растворенных компонентов. Используется также термин соленость воды.

Удельная проводимость измеряется в миллисименсах или микросименсах на сантиметр при 25 градусах по Цельсию (мС/см или мкС/см при 25 °С).

Температуру можно конвертировать между градусами Цельсия (°С) и градусами Фаренгейта (°F):

$$^{\circ}\text{F} = 1,8 (\text{Температура в } ^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$^{\circ}\text{C} = (\text{Температура в } ^{\circ}\text{F} - 32) / 1,8$$

USDW - это часть водоносного горизонта, способного обеспечивать воду для потребления человеком в настоящее время или в будущем. Вода имеет соленость менее 10 000 мг/л TDS. Федеральные нормативы требуют от владельцев и операторов скважин по добыче воды и других скважин для инъекции, соблюдения безопасных операций по инъекции для предотвращения загрязнения подземных источников питьевой воды.

Хлорность воды относится к концентрации растворенных хлоридов и обычно сообщается в мг/л.

Обводненность в процентах рассчитывается по формуле:

$$100 \frac{\text{объем добываемой воды}}{\text{объем нефти} + \text{объем добываемой (попутной) воды}}$$

Качество воды относится к химическим, физическим и биологическим характеристикам воды на основе стандартов ее использования. Этот термин чаще всего

используется в отношении набора стандартов, соблюдение которых, обычно достигаемое путем обработки воды и может быть оценено. Самые распространенные стандарты, используемые для мониторинга и оценки качества воды, отражают состояние экосистем, безопасность контакта с человеком и состояние питьевой воды. Качество воды имеет значительное влияние на водоснабжение и часто определяет варианты водоснабжения.

Соленость воды является синонимом общих растворенных твердых веществ (TDS) и обычно сообщается в миллиграммах на литр (мг/л), определяемых либо непосредственным сложением всех измеренных растворенных компонентов, либо взвешиванием твердых остатков после испарения, либо определением на основе логарифмов, электропроводности или ответа на спонтанный потенциал. В зависимости от своей солености вода делится на четыре типа:

- Пресная вода: вода с соленостью < 1000 мг/л TDS;
- Солоноватая вода: вода с соленостью от 1000 до 10 000 мг/л TDS;
- Соленая вода: вода с соленостью от 10 000 до 35 000 мг/л TDS;
- Рассол (соленая вода): вода с соленостью выше средней морской воды, то есть > 35 000 мг/л TDS. По этому определению большинство воды нефтяных месторождений является рассолом, в то время как лишь небольшая доля классифицируется как рассол в соответствии с определениями Дэвиса (Davis, 1964) и Карпентера и других (Carpenter et al., 1974), устанавливающими нижний предел солености для рассола на уровне 100 000 мг/л.









Тип воды классифицирует воду, перечисляя основные катионы, за которыми следуют основные анионы воды в порядке убывания концентрации. Большинство добываемой воды является водой типа NaCl или Na-Ca-Cl. Концентрация, обычно выраженная в мг/л, любого перечисленного иона, должна быть ≥ 5 процентов значения TDS. Это приблизительно эквивалентно 10 процентам общего количества катионов или анионов, соответственно (Kharaka&Thordsten, 1992).












Вернуться к тексту, связанному с вставкой 1.



Приложение 2. Национальные первичные нормы питьевой













В Таблице приложения 2-1 представлены критерии, стандарты или рекомендуемые пределы качества воды, а также общее значение физических свойств и компонентов, обсуждаемых в этой книге.










Таблица приложения 2-1. Национальные правила для первичной питьевой воды (Агентство по охране окружающей среды США, 2009 г.)

Загрязнитель	MCL или TT ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественного здравоохранения (мг/л) ²
 Acrylamide	TT ⁴	Проблемы с нервной системой или кровью; повышенный риск рака.	Добавляется в воду при очистке сточных вод.	ноль
 Alachlor	0.002	Проблемы с глазами, печенью, почками или селезенкой; анемия; повышенный риск рака..	Сток гербицидов, использованных на пропашных культурах	ноль
 Alpha/phton emitters	15 picocuries/liter (pCi/l)	Повышенный риск рака.	Эрозия природных месторождений некоторых минералов, которые являются радиоактивными и могут испускать форму радиации, известную как альфа-излучение.	ноль
 Antimony	0,006	Повышение уровня холестерина в крови; снижение уровня сахара в крови.	Сбросы нефтеперерабатывающих заводов; антипирены; керамика; электроника; припай	0.006
 Arsenic	0,010	Повреждения кожи или проблемы с системой кровообращения; может иметь повышенный риск развития рака.	Эрозия природных месторождений; стоки из садов; стоки отходов производства стекла и электроники.	0
 Asbestos (волокна >10 micrometers)	7 М волокон/л (MFL)	Повышен риск развития доброкачественных полипов кишечника.	Разрушение асбестоцемента в водопроводах; эрозия природных месторождений	7 MFL
 Atrazine	0,003	Сердечно-сосудистая система или репродуктивные проблемы.	Сток гербицидов, использованных на пропашных культурах.	0.003
 Barium	2	Повышение артериального давления.	Сброс отходов бурения; выбросы металлургических заводов; эрозия природных месторождений.	2










Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Benzene	0,005	Анемия; снижение тромбоцитов в крови; повышенный риск рака.	Выбросы с заводов; выщелачивание из резервуаров для хранения газа и свалок.	ноль
 Benzo(a)pyrene (ПАУ)	0,0002	Репродуктивные трудности; повышенный риск рака	Выщелачивание из облицовки резервуаров для хранения воды и распределительных линий.	ноль
 Beryllium	0,004	Поражения кишечника	Сбросы металлоперерабатывающих заводов и угольных заводов; выбросы электротехнической, аэрокосмической и оборонной промышленности.	0.004
 Beta photon emitters	4 millirems/год	Повышенный риск рака.	Распад природных и искусственных отложений некоторых минералов, которые являются радиоактивными и могут испускать формы излучения, известные как фотоны и бета-излучение.	ноль
 Bromate	0,010	Повышенный риск рака.	Побочный продукт дезинфекции питьевой воды.	ноль
 Cadmium	0,005	Поражение почек.	Коррозия оцинкованных труб; эрозия природных месторождений; выбросы металлургических заводов; стоки от отработанных батареек и красок.	0.005
 Carbofuran	0,04	Проблемы с кровью, нервной системой или репродуктивной системой.	Выщелачивание почвенного фумиганта, используемого на рисе и люцерне.	0.04
 Carbon tetrachloride	0,005	Проблемы с печенью; повышенный риск рака.	Сбросы химических заводов и других промышленных предприятий.	ноль
 Chloramines (as Cl ₂)	MRDL=4,0 ¹	Раздражение глаз/носа; дискомфорт в желудке; анемия.	Добавка к воде, используемая для борьбы с микробами.	MRDLG=4 ¹
 Chlordane	0,002	Проблемы с печенью или нервной системой; повышенный риск рака	. Остатки запрещенного термитицида.	ноль
 Chlorine (asCl ₂)	MRDL=4,0 ¹	Раздражение глаз/носа; дискомфорт в желудке.	Добавка к воде, используемая для борьбы с микробами.	MRDLG=4 ¹

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Chlorine dioxide (ClO ₂)	MRDL=0,8 ¹	Анемия; Влияние на нервную систему младенцев, детей раннего возраста и плодов беременных женщин.	Добавка к воде, используемая для борьбы с микробами	MRDLG=0.8 ¹
 Chlorite	1,0	Анемия; Влияние на нервную систему младенцев, детей раннего возраста и плодов беременных женщин.	Добавка к воде, используемая для борьбы с микробами.	0.8
 Chlorobenzene	0,1	Проблемы с печенью или почками.	Сбросы химических и агрохимических заводов.	0.1
 Chromium (total)	0,1	Аллергический дерматит.	Выбросы сталелитейных и целлюлозных заводов; эрозия природных месторождений.	0.1
 Copper	ТТ ⁵ ; уровень действия=1,3	Кратковременное воздействие: желудочно-кишечные расстройства. Длительное воздействие: повреждение печени или почек. Людям с болезнью Вильсона следует проконсультироваться со своим личным врачом, если количество меди в воде превышает уровень действия.	Коррозия бытовых водопроводных систем; эрозия природных месторождений.	1.3
 <i>Cryptosporidium</i>	ТТ ⁷	Кратковременное воздействие: желудочно-кишечные заболевания (например, диарея, рвота, судороги).	Фекалии человека и животных.	ноль
 Cyanide (свободный cyanide)	0,2	Повреждение нервов или проблемы с щитовидной железой.	Выбросы со сталелитейных/металлургических заводов; выбросы с заводов по производству пластмасс и удобрений.	0.2
 2,4-D	0,07	Проблемы с почками, печенью или надпочечниками..	Сток гербицидов, использованных на пропашных культурах	0.07
 Dalapon	0,2	Незначительные изменения почек.	Стоки гербицидов, использованных на полосе отвода	0.2
 1,2-Dibromo-3chloropropane (DBCP)	0,0002	Репродуктивные трудности; повышенный риск рака.	Сточные воды/выщелачивание почвенного фумиганта, используемого на соевых бобах, хлопке, ананасах в садах.	ноль









Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 o-Dichlorobenzene	0,6	Проблемы с печенью, почками или системой кровообращения.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.6
 p-Dichlorobenzene	0,075	Анемия; повреждение печени, почек или селезенки; изменения в крови.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.075
 1,2-Dichloroethane	0,005	Повышенный риск рака	Выбросы промышленных химических заводов.	ноль
 1,1-Dichloroethylene	0,007	Проблемы с печенью.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.007
 cis-1,2-Dichloroethylene	0,07	Проблемы с печенью.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.07
 trans-1,2-Dichloroethylene	0,1	Проблемы с печенью.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.1
 Dichloromethane	0,005	Проблемы с печенью. Риск рака	Выбросы промышленных химических заводов.	ноль
 1,2-Dichloropropane	0,005	Повышенный риск рака..	Выбросы промышленных химических заводов	ноль
 Di(2-ethylhexyl) adipate	0,4	Потеря веса, проблемы с печенью или возможные репродуктивные трудности.	Выбросы химических заводов.	0.4
 Di(2-ethylhexyl) phthalate	0,006	Репродуктивные трудности; проблемы с печенью; повышенный риск рака	Выбросы с резиновых и химических заводов.	ноль
 Dinoseb	0,007	Репродуктивные трудности.	Стоки гербицидов, использованных на соевых бобах и овощах.	0.007
 Dioxin (2,3,7,8-TCDD)	0,00000003	Репродуктивные трудности; повышенный риск рака.	Выбросы от сжигания отходов и других видов сжигания; выбросы химических заводов.	ноль

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Diquat	0,02	Катаракта.	Стоки от использования гербицидов.	0.02
 Endothall	0,1	Проблемы с желудком и кишечником.	Стоки от использования гербицидов.	0.1
 Endrin	0,002	Проблемы с печенью.	Остатки запрещенного инсектицида.	0.002
 Epichlorohydrin	ТТ ⁴	Повышенный риск рака; проблемы с желудком..	Сбросы промышленных химических заводов; примеси некоторых химикатов для очистки воды	ноль
 Ethylbenzene	0,7	Проблемы с печенью или почками.	Сбросы нефтеперерабатывающих заводов.	0.7
 Ethylene dibromide	0,00005	Проблемы с печенью, желудком, репродуктивной системой или почками; повышенный риск рака.	Сбросы нефтеперерабатывающих заводов.	ноль
 Fecal coliform and <i>E. coli</i>	MCL ⁶	Фекальные колиформы и кишечная палочка — это бактерии, присутствие которых указывает на то, что вода может быть загрязнена отходами жизнедеятельности человека или животных. Микробы в этих отходах могут вызывать кратковременные последствия, такие как диарея, судороги, тошнота, головные боли или другие симптомы. Они могут представлять особый риск для здоровья младенцев, детей младшего возраста и людей с серьезно ослабленной иммунной системой.	Фекалии человека и животных.	ноль ⁶
 Fluoride	4,0	Заболевания костей (боль и болезненность костей); у детей могут появиться пятна на зубах	. Водная добавка, способствующая укреплению зубов; эрозия природных месторождений; выбросы с заводов по производству удобрений и алюминия.	4.0
 <i>Giardia lamblia</i>	ТТ ⁷	Кратковременное воздействие: желудочно-кишечные заболевания (например, диарея, рвота, судороги).	Фекалии человека и животных.	ноль

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Glyphosate	0,7	Проблемы с почками; репродуктивные трудности	. Стоки от использования гербицидов.	0.7
 Haloacetic acids (HAA5)	0,060	Повышенный риск рака.	Побочный продукт дезинфекции питьевой воды.	n/a ⁹ (н/о)
 Heptachlor	0,0004	Повреждение печени; повышенный риск рака..	Остатки запрещенного термитицида	ноль
 Heptachlor epoxide	0,0002	Повреждение печени; повышенный риск рака.	Распад гептахлора.	ноль
 Heterotrophic plate count (HPC)	ТТ ⁷	НРС не оказывает никакого воздействия на здоровье; это аналитический метод, используемый для измерения разнообразия бактерий, распространенных в воде. Чем ниже концентрация бактерий в питьевой воде, тем лучше обслуживается система водоснабжения.	НРС измеряет ряд бактерий, которые естественным образом присутствуют в среда.	n/a (н/о)
 Hexachlorobenzene	0,001	Проблемы с печенью или почками; репродуктивные трудности; повышенный риск рака.	Сбросы металлоперерабатывающих заводов и предприятий сельскохозяйственной химии.	ноль
 Hexachlorocyclopentadiene	0,05	Проблемы с почками или желудком.	Выбросы химических заводов.	0.05
 Lead	ТТ ⁵ ; уровень действия=0,015	Младенцы и дети: задержки физического или умственного развития; у детей может наблюдаться небольшой дефицит внимания и способностей к обучению; Взрослые: проблемы с почками, высокое кровяное давление.	Коррозия бытовых водопроводных систем; эрозия природных месторождений.	ноль
 Legionella	ТТ ⁷	Болезнь легионеров, разновидность пневмонии.	Встречается в природе в воде; размножается в системах отопления.	ноль
 Lindane	0,0002	Проблемы с печенью или почками.	Сточные воды/выщелачивания инсектицидов, используемых для обработки крупного рогатого скота, пиломатериалов и садов.	0.0002

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Mercury (inorganic)	0,002	Поражение почек.	Эрозия природных месторождений; выбросы нефтеперерабатывающих заводов и фабрик; стоки со свалок и пахотных земель.	0.002
 Methoxychlor	0,04	Репродуктивные трудности.	Сточные воды/выщелачивание инсектицидов, используемых для обработки фруктов, овощей, люцерны и домашнего скота.	0.04
 Nitrate (measured as Nitrogen)	10	Младенцы в возрасте до шести месяцев, которые пьют воду, содержащую нитраты, превышающие MCL, могут серьезно заболеть и, если их не лечить, могут умереть. Симптомы включают одышку и синдром голубого ребенка.	Сток от использования удобрений; вымывание из септиков, канализационных стоков; эрозия природных месторождений.	10
 Nitrite (measured as Nitrogen)	1	Младенцы в возрасте до шести месяцев, которые пьют воду, содержащую нитриты, превышающую MCL, могут серьезно заболеть и, если их не лечить, могут умереть. Симптомы включают одышку и синдром голубого ребенка.	Сток от использования удобрений; вымывание из септиков, канализационных стоков; эрозия природных месторождений.	1
 Oxamyl (Vydate)	0,2	Легкое воздействие на нервную систему.	Сточные воды/вымывание инсектицидов, использованных для обработки яблок, картофеля и томатов.	0.2
 Pentachlorophenol	0,001	Проблемы с печенью или почками; повышенный риск рака.	Выбросы дерево-охраняющих фабрик.	ноль
 Picloram	0,5	Проблемы с печенью.	Слив гербицидов.	0.5
 Polychlorinated biphenyls (PCBs)	0,0005	Изменения кожи; проблемы с вилочковой железой; иммунные дефициты; проблемы репродуктивной или нервной системы; повышенный риск рака.	Стоки со свалок; сброс химических отходов.	ноль
 Radium 226 and Radium 228 (combined)	5 pCi/л	Повышенный риск рака.	Эрозия природных месторождений.	ноль

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 Selenium	0,05	Выпадение волос или ногтей; онемение пальцев рук или ног; проблемы кровообращения.	Сбросы нефтеперерабатывающих и металлургических заводов; эрозия природных месторождений; выбросы из шахт.	0.05
 Simazine	0,004	Проблемы с кровью.	Слив гербицидов.	0.004
 Styrene	0,1	Проблемы с печенью, почками или системой кровообращения.	Выбросы заводов по производству резины и пластмасс; выщелачивание со свалок.	0.1
 Tetrachloroethylene	0,005	Проблемы с печенью; повышенный риск рака.	Выбросы с заводов и химчисток.	ноль
 Thallium	0,002	Выпадение волос; изменения в крови; проблемы с почками, кишечником или печенью.	Выщелачивание с объектов переработки руды; выбросы с заводов по производству электроники, стекла и фармацевтических препаратов.	0.0005
 Toluene	1	Проблемы с нервной системой, почками или печенью.	Выбросы нефтяных заводов.	1
Total Coliforms	5,0 percent ⁸	Колиформы — это бактерии, которые указывают на возможное присутствие других потенциально вредных бактерий. См. фекальные колиформы и общие	. Естественно присутствует в окружающей среде.	zero
 Total Trihalomethanes (TTHMs)	0,080	Проблемы с печенью, почками или центральной нервной системой; повышенный риск рака.	Побочный продукт дезинфекции питьевой воды.	n/a ⁹ n/o
 Toxaphene	0,003	Проблемы с почками, печенью или щитовидной железой; повышенный риск рака.	Стоки/выщелачивания инсектицидов, используемых для обработки хлопка и крупного рогатого скота.	ноль
 2,4,5-TP (Silvex)	0,05	Проблемы с печенью.	Остаток запрещенного гербицида.	0.05
 1,2,4-Trichlorobenzene	0,07	Изменения надпочечников.	Выбросы с текстильно-отделочных фабрик.	0.07
 1,1,1-Trichloroethane	0,2	Проблемы с печенью, нервной системой или кровообращением.	Сбросы с участков удаления масел с металлов и других производств.	0.2

Загрязнитель	MCL или ТТ ¹ (мг/л) ²	Возможный эффект для здоровья при длительном потреблении превышающим MCL	Возможные источники загрязнения в питьевой воде	Цель общественно го здравоохранения (мг/л) ²
 1,1,1-Trichloroethane	0,2	Проблемы с печенью, нервной системой или кровообращением.	Сбросы с участков удаления масел с металлов и других производств.	0.2
 1,1,2-Trichloroethane	0,005	Проблемы с печенью, почками или иммунной системой.	Выбросы промышленных химических заводов.	0.003
 Trichloroethylene	0,005	Проблемы с печенью; повышенный риск рака.	Сбросы с участков обезжиривания металлов и других производств.	ноль
 Turbidity	ТТ ⁷	Мутность является мерой мутности воды. Он используется для обозначения качества воды и эффективности фильтрации (например, присутствия болезнетворных организмов). Более высокие уровни мутности часто связаны с более высоким содержанием болезнетворных микроорганизмов, таких как вирусы, паразиты и некоторые бактерии. Эти организмы могут вызывать кратковременные симптомы, такие как тошнота, судороги, диарея и связанные с ними головные боли.	Сток почвы.	(н/о)
 Uranium	30мкг/л	Повышенный риск развития рака, токсичности для почек.	Эрозия природных месторождений.	ноль
 Vinyl chloride	0,002	Повышенный риск рака.	Выщелачивание из труб ПВХ; выбросы с заводов по производству пластмасс.	ноль
 Viruses (enteric)	ТТ ⁷	Кратковременное воздействие: желудочно-кишечные заболевания (например, диарея, рвота, судороги).	Фекалии человека и животных.	ноль
 Xylenes (total)	10	Поражение нервной системы.	Выбросы нефтяных заводов; выбросы химических заводов.	10
Legend				

					
Дезинфекция	Дезинфекция побочных продуктов	Неорганическая химия	Микроорганизмы	Органическая химия	Радионуклиды

¹Определения

Цель максимального уровня загрязнения (MCLG): Уровень загрязнителя в питьевой воде, ниже которого не известно или не ожидается риска для здоровья. MCLG предусматривают запас безопасности и являются необязательными целями общественного здравоохранения.

Максимальный уровень загрязнения (MCL): Самый высокий уровень загрязнителя, допустимый в питьевой воде. MCL устанавливают как можно ближе к MCLG с использованием лучших доступных технологий обработки и с учетом затрат. MCL являются обязательными стандартами.

Цель максимального уровня остаточного дезинфицирующего средства (MRDLG): Уровень дезинфицирующего средства для питьевой воды, ниже которого не известен или не ожидается риск для здоровья. MRDLG не отражают выгоды использования дезинфицирующих средств для контроля микробных загрязнителей.

Максимальный уровень остаточного дезинфицирующего средства (MRDL): Самый высокий уровень дезинфицирующего средства, допустимый в питьевой воде. Существуют убедительные доказательства того, что добавление дезинфицирующего средства необходимо для контроля микробных загрязнителей.

Техника обработки (TT): Обязательный процесс, направленный на снижение уровня загрязнителя в питьевой воде.

²Единицы измерения в миллиграммах на литр (мг/л), если не указано иное. Миллиграммы на литр эквивалентны частям на миллион (ppm).

³Здоровье подвергается воздействию в течение длительного времени, если не указано как краткосрочное воздействие.

⁴Каждая водная система должна ежегодно сертифицироваться в письменной форме перед государством (с использованием сторонней организации или сертификации производителя), что при использовании акриламида и/или эпихлоргидрина для обработки воды комбинация дозы и уровня мономера не превышает уровней, указанных следующим образом: Акриламид = 0,05 процента, дозированного в 1 мг/л (или эквивалент), Эпихлоргидрин = 0,01 процента, дозированного в 20 мг/л (или эквивалент).

⁵Свинец и медь регулируются техникой обработки, требующей от систем контроля их коррозионной активности от воды. Если более 10 процентов образцов воды из крана превышают действующий уровень, системы должны предпринять дополнительные шаги. Для меди действующий уровень составляет 1,3 мг/л; для свинца - 0,015 мг/л.

⁶Обычный образец, который положителен на фекальные колиформы или положителен на *E. coli*, вызывает повторные образцы. Если хотя бы один повторный образец положителен на общие колиформы, система имеет серьезное нарушение MCL. Регулярный образец, который положителен на общие колиформы и отрицателен на фекальные колиформы или *E. coli*, вызывает повторные образцы. Если хотя бы один повторный образец положителен на фекальные колиформы или *E. coli*, система имеет серьезное нарушение MCL (см. также Определения 8: Общие колиформы).

⁷Правила обработки поверхностных вод EPA требуют, чтобы системы, использующие поверхностные воды или подземные воды под непосредственным влиянием поверхностных вод, (1) дезинфицировали воду и (2) фильтровали воду или соответствовали критериям для избежания фильтрации, чтобы следующие загрязнители контролировались на следующем уровне:

Криптоспоридии: 99 процентов удаления для систем, которые фильтруют. Системы без фильтрации должны включать Криптоспоридии в свои существующие положения о контроле водосбора;

Жардия лямблия: 99,9 процента удаления/инактивации;

Вирусы: 99,9 процента удаления/инактивации;

Легионелла: Нет ограничений, но EPA считает, что если Жардия и вирусы удаляются/инактивируются в соответствии с методикой обработки поверхностных вод, то Легионелла также будет контролироваться;

Мутность: Для систем, использующих традиционную или прямую фильтрацию, мутность воды не должна превышать 1 нефелометрическую единицу мутности (NTU); образцы для мутности должны быть менее или равны 0,3 NTU в не менее чем 95 процента образцов в любом месяце. Системы, использующие фильтрацию, отличную от традиционной или прямой, должны следовать государственным нормам, которые должны включать мутность, не превышающую 5 NTU в любое время;

НРС: Не более 500 бактериальных колоний на миллилитр

Обработка поверхностных вод долгосрочного действия 1: Системы поверхностных вод или системы подземных под прямым влиянием поверхностных, обслуживающие менее 10 000 человек, должны соблюдать соответствующие положения правила обработки поверхностных вод долгосрочного действия 1 (например, стандарты мутности, мониторинг индивидуальных фильтров, требования к удалению Криптоспоридии, обновленные требования по контролю водосбора для систем без фильтрации);

Обработка поверхностных вод долгосрочного действия 2: Это правило распространяется на все системы поверхностных вод или системы подземных, находящихся под прямым влиянием поверхностных воды. Правило нацелено на дополнительные требования к обработке Криптоспоридии для систем повышенного риска и включает положения по снижению рисков открытых водохранилищ и обеспечения того, чтобы системы поддерживали микробную защиту, предпринимая шаги по снижению образования продуктов дезинфекции. Даты начала мониторинга устанавливаются с учетом размера системы. Самые крупные системы (обслуживающие не менее 100 000 человек) начнут мониторинг в октябре 2006 года, а самые маленькие системы (обслуживающие менее 10 000 человек) начнут мониторинг только в октябре 2008 года. После завершения мониторинга и определения своего обработки системы, как правило, имеют три года на соблюдение дополнительных требований по обработке.

Правило рециркуляции обратного промыва фильтра: Правило рециркуляции обратного промыва фильтра требует, чтобы системы, использующие рециркуляцию, возвращали конкретные рециркуляционные потоки

через все процессы существующей системы традиционной или прямой фильтрации или в место, утвержденное государством.

⁸Не более 5,0 процентов положительных образцов общих колиформ в месяц. (Для водных систем, собирающих менее сорока регулярных образцов в месяц, не более одного образца может быть положительным на общие колиформы в месяц.) Каждый образец, который имеет общие колиформы, должен быть проанализирован на наличие фекальных колиформов или *E. coli*. Если два последовательных образца положительны на общие колиформы, и один также положителен на *E. coli* или фекальные колиформы, то система имеет серьезное нарушение MCL.

⁹Хотя нет общего целевого уровня загрязнения для этой группы загрязнителей, есть отдельные целевые уровни загрязнения для некоторых индивидуальных загрязнителей:

Галоуксусные кислоты: дихлоруксусная кислота (ноль); трихлоруксусная кислота (0,3 мг/л).

Тригалометаны: бромодихлорметан (ноль); бромформ (ноль); дибромохлорметан (0,06 мг/л).

[Return to where text linked to Box 2 ↑](#)

Приложение 3. Национальные вторичные нормы питьевой воды, США

Установлены вторичные предельно допустимые уровни загрязнителей (SMCL), которые могут негативно влиять на вкус, запах или внешний вид воды и привести к прекращению ее использования. SMCL являются необязательными, обычно не вредят здоровью и связаны с эстетикой использования воды. Они перечислены в таблице приложения 3-1.

Таблица приложения 3-1. Национальная вторичная регуляция питьевой воды, США (US EPA, 2009).

Загрязнитель	Вторичный максимальный уровень загрязнения
Алюминий	0,05 to 0,2 мг/л
Хлорид	250 мг/л
Цвет	15 цветных единиц
Медь	1,0 мг/л
Коррозийность	Не коррозионный
Фторид	2,0 мг/л
Соединения, образующие пену	0,5 мг/л
Железо	0,3 мг/л
Марганец	0,05 мг/л
Запах	3 пороговых значения запаха
pH	6,5–8,5
Серебро	0,10 мг/л
Сульфат	250 мг/л
TDS (общая минерализация)	500 мг/л
Цинк	5 мг/л

16 Решение Упражнений

Решение упражнения 1

Глобальные экологические последствия использования ископаемых топлив включают в себя (1) загрязнение воздуха, (2) взаимосвязанное глобальное потепление, вызванное непрерывным добавлением больших и увеличивающихся объемов CO₂ в атмосферу (40,1 миллиарда тонн CO₂ в 2019 году по сравнению с 31 миллиардом тонн в 2011 году и 20 миллиардами тонн в 1991 году), в основном из-за сжигания ископаемых топлив. Региональные последствия использования ископаемых топлив включают (3) загрязнение подземных вод от протекания танков (хранилищ-USTs-underground storage tank) в домах и на автозаправочных станциях, которые являются крупнейшей угрозой качеству подземных вод в Соединенных Штатах сегодня. По всей стране имеется примерно 1,2 миллиона USTs, многие из которых были установлены до введения новых нормативов в 1988 году. Многие USTs вызывают беспокойство, потому что старые танки быстро корродируются, когда они захоронены незащищенными в грунте. Региональные последствия также включают загрязнение (4) подземных вод и (5) почвы попутными водами. США- самый крупный производитель сточных попутных вод,

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 1 ↑](#)

[Вернуться к упражнению 1 ↑](#)

Решение упражнения 2

Скважина Дрейка считалась первой нефтяной скважиной, потому что:

- она была пробурена, а не выкопана вручную;
- для бурения скважины использовался паровой двигатель;
- компания, связанная с ней (Seneca Oil Company с Дрейком в должности президента), и
- она начала масштабный нефтяной бум, первый нефтяной спекулятивный рост не только в Пенсильвании, но и по всей США.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 2 ↑](#)

[Вернуться к упражнению 2 ↑](#)

Решение упражнения 3

Четыре потенциальных негативных глобальных последствия изменения климата и увеличения концентрации CO₂ в атмосфере включают:

- поднятие уровня моря из-за таяния альпийских ледников и полярных ледяных щитов, а также из-за расширения воды в океане из-за потепления;
- увеличение частоты и интенсивности лесных пожаров, наводнений, засух и тропических штормов;
- изменения в объеме, времени и распределении дождя, снега и стока; и
- увеличение растворенного CO_2 в океанской воде, что повышает кислотность океанской воды с потенциально разрушительными последствиями для коралловых рифов, морского планктона и некоторых морских экосистем.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 3](#) ↑

[Вернуться к упражнению 3](#) ↑

Решение упражнения 4

Отношение вода/нефть (В/Н) в США в настоящее время составляет 10/1.

В 1965 году было получено 23 миллионов баррелей/сутки попутной воды при добыче 7,67 миллионов баррелей/сутки нефти, что составляет В/Н отношение 3,0.

К 2050 году отношение В/Н от истощенных конвенциональных скважин может достигнуть 25/1, но большая часть нефти будет добываться из не конвенциональных источников с намного более низким В/Н отношением. Таким образом, общее отношение может быть от 10 до 15.

Когда добыча нефти из скважин в нефтяных месторождениях истощается, отношение В/Н может достигнуть значения 50, а доля нефти в общем объеме добываемой жидкости составит 2 процента или менее.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 4](#) ↑

[Вернуться к упражнению 4](#) ↑

Решение упражнения 5

При гидравлическом разрыве, для горизонтальных нефтяных скважин требуется медианное количество 94 000 баррелей/скважину (15 000 м³/скважину) воды.

Используемая жидкость составляет примерно 90,5 процента воды, 9 процентов пропана и 0,5 процента органических и неорганических химических веществ. Добавляемые химические вещества для улучшения производства включают хлорид калия, кислоты, бактерициды, биоциды, поверхностно-активные вещества, уменьшители трения и ингибиторы коррозии и налета (Таблица 1).

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 5](#) ↑

[Вернуться к упражнению 5](#) ↑

Решение упражнения 6

Скважины, выбранные для отбора образцов, должны соответствовать четырем из следующих критериев:

- не подвергались затоплению водой, кислотификации или другой химической обработки;
- должны добывать нефть не менее 6 месяцев, чтобы минимизировать загрязнение от буровых работ;
- иметь одну узкую зону перфорации;
- производить большое количество воды по сравнению с нефтью;
- иметь отверстия для отбора образцов близко к устью скважины и перед тем, как жидкость входит в сепаратор.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 6](#) ↑

[Вернуться к упражнению 6](#) ↑

Решение упражнения 7

Пять дополнительных критериев отсеивания результатов химического анализа нефтяных компаний необходимы для получения геохимической базы данных:

- концентрация Cl или Na не сообщена;
- концентрация Cl или Na указана как < или > определенного значения;
- концентрация Mg \geq Ca;
- pH < 5 или > 10; и
- плотность менее 1.

Таблица 8 (из Hitchon & Brulotte, 1994) в разделе 6.6.1 этой книги предоставляет дополнительные критерии отбора.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 7](#) ↑

[Вернуться к упражнению 7](#) ↑

Решение упражнения 8

- Измененная конатная морская вода имеет соотношения Cl/Br в пределах 300.

- Горькая соленая вода — это испаренная морская вода из-за ее высокой солености и высоких концентраций основных ионов.
- Очень соленая вода результат растворения галита, в результате имеет высокое соотношения Cl/Br.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 8](#) ↑

[Вернуться к упражнению 8](#) ↑

Решение упражнения 9

Температура резервуара - важный параметр, влияющий на взаимодействие воды с минералами и на химический состав попутной воды в недрах. Концентрация определенных химических веществ и химические отношения (особенно Li/Na, K/Na и Rb/Na) обычно увеличиваются с увеличением температуры резервуара (глубокие обычно теплее). Самые полезные химические маркеры для определения температуры флюида в недрах - это концентрации кремния, бора и аммиака, а также отношения Li/Mg, Li/Na и K/Na. Пропорции щелочных металлов в сочетании с щелочноземельными металлами (особенно магнием и кальцием), а также концентрации SiO₂ настолько сильно зависят от температуры флюида, что они были объединены в несколько химических геотермометров, которые могут использоваться для надежной оценки температуры резервуара. Когда температуры, рассчитанные с использованием химических геотермометров, согласуются и близки к тем, которые получены нефтяными компаниями при непосредственном замере, химические анализы более надежны. Когда рассчитанные температуры не согласуются и значительно отличаются от отчетных значений, тогда разумно расследовать источник расхождения, который может быть проблемой с отбором образцов, смешиванием с водой из другой зоны или проблема анализа.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 9](#) ↑

[Вернуться к упражнению 9](#) ↑

Решение упражнения 10

Концентрации ацетата и других органических кислотных анионов в попутной воде могут достигать 10 000 мг/л. Значения в основном контролируются температурой недр и возрастом горных пород. Наивысшие концентрации алифатических кислотных анионов наблюдаются в самых молодых (возраст третичный) и неглубоко залегающих горных породах при температурах 80-120 °С. Их концентрация обычно уменьшается как с увеличением, так и с уменьшением температур недр (рисунок 31) и с возрастом горных

пород. При температурах <80 °С ацетат потребляется бактериями. Верхний предел декарбоксилирования, при котором отсутствуют измеримые кислотные анионы, оценивается примерно в 220 °С.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 10](#) ↑

[Вернуться к упражнению 10](#) ↑

Решение упражнения 11

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) - это ароматические углеводороды с 2 - 7 сжатыми углеводородными кольцами, к которым могут присоединяться такие элементы как N, S или O. Концентрация ПАУ в попутной воде низка; однако ПАУ сильно концентрируются (значения K_{ow} многие тысячи) в сырой фракции нефти, составляя от 0,2 до 7 процентов, особенно в тяжелых нефтях. Многие ПАУ являются крайне токсичными, некоторые при более низких концентрациях, чем бензины (MLC для бензо(а)пирена составляет 0,2 мкг/л). Шестнадцать ПАУ определены EPA как приоритетные загрязнители. Кроме того, ПАУ могут сохраняться в окружающей среде многие годы. В некоторых случаях ПАУ продолжают воздействовать на организмы и окружающую среду, пока не будет полностью удалена вся сырая нефть и место не будет полностью рекультивировано.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 11](#) ↑

[Вернуться к упражнению 12](#) ↑

Решение упражнению 12

Хотя бор (B) является неотъемлемым элементом для растений, он является крайне токсичным для многих фруктовых деревьев и овощей, даже при относительно низких концентрациях 0,5 мг/л. Токсичность происходит при поглощении B из почвенного раствора. Величина B склонна накапливаться в листьях, пока она не становится токсичной для листовой ткани и не приводит к гибели растения. Пороговая концентрация B в воде для ореховых деревьев, цитрусовых и других плодовых деревьев составляет 0,75 мг/л. Большинство подземных вод, со значениями B от 0,05 до 0,5 мг/л, соответствует критериям орошения. Однако попутная вода обычно имеет очень высокие концентрации B, так что даже разбавленная попутная вода превышает пороговую концентрацию бора в воде для орошения. Например, попутная вода из нефтяных месторождений Калифорнии имеет

концентрации В до 600 мг/л, что в 500 раз превышает пороговое значение для деревьев и овощей, чувствительных к бору.

[Вернутся к тексту, связанному с упражнением 12](#) ↑

[Вернутся к упражнению 12](#) ↑

Решение упражнения 13

Пять химических параметров перечислены здесь, которые, если обнаружены в подземной воде, свидетельствуют о загрязнении попутной водой и могут явиться поводом для детального гидрогеологического исследования с целью подтверждения источника загрязнения.

1. В США предельно допустимое значение для солености питьевой воды составляет 500 мг/л (TDS), и почти вся попутная вода имеет соленость на 1-3 порядка выше. Соленость легко измерить электродом проводимости. Таким образом, соленость может быть первым признаком загрязнения попутной водой.
2. Более определенным индикатором может быть использование отношений между индивидуальными консервативными ионами, такими как Cl, Br, B и Li.
3. У подземной воды обычно низкие значения DOC (<1,0 мг/л), в то время как у попутной значения DOC на 1-3 порядка выше.
4. Более подробные химические анализы (включая органические кислотные анионы, ВТЕХ и особенно долгоживущие ПАУ) - это диагностические соединения указывающие на загрязнение нефтью или попутной водой.
5. Дополнительное подтверждение можно получить используя изотопы воды, особенно более консервативных значений δD , а также содержания многих других растворенных элементов (например, B, Li, Sr), которые помогут определить источник загрязнения.

Возможное загрязнение подземных вод деятельностью нефтяной промышленности может быть оценено с использованием подробных гидрологических, химических и изотопных данных. Такие исследования могут точно определить или проследить путь к конкретному загрязнителю воды и помочь в разработке соответствующих протоколов ликвидации.

[Вернутся к тексту, связанному с упражнением 13](#) ↑

[Вернутся к упражнению 13](#) ↑

Решение упражнения 14

У стронция четыре стабильных изотопа: 84 (0,56%), 86 (9,86%), 81 (7,0%) и 88 (82,58%); у него также есть радиогенный изотоп 87, который образуется в результате распада Rb (период полураспада = $4,88 \times 10^{10}$ лет). Горные породы с высокой начальной концентрацией рубидия, такие как граниты, характеризуются высокими значениями отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Горные породы с низким содержанием рубидия (как правило, породы мантийного происхождения), имеют соответственно низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. С докембрия $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ морской воды колебалось между $\sim 0,7070$ и $\sim 0,7092$ в результате изменений относительных скоростей поступления обогащенного ^{87}Sr от континентального выветривания и обедненного ^{87}Sr из источников мантии. Флюиды в осадочных бассейнах, содержащих палеозойские отложения, обычно имеют значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ выше, чем текущие значения морской воды, которые являются одновременными или ровесниками возраста вмещающих отложений.

Обогащение происходит в результате выделения стронция при изменении силикатов. Из-за значительного увеличения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде с момента юры некоторая формационная вода в кайнозойских осадочных бассейнах имеет значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ниже, чем у современной морской воды, из-за добавления стронция, растворенного из древних и глубоких источников осадочных отложений. Отложения подобных источников, как, например, барит в голоценовых гидротермах Мексиканского залива, имеют более низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по сравнению с современной морской водой.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 14](#) ↑

[Вернуться к упражнению 14](#) ↑

Решение упражнения 15

Ряд радиоактивных изотопов, в первую очередь производимых в результате воздействия космических лучей в верхней атмосфере, особенно ^{14}C , ^{36}Cl , ^{129}I , ^{39}Ar и ^{81}Kr , а также общий растворенный ^4He , используются совместно с данными по стабильным изотопам и рассчитанными расходами, чтобы определить время пребывания (возраст) природной воды, включая флюиды в осадочных бассейнах. Половина периода полураспада ^{14}C составляет всего 5,73 тыс. лет и он полезен только для датировки воды в бассейнах моложе 40 тыс. лет. ^{36}Cl ($t_{1/2} = 0,301$ млн лет) полезен для датировки воды возрастом до 2 млн лет. Отношение ^{129}I ($t_{1/2} = 15,7$ млн лет) к общему иодиду можно использовать для оценки возрастов до 80 млн лет. Определение даже более древних возрастов теоретически возможно с использованием ^4He , образующегося при распаде урана и тория в горных породах. Однако полученные возрасты несут большую

неопределенность, поскольку радиоактивные изотопы могут иметь несколько источников и часто подвергаются фракционированию из-за изотопного обмена и разделения. Кроме того, происхождение и возраст H_2O в формационной воде обычно отличаются от такового при использовании радиоактивных и других изотопов.

Отношение ^{129}I к общему I , иногда в сочетании с отношениями $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, успешно использовалось для оценки времени пребывания подземной воды, отслеживания миграции соленой воды и выявления источников углеводородов. Этот метод также может использоваться для иллюстрации трудностей датировки очень древней формационной воды.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 15](#) ↑

[Вернуться к упражнению 15](#) ↑

Решение упражнения 16

Термины автохтонный и аллохтонный (буквально "тот же земной" и "другой земной" соответственно) используются в тектонике соленых отложений для обозначения масс соли, таких как соляные слои, которые лежат в своем первоначальном стратиграфическом положении (автохтонные), и соляные образования, такие как купола и пласты, которые были физически перемещены из своего первоначального месторасположения (аллохтонные). Части юрских солей Луанн, которые все еще лежат стратиграфически там, где они были изначально отложены, представляют автохтонные соли. Приведенные в разделе 9 примеры соляных куполов и пластов показывает, что все являются аллохтонными.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 16](#) ↑

[Вернуться к упражнению 16](#) ↑

Решение упражнения 17

Попутная вода нефтяных месторождений из юрских и меловых резервуаров будет иметь значительно более высокие концентрации растворенного кальция и бромида, чем вода из кайнозойских резервуаров, даже если она частично разбавлена. Концентрации магния могут дать не точный ответ. Исходя из информации на рисунке 42, состав бассейновой соли из отложений Мексиканского залива существенно отличается от состава как современной, так и древней морской воды, а также их испаренных эквивалентов.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 17](#) ↑

[Вернуться к упражнению 17](#) ↑

Решение упражнения 18

Пространственные вариации солености и химического состава формационной воды в осадках, окружающих аллохтонные соляные структуры, рассмотренные в разделе 9, лучше всего объясняются динамичным потоком жидкости. Силы, вызывающие поток жидкости, включают различия в ее плотности, обусловленные пространственными изменениями солености и температуры (например, аллохтонный соляной покров Бэй Маршан, рисунок 39), а также преизбыточным давлением жидкости (например, купол Уэльса, рисунок 40).

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 18](#) ↑

[Вернуться к упражнению 18](#) ↑

Решение упражнения 19

Важные результаты исследований на месте разлива нефти в Бемиджи, Миннесота, включают четыре из следующих пяти пунктов.

1. Первоначальная очистка после разрыва трубопровода в 1979 году удалила примерно 75 процентов сырой нефти, но 400 000 литров осталось, продолжая загрязнять почву и подземные воды на месте.
2. В 1999 году компания по эксплуатации трубопровода установила двух насосную систему откачки в выбранных скважинах по ликвидации. Эта система использовалась в течение пяти лет и привела к удалению примерно 115 000 литров сырой нефти, что составляет ~40 процентов предполагаемого количества нефти, присутствовавшей в водоносном горизонте в 1998 году. Дополнительное удаление становилось затруднительным, и полная ликвидация стала невозможна.
3. Сырая нефть на месте разлива подверглась выветриванию в течение примерно 40 лет; относительный вклад выветривания, испарения, растворения и биodeградация меняется в зависимости от свойств соединений в нефти. Биodeградация и растворение непрерывно производили плум (шлейф), состоящий из растворенных углеводородов, частично окисленных метаболитов углеводородов и продуктов их окисления. Плум простирается примерно на 340 м вниз по направлению течения от источника к озеру.

4. Результаты измерений показывают концентрации DOC, измеренные для девятнадцати отобранных скважин, зависят от времени и центра местоположения нефтяного тела. Концентрация DOC в скважинах, непосредственно примыкающих к нефтяному телу, составляет 31 мг/л, уменьшаясь до 2,3 мг/л в скважине, расположенной в 254 м вниз по течению от центра источника.
5. Результаты компонентного анализа показали, что изменения в растворенных органических соединениях в плюме происходили плавно. Снижались низкомолекулярные, восстановленные, алифатические соединения из нефтяного источника. Высокомолекулярные, алициклические/ароматические соединения, включая ПАУ и ненасыщенные, окисленные соединения, сохранялись.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 19](#) ↑

[Вернуться к упражнению 19](#) ↑

Решения упражнения 20

Вода из озера Скиатук пригодна для употребления человеком, поскольку ни один химический компонент не превышает предельных значений MCL.

Для получения необходимых коэффициентов разбавления сравните компоненты в грунтовых водах из BE 62 с предельными значениями MCL в таблице приложения 2-1 или значениями SMCL в таблице приложения 3-1.

Например, в случае подземных вод с TDS 15 700 мг/л, SMCL из таблицы приложения 3-1 составляет 500 мг/л, а TDS воды озера равен 165 мг/л. Определяя x как долю подземных вод и $(1-x)$ как количество воды из озера, x определяется следующим образом:

$$15700 \frac{\text{мг}}{\text{л}} x + 165 \frac{\text{мг}}{\text{л}} (1 - x) = 500 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$15700 \frac{\text{мг}}{\text{л}} x + 165 \frac{\text{мг}}{\text{л}} - 165 \frac{\text{мг}}{\text{л}} x = 500 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$x = \frac{335 \frac{\text{мг}}{\text{л}}}{15535 \frac{\text{мг}}{\text{л}}} = 0.02$$

Таким образом, 0,02 части подземных вод (всегда округляя в меньшую сторону, чтобы обеспечить, что смесь будет менее чем максимально допустимой) и 0,98 части воды из озера приводят к воде, которая соответствует стандарту питьевой воды, коэффициент разбавления 49 к 1.

В качестве еще одного примера, для бензина (бензола) (C_6H_6), предельное значение MCL в таблице приложения 2-1 равно 0,005 мг/л, а его концентрация в подземных водах составляет 0,058 мг/л, в то время как концентрация бензина (бензола) в воде озера равна нулю.

$$0,058 \frac{\text{мг}}{\text{л}} x + 0 \frac{\text{мг}}{\text{л}} (1 - x) = 0,005 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$0,058 \frac{\text{мг}}{\text{л}} x = 0,005 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

$$x = \frac{0,005 \frac{\text{мг}}{\text{л}}}{0,058 \frac{\text{мг}}{\text{л}}} = 0,08$$

Таким образом, 0,08 части подземных вод (всегда округляя в меньшую сторону, чтобы обеспечить, что смесь будет менее чем максимально допустимой) и 0,92 части воды из озера приводят к воде, которая соответствует стандарту питьевой воды, коэффициент разбавления 11,5 к 1.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 20](#) ↑

[Вернуться к упражнению 20](#) ↑

Решение упражнения 21

Вблизи озера Скиатук были установлены плотина и автоматизированный датчик осадков для исследования естественного надземного транспорта солей с этого участка путем измерения объема и химического состава поверхностного стока от осадков, стекающего с площади 1,7 га. Результаты показывают, что сток, вымывающий предварительно осажденные поверхностные соли, может иметь относительно высокую соленость (до 3000 мг/л TDS), но этим процессом удаляется немного общих солей (500 до 1000 кг/год соли). Это и другие исследования указывают на то, что естественное восстановление на этом участке будет очень медленным, возможно, займет 100 лет или даже больше.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 21](#) ↑

[Вернуться к упражнению 21](#) ↑

Решение упражнения 22

Для исследования источника рассола в образце, взятом из скважины ниже карьера с рассолом и близко к озеру Скиатук, проверьте TDS, химический и изотопный состав воды из скважины. Рассчитайте химические отношения (например, Cl/Br, Li/Na и так далее) а

также изотопные отношения (например, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для образца и сравните их с аналогичными показателями попутной воды из карьера с рассолом и танков, расположенных выше карьера. Также обратите внимание на капли нефти, запах нефти и высокие значения измеренных углеводородных газов и других летучих органических соединений. Добавление трассирующего красителя, такого как флюоресцеин или Rhodamine WT, в карьер с рассолом и его наблюдение позже в воде из скважины подтвердило бы источник.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 22](#) ↑

[Вернуться к упражнению 22](#) ↑

Решение упражнения 23

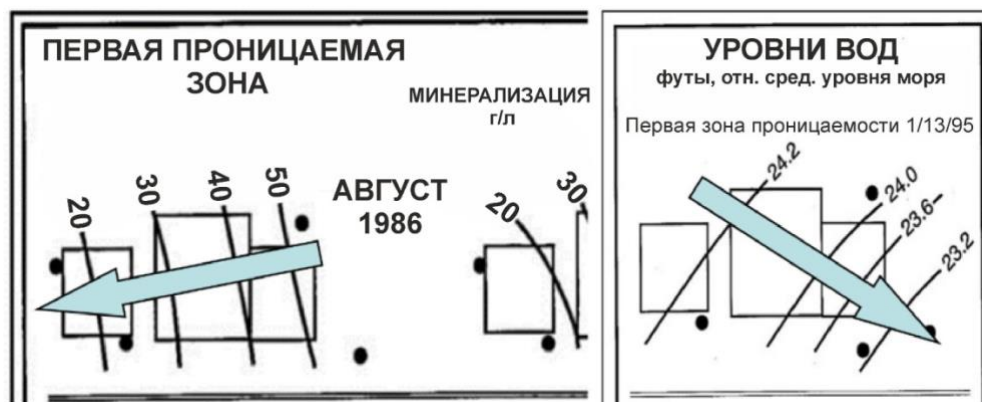
Рассчитанный состав сточных вод нефтяных месторождений показывает увеличение растворенного натрия, кальция и магния с увеличением хлорида, аналогичное формационной воде Мексиканского залива, хотя имеется значительное рассеивание данных по магнию. Относительные пропорции рассчитанных катионов: $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$, что схоже с формационной водой. Рассчитанные концентрации К показывают значительное рассеивание и отсутствие явного тренда. Однако рисунок 42 не предоставляет данных для К в формационной воде, поэтому значения К нельзя сравнивать.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 23](#) ↑

[Вернуться к упражнению 23](#) ↑

Решение упражнения 24

На изображении ниже показаны стрелки, указывающие на видимые направления вниз по градиенту.



Минерализация (соленость) уменьшается справа (с востока) налево (на запад). Исходя только из этой скудной информации, можно было бы разумно заключить, что существует широкая область загрязнения на востоке, и загрязняющий плюм движется с востока на запад. Альтернативной интерпретацией может быть то, что поток пресной подземной воды с запада на восток получает добавление соли сверху, становясь более загрязненным по мере течения на восток. В отличие от этого, уровень воды в скважинах, в первом проницаемом слое, уменьшается в другом направлении, с северо-запада на юго-восток. Если бы это была система пресной подземной воды, что не так, можно было бы разумно заключить из уровней воды, что поток подземных вод направлен на юго-восток. Таким образом, эти полевые данные в одиночку недостаточны для определенной интерпретации условий транспорта загрязнителя на месте.

[Вернутся к тексту, связанному с упражнением 24](#) ↑

[Вернутся к упражнению 24](#) ↑

Решение упражнения 25

CCUS хаб - это место, где несколько промышленных источников CO₂, таких как электростанции и месторождения природного газа с значительными концентрациями CO₂, подключены к общей сети транспортировки и хранения. Местоположение (см. таблицу 48) должно иметь доступ к геологическому объекту с высокой емкостью для долговременного и безопасного хранения CO₂ на сотни лет. Проект должен быть коммерчески выгодным, а хаб сохранять низкую стоимость хранения CO₂ благодаря масштабности. Общая инфраструктура хаба, включая существующую и добавленную, вероятно, привлечет новые чистые отрасли, а также инновации и технологии с отрицательными выбросами.

[Вернутся к тексту, связанному с упражнением 25](#) ↑

[Вернутся к упражнению 25](#) ↑

Решение упражнения 26

Полевые измерения на объекте ZERT показали быстрые и систематические изменения pH (7,0 до 5,6), щелочности (400 до 1300 мг/л как HCl₃) и электропроводности (600 до 1800 мкСм) в ответ на инъекцию CO₂. Эти легко контролируемые и чувствительные химические изменения могут предоставить раннюю фиксацию утечек CO₂ из глубоких мест захоронения в подземные воды; результаты лабораторных исследований могут быть также использованы для подтверждения таких утечек.

Химические изменения, наблюдаемые в подземной воде ZERT, имеют схожие тенденции, хотя и значительно ниже по концентрациям, чем в испытаниях Frio Brine Pilot, обсуждаемых ранее в этом же разделе. Есть различия между Frio и ZERT в отношении изменений pH. pH в Frio был низким (т. е. 3), pH в ZERT снизился, но только до приблизительно 6. Различия связаны с несколькими геохимическими параметрами. Важной причиной является значение подповерхностного $p\text{CO}_2$ для Frio, составляющее приблизительно 150 бар, по сравнению с измеренным и рассчитанным значением $p\text{CO}_2$ для образцов ZERT, которое варьируется от 0,035 до 1 бар. Максимальное количество CO_2 , растворенного в воде, сильно зависит от давления жидкости.

[Вернуться к тексту, связанному с упражнением 26](#) ↑

[Вернуться к упражнению 26](#) ↑

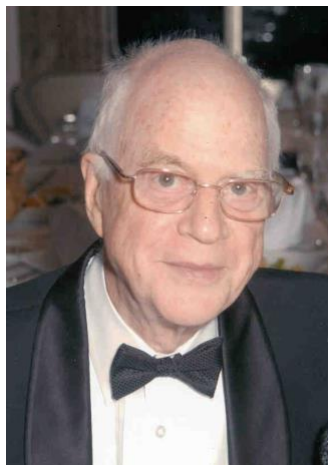
17 Об Авторах



Доктор Юсиф К. Харака является почетным профессором по гидрогеохимии в Геологической службе США, Менло-Парк, Калифорния. В качестве научного сотрудника Университета Калифорнии (Беркли) с 1971 по 1975 год и в Геологической службе США (с 1975 года) он проводил полевые, лабораторные и численные геохимические исследования в обширных областях взаимодействия воды, газа и пород при различных условиях солености, температуры и давления, а также в разнообразных природных и загрязненных системах.

Доктор Харака исследовал множество систем, включая традиционные и нетрадиционные месторождения нефти и природного газа в осадочных бассейнах, сельскохозяйственных районах, гидротермальные проявления (Национальный парк Йеллоустон), крупные разломные зоны (Сан-Андреас). Его настоящие исследования касаются природных органических веществ, их взаимодействие с неорганическими соединениями, хранение CO₂ в недрах истощенных нефтяных месторождений. Существенное место в исследованиях занимает загрязнение подземных вод в действующих и заброшенных нефтяных месторождениях и способы ликвидации негативных последствий. Доктор Харака является автором или соавтором более 120 научных статей и глав книг, а также выступил с более чем 200 научными докладами в университетах, национальных и международных конференциях.

Он получил степень бакалавра по геологии с отличием в Королевском колледже, Лондона, в 1963 году и степень доктора философии по геологии в Университете Калифорнии, Беркли, в 1971 году. Доктор Харака был Генеральным секретарем 7-го Международного симпозиума по взаимодействию воды и породы (WRI-7), проведенного в 1992 году. Длительное время (с 2001 по 2007 год) был председателем Рабочей группы по взаимодействию воды и породы (WRI) Международной ассоциации геохимии (IAGC). Доктор Харака был удостоен множеством почетных наград, включая стипендии от правительства Ирака в Королевском колледже, Лондона, Университете Калифорнии, а также имеет награду за заслуги от Министерства внутренних дел США (1994) и почетный диплом за лидерство в Международной рабочей группе WRI (2010). Доктор Харака получил Почетную награду IAGC за выдающиеся заслуги (2009) и медаль Вернадского по геохимии (2022). *За вклад в развитие гидрогеохимического направления в России, награжден почетной грамотой Российской Академии наук - дополнение переводчиков.*



Доктор Брайан Хитчон родился в Сент-Джоне, Нью-Брансуик, Канада, в 1930 году, и обучался в Англии, получив степень доктора философии в Манчестерском университете в 1955 году. После двухлетней работы геологом в Геологической службе Северной Родезии, он вернулся в Канаду в 1957 году и присоединился к Альбертскому исследовательскому совету (Эдмонтон, Альберта). Он занимал различные должности в совете, включая исследователя, вице-президента по объектам, исполняющего обязанности директора и в настоящее время он почетный профессор этого совета. Он вышел на пенсию в 1989 году и основал консалтинговую компанию Hitchon Geochemical Services Ltd. В 1995 году организовал издательскую деятельность с Geoscience Publishing Ltd., которая к настоящему моменту выпустила семь изданий и большое количество еще планируется. Четвертая книга, «Альберта под нашими ногами (Alberta Beneath Our Feet)», была победителем премии 2006 года от Ассоциации редакторов геологических наук в категории печатных изданий. Седьмая книга, «Передовой опыт геологического захоронения CO₂» (Best Practices for Validating CO₂ Geological Storage), получила почетное упоминание в 2012 году от Ассоциации редакторов геологических наук за выдающиеся публикации в категории книг.

Доктор Хитчон был активным участником Международной ассоциации геохимии (IAGC) в течение двух десятилетий: сначала председателем Рабочей группы по взаимодействию воды и породы (1974–1983), а затем секретарем IAGC (1984–1992), а также исполнительным редактором журнала Applied Geochemistry (1986–1993). Он является членом Геологического общества и членом Ассоциации профессиональных инженеров и геологов Альберты (как профессиональный геолог) более полувека.

Доктор Хитчон специализировался в геохимии и динамике формационных вод в осадочных бассейнах, имеет более 86 публикаций, в основном в рецензируемых журналах, а также 27 бюллетеней и отчетов двух организаций, в которых он работал, и 23 консультационных отчетов для Альбертского исследовательского совета и Hitchon Geochemical Services Ltd. Его другие интересы включают в себя японское искусство (сады, архитектура, еда), эклектическое чтение (биографии, средневековая история, естественная история, путешествия, особенно связанные с Африкой, и детективные романы), путешествия (по всему миру), садоводство, классическая музыка (особенно фортепиано) и английский язык и литература.



Доктор Джеффри С. Ханор – почетный профессор Луизианского университета, где он преподавал курсы по окружающей среде и геохимии осадочных пород в Департаменте геологии и геофизики. Он получил степень бакалавра (с отличием) по геологии в Карлтон-колледже в 1961 году, степень доктора философии по геологии в Гарварде в 1967 году и был постдоктором в Институте океанографии Скриппса с 1967 по 1970 год. В 1970 году доктор С. Ханор стал работать в Луизианском университете. Доктор Ханор был научным руководителем по написанию дипломных и диссертационных работ почти пятидесяти аспирантов и студентов, которые защитились с отличием. Эти студенты продолжили свою карьеру в академии, нефтяной и газовой промышленности и консалтинге по окружающей среде. Помимо текущих исследований, касающихся флюидов и пород от палеоархея до настоящего времени, доктор Ханор выступал экспертом в многочисленных случаях, связанных с загрязнением подземных вод на побережье Луизианы. Он был заслуженный лектором Бердсолла-Дрейсса Гидрогеологического отделения Геологического общества Америки в 1998 году.

17 Переводчики



Доктор Олег Чудаев почетный профессор, специалист в области минералогии, гидрогеологии и гидрогеохимии. После окончания с отличием Московского геологоразведочного института в 1972г, сорок четыре года проработал в Дальневосточном геологическом институте Российской Академии наук, г. Владивосток. В области его первоначальных научных интересов входили глинистые минералы, как основные индикаторы этапов постседиментационных преобразований пород в осадочных бассейнах на Дальнем Востоке России (Камчатка и Приморье), в том числе нефтегазоносных. Следующий этап исследований был посвящен исследованию морской геологии Тихого океана. Он участвовал в многочисленных морских экспедициях, изучал железо-марганцевые образования и гидротермальные изменения пород океанического дна в срединно океанических хребтах.

Наибольшую известность принесли его работы, посвященные проблеме взаимодействия вода-порода, которой он занимается последние 30 лет. Основной упор в исследованиях сделан на условиях формирования химического состава минеральных вод, как холодных, так и горячих в различных геологических и гидрогеологических обстановках. Вместе со своими учениками были исследованы уникальные и малоизученные районы Камчатки, Курильских островов, Сахалина и Приморья. Работы проводились при поддержке российских и международных научных фондов. По результатам работ защищены диссертации, опубликованы 3 монографии и многочисленные статьи в зарубежных изданиях, а также выступления на международных конференциях, в первую очередь на международных симпозиумах взаимодействие вода-порода. При поддержке международной ассоциации геохимии и рабочей группы взаимодействие вода-порода, проф. О. Чудаев организовал 8-й симпозиум «Взаимодействие вода-порода» во Владивостоке, Россия. В настоящее время, он является активным членом Международной рабочей группы «Взаимодействие вода-порода» и награжден памятными грамотами этой ассоциации. Под его руководством получили докторские степени 7 его учеников, которые успешно продолжают дело своего руководителя.



Доктор Георгий Челноков является ведущим исследователем в лаборатории теплопереноса и массопереноса Геологического института Российской академии наук. Он работал более 20 лет на Дальнем Востоке России, где возглавлял Лабораторию гипергенных процессов геохимии в Дальневосточном геологическом институте. Он является гидрогеохимиком с опытом исследований в различных аспектах взаимодействия жидкости и горных пород в геохимии. Он принимал участие в Программе геотермального обучения Университета

Организации Объединенных Наций в Исландии (UNU-GTP, 2004) и был послевузовским стипендиатом Национального автономного университета Мексики (2008). Он является членом Международной ассоциации гидрогеологов (IAH), экспертом Российского научного фонда и опубликовал более 100 статей в рецензируемых журналах и две монографии. Его научная работа направлена на понимание геохимии и генезиса различных типов подземных вод в орогенных поясах Евразии, а также на экологические аспекты, связанные с эксплуатацией подземных вод. Исследователи стремятся получить новые данные о составе и происхождении подземных вод и связанных с ними газов, решить проблемы геотермальной энергии и оценить бальнеологические свойства природных объектов.

Пожалуйста, рассмотрите возможность подписки на список рассылки GWProject, чтобы получать информацию о новой книге, релизы, события и способы участия в GWProject. Когда вы подписываетесь на нашу рассылку по электронной почте, это помогает нам построить глобальное сообщество подземных вод. [Зарегистрируйтесь](#)↗

