

Badania kompatybilności wód złożowych z utworów cechsztynu i czerwonego spągowca w aspekcie zatłaczania do warstw chłonnych

Compatibility tests of reservoir waters from Zechstein and Rotliegend in the aspect of injection into formation layers

Dorota Kluk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule zaprezentowano wybrane problemy dotyczące zjawisk towarzyszących zatłaczaniu wód złożowych do horyzontów chłonnych odpowiadających za kolmatację strefy przyodwiertowej. Materiał badawczy stanowiły wody złożowe wydzielane w instalacjach kopalnianych (separatory odwiertów usytuowane w utworach dolomitowych, wapienia cechsztyńskiego oraz piaskowcach czerwonego spągowca) pracujących na obszarze Nizżu Polskiego. Wyniki przeprowadzonych analiz fizycznych i chemicznych materiału badawczego posłużyły do wykonania symulacji mieszania się różnorodnych wód. Symulacje zrealizowano za pomocą programu komputerowego AquaChem. Określono możliwości wytrącania się osadów węglanowych (indeksy: nasycenia Langeliera, stabilności Ryznara) oraz korozyjności (indeks Larsona–Skolda) analizowanych wód i ich mieszanin. Otrzymane wyniki symulacji mieszania wód o różnorodnych parametrach fizycznych i chemicznych zostały skonfrontowane z wynikami testów ich kompatybilności przeprowadzonymi w warunkach laboratoryjnych. Zrealizowane badania kompatybilności wód złożowych, wykonane pod kątem bezpiecznego ich magazynowania w odwiertach chłonnych, wykazały, że wody pochodzące ze złóż w tej samej skale zbiornikowej są ze sobą kompatybilne. W przypadku mieszania wód pochodzących z różnych złóż niejednokrotnie zanotowano brak ich kompatybilności. Konieczne jest zatem wykonanie analiz fizycznych i chemicznych mieszanych wód każdorazowo przed ich zatłoczeniem. Uzyskane wyniki będą pomocne w podejmowaniu działań zmierzających do eliminacji potencjalnych niebezpieczeństw mogących wystąpić podczas zatłaczania wód do horyzontów chłonnych. Na podstawie wniosków z przeprowadzonych badań zaproponowano zestaw technik i technologii pozwalający na przygotowanie wydobytych wód złożowych do zatłoczenia. Wskazane wytyczne w szczególności dotyczą ochrony odwiertu chłonnego przed uszkodzeniem strefy przyodwiertowej.

Słowa kluczowe: wody złożowe, zatłaczanie, horyzont chłonny.

ABSTRACT: The research material were reservoir waters separated in mine installations (well separators located in dolomite formations, Zechstein limestone and Rotliegend sandstones) working in the Polish Lowland. The results of physical and chemical analyses of the research material were used to simulate mixing of various waters. The simulations were made using the AquaChem computer program. Possibilities of carbonate precipitation (Langelier saturation index, Ryznar stability index) and corrosivity (Larson-Skold index) of the analysed waters and their mixtures were determined. The obtained simulation results of mixing water with various physical and chemical parameters were confronted with the results of tests of their compatibility carried out in laboratory conditions. The conducted tests of reservoir water compatibility, carried out in terms of their safe storage in absorbent wells, have shown that waters from deposits in the same reservoir rock are compatible with each other. In the case of mixing waters from different deposits, their incompatibility has been noted many times. It is therefore necessary to perform physical and chemical analyses of mixed waters each time before they are injected. The obtained results will be helpful in undertaking actions aimed at elimination of potential dangers that may occur during injection of water into absorptive horizons. On the basis of the conclusions resulting from the research, a set of techniques and technologies was proposed that would allow the preparation of extracted reservoir waters for injection. Its guidelines in particular relate to the near-wellbore damage protection of injection well.

Key words: reservoir waters, injection, absorptive horizon.

Autor do korespondencji: D. Kluk, e-mail: dorota.kluk@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 16.12.2019 r. Zatwierdzono do druku: 22.06.2020 r.

Wprowadzenie

Od lat prowadzone są badania i prace dążące do ograniczenia emisji zanieczyszczeń do wód, gruntów i powietrza. Z problemem takim borykają się również kopalnie ropy naftowej i gazu ziemnego, które szukają rozwiązań dotyczących bezpiecznego dla środowiska zagospodarowania wód złożowych (Rogoż, 1992; Stopa et al., 1996; Rado i Lubaś, 2005; Przybycin et al., 2011; Lubaś, 2013). Niestety, całkowita eliminacja tych zanieczyszczeń nie jest możliwa, stąd zrodziły się pomysły ich odprowadzania do warstw chłonnych lub do specjalnych zbiorników retencyjnych zamiast do wód powierzchniowych. Zagadnienie to jest niezwykle interesujące z uwagi na szczególnie wysokie zanieczyszczenie wód powierzchniowych i podziemnych na terenach, gdzie prowadzi się eksploatację złóż węglowodorów. Możliwość odprowadzenia wód złożowych do górotworu daje wymierne korzyści finansowe w postaci obniżenia wydatków na ich uzdatnianie oraz zmniejsza zanieczyszczenie systemów wodnych i gruntów.

Zatłaczanie wód kopalnianych do górotworu należy przeprowadzać w warunkach maksymalnej ochrony aktywnej biosfery i wód podziemnych. Zagospodarowanie odpadowych wód złożowych w odwiertach chłonnych obligowane jest przepisami prawa obowiązującymi w Polsce, tj. Prawem geologicznym i górniczym, Prawem wodnym, ustawą o odpadach oraz Prawem ochrony środowiska. System prawny ochrony środowiska, który obliguje polski przemysł wydobywczy, obejmuje szereg powiązanych ze sobą aktów prawnych (wraz z późniejszymi zmianami i obowiązującymi rozporządzeniami wykonawczymi), w szczególności:

- Ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz.U. z 2001 r. nr 62, poz. 627 z późn. zm.);
- Ustawę z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2011 r. nr 163, poz. 981 z późn. zm.);
- Ustawę z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne (Dz.U. z 2018 r. poz. 2268);
- Ustawę z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2013 r. poz. 21 z późn. zm.);
- Ustawę z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych (Dz.U. z 2008 r. nr 138, poz. 865);
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz.U. z 2014 r. poz. 812);
- Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Dz.U. z 2017 r. poz. 1118);
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny

zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. z 2016 r. poz. 1395);

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 grudnia 2017 r. w sprawie planów ruchu zakładów górniczych (Dz.U. z 2017 r. poz. 2293);
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015 r. poz. 1277);
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (Dz.U. z 2013 r. poz. 523).

Obowiązujące przepisy nakładają na wytwórcę odpadów obowiązek ich zagospodarowania przy uwzględnieniu powszechnie uznawanej następującej hierarchii działań:

- zapobieganie powstawaniu odpadów;
- ograniczanie powstawania odpadów oraz ich uciążliwości dla ludzi i środowiska;
- odzysk z odpadów substancji wraz z ich wykorzystaniem;
- unieszkodliwianie odpadów, z wyłączeniem składowania;
- składowanie odpadów.

W przypadku wód złożowych wydobywanych wraz z ropą naftową i gazem ziemnym pierwsze trzy punkty z hierarchii działań są trudne lub wręcz niemożliwe do realizacji ze względu – z jednej strony – na konieczność utrzymywania na odpowiednio wysokim poziomie wydobywania węglowodorów (wraz z towarzyszącą im wodą), a z drugiej – na brak w wodach złożowych substancji, których odzyskiwanie byłoby ekonomicznie uzasadnione.

Działania podejmowane przez przemysł naftowy w celu ograniczenia ilości wody wydobywanej z odwiertu polegają głównie na racjonowaniu szybkości wydobywania węglowodorów bądź na ograniczeniu jej dopływu do odwiertu eksploatacyjnego z wykorzystaniem roztworów polielektrolitów. Obydwie metody są skomplikowane, kosztowne i często nieefektywne (Such, 2008; Dubiel i Uliasz-Misiak, 2013; Uliasz-Misiak i Chruszcz-Lipska, 2017). W przypadku technologicznego wykorzystania wydobytych wód stosowane jest ich zatłaczanie do warstw chłonnych złóż węglowodorów celem zwiększenia stopnia szczypania złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Wody ze złóż węglowodorów można również, po odpowiedniej obróbce, wykorzystać w przemyśle naftowym do sporządzania cieczy zabiegowych. Metodą zagospodarowania wydobytych wód złożowych jest także ich zrzut do wód powierzchniowych, który niekiedy znajduje zastosowanie w przypadku eksploatacji na morzu, natomiast jest praktycznie zabroniony przy eksploatacji na lądzie.

Najbardziej rozpowszechnionym, a jednocześnie najefektywniejszym sposobem unieszkodliwienia odpadowych wód złożowych jest ich bezzbiornikowe magazynowanie w górotworze. W chwili obecnej powrotne zatłaczanie wód złożowych

do horyzontów chłonnych w celu ich usunięcia z aktywnej biosfery odbywa się w większości przypadków na podstawie pozwoleń udzielonych przez organy administracji lokalnej. Taki tryb uzyskania pozwolenia może być stosowany jedynie w przypadku wód złożowych, których skład nie został zmieniony w trakcie eksploatacji i obróbki wstępnej wydobytej ropy naftowej i gazu ziemnego.

Wprowadzenie wody do głębokich struktur geologicznych jest zagadnieniem złożonym, wymagającym odpowiednich badań hydrogeologicznych (Tsang i Apps, 2005; Lewkiewicz-Małysa i Winid, 2011; Davarpanah i Mirshekari, 2019). Podstawowym zadaniem jest wybór odpowiedniej warstwy chłonnej, która po analizie kryteriów techniczno-ekonomicznych stanowić będzie zbiornik prowadzanej wody. Podczas wyboru warstwy chłonnej szczególną uwagę należy zwrócić na negatywne zjawiska, jakie mogą wystąpić podczas zatłaczania wód, a którymi mogą być: kolmatacja strefy przyodwiertowej związana z osadzaniem się cząstek stałych w porach skały zbiornikowej, sufozja, pęcznienie skały zbiornikowej, rozpuszczanie skały zbiornikowej przez zatłoczoną ciecz, co z kolei mogłoby mieć wpływ na rozszczelnienie zbiornika magazynowego i przedostanie się zakumulowanej w nim cieczy do wód użytkowych (Bai, 2012).

Występowanie wyżej wymienionych zjawisk związane jest przede wszystkim z rodzajem skały zbiornikowej oraz właściwościami fizycznymi i chemicznymi wód zatłaczanych oraz wód występujących w danym horyzoncie. Efektywność procesu zatłaczania wód złożowych do horyzontów chłonnych odwiertem zrzutowym powinna być zatem poprzedzona rozpoznaniem szeregu parametrów, takich jak: rodzaj materiału, z którego zbudowana jest skała zbiornikowa, i skład mineralny – zarówno wód zatłaczanych do odwiertów zrzutowych, jak i rodzimych wód złożowych. Znajomość tych parametrów pozwoli na prognozowanie zachowania się interesujących nas składników środowiska hydrogeochemicznego, co zapewni maksymalne wykorzystanie pojemności złoża do składowania wód złożowych.

Materiał i metodyka badawcza

Materiał badawczy stanowią wody złożowe wydzielane w instalacjach kopalnianych (separatorów odwiertów) pracujących na obszarze Niżu Polskiego:

- J-3, K-18H – odwierty w utworach wapienia cechsztyńskiego;
- ŚW-4, L-1 – odwierty w piaskowcach czerwonego spągowca;
- G-2, SG-2k – odwierty w utworach cechsztyńskiego dolomit głównego.

Pobrane z separatorów odwiertów poszczególnych kopalń ropy naftowej i gazu ziemnego wody złożowe poddano analizom fizyczno-chemicznym, których wyniki zamieszczono w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników wykonano charakterystykę badanych wód złożowych ze szczególnym uwzględnieniem zawartości składników i oznaczonych parametrów (odezyn, potencjał oksydacyjno-redukcyjny) sprzyjających niepożądanym procesom złożowym.

Badania prowadzono z wykorzystaniem następującej aparatury: wieloparametrowy miernik przenośny WTW Multi 350i (pH, potencjał oksydacyjno-redukcyjny), fotometr Lovibond® Max Direct (mętność), waga analityczna Radwag WAA 220/C/2 (substancje rozpuszczone i nierozpuszczone), fotometr Hach Lange DR 3900 (SPCz anionowe, SPCz niejonowe), spektrofotometr UV/VIS Lambda 35 (siarczki, siarczany, żelazo, stront).

Wyniki badań, zamieszczone w tabeli 1, wprowadzono do arkusza programu AquaChem wersja 5.1 celem określenia jakości badanych wód w odniesieniu do procesu ich zatłaczania i magazynowania w warstwach chłonnych złoża. Wykonano również badania symulacji mieszania wód pod kątem oznaczenia: pH saturacji, indeksu nasycenia Langeliera, indeksu stabilności Ryznara, indeksu Larsona–Skolda. Symulację procesu mieszania się wód przeprowadzono w konfiguracji „każda z każdą” w proporcjach objętościowych 1 : 1. Otrzymane wyniki symulacji skonfrontowano z rezultatem badań kompatybilności wód przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, podczas których oceniano, czy w wyniku zmieszania wód nie następuje wytrącenie osadu, powstanie emulsji czy też wydzielenie warstwy organicznej.

Charakterystyka wód złożowych pod kątem niepożądanych procesów złożowych

Rozpatrując proces zatłaczania wydobytych wód złożowych do horyzontu chłonnego, uwzględniając zarówno rodzaj zatłaczanych substancji, jak i warunki panujące w kolektorze skalnym, wytypowano kilka grup substancji stwarzających szczególnie zagrożenie dla prawidłowej pracy odwiertu zatłaczającego. Wśród nich bardzo istotnym, przyczyniającym się do kolmatacji strefy przyodwiertowej, a co za tym idzie – do skrócenia czasu pracy i obniżenia ilości płynów możliwych do zatłoczenia danym odwiertem są osady. Składają się one zarówno z materiału skalnego (iły, drobniny skalne, piasek, pyły, koloidalna krzemionka i inne zanieczyszczenia mechaniczne), jak i z tlenków, wodorotlenków i siarczków metali (zwłaszcza żelaza i manganu) powstających i wytrącających się z roztworu pod wpływem zmian chemicznych i fizycznych, jakie zachodzą w trakcie eksploatacji złoża i magazynowania wód złożowych (Przybylinsky, 2003).

Zawiesiny zawarte w niedostatecznie oczyszczonej wodzie mogą bezpośrednio osadzać się na najbardziej podatnej na uszkodzenie (kolmatację) powierzchni ścian odwiertu w horyzoncie chłonnym. Zawiesiny o rozmiarach mniejszych od rozmiarów porów kolektora skalnego mogą przemieszczać się w głębsze warstwy złoża i poprzez grawitacyjne osiadanie lub adsorpcję na ścianach porów ograniczać przepuszczalność kolektora. W analizowanych wodach złożowych (tab. 1) bardzo wysokie zawartości substancji nierozpuszczonych stwierdzono w wodach z odwiertów SG-2k (1736 mg/dm³) oraz G-2 (364 mg/dm³). Wody z tych odwiertów przed ich powrotnym zatłoczeniem do warstwy chłonnej złoża bezwzględnie wymagają usunięcia części nierozpuszczonych.

Drugą ważną grupą substancji stwarzających zagrożenie dla bezawaryjnej pracy odwiertu chłonnego są jony metali, zwłaszcza żelaza i manganu. Metale te, występujące w wodach podziemnych w formie zredukowanej, w wyniku zmian parametrów fizycznych i chemicznych wywołanych zarówno procesami związanymi z wydobyciem i magazynowaniem, jak i powrotnym zatłoczeniem do złoża (zmiany ciśnienia, temperatury, rozgazowanie, zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH, a także dodatek różnych substancji chemicznych) mogą bądź to tworzyć zawiesiny i roztwory koloidalne, bądź też w formie jonowej brać udział w skomplikowanych procesach zachodzących w złożu (Gantzer et al., 2009; Córdoba et al., 2016; Johnson et al., 2018; Ahmad et al., 2019; Koppelol i Hide, 2019). W analizowanych wodach separatorowych zagrożenie kolmatacji odwiertu chłonnego, wynikające z obecności żelaza i manganu w wodach, może wystąpić podczas zatłaczania wód z odwiertów: ŚW-4 (Fe: 44,8 mg/dm³, Mn: 133 mg/dm³) i L-1 (Fe: 13,8 mg/dm³, Mn: 8,5 mg/dm³), zawartość tych składników w pozostałych wodach kształtuje się na znacznie niższym poziomie (Fe: 0,1–1,1 mg/dm³, Mn: 0,9–2,3 mg/dm³). Podczas zatłaczania wód z wysoką zawartością żelaza i manganu szczególną uwagę należy zwrócić na odczyn i potencjał oksydacyjno-redukcyjny mieszanych wód, których nawet niewielkie zmiany (w stosunku do wód użytych do sporządzenia mieszanin) mogą prowadzić do wytrącenia się związków żelaza i manganu (Collins, 1975; Kluk, 2011; Munger et al., 2016; Hem, 2019).

Wyniki wykonanych analiz fizyczno-chemicznych wód złożowych (tab. 1) wykazały ich pewne podobieństwa w zależności od miejsca poboru. Wody pobrane z separatorów odwiertów usytuowanych na złożach w czerwonym spągowcu (ŚW-4, L-1) i wapieniu cechsztyńskim (J-3, K-18H) charakteryzują się lekko kwaśnym odczynem, w zakresie pH od 5,0 do 6,2, natomiast odczyn wód z separatorów odwiertów, którymi prowadzona jest eksploatacja złóż zakumulowanych w utworach dolomitu głównego (G-2, SG-2k), jest bliski obojętnemu (pH 6,6 i 6,7). Wody podścielające złoża węglowodorów

zakumulowane w utworach dolomitowych charakteryzują się niskimi wartościami potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych Eh (–426 mV i –320 mV). Wartości Eh pozostałych wód (J-3, K-18H, ŚW-4, L-1) oznaczono na wyższym poziomie, tj. od –46,1 mV do +196,2 mV. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wód jest miarą zdolności utleniania lub redukcji określonego układu, decyduje o postaci występowania form jonów w wodzie (Collins, 1975; Wang i Guidry, 1994). Wysokie wartości tego parametru w badanych wodach świadczą o ich kontakcie z powietrzem atmosferycznym, czego skutkiem może być niestabilność poszczególnych form jonów występujących w wodach, zwłaszcza jonów żelaza, które mogą wytrącać się z roztworu.

Innym rodzajem substancji mogących wywierać szkodliwy wpływ na pracę odwiertu zatłaczającego są jony węglanowe, wodorowęglanowe oraz siarczany. Aniony te w połączeniu z dużą zawartością wapnia mogą w pewnych warunkach (wzrost zasadowości, wzrost temperatury) powodować wytrącanie się trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia lub brać udział w procesach zachodzących w złożu. W przypadku obecności w wodzie węglanej rozpuszczalnych związków baru obecność jonów siarczanowych będzie powodowała wytrącanie się praktycznie nierozpuszczalnego siarczanu baru (MacAdam i Jarvis, 2015; Li et al., 2017; Kamal et al., 2018).

Podczas zatłaczania wód do złoża zjawiskiem, na które należy zwrócić uwagę, jest również możliwość krystalizacji soli na skutek obecności metanolu dodawanego do wód złożowych, którego ilość wzrasta w okresie zimowym, co może potencjalnie wywoływać procesy wytrącania osadów soli z wody złożowej poprzez obniżenie iloczynu rozpuszczalności (widoczne zwłaszcza w przypadku wód z dużym udziałem wapnia i jonów siarczanowych lub siarkowodoru). Powstawanie osadów typu *scale* (węglany wapnia i magnezu oraz siarczany wapnia i baru), z uwagi na ich niskie iloczyny rozpuszczalności, może przysparzać trudności związanych z kolmatacją strefy przyodwiertowej odwiertu, którym są zatłaczane wody złożowe (Wright i Chilingarian, 1989; Janocha i Kluk, 2005; Krogulec et al., 2018; Ali i Messaoud, 2019; Mohamed i Messaoud, 2019). Spośród badanych w niniejszej pracy wód problem wydzielania się związków typu *scale* zaobserwowano w wodzie z separatora odwiertu ŚW-4, w której obok wysokiej zawartości wapnia (26 453 mg/dm³) i magnezu (3768 mg/dm³) oznaczono również stront (1940 mg/dm³) i bar (134 mg/dm³) (tab. 1).

Kolejną grupą substancji stanowiących potencjalne zagrożenie dla prawidłowego przebiegu procesu zatłaczania wód do horyzontów chłonnych są substancje ropopochodne. Mogą one tworzyć emulsje z wodą, które na skutek zatłaczania do odwiertu chłonnego blokują strukturę porową kolektora skalnego, ograniczając tym samym przepuszczalność strefy przyodwiertowej (Jakubowicz, 2010; Yu et al., 2018). W badaniach

Tabela 1. Analiza fizyczno-chemiczna badanych wód złożowych
Table 1. Physico-chemical analysis of the tested reservoir waters

Oznaczany parametr	Jednostka	Odwiert					
		J-3	K-18H	ŚW-4	L-1	G-2	SG-2k
pH		6,2	5,5	5,0	5,4	6,7	6,6
Eh	mV	-46,1	+196,2	+113,8	+151,7	-320	-426
Mętność	FAU	5	1	6	8	42	278
Gęstość (20°C)	g/cm ³	0,998	0,998	1,141	1,032	1,004	1,049
Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	20 108	1 314	221 728	50 872	12 880	98 336
Subst. nierozpuszczone	mg/dm ³	50	25	61	94	364	1 736
SPCz anionowe	mg/dm ³	236	99,6	59,6	30,4	1,37	0,30
SPCz niejonowe	mg/dm ³	<0,05	<0,05	9,6	3,1	540	320
Substancje ropopochodne	mg/dm ³	10,7	44,9	0,4	1,5	7 476	300
Chlorki	mg/dm ³	1 812	603	120 530	26 588	4 608	44 312
Węglany	mg/dm ³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Wodorowęglany	mg/dm ³	31	31	31	153	2 348	7 015
Siarczki	mg/dm ³	0,04	0,05	0,50	0,04	1 008	4 592
Siarczany	mg/dm ³	n.s.	n.s.	40,7	16,7	24,4	28,9
Potas	mg/dm ³	6,8	40,7	2 270	600	n.s.	2 170
Sód	mg/dm ³	1 170	153	38 160	10 180	2 780	22 219
Magnez	mg/dm ³	4,2	74,1	3 768	1 288	97,2	1 264,1
Wapń	mg/dm ³	n.s.	72,1	26 453	3 687	801,6	4 800
Stront	mg/dm ³	n.s.	n.s.	1 940	160	n.s.	n.s.
Bar	mg/dm ³	n.s.	n.s.	134	n.s.	n.s.	n.s.
Żelazo	mg/dm ³	0,4	1,1	44,8	13,8	0,37	0,90
Mangan	mg/dm ³	1,6	2,3	133	8,5	0,9	1,8

n.s. – nie stwierdzono

bardzo wysokie zawartości substancji ropopochodnych oznaczono w wodach z odwiertów, którymi prowadzony jest proces wydobywania ropy naftowej, tj. G-2 i SG-2k (300–7476 mg/dm³). Przed powrotnym zatłoczeniem tych wód do złoża wskazane jest obniżenie zawartości substancji ropopochodnych.

Symulacja procesu mieszania wód z wykorzystaniem programu AquaChem

Wykorzystanie programu AquaChem, do którego wprowadzono parametry fizyczne i chemiczne badanych wód, umożliwiło określenie potencjału wytrącania się z nich osadów węglanowych (indeksy: nasycenia Langeliera, stabilności Ryznara) oraz ich korozyjności (indeks Larsona–Skolda). Wyniki oznaczeń dla badanych wód przedstawiono w tabeli 2, natomiast dla mieszaniny badanych wód (w proporcjach 1 : 1) w tabeli 3.

Indeks nasycenia Langeliera (LSI) stanowi równowagowy model opracowany na podstawie teoretycznej definicji

saturacji i stosowany jest jako wskaźnik stopnia nasycenia wody w odniesieniu do węglanu wapnia. LSI może być interpretowany jako zmiana pH wymagana do doprowadzenia wody do stanu równowagi.

Indeks stabilności Ryznara (RSI) pozwala na określenie współzależności danych doświadczalnych dotyczących wytrącania kamienia kotłowego w systemach wodociągowych z właściwościami chemicznymi wody. RSI umożliwia ustalenie ilościowej zależności pomiędzy stanem nasycenia węglanem wapnia i procesem tworzenia osadów kamienia kotłowego.

Indeks Larsona–Skolda (ILS) opisuje korozyjność wody względem stali miękkiej. Indeks ten bazuje na doświadczalnym określaniu korozji rurociągów transportujących wodę i może stanowić dobre narzędzie w przewidywaniu agresywności wody.

Dzięki wykonaniu charakterystyki badanych wód separatorowych stwierdzono, że wody z odwiertów: J-3, K-18H, ŚW-4 oraz L-1 nie wykazują potencjału do tworzenia osadów węglanu wapnia, wykazują tendencję do jego rozpuszczania. Wody z odwiertów J-3 i K-18H cechują się podwyższonymi

Tabela 2. Charakterystyka badanych wód na podstawie wartości indeksów opisujących przewidywane właściwości korozyjne oraz możliwości wytrącania osadów węglanowych

Table 2. Characteristics of tested waters on the basis of index values describing the predicted corrosion properties and possibilities of carbonate precipitation

Odwiert	pH saturacji	LSI	RSI	ILS	Uwagi
J-3	10,4	-4,2	14,5	0,1	- nie ma potencjału do wytrącania osadów, woda ma tendencję do rozpuszczania CaCO ₃ ; - wzrost właściwości korozyjnych – zachodzi korozja stali miękkiej; - chlorki i siarczany mogą oddziaływać z naturalną warstwą ochronną
K-18H	8,1	-2,6	10,7	33,4	- nie ma potencjału do wytrącania osadów, woda ma tendencję do rozpuszczania CaCO ₃ ; - wzrost właściwości korozyjnych – zachodzi korozja stali miękkiej; - wysoki współczynnik korozyjności
ŚW-4 L-1	5,6 5,7	-0,6 -0,3	6,1 6,0	6691 299	- nie ma potencjału do wytrącania osadów, woda ma tendencję do rozpuszczania CaCO ₃ ; - niewielka tendencja do tworzenia osadów; - bardzo wysoki współczynnik korozyjności
G-2 SG-2k	5,2 3,9	1,5 2,6	3,7 1,3	3,4 10,9	- możliwość wytrącania osadu CaCO ₃ ; - tendencja do tworzenia osadów; - podwyższony współczynnik korozyjności

właściwościami korozyjnymi dla stali miękkich, a obliczone dla nich pH nasycenia względem węglanu wapnia zawiera się w zakresie od 8,1 (K-18H) do 10,38 (J-3). Wody z odwiertów ŚW-4 i L-1 charakteryzują się bardzo silnymi właściwościami korozyjnymi, a obliczone dla nich pH saturacji zawiera się w zakresie od 5,6 (ŚW-4) do 5,7 (L-1).

Wody pobrane z separatorów odwiertów, którymi prowadzony jest proces wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego ze złoża zakumulowanego w utworach dolomitowych, tj. G-2 i SG-2k, charakteryzują się wartościami pH saturacji 3,9 i 5,2. Badane wody ujawniają tendencję do tworzenia osadów węglanu wapnia, jednocześnie wykazując wysoką korozyjność. Świadczą o tym podwyższone współczynniki korozyjności LSI, jednakże należy zauważyć, że wraz ze wzrostem tendencji do wytrącania osadów właściwości korozyjne ulegają znacznemu osłabieniu (tab. 2).

Symulacje mieszania wód złożowych wykonane z zastosowaniem programu AquaChem wykazały, że obliczone dla nich wartości pH nasycenia względem węglanu wapnia wynoszą od 3,7 do 8,4. Ponadto otrzymane roztwory w większości przypadków charakteryzuje wzrost indeksu Larsona–Skolda, świadczący o wzroście korozyjności mieszaniny wód, co może być przyczyną korozji metalowych części infrastruktury odwiertu. W wyniku tego procesu do zatłaczanej wody przedostawać się będą rozpuszczone metale. Wody takie po zatłoczeniu do odwiertu chłonnego na skutek mieszania się z wodami rodzimymi oraz kontaktu ze skałą zbiornikową będą zmieniać swoje parametry aż do uzyskania stanu równowagi wszystkich możliwych do zaistnienia reakcji w zaistniałym układzie (Drzymała, 2009). Długotrwałe oddziaływanie roztworów na skałę zbiornikową generuje reakcje następcze zmieniające skład chemiczny roztworów. Zmiana pH i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego roztworu może powodować

wytrącanie składników, które osadzając się na skale zbiornikowej, spowodują kolmatację strefy przyodwiertowej. Istnieje również możliwość, że wraz z upływem czasu wytrącone substancje mogą zmieniać strukturę (następuje rekryształizacja oraz ztwardnienie pierwotnego, luźnego osadu).

Na podstawie danych zawartych w tabelach 2 i 3 zauważyć również można obniżenie zakresu bezwzględnych wartości indeksów LSI w mieszaninach wód w odniesieniu do wód złożowych użytych do sporządzenia roztworów (1 : 1). Zależność ta wskazuje na obniżenie stabilności mieszaniny wód, gdyż wartości indeksu LSI określają zmianę pH wymaganą do doprowadzenia wody do stanu równowagi. Jeżeli woda znajduje się w obszarze granicznym (LSI jest bliskie zera), wówczas nawet niewielkie zmiany składu (np. częściowe odparowanie wody) czy temperatury mogą spowodować wytrącanie się osadów.

Przeprowadzone testy możliwości wykorzystania programu AquaChem w rozpoznawaniu problemów powstających podczas procesu zatłaczania wód wykazały, że stanowi on dobre narzędzie do przewidywania potencjału mieszanych wód do wytrącania osadów węglanowych. Program ten umożliwia określenie wpływu zmian głównych parametrów chemicznych i fizycznych wód na procesy wytrącania osadów, rozpuszczania minerałów oraz zmian właściwości korozyjnych.

Program AquaChem posiada jednak pewne braki, na przykład nie ma informacji o możliwości powstawania osadów siarczanów wapnia, strontu czy baru, co do których istnieje prawdopodobieństwo ich wydzielania się z roztworów podczas mieszania wód o różnym składzie chemicznym. Znajomość i uświadamianie sobie takich ograniczeń są niezbędne do prawidłowego wykorzystania programu i uniknięcia problemów, które mogą powstać przy interpretacji uzyskiwanych wyników. Świadomość tych ograniczeń w zastosowaniu programu AquaChem jako narzędzia do badania kompatybilności

Tabela 3. Charakterystyka mieszaniny wód (1 : 1) na podstawie wartości indeksów opisujących przewidywane właściwości korozyjne oraz możliwości wytrącania osadów węglanowych

Table 3. Characteristics of the water mixture (1: 1) based on the values of indexes describing the predicted corrosion properties and the possibility of carbonate sedimentation

Odwiert	pH saturacji	LSI	RSI	ILS	Uwagi
J-3 + K-18H	8,4	-2,7	11,1	16,8	- nie ma możliwości wytrącania się osadów, woda będzie rozpuszczała CaCO ₃ ; - wzrost właściwości korozyjnych – zachodzi korozja stali miękkiej; - wysoki współczynnik korozyjności
J-3 + ŚW-4	5,8	-0,6	6,4	3344	- nie ma potencjału do wytrącania osadów, woda będzie rozpuszczała CaCO ₃ ; - tworzenie się naturalnej warstwy ochronnej; - bardzo wysoki współczynnik korozyjności
J-3 + L-1	6,2	-0,6	6,8	248	
K-18H + ŚW-4	5,8	-0,7	6,5	3361	
K-18H + L-1	6,2	-0,8	7,0	254	
J-3 + G-2	5,8	0,6	5,2	3,3	- możliwość wytrącania się osadów, w tym CaCO ₃ ; - niewielka tendencja do tworzenia osadów; - podwyższony współczynnik korozyjności
J-3 + SG-2k	4,5	1,8	2,7	10,8	- możliwość wytrącania się osadów, w tym CaCO ₃ ; - tendencja do tworzenia osadów; - wysoki współczynnik korozyjności
K-18H + SG-2k	4,5	1,2	3,3	10,9	
L-1 + G-2	5,0	0,7	4,4	21,4	
L-1 + SG-2k	4,3	1,4	2,9	17,1	
G-2 + SG-2k	4,3	2,3	2,0	9,0	
K-18H + G-2	5,7	0,02	5,7	3,8	- woda znajduje się w obszarze granicznym – niewielkie zmiany składu wody, temperatury mogą spowodować zmianę indeksu na dodatni lub ujemny; - znikoma tendencja do wytrącania osadów – tworzenie się naturalnej warstwy ochronnej; - podwyższony współczynnik korozyjności
ŚW-4 + L-1	5,3	-0,2	5,5	1375	- woda znajduje się w obszarze granicznym – niewielkie zmiany składu wody, temperatury mogą spowodować zmianę indeksu na dodatni lub ujemny; - tendencja do wytrącania osadów; - bardzo wysoki współczynnik korozyjności
ŚW-4 + G-2	4,3	1,0	3,2	90,4	- możliwość wytrącania się osadów, w tym CaCO ₃ ; - tendencja do wytrącania osadów; - bardzo wysoki współczynnik korozyjności
ŚW-4 + SG-2k	3,7	1,6	2,2	40,2	

różnych typów wód podczas mieszania podyktowała potrzebę konfrontacji uzyskanych wyników z badaniami laboratoryjnymi. Uzyskane wyniki przyczynią się do bezpiecznego magazynowania wód złożowych w odwiertach chłonnych.

Laboratoryjne badania kompatybilności wód złożowych

Wyniki zawarte w tabelach 1 i 4, opisujące parametry fizyczne i chemiczne badanych wód oraz ich mieszanin, wskazują na kompatybilność wód pobranych ze złóż zakumulowanych w wapieniu cechsztyńskim (J-3 i K-18H) oraz dolomicie (G-2, SG-2k). Ich dodatek do wód pobranych z separatorów odwiertów złoża węglowodorów w piaskowcach czerwonego spągowca (ŚW-4, L-1), charakteryzujących się wysokim stopniem mineralizacji oraz obecnością siarczanów, strontu i baru oraz żelaza i manganu, spowodował wytrącanie się tych związków z mieszaniny roztworów. Wskazuje na to niższa ich zawartość w roztworach mieszanin wód w porównaniu

do średniej arytmetycznej ich zawartości w poszczególnych wodach. Ponadto w roztworze (J-3 + ŚW-4) oznaczono wyższą zawartość substancji nierozpuszczonych. Z powyższego płynie wniosek, że wody z odwiertów J-3 i K-18H nie są kompatybilne z wodami z odwiertów ŚW-4 i L-1.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że woda z odwiertu K-18H charakteryzuje się wysoką wartością współczynnika oksydacyjno-redukcyjnego Eh (+196,2 mV). W wyniku mieszania tej wody złożowej z pozostałymi wodami następuje zwiększenie się wartości Eh wody towarzyszącej, czego efektem jest wzrost mętności otrzymanych mieszanin oraz wzrost zawartości substancji nierozpuszczonych. Zależność ta jest szczególnie widoczna w mieszaninach wód z odwiertów złoża w utworach dolomitowych, tj. G-2 i SG-2k. Wynika z tego zatem, że wody z odwiertów J-3 i K-18H nie są kompatybilne z wodami złożowymi wydobywanymi odwiertami G-2 i SG-2k (tab. 1 i 4).

Podobnie jak w wodzie z odwiertu K-18H wysokie wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (+113,8 mV – +151,7 mV) oznaczono w wodach z separatorów odwiertów

Tabela 4. Zestawienie analiz fizycznych i chemicznych mieszaniny badanych wód w proporcjach 1 : 1
Table 4. Physical and chemical analysis of the mixture of tested waters, in a 1 : 1 ratio

Oznaczany parametr	Jednostka	Odwiert														
		J-3 + K-18H	J-3 + ŚW-4	J-3 + L-1	J-3 + G-2	J-3 + SG-2k	K-18H + ŚW-4	K-18H + L-1	K-18H + G-2	K-18H + SG-2k	ŚW-4 + L-1	ŚW-4 + G-2	ŚW-4 + SG-2k	L-1 + G-2	L-1 + SG-2k	G-2 + SG-2k
pH		5,9	5,6	5,8	6,4	6,4	5,2	5,4	6,1	6	5,2	5,8	5,8	6,1	6,1	6,6
Eh	mV	+82	+38	+53	-143	-196	+155	+174	-49	-109	+135	-66	-66	-54	-97	-352
Mętność	FAU	3	9	6	48	250	4	6	52	266	7	67	273	86	294	192
Subst. rozp.	mg/dm ³	10700	120620	35490	16490	59200	111510	26086	7094	49820	136300	117300	160030	3184	74600	55600
Subst. nrozp.	mg/dm ³	38	76	70	222	912	58	68	208	930	78	262	948	286	962	1058
HCO ₃ ⁻	mg/dm ³	31	31	92	1186	3520	31	90	1180	3510	92	1180	3520	1180	3584	4680
S ²⁻	mg/dm ³	0,04	0,2	0,04	416	2096	0,26	0,04	395	1990	0,25	404	1886	408	1796	2764
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	n.s.	20	8	12	14	20	8	12	14	28,5	30	33	19	21	26
Mg	mg/dm ³	38	1880	644	49	632	1920	680	84	668	2526	1930	2516	690	1274	678
Ca	mg/dm ³	36	13200	1843	400	2400	13258	1874	436	2400	15070	13620	15626	2182	4216	2784
Sr	mg/dm ³	n.s.	920	66	n.s.	n.s.	944	76	n.s.	n.s.	980	874	906	55	61	n.s.
Ba	mg/dm ³	n.s.	35	n.s.	n.s.	n.s.	40	n.s.	n.s.	n.s.	54	49	60	n.s.	n.s.	n.s.
Fe	mg/dm ³	0,7	18,4	5,2	0,3	0,6	20,3	7,2	0,6	1	25	21,2	22	6,9	6,9	0,6
Mn	mg/dm ³	1,9	44	3,4	1	1,4	54	5	1,2	1,8	66	62,8	63,8	4,3	4,5	1,3

n.s. – nie stwierdzono

złoża węglowodorów w piaskowcach czerwonego spągowca, tj. ŚW-4 i L-1. Wody te są wysoko-zmineralizowane, gdyż zawierają 50 872 mg/dm³ oraz 221 728 mg/dm³ substancji rozpuszczonych, a w ich składzie oznaczono podwyższone zawartości składników: Ca, Sr i Ba, które w warunkach zmiany zasolenia wód bądź kontaktu z wyższymi stężeniami siarczanów mają potencjał do wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów. Ponadto wody te charakteryzuje wysoka zawartość żelaza i manganu (Fe: 13,8 mg/dm³ i 44,8 mg/dm³; Mn: 8,5 mg/dm³ i 133 mg/dm³). W wyniku mieszania tych wód odnotowano nieznaczny wzrost zawartości substancji nierozpuszczonych w otrzymanym roztworze oraz spadek zawartości strontu i baru w stosunku do wartości średniej arytmetycznej wynikającej ze składu każdej z nich. Spowodowane to jest najprawdopodobniej zmianą indeksów nasycenia poszczególnymi związkami, zmieniających się wskutek występowania odmiennych warunków fizycznych i chemicznych mieszaniny w stosunku do warunków panujących w pierwotnych wodach, czego efektem jest zmniejszenie rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych, np. BaSO₄, prowadzące do wytrącenia osadu.

Wody pobrane z separatorów odwiertów ŚW-4 i L-1 w mieszaninach z wodami pobranymi z separatorów odwiertów złoża węglowodorów zakumulowanego w dolomitowej skale zbiornikowej, tj. z wodami z odwiertów G-2 i SG-2k, wykazują brak kompatybilności. Dowodem tego jest wytrącanie się osadu po ich zmieszaniu. Należy zauważyć, że wody te charakteryzują się dużą różnicą wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, który podczas mieszania wód ulega zaburzeniu, czego efektem może być generowanie osadów.

Wody pobrane z separatorów odwiertów złoża węglowodorów zakumulowanego w dolomitowej skale zbiornikowej (G-2, SG-2k) charakteryzują się niskimi wartościami oksydacyjno-redukcyjnymi (-320 mV oraz -426 mV). Cechują się również bardzo wysokimi zawartościami jonów siarczkowych (1008 mg/dm³ oraz 4592 mg/dm³), które na skutek kontaktu z powietrzem (wzrost wartości Eh) utleniają się do postaci siarki koloidalnej, czego skutkiem jest znaczny wzrost mętności otrzymanych roztworów, przekładający się na wzrost zawartości

substancji nierozpuszczonych. Wytrącania się osadów z mieszaniny omawianych wód można uniknąć poprzez ich zabezpieczenie przed kontaktem z powietrzem. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na kompatybilność wód z odwiertów G-2 i SG-2k.

Podsumowując wyniki badań kompatybilności wód złożowych wykonanych pod kątem bezpiecznego ich magazynowania w odwiertach chłonnych należy stwierdzić, że wody pochodzące ze złóż w tej samej skale zbiornikowej są kompatybilne. W przypadku mieszania wód pochodzących z różnych złóż należy wykonać ich analizę fizyczną i chemiczną, której wyniki będą pomocne w podejmowaniu działań zmierzających do eliminacji potencjalnych niebezpieczeństw mogących wystąpić podczas zatłaczania wód do horyzontów chłonnych.

Przeprowadzone badania kompatybilności wód wykazały, że na skutek ich mieszania w wielu przypadkach odnotowano wzrost zawartości osadów. Generowanie osadów spowodowane było najprawdopodobniej zmianą form występowania niektórych składników w otrzymanych mieszaninach roztworów. Substancje pierwotnie obecne w stanie rozpuszczonym w wyniku zmiany proporcji ich stężeń i parametrów fizycznych otrzymanych roztworów wytrąciły się w postaci osadów. Przeprowadzone badania wykazały, że osady najmocniej generowane były w wodach z dużą zawartością jonów siarczkowych, łatwo ulegających reakcji utleniania do kolidalnej siarki. Osady generowane były również w mieszaninach wód zawierających bar, stront i siarczany. Związki takie jak $BaSO_4$, $SrSO_4$ oraz $CaSO_4$ są trudno rozpuszczalne w wodzie, o czym świadczą ich wartości iloczynów rozpuszczalności. Należy zatem unikać mieszania wód zawierających bar, stront i wapń z wodami zawierającymi siarczany.

W przypadku gdy woda zatłaczana cechuje się bardzo wysoką mineralizacją, a w jej skład wchodzi m.in. rozpuszczone węglany i siarczany wapnia, strontu czy baru, natomiast woda rodzima charakteryzuje się niską mineralizacją, mamy do czynienia ze zjawiskiem, w którym duży ładunek rozpuszczonych związków kontaktuje się z solanką, nieposiadającą możliwości utrzymania tych związków w postaci rozpuszczonej. Problem potęgowany jest przez kinetykę tych reakcji, gdyż reakcja wytrącania osadów jest błyskawiczna, natomiast reakcja ich rozpuszczania bardzo wolna i w warunkach złożowych może trwać nawet kilka miesięcy. Obecność substancji nierozpuszczonych w wodach przeznaczonych do zatłoczenia do horyzontu chłonnego jest niewskazana i należy je usunąć, gdyż grożą kolmatacją strefy przyodwiertowej.

Porównanie wyników badań laboratoryjnych z wynikami symulacji mieszania wód wykonanych za pomocą programu AquaChem wykazało, że zmiany stężenia jonów siarczanych, baru oraz strontu w wodach nie przyniosły praktycznie żadnych zmian wartości indeksów, które świadczyłyby

o możliwości wytrącania się osadów siarczanów baru, strontu czy wapnia. Obliczone wartości indeksów wskazują jedynie na niewielką tendencję do wytrącania się osadów węglanowych. Wyznaczanie poszczególnych indeksów za pomocą programu AquaChem nie uwzględnia możliwości wytrącania osadów w postaci siarczanu baru, strontu czy wapnia.

Ważna jest zatem doświadczalna weryfikacja uzyskiwanych danych symulacyjnych, gdyż pozwala ona na modyfikację i dopasowanie parametrów wód do warunków panujących podczas procesu ich zatłaczania do złoża.

Podsumowanie

1. Możliwość zatłaczania wód złożowych do horyzontów chłonnych uwarunkowana jest spełnieniem wymagań stawianych przez obowiązujące przepisy dotyczące bezzbiornikowego magazynowania substancji.
2. Metoda zagospodarowania wód złożowych polegająca na ich zatłaczaniu do horyzontów chłonnych nie powoduje kolmatacji stref przyodwiertowych pod warunkiem stałego kontrolowania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi i – jeżeli istnieje potrzeba – dokonywania modyfikacji wybranych parametrów określających właściwości fizyczne i chemiczne zatłaczanych wód.
3. Istnieje możliwość wykorzystania programu AquaChem jako narzędzia do przewidywania tendencji wód do wytrącania osadów węglanowych, rozpuszczania już istniejących, a także określania zagrożenia korozyjnego dla instalacji napowierzchniowych i armatury odwiertu, które jest wywoływane przez zatłaczane wody złożowe.
4. Porównanie wyników laboratoryjnych badań kompatybilności wód z wynikami symulacji mieszania wód wykonanych za pomocą programu AquaChem wykazało, że zmiany stężenia jonów siarczanych, baru oraz strontu w wodach praktycznie nie zmieniają wartości indeksów świadczących o możliwości wytrącania się osadów siarczanów baru, strontu czy wapnia. Uzyskane dane wskazują zatem na potrzebę poszukiwania i stosowania programów symulacji mieszania wód, uwzględniających szerszą grupę składników wód mających wpływ na kompatybilność podczas ich mieszania.
5. Doświadczalna weryfikacja uzyskiwanych danych symulacyjnych pozwala na modyfikację i dopasowanie parametrów wód do warunków panujących podczas prowadzonego procesu ich zatłaczania do złoża.

Artykuł zrealizowany na podstawie pracy pt.: *Badania właściwości wytypowanych wód złożowych i wpływu ich zatłaczania na chłonność odwiertów* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0034/KE/2019, nr archiwalny: DK-4100-0024/2019.

Literatura

- Ahmad A., van der Wal A., Bhattacharya P., van Genuchten C.M., 2019. Characteristics of Fe and Mn bearing precipitates generated by Fe(II) and Mn(II) co-oxidation with O₂, MnO₄ and HOCl in the presence of groundwater ions. *Water Research*, 161: 505–516. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.036.
- Ali A.M., Messaoud H., 2019. Barium Sulphate Deposits. *Energy Procedia*, 157: 879–891.
- Bai M., 2012. A systematic and comprehensive approach in analyzing produced water re-injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 80: 14–25. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.10.
- Collins A.G., 1975. Geochemistry of oilfield waters. *Developments in Petroleum Science 1. Elsevier Scientific Publishing Company*.
- Córdoba P., Liu Q., Garcia S., Maroto-Valer M., 2016. Understanding the importance of iron speciation in oil-field brine pH for CO₂ mineral sequestration. *Journal of CO₂ Utilization*, 16: 78–85. DOI: 10.1016/j.jcou.2016.06.004.
- Davarpanah A., Mirshekari B., 2019. Sensitivity analysis of reservoir and rock properties during low salinity water injection. *Energy Reports*, 1001–1009. DOI: 10.1016/j.egypr.2019.08.001.
- Drzymała J., 2009. Podstawy mineralurgii. *Wyd. 2 zmienione. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław*.
- Dubiel S., Uliasz-Misiak B., 2013. Diagnozowanie dopływów wody złożowej do odwiertów wydobywczych na złożach węglowodorów. *Przegląd Górniczy*, 69(12): 51–58.
- Gantzer P.A., Bryant L.D., Little J.C., 2009. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation. *Water Research*, 43: 4285–4294. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.019.
- Hem J.D., 1989. Study and interpretation of the chemical characteristic of natural water. *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254*. <<https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>> (dostęp: 09.09.2019).
- Jakubowicz P., 2010. Wybrane problemy zagospodarowania odpadów wód kopalnianych. *Nafta-Gaz*, 5: 383–389.
- Janocha A., Kluk D., 2005. Aspekty chemizmu zatłaczania wód kopalnianych do horyzontów chłonnych. *WUG: bezpieczeństwo pracy i ochrona środowiska w górnictwie*, 11: 17–21.
- Johnson K.L., McCann C.M., Wilkinson J.L., Jones M., Tebo B.M., West M., Elgy Ch., Clarke C.E., Gowdy C., Hudson-Edwards K.A., 2018. Dissolved Mn(III) in water treatment works: Prevalence and significance. *Water Research*, 140: 181–190. DOI: 10.1016/j.watres.2018.04.038.
- Kamal M.S., Hussein I., Mahmoud M., Sultan A.S., Saad M.A.S., 2018. Oilfield scale formation and chemical removal: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171: 127–139. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.037.
- Kluk D., 2011. Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych. *Nafta-Gaz*, 2: 98–106.
- Koppenol W.H., Hide R.H., 2019. Iron and redox cycling. Do's and don'ts. *Free Radical Biology and Medicine*, 133: 3–10. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2018.09.022.
- Krogulec E., Sawicka K., Zabłocki S., 2018. Właczanie wód do górotworu – dokumentacja hydrogeologiczna na tle przepisów prawnych. *Przegląd Geologiczny*, 66(4): 222–228.
- Lewkiewicz-Małysa A., Winid B., 2011. Geologiczne i geochemiczne aspekty chłonności otworów wykorzystywanych do zatłaczania wód złożowych. *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska*, 130(13): 1985–1999. ISSN 1506-218X.
- Li J., Tang M., Ye Z., Chen L., Zhou Y., 2017. Scale formation and control in oil and gas fields: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38: 661–670. DOI: 10.1080/01932691.2016.1185953.
- Lubaś J., 2013. O potrzebie bardziej dynamicznego wdrażania metod wspomagania wydobywania ropy naftowej z krajowych złóż. *Nafta-Gaz*, 10: 744–750.
- MacAdam J., Jarvis P., 2015. Water-Formed Scales and Deposits: Types, Characteristics, and Relevant Industries. [W:] Amjad Z., Demadis K.D. (eds.). *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches. Wyd. Elsevier*: 3–23. DOI: 10.1016/B978-0-444-63228-9.00001-2.
- Mohamed A., Messaoud A.H., 2019. Barium Sulphate Deposits. *Energy Procedia*, 157: 879–891. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.254.
- Munger Z.W., Carey C.C., Gerling A.B., Hamre K.D., Doubek J.P., Klepatzki S.D., McClure R.P., Schreiber M.E., 2016. Effectiveness of hypolimnetic oxygenation for preventing accumulation of Fe and Mn in a drinking water reservoir. *Water Research*, 106: 1–14. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.038.
- Przybycin A., Uliasz-Misiak B., Zawisza L., 2011. Sposoby użytkowania górotworu na świecie i w Polsce. *Przegląd Geologiczny*, 59(5): 417–425.
- Przybylinsky J.L., 2003. Ferrous sulfide solid formation and inhibition AT oxidation-reduction potentials and scaling indices like those that occur in the oilfield. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/80260-MS.
- Rado R., Lubaś J., 2005. Wiercenie i wykorzystanie otworów chłonnych do zatłaczania wód kopalnianych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 22(1): 253–260.
- Rogóż M., 1992. Geologiczne i środowiskowe uwarunkowania włączania cieczy do górotworu. *Przegląd Górniczy*, 48(10): 196.
- Stopa J., Solecki T., Siemek J., 1996. Wykorzystanie szcerpanych złóż węglowodorowych do bezziornikowego magazynowania substancji. *XXXIV Zjazd Gazowników Polskich, Mikołajki*.
- Such J., 2008. Ograniczenie dopływu wody złożowej do odwiertów eksploatacyjnych z wykorzystaniem roztworów polielektrolitów. *Nafta-Gaz*, 3: 157–163.
- Tsang C.-F., Apps J.A., 2005. Underground Injection Science and Technology. *Elsevier, Development in Water Sciences*, 52: 704.
- Uliasz-Misiak B., Chruszcz-Lipska K., 2017. Aspekty hydrogeochemiczne związane z mieszaniami wód złożowych zatłaczanych do złoża węglowodorów. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 33(2): 69–80. DOI: 10.1515/gospo-2017-0017.
- Wang F.H.L., Guidry L.J., 1994. Effect of oxidation-reduction condition on wettability alteration. *SPE Formation Evaluation*, 9(2): 140–148.
- Wright C.C., Chilingarian G.V., 1989. Water quality for subsurface injection. [W:] Robertson J.O., Chilingarian G.V., Kumar S. (eds.). *Surface Operations in Petroleum Production. Elsevier Science*: 119–171.
- Yu L., Dong M., Ding B., Yuan Y., 2018. Experimental study on the effect of interfacial tension on the conformance control of oil-in-water emulsions in heterogeneous oil sands reservoirs. *Chemical Engineering Science*, 189: 165–178. DOI: 10.1016/j.ces.2018.05.033.



Dr inż. Dorota KLUK

Asystent w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: dorota.kluk@inig.pl