

PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN ION CHÍNH VÀ TỈ SỐ ĐỒNG VỊ BỀN (δD , $\delta^{18}O$) ĐỂ XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT VÀ NGUỒN GỐC NƯỚC KHAI THÁC TỪ VĨA DẦU

Đến tòa soạn 10-03-2021

Phan Thị Luân, Dương Thị Bích Chi, Nguyễn Thị Kim Anh, Huỳnh Thị Thu Hương
Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp, Số 1 DT 723 - Phường 12 - Đà Lạt.

SUMMARY

ANALYSIS OF MAJOR IONS AND STABLE ISOTOPES (δD , $\delta^{18}O$) FOR THE DETERMINATION OF NATURE CHARACTERISTICS AND SOURCE OF PRODUCED OILFIELD WATER

Produced water from oil fields comprises different sources including forming water, injection water, and residual drilling mud filtrate fluids. Assessment of the nature and origin of the produced water plays an important role in the management of the water-flooding process and the reservoir development lifecycle. Two techniques for this assessment are analyses of ions and stable isotopes. Each analytical result provides different information of produced water and further data interpretation would help calculate the proportions of the waters and fluids in the mixture. Our analytical results for the produced water collected show a large fraction of formation water which is salty, full of minerals, metamorphical and chloride- calcium characteristic.

Keywords: Ion composition, stable isotope, produced water, formation water, injected water.

1. MỞ ĐẦU

Trong công nghệ khai thác dầu được chia làm ba giai đoạn chính: giai đoạn khai thác sơ cấp sử dụng áp suất tự nhiên của mỏ, giai đoạn khai thác thứ cấp và giai đoạn khai thác tăng cường. Trong đó bơm ép nước là một trong những phương pháp thu hồi dầu thứ cấp phổ biến bởi hiệu quả kinh tế. Nước được bơm vào vỉa từ giếng bơm nhằm duy trì áp lực vỉa và đẩy dầu về phía giếng khai thác. Như vậy, ngoài dầu và khí còn có nước trong sản phẩm khai thác. Nước khai thác lên từ vỉa có thể có nhiều nguồn gốc khác nhau như nước vỉa nằm trong lỗ chứa dầu, nước bơm ép (nước biển hoặc ngầm), nước thấm từ các dung dịch kỹ thuật và nước thâm nhập vào vỉa từ các bể chứa nước trầm tích độc lập với vỉa dầu [1,2,4].

Nhiều nghiên cứu trước đây về nước ngầm và nước mỏ dầu, các tác giả như Sulin, Piper A.M, Collins A. G, Giggenbach W.F... đã chỉ ra thành phần các ion chính (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , I^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...) và tỉ số đồng vị bền δD , $\delta^{18}O$ trong nước được xem như chất chỉ thị tự nhiên cung cấp thông tin về loại nước, tính chất nước, cũng như sự liên quan của chúng với môi trường biển, từ đó cung cấp thông tin về các nguồn gốc nước xâm nhập vào vỉa [2,5,7,9]. Với việc xác định tỷ số đồng vị bền $^2H/^1H$, $^{18}O/^{16}O$ và so sánh với các đường biến đổi đặc trưng của nước các tác giả đã chỉ ra được chúng thuộc loại nước khí tượng đã/chưa trải qua quá trình bay hơi, hòa trộn với nước muối hay tương tác với đất đá vỉa (hòa tan khoáng, trao đổi cation, oxi hóa – khử) [6,8].

Bài báo đưa ra một số nhận định về tính chất, nguồn gốc nước khai thác từ mỏ dầu và tỉ lệ nước bơm ép với nước vỉa trong quá trình khai thác dựa vào thành phần hóa học và đồng vị bền (Deuterium, Oxygen-18) giúp các kỹ sư mô tính toán cân bằng năng lượng và cân bằng vật chất trong các giai đoạn khai thác, từ đó cho phép dự báo cũng như kiểm soát tốt quá trình ngập nước của mỏ, góp phần nâng cao hiệu quả khai thác dầu khí.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Mẫu nghiên cứu

Các mẫu khai thác dầu sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ các giếng của bể trầm tích Cửu Long, mẫu được lấy định kỳ trong khoảng thời gian từ năm 2018 đến năm 2020 để phân tích

xác định thành phần các ion và tỉ số đồng vị bền. Ngoài ra mẫu nước bơm ép (IW) cũng được lấy để phân tích tham khảo, đối chiếu. Mẫu được đựng trong bình polyetylen 1000 mL chuyên dụng, lấy mẫu đầy bình để tránh bay hơi. Các mẫu nghiên cứu được phân tích trong khoảng một tuần sau khi lấy.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng các ion chính và tổng chất rắn hòa tan (TDS) của mẫu các mẫu nghiên cứu được phân tích tại phòng Thí nghiệm Hóa lý của Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp. Các Phương pháp phân tích các ion đã được Văn phòng công nhận chất lượng (BoA) công nhận đạt tiêu chuẩn ISO 17025:2017 (VILAS-609) cụ thể như ở bảng 1.

Bảng 1. Tóm tắt phương pháp phân tích các ion

Chỉ tiêu	Kỹ thuật phân tích	Thiết bị	Hóa chất chính
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Sắc ký ion	ICS-1000 cột CS12A 4x250 mm, detector độ dẫn. Điều kiện chạy sắc ký: Tốc độ dòng 1mL/phút, nhiệt độ của detector 35°C, thời gian đo mẫu 20 phút/mẫu, áp suất hệ thống ≤ 1250 psi, độ dẫn đường nền 1-2 μS	Các dung dịch chuẩn 1000 mg/L của Merck, axit Metansunfonic
Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻	Sắc ký ion	ICS-1000 cột anionit CS12A 4x250 mm, detector độ dẫn. Điều kiện chạy sắc ký: Tốc độ dòng 1mL/phút, nhiệt độ detector độ dẫn 35 °C, thời gian đo 20 phút/mẫu, Áp suất hệ thống ≤ 1300 psi, độ dẫn đường nền 14-15 μS.	Các dung dịch chuẩn 1000 mg/L của Merck, NaHCO ₃ , NaCO ₃ tinh khiết
I ⁻	Trắc quang so màu	UV-VIS Thermo EVOLUTION- 300 Cuvet thủy tinh, bước sóng 581 nm	Chuẩn I ⁻ 1000 mg/L, KI, H ₂ SO ₄ , dung dịch nước Brom 3%
HCO ₃ ⁻	Chuẩn độ	Buret bán tự động thể tích buret 10 mL	Chuẩn HCl 0,1 N, chỉ thị màu
TDS	Trọng lượng	Tủ sấy Nabertherm GmbH	Chuẩn TDS 1500 mg/L

Các phương pháp phân tích được thẩm định theo quy định của hệ thống ISO 17025:2017. Giá trị giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), khoảng tuyến tính

(KTT), hệ số tương quan của đường chuẩn (R²), độ lặp lại (RSD), hiệu suất thu hồi (H) của phương pháp được tóm tắt như ở bảng 2.

Bảng 2. Các thông số kiểm soát của phương pháp

Ion	LOD mg/L	LOQ mg/L	KTT mg/L	R ²	RDS, %	Độ lặp lại trung gian/ H , %
Na ⁺	0,01	0,02	0,02-80	0,997-1	2	2
K ⁺	0,02	0,03	0,03-40	0,998-1	3	3
Mg ²⁺	0,01	0,02	0,02-25	0,999-1	4	3
Ca ²⁺	0,01	0,02	0,02-20	0,999-1	2	3
Cl ⁻	0,01	0,05	0,05-140	0,996-1	1	1
Br ⁻	0,05	0,15	0,15-125	0,997-1	3	5
SO ₄ ²⁻	0,05	0,20	0,20-100	0,999-1	3	3
I ⁻	0,05	0,20	0,10-3,0	0,995-1	5	90-110
HCO ₃ ⁻	2	6	-	-	5	95-110

Thành phần đồng vị bền Deuterium và Oxygen-18 trong các mẫu nước được đo tại phòng Thí nghiệm hóa lý của Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp sử dụng thiết bị IWA-35EP và dung dịch chuẩn của Los Gatos Research – LGR. Độ lặp lại của phương pháp đo là 0,9% cho δD và 0,8% cho δ¹⁸O.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần các ion và TDS

Kết quả thành phần ion và tổng chất rắn hòa tan của các mẫu nước nghiên cứu được tóm tắt trong bảng 3

Bảng 3. Thống kê tóm tắt các hàm lượng các ion của các mẫu nước

Giếng	TDS	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	I ⁻	HCO ₃ ⁻
	g/L	mg/L				mg/L				
SNS-1P	29,8-32,9	6516-7110	385-450	6,13-18,15	3878-4292	17573-18617	50,4-61,1	178-238	0,65-0,79	22,3-58,3
SNS-2P	32,7-34,8	7023-7356	439-536	7,63-50,08	4291-4613	18776-19455	52,8-71,3	168-199	0,65-0,81	38,8-51,2
SNS-4P	35,7-37,4	6740-7071	375-454	4,39-11,94	5160-6095	20497-21501	61,5-74,6	160-189	0,67-0,91	39,2-96,4
SNS-6P	32,9-35,9	6478-7196	387-481	8,65-50,35	4652-5265	18903-20934	52,6-62,8	163-226	0,58-0,81	24,2-52,0
IW	33,8	9805	310	1258	460	18003	64,0	2567	<0,20	137

3.2. Một số tính chất của nước nghiên cứu

Từ bảng thống kê số liệu cho thấy kết quả phân tích khá tương đồng mặc dù thời gian và vị trí giếng lấy mẫu khác nhau. Điều đó cho thấy các giếng khai thác thuộc tầng móng của mỏ có sự liên thông khá tốt. Giá trị tổng chất rắn hòa tan của các mẫu nước nằm trong khoảng (30-37 g/L), trong đó hàm lượng ion (Na⁺, Cl⁻) chiếm tới 77 - 90 %. Sự phân bố thành phần ion chính trong mẫu nước khai thác: Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ và Cl⁻ > SO₄²⁻ > Br⁻ > HCO₃⁻ > I⁻. Nước bơm ép có

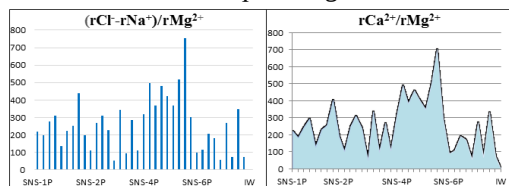
sự phân bố các ion chính: Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ và Cl⁻ > SO₄²⁻ > HCO₃⁻ > Br⁻ > I⁻.

Dựa vào phân loại độ mặn của nước ngầm, nước có giá trị TDS trong khoảng 10 đến 35 g/L được phân loại nước rất mặn, nước có giá trị TDS lớn hơn 35 g/L được phân loại nước muối. Các mẫu nước nghiên cứu phần lớn có giá trị TDS nằm trong khoảng (30-35 g/L) cho thấy nước thuộc phân loại nước rất mặn và có độ khoáng hóa cao, đặc biệt nước khai thác của

giếng 4P thuộc phân loại nước muối với giá trị TDS nằm trong khoảng 36-37 g/L .

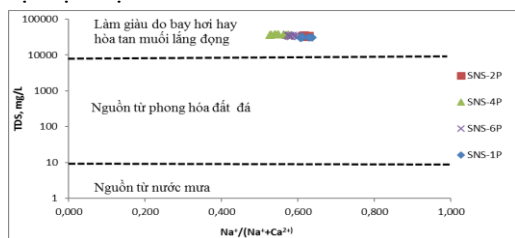
Tỉ lệ phần trăm đương lượng $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+}$ phản ánh độ biến chất của nước . Tỉ lệ này càng cao mức độ biến chất của nước càng mạnh. Từ hình 1 cho thấy các mẫu nghiên cứu có tỉ lệ $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+}$ trong khoảng (50-800) cao hơn nhiều so với nước bơm ép (IW), đây là bằng chứng tin cậy về sự biến chất của nước. Tỉ lệ phần trăm đương lượng rCa^{2+}/rMg^{2+} của nước bơm ép rất thấp trong khi nước khai thác có tỉ lệ rCa^{2+}/rMg^{2+} rất cao (55-750) > >2, đây là chỉ số hữu ích giúp xác định nước magiê clorua (nước biển) thành nước canxi clorua (nước biến chất).

lot cũng là chỉ tiêu đặc trưng cho nước vữa, đặc biệt cho biết mối quan hệ của nước với sự hình thành dầu. Kết quả ở Bảng 3 cho thấy nồng độ I⁻ trong nước khai thác từ khoảng 0,5-1,0 mg/L, cao hơn so với nước bơm ép khoảng 6-9 lần.



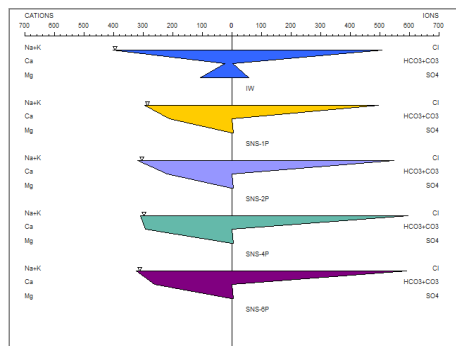
Hình 1. Tỉ lệ các các ion

Đồ thị TDS (mg/L) và $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ được đề xuất bởi Gibbs (1970) cung cấp thông tin về các quá trình chi phối thành phần hóa học nước trong khu vực nghiên cứu. Từ hình 2 có thể nhận thấy thành phần các mẫu nước rơi vào vùng trên của biểu đồ. Có thể dự đoán nước khai thác ở đây là kết quả của quá trình hòa tan khoáng halite (NaCl), làm cho nồng độ các ion này tăng cao trong khi hàm lượng Mg^{2+} vẫn giữ ở mức thấp. Sau đó có quá trình trao đổi ngược, Na^+ trao đổi với Ca^{2+} sẽ cho tỷ lệ nồng độ mol $Na^+/Cl^- < 1$ và tăng tỷ lệ nồng độ mol $Ca^{2+}/(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ lớn hơn 1, là chỉ thị cho sự hiện diện của canxi clorua.



Hình 2. TDS (mg/L) và $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$

Phương pháp tương quan giúp so sánh điểm giống/ khác trong thành phần giữa các mẫu nước được biết đến nhiều nhất là thông qua giản đồ Stiff (1951). Giản đồ Stiff gồm trục hoành là nồng độ đương lượng anion và cation, trục tung là các anion và cation tương ứng. Thông qua giản đồ có thể nhận biết sự giống/khác về thành phần ion chính của các mẫu nước nghiên cứu. Do kết quả phân tích các đợt lấy mẫu khác nhau của mỗi giếng khá tương đồng nên trong báo cáo này, giản đồ Stiff được vẽ đại diện một đợt lấy mẫu thông qua Stiff Software như hình 3.



Hình Error! No text of specified style in document. Giản đồ Stiff của các mẫu nước

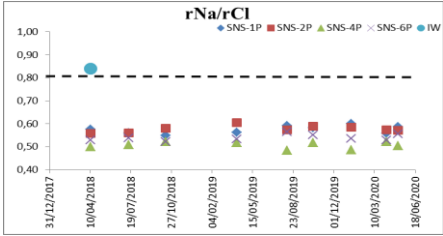
Từ hình 3 có thể nhận thấy sự tương đồng về hình dạng và độ lớn nồng độ ion của các giếng, nước khai thác giếng SNS-4P có ion Ca^{2+} lớn hơn không đáng kể. Các mẫu nước khai thác có hình dạng khác hoàn toàn với mẫu nước bơm ép (IW) đặc biệt có sự khác biệt lớn về độ lớn nồng độ các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} .

3.2.1. Phân loại và nguồn gốc nước nghiên cứu

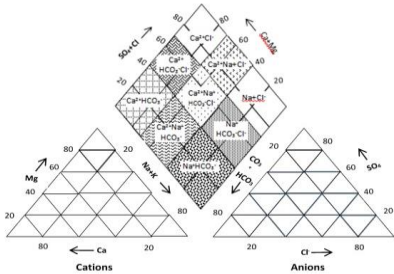
Để phân loại nước, trong nghiên cứu này dựa theo phương pháp phân loại nước của Sulin và phân loại nước qua giản đồ Piper.

Phân loại nước theo Sulin dựa vào nồng độ phần trăm đương lượng rNa^+/rCl^- và $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+}$. Kết quả từ hình 1 và hình 4 cho thấy tất cả các mẫu nước khai thác có tỷ lệ phần trăm đương lượng $rNa^+/rCl^- < 1$ và $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+} > 1$ nên được phân loại nước canxi clorua (Ca-Cl). Nước bơm ép (IW) có tỷ lệ $rNa^+/rCl^- < 1$ và $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+} < 1$ được phân loại nước magiê clorua (Mg-Cl). Tất cả các mẫu nước khai thác có tỉ lệ $rNa^+/rCl^- < 0,75$ là nước thuộc nhóm A được xác định là phù hợp cho sự duy trì các tích tụ hydrocarbon. Nước bơm ép có tỉ lệ $rNa^+/rCl^- > 0,75$ là nước

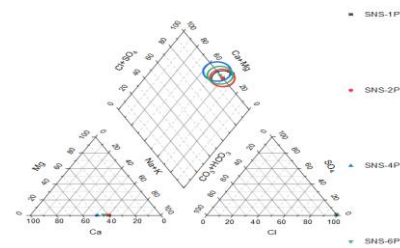
thuộc nhóm B mang đặc điểm của nước vùng hoạt động thủy động.



Hình 4. Tỷ lệ rNa^+/rCl^- của các mẫu nước
Phân loại của các mẫu nước cũng được thể hiện qua giản đồ Piper (1944) như hình 5, trong đó thành phần cation và anion chính được biểu diễn dưới dạng phần trăm đương lượng.

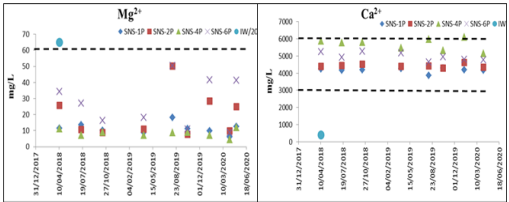


Hình 5. Giản đồ Piper
Từ hình 6 cho thấy các các mẫu nước nghiên cứu phân bố khá tập trung, ở hình tam giác phần cation các điểm mẫu rơi vào vùng ion Na^+ và Ca^{2+} chiếm ưu thế. Ở hình tam giác anion cho thấy các điểm mẫu rơi vào vùng ion Cl^- chiếm ưu thế. Ở hình thoi của giản đồ Piper chỉ ra nước khai thác thuộc loại nước hỗn hợp Ca-Na-Cl chiếm ưu thế.



Hình 6. Phân loại mẫu nước theo giản đồ Piper
Từ hai phương pháp phân loại nước, ta có thể nhận định loại nước đang nghiên cứu là loại nước Canxi clorua chiếm ưu thế, nước biển chất mạnh phản ánh nguồn gốc trầm tích hoặc biển chất từ nước biển ở điều kiện chôn vùi khép kín trong thời gian dài làm cho Mg^{2+} bị hấp phụ vào đá và Cl^- dư kết hợp với Ca^{2+} .

3.2.2. Khả năng hòa trộn của nước bơm ép.
Nồng độ Mg^{2+} là thành phần đặc trưng của nước biển, trong nước vỉa có nồng độ Mg^{2+} thấp hơn rất nhiều so với nước biển và ngược lại nước biển có nồng độ Ca^{2+} thấp nhưng cao và là thành phần điển hình của nước vỉa. Kết quả từ bảng 3 ta thấy sự khác biệt về hàm lượng Mg^{2+} và Ca^{2+} trong mẫu nước khai thác và mẫu nước bơm ép (nước biển). Tất cả các giếng khai thác đều có nồng độ Ca^{2+} dao động từ 3800 đến 6100 mg/L, cao hơn nhiều so với nước bơm ép (hình 7). Có thể nhận thấy khả năng hòa trộn của nước bơm ép rất thấp, hay nói cách khác các mẫu nước khai thác ít bị chịu ảnh hưởng bởi nước bơm ép. Đặc biệt là mẫu nước khai thác của các giếng nghiên cứu là nước vỉa trong mỏ dầu.



Hình 7. Hàm lượng Mg^{2+} và Ca^{2+} của các mẫu nước

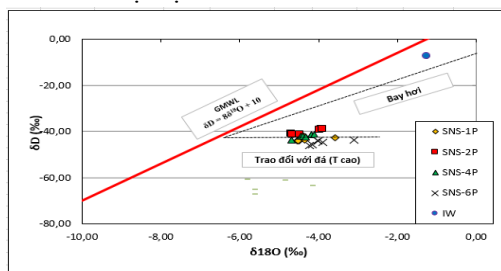
3.3. Thành phần đồng vị bền
Kết quả tỉ số đồng vị bền δD và $\delta^{18}O$ của các mẫu nước nước nghiên cứu được tóm tắt như trong trong bảng 4.

Bảng 4. Thống kê tóm tắt kết quả đồng vị bền của các mẫu nước

Giếng	SNS-1P	SNS-2P	SNS-4P	SNS-6P
$\delta D, \text{‰}$	(-44,13)-(-42,04)	(-41,21)-(-38,78)	(-43,79)-(-41,28)	(-45,86)-(-43,53)
$\delta^{18}O, \text{‰}$	(-4,55)-(-3,59)	(-4,68)-(-3,89)	(-4,68)-(-4,12)	(-4,24)-(-3,11)

Đồ thị tương quan $\delta D - \delta^{18}O$ của các mẫu được thể hiện trong Hình 8 cùng với Đường nước khí tượng toàn cầu - GMWL. Đồ thị là công cụ hữu ích cho phép hiểu rõ các quá trình thủy văn liên quan trong lưu vực như hóa hơi, ngưng tụ, tương tác nước - đá và sự hòa trộn của các nguồn nước khác nhau. Phương trình GMWL biểu diễn tương quan đồng vị bền của nước mưa trung bình trên toàn cầu và được đưa ra bởi Craig (1961): $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (‰).

Thông thường giá trị δD có thể ít bị thay đổi trong điều kiện vỉa. Nếu có sự trộn với nước bơm ép, δD được tăng lên do được bổ sung từ IW, $\delta^{18}O$ có thể thay đổi theo hướng được làm giàu do trộn với IW hoặc tương tác của nước với đá ở nhiệt độ cao.



Hình 8. Tương quan $\delta D - \delta^{18}O$ của các mẫu nước nghiên cứu

Kết quả từ đồ thị hình 8 cho thấy các mẫu nước khai thác lệch khỏi đường thẳng GMWL phân bố bên dưới đường bay hơi và nằm dọc theo đường trao đổi với đá ở nhiệt độ cao. Nước ban đầu trong vỉa có nguồn gốc từ nước khí tượng và trong khi di chuyển qua đá đã xảy ra quá trình tương tác giữa nước - đá làm cho hàm lượng ^{18}O được làm giàu nhờ chất xúc tác nhiệt trong khi thành phần đồng vị hydro ít thay đổi dẫn tới có sự xuất hiện không cân bằng trọng lượng. Kết quả đồng vị bền một lần nữa khẳng định các mẫu nước khai thác không hoặc rất ít pha trộn với nước bơm ép.

4. KẾT LUẬN

Thành phần các ion cùng với đồng vị bền Deuterium và Oxygen-18 được ứng dụng để xác định các tính chất đặc trưng, nguồn gốc của nước nghiên cứu. Kết quả thành phần các ion cho thấy nước khai thác thu được là nước vỉa có nguồn gốc trầm tích hoặc biến chất từ nước biển ở điều kiện chôn vùi khép kín trong thời gian dài. Loại nước canxi clorua chiếm ưu thế với các đặc tính nước rất mặn, độ khoáng hóa cao, nước bị biến chất mạnh, phù hợp cho sự duy trì tích tụ hydrocacbon. Kết quả phân

tích tỉ số đồng vị bền cho thấy nước khai thác của các giếng có cùng một tầng chứa nước, nước thu được đã có sự tương tác với đá ở nhiệt độ cao. Kết hợp với kết quả từ các phương pháp minh giải số liệu qua đồ thị và nồng độ Ca^{2+} , Mg^{2+} có thể nhận định không hoặc rất ít khả năng nước bơm ép hòa trộn vào nước khai thác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Aminian, K. (2005) *Water Production Problem and solution-Part 1*, Petroleum and Natural Gas Engineering Department, West Virginia University.
2. Collins A. G. (1975), *Geochemistry of oilfield waters*, Bureau of Mines - United States Department of the Interior, PP.193-232; 257-290.
3. Eelco Lukas (2016), *Investigation of hydrogeochemical Processes and Groundwater Quality in the Chókwe District, Mozambique*, in the Faculty of Natural and Agricultural Science, the Master's Degree qualification Master of Science majoring in Geohydrology at the Institute for Groundwater Studie, Bloemfontein.
4. Johannes Karl Fink (2003), *Oil Field Chemicals*, Gulf Professional Publishing, PP.196-198.
5. Standard method for examination of water and wastewater (2017), American Public Health Association, PP. 67-70, 435-437, 524-530, 341-347.
6. IAEA (2009), "Laser Spectroscopic Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes", Vienna, No.35.
7. Hitchon B. and Brulotte M (1994), *Culling Criteria for "Sandard" formation water*, *Applied Geochemistry*, Vol.9, PP. 637-645.
8. Norbert Clauer, Sambhu Chaudhuri (1992), *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*, PP. 414-462.
9. Ostroff A.G. (1967), "Comparison of some formation water classification systems", *The American Association of petroleum Geologists Bulletin*, Vol.51, No.3, PP. 404-416.
10. Giggenbach W.F. (1991), "Chemical Techniques in Geothermal Exploration", *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome, PP. 119-144.