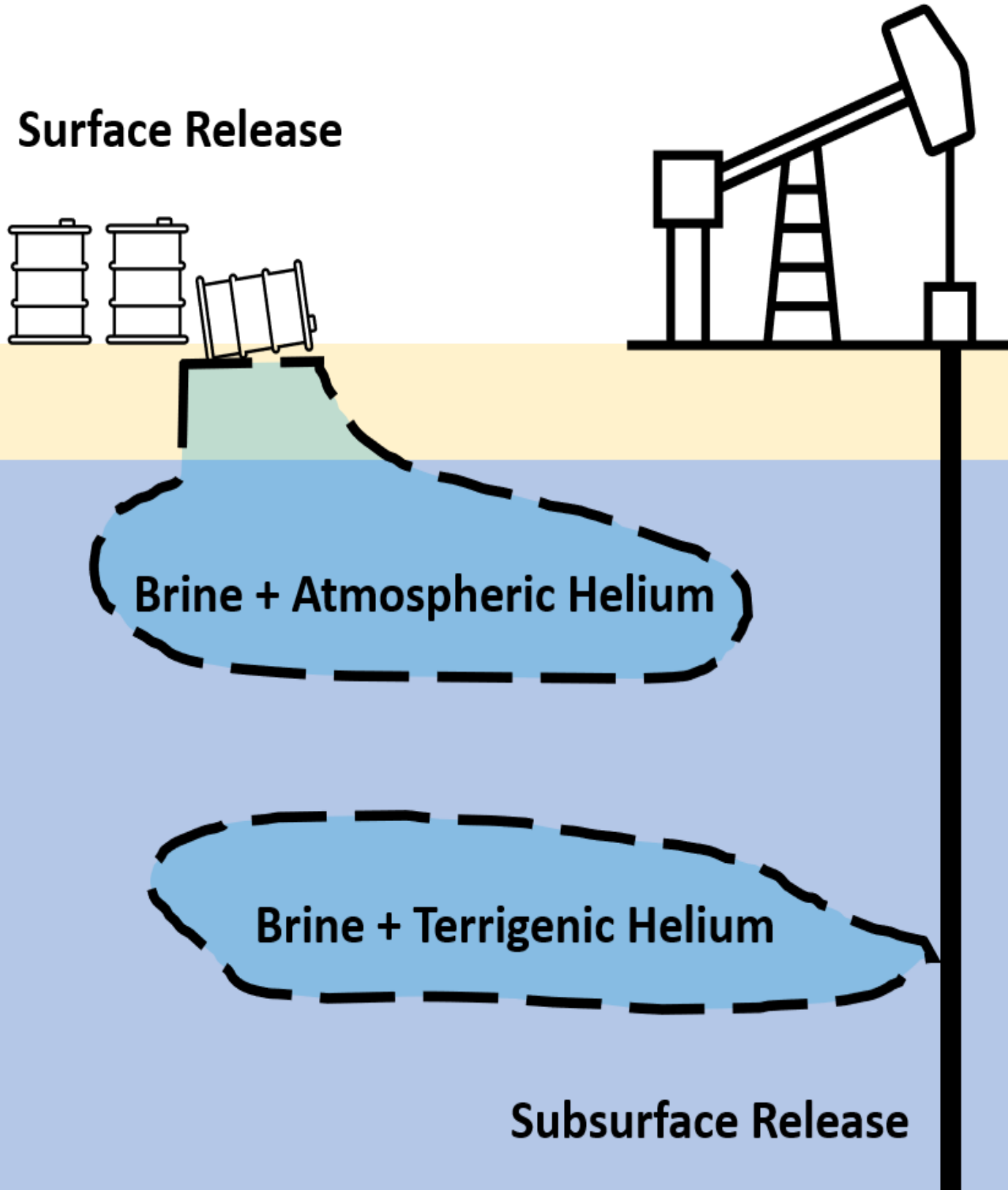


Surface Release



Noble Gas Analyses to Distinguish Between Surface and Subsurface Brine Releases at Legacy Oil Sites

Daniel Segal, PG

Environmental Hydrogeologist
Chevron Environment & Sustainability

the
human  energy
company®

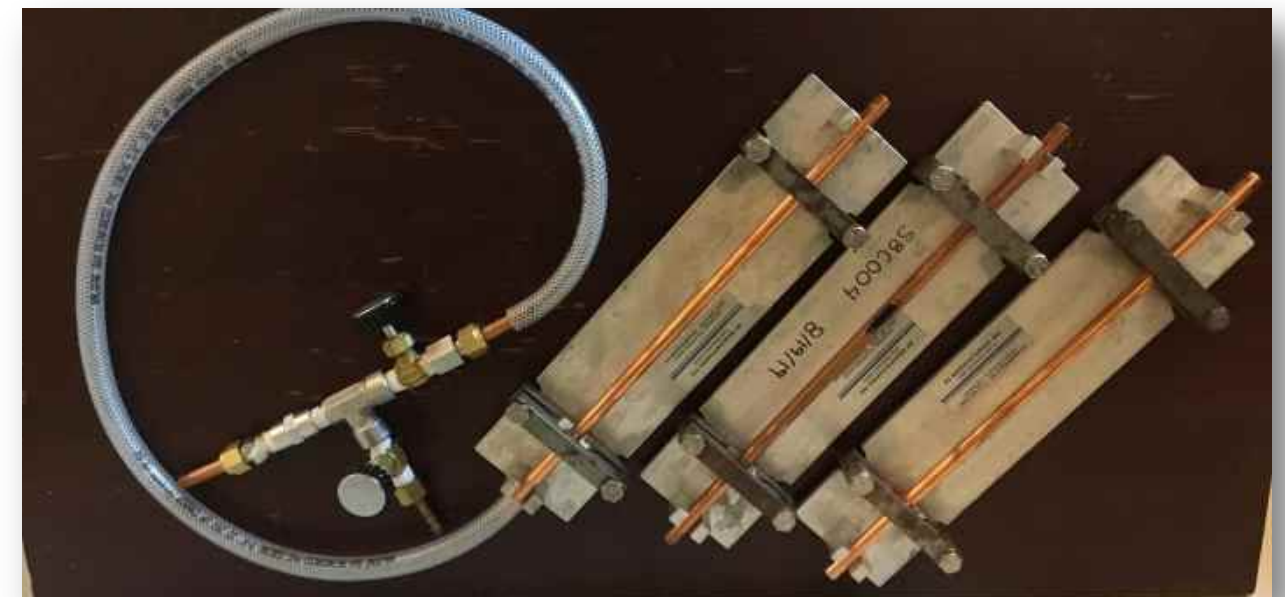
Noble Gases

- Dissolved **noble gases** are useful environmental tracers:
 - Distinct source signatures, chemically inert, limited sources, and fractionate via physical processes in predictable ways.
 - Composed of *atmospheric* and *terrigenic* noble gases
- Contaminants in groundwater overlying oilfields have a variety of sources:
 - **surface releases, wastewater injection, subsurface well failures, natural seepage**
- Difficult to distinguish source of chemicals naturally present in the oil reservoir:
 - **crude oil constituents, brines, metals, methane and other hydrocarbon gases**
- **Noble gases** can be used to differentiate:
 - subsurface sources, leaking well casings, and natural seeps (enriched in terrigenic noble gases.)
 - surface spills and injected wastewater (void of terrigenic noble gases)

Periodic Table of the Elements

Noble Gases

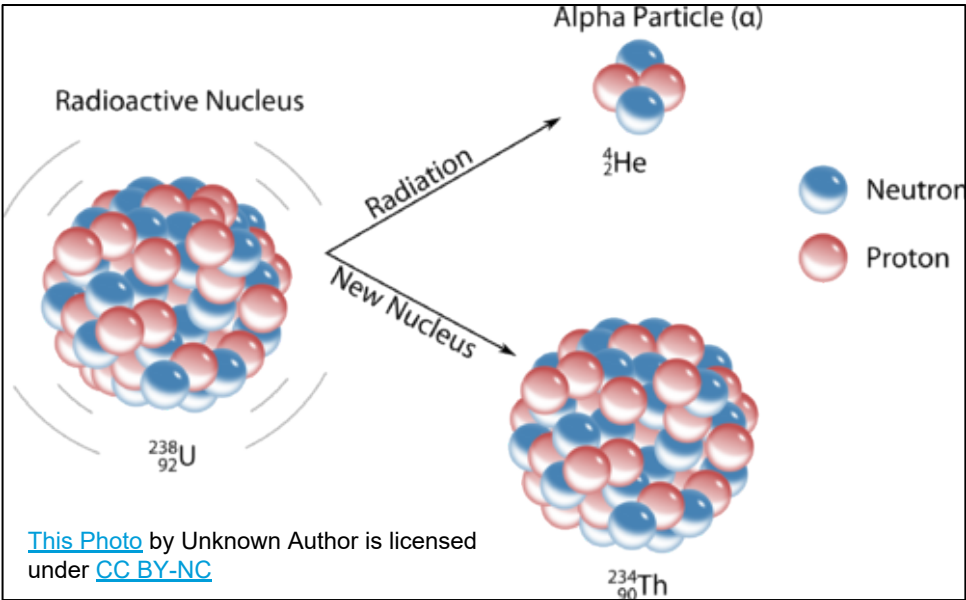
1 H																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



Copper tubes used for dissolved noble gas sampling

Terrigenous helium

- Produced from radioactive decay of uranium and thorium containing minerals in the aquifer
- Dissolves and accumulates in groundwater over time
- Fluid from deep hydrocarbon reservoirs contains higher concentrations of than younger shallow groundwater.
- Fluid from a deep hydrocarbon reservoirs which is exposed to the atmosphere (such as a surface release) will equilibrate with atmospheric air and should lose it's terrigenous helium.
- Calculated as the measured concentration ($^4\text{He}_{\text{sample}}$) minus the atmospheric component ($^4\text{He}_{\text{atm}}$), which consists of the equilibrium ($^4\text{He}_{\text{eq}}$) and excess air ($^4\text{He}_{\text{ea}}$) components derived from the “unfractionated excess air model”.



$$\begin{aligned} ^4\text{He}_{\text{ter}} &= ^4\text{He}_{\text{sample}} - ^4\text{He}_{\text{atm}} \\ &= ^4\text{He}_{\text{sample}} - ^4\text{He}_{\text{eq}} - ^4\text{He}_{\text{ea}} \end{aligned}$$

	Shallow Groundwater	Oil Reservoir	Oil well surface spill	Oil well subsurface leak	Produced water injection	Natural Seepage (liquid/gas)	Natural Seepage (gas only)
Terrigenous Helium	Low	High	Low	High	Low	High	High
Chloride or Bromide	Low	High	High	High	High	High	Low

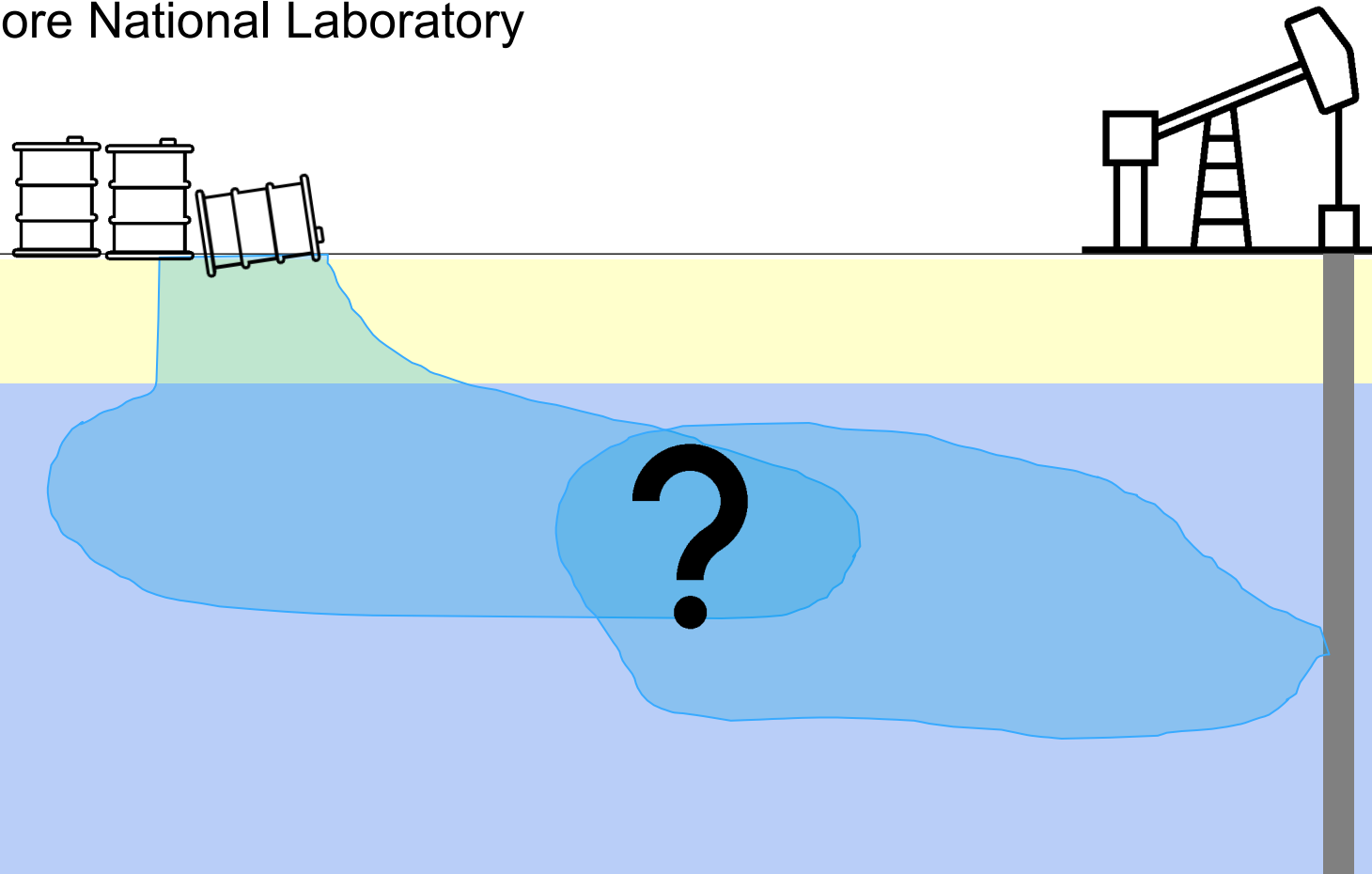
Different gas tracer composition

Identical liquid geochemical composition



Case Study: Oilfield Brine Plume

- Legacy oilfield site with a groundwater brine plume
- Chloride/Bromide ratio same as oilfield produced water
- Surface spills may have also occurred in this area
- Abandoned oil wells at the site which could be a source of brine
- Costly re-abandonment may be needed if an abandoned well is found to be leaking subsurface.
- More info needed to select proper remedial action
- Noble gas samples were collected from nearby groundwater monitoring wells and analyzed at Lawrence Livermore National Laboratory



OW-A: Possible Subsurface Leak

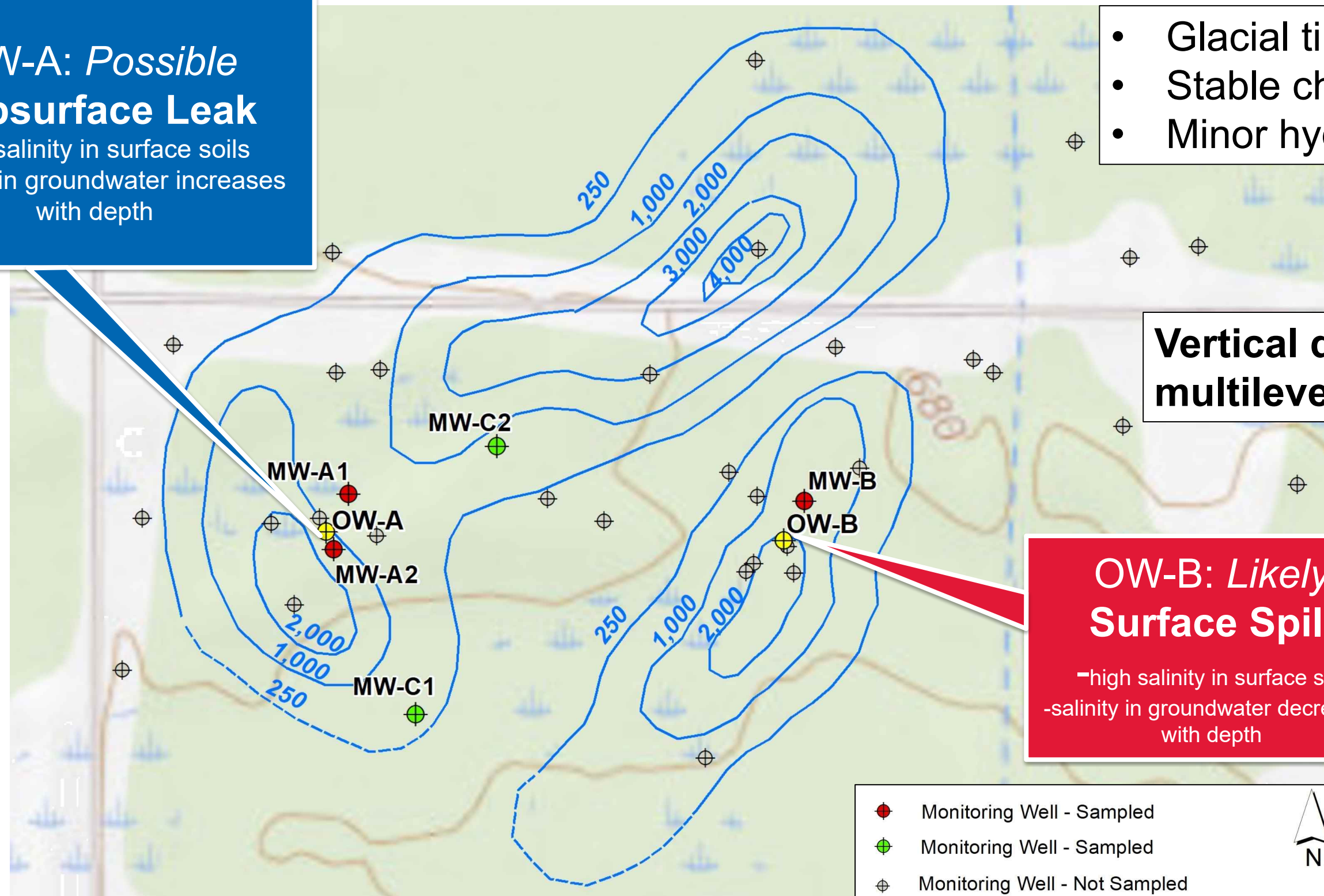
- low salinity in surface soils
- salinity in groundwater increases with depth

- Glacial till geology
- Stable chloride plume
- Minor hydraulic gradient

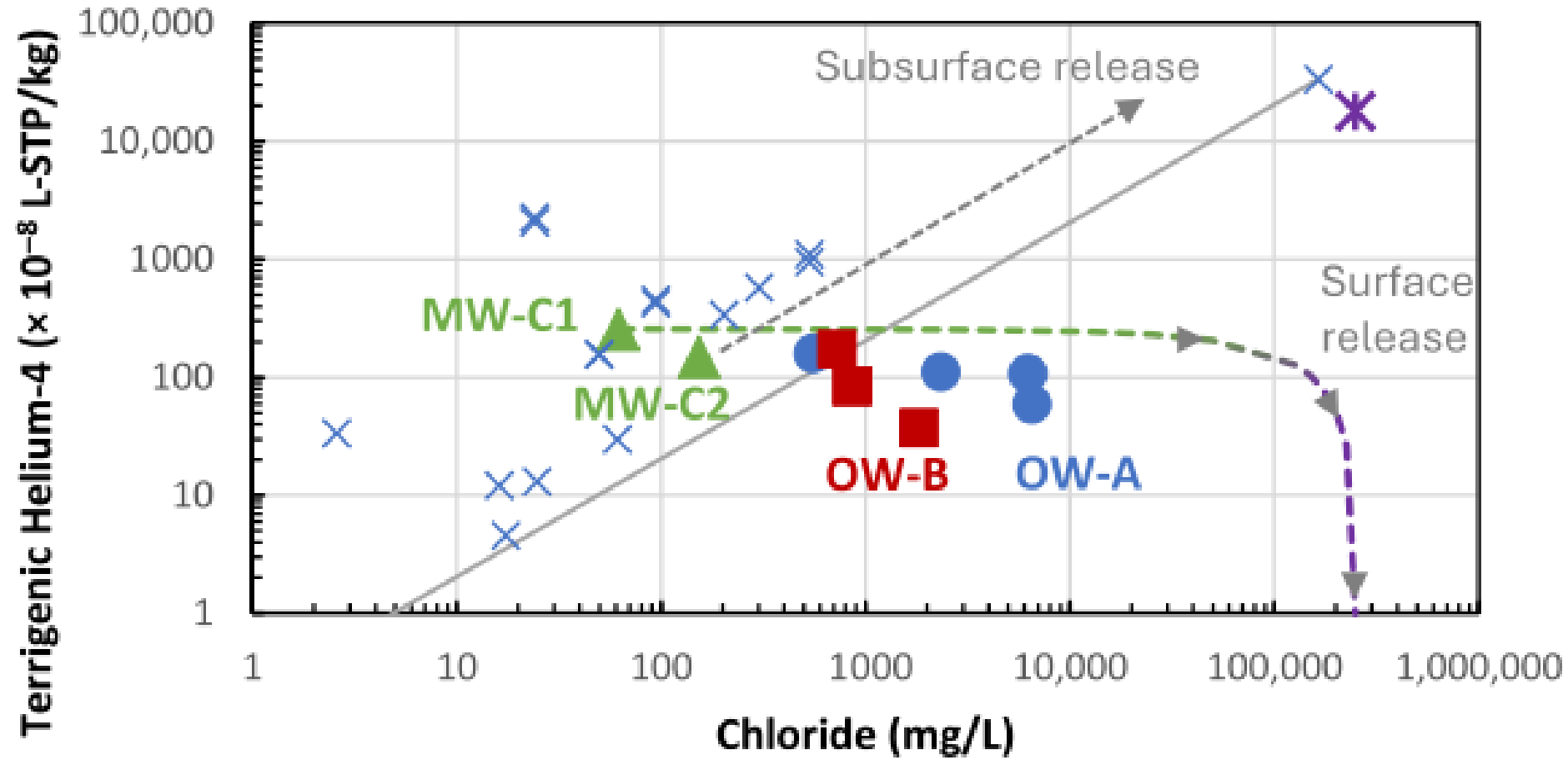
Vertical delineation with multilevel well clusters!

OW-B: Likely Surface Spill

- high salinity in surface soil
- salinity in groundwater decreases with depth

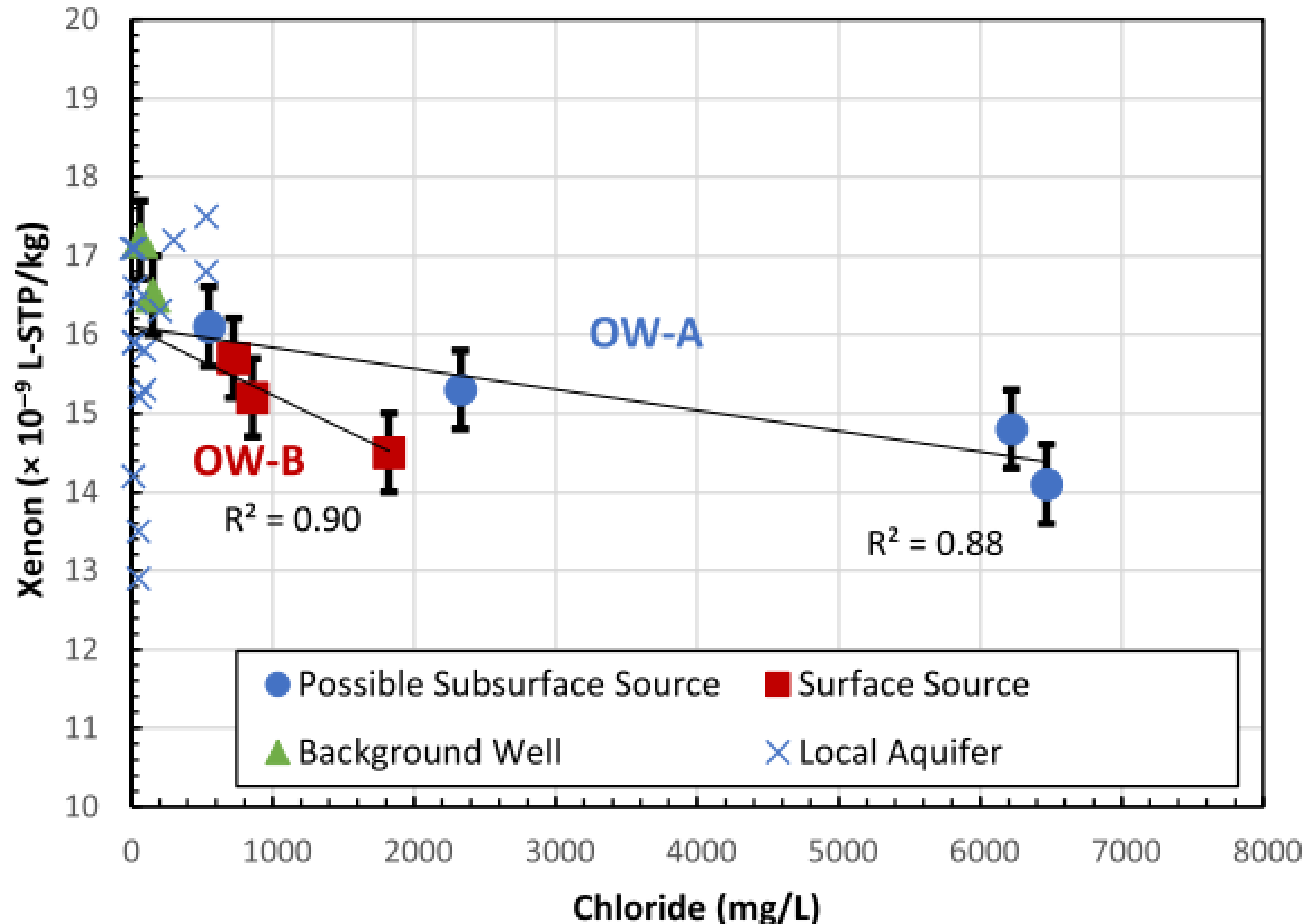


Terrigenous Helium and Chloride



- Dashed line shows general trend of terrigenous helium decreasing as groundwater becomes impacted with brine at monitoring wells in the vicinity of both OW-A and OW-B
- **Suggests both brine plumes are sourced from surface releases.**
- Bromide may have yielded better trends, but lab used had poor detection limits

Xenon and Chloride



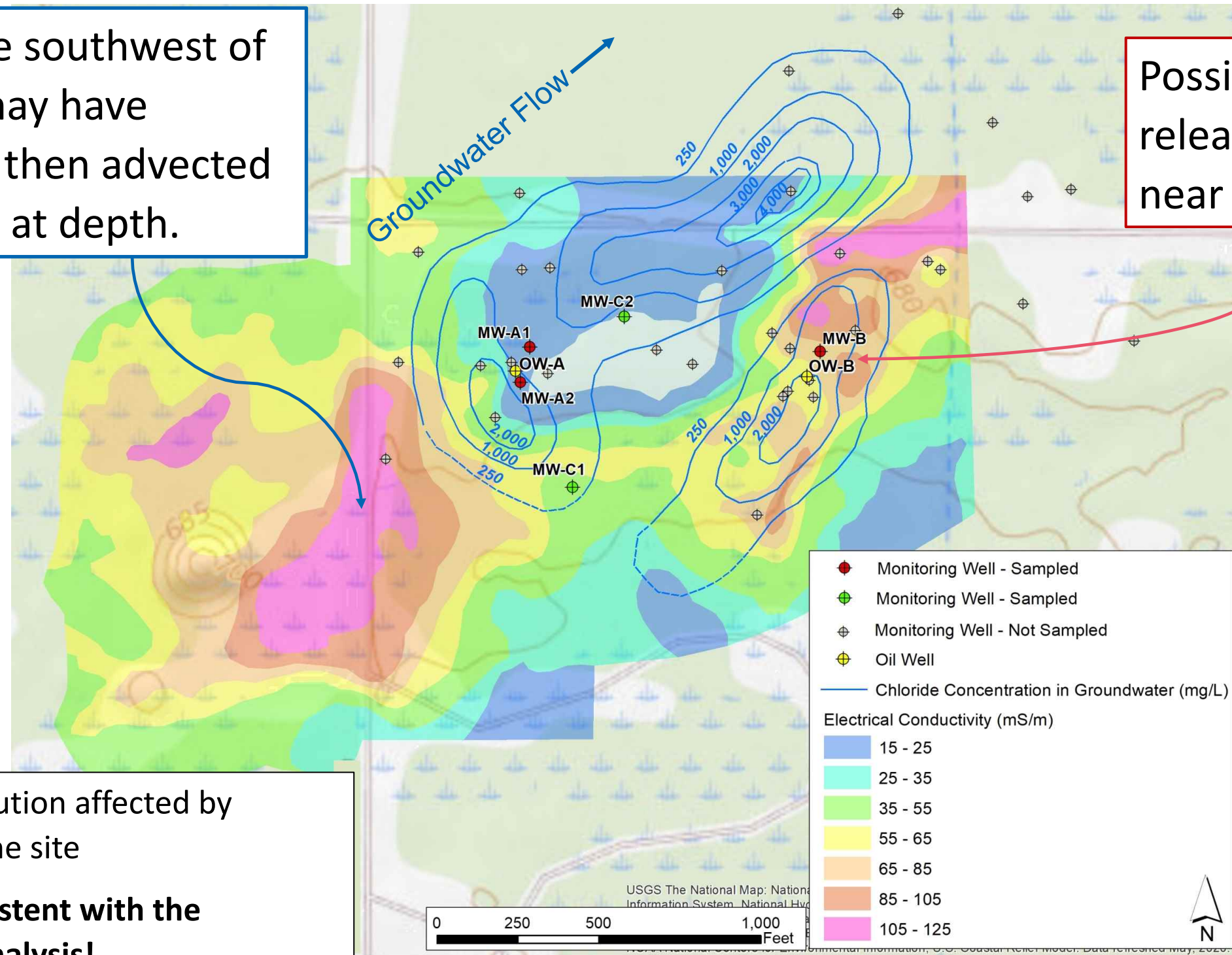
- Initial brine spill chloride concentrations were estimated as the chloride concentration corresponding to a xenon concentration of zero based on the regression between chloride and xenon for each possible source:
 - 67,000 mg/L for spill near OW-A
 - 22,000 mg/L for spill near OW-B
- Suggests two different plumes**



Geophysical Survey – Electrical Conductivity

Surface release southwest of OW-A. Brine may have infiltrated and then advected towards OW-A at depth.

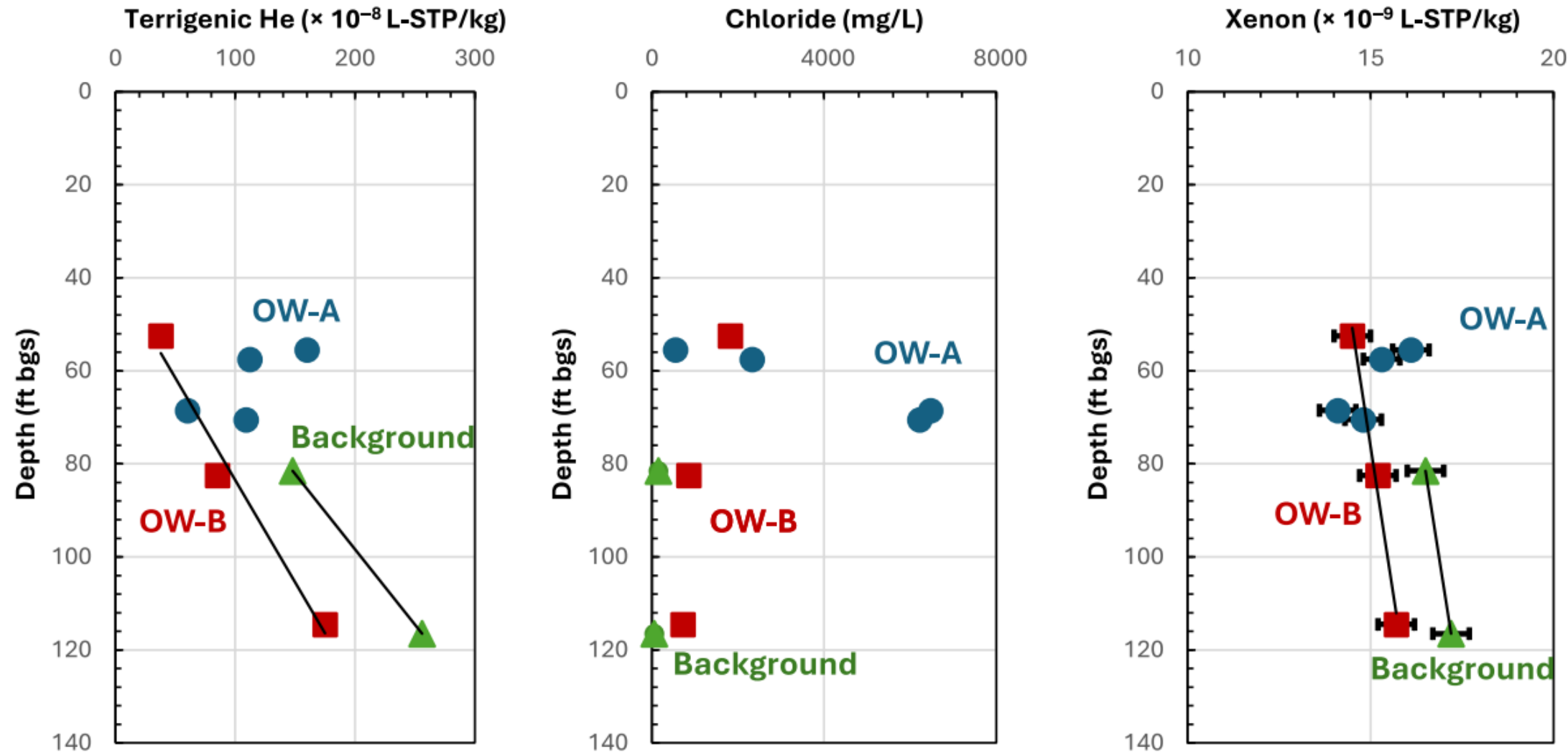
Possible separate release infiltrating near OW-B



Surface salinity distribution affected by drainage patterns at the site

Interpretation is consistent with the dissolved noble gas analysis!

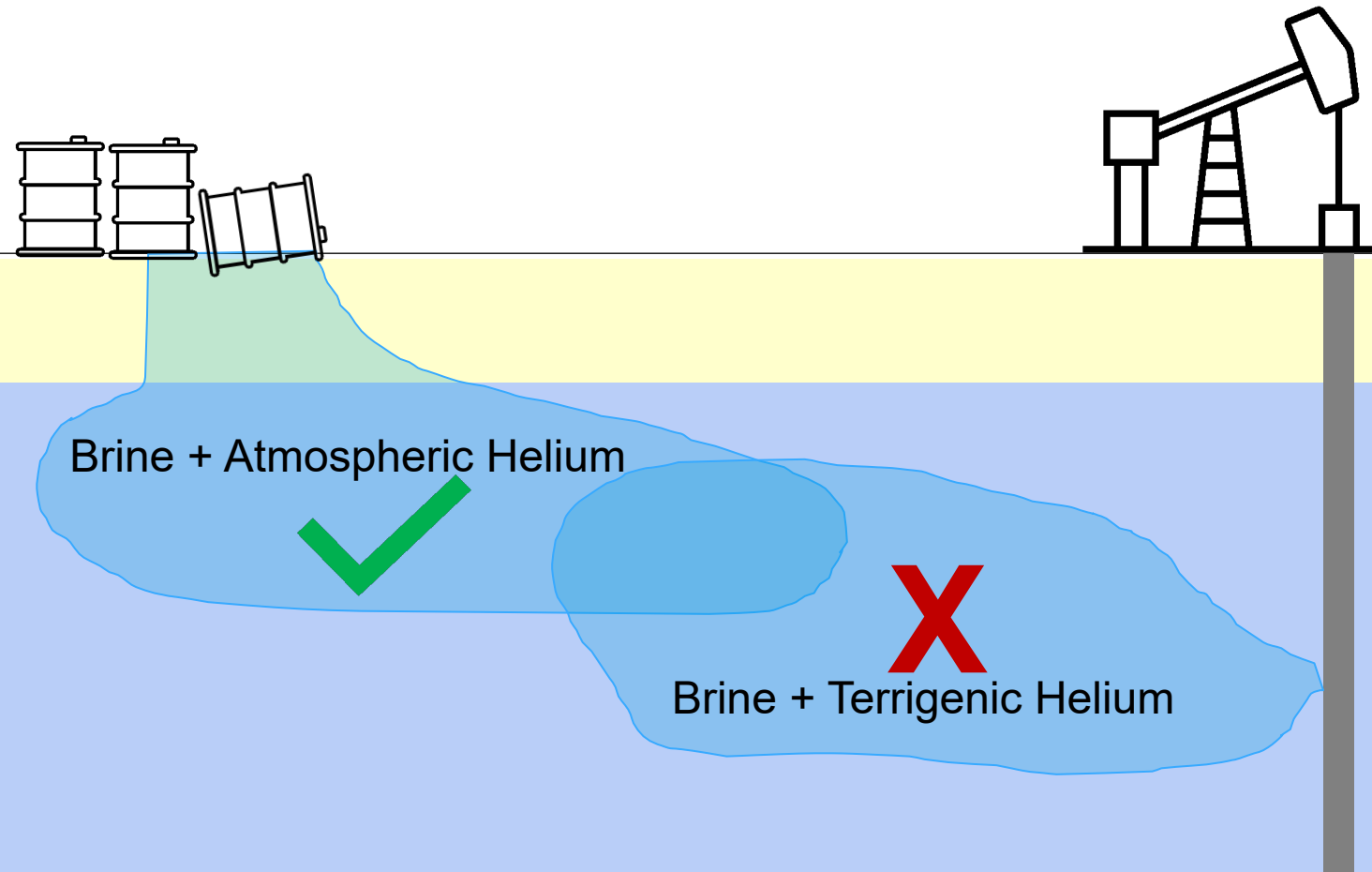
Local Variations in Terrigenous Helium with Depth



- Background concentrations of terrigenous helium increase with depth - likely corresponds with groundwater age. Groundwater closer to the surface will become diluted with infiltrating precipitation which will be void of terrigenous helium.
- OW-B samples follow the same trends as background samples, but with less helium. This suggests vertically infiltrating surface sourced brines.
- OW-A wells have higher helium at shallower depths. This suggests that surface sourced brines migrated horizontally into this area at depth.

Conclusion

- Noble gas analysis is demonstrated as a powerful tool to differentiate surface from subsurface sources of oilfield groundwater contamination.
- The ability to identify the source of oilfield groundwater contamination is critical in selecting the proper remedial action.
- Noble gas analysis and surface conductivity surveying produced complementary datasets and corroborated each other's conclusions.
- Bromide concentration data with better detection limits are recommended for future studies
- More cost-effective than drilling more groundwater monitoring wells.
- Noble gas analysis is not widely used with limited labs (especially commercial labs) capable of analysis



Next Steps



- Noble Gases are being applied at other remediation sites including a site where groundwater contamination was found to be the result of natural seepage
- Noble Gases are being incorporated into monitoring plans for Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS)
- Purchased a “miniRUEDI” portable noble gas mass spectrometer (www.gasometrix.com)
- Gas and dissolved phase:
He, Ne, Ar, Kr, N₂, O₂, CO₂, CH₄, H₂
- Field testing is planned in 2024

Questions?

Results of this study just published in ***Groundwater***:



Open Access!



Download Now!