

页岩气勘探开发中水土环境污染的同位素技术

和泽康, 马传明, 周爱国, 刘存富, 蔡鹤生, 李小倩,
刘运德, 方玲

中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074

1 引言

在能源需求日益增大的情况下, 页岩气的开发受到全球各国的关注。水平钻进和水力压裂两项新技术的应用, 打开了页岩气新能源的大门, 它改变了美国能源的格局, 也将改变世界能源应用的方向。非常规页岩气的开发已经扩展到加拿大, 很快将在全球范围内开展起来。在南美、北非和南非、欧洲和中国以及澳大利亚都拥有大量的页岩气资源, 中国名列世界第一位。我国非常规天然气总资源量为 $476.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 是常规天然气资源量的 8.4 倍。2011 年 12 月 3 日, 国土资源部已公布新发现矿种公告, 将页岩气作为独立矿种加强管理。在我国有计划、有步骤地开发页岩气是不可阻挡的潮流。

尽管页岩气开发有巨大的资源潜力和经济效益, 美国页岩气的快速扩展却引起了学术界和民众的担忧, 因为它导致了不可估量的环境污染问题和威胁到了人类的健康。主要问题包括: 空气污染、温室气体(CH_4)的排放、放射性(Ra)污染、地下水和地表水污染。由于 2005 年, 美国能源政策法规令将水力压裂从“安全饮用水条例”中删除, 使这些问题变得更加突出。页岩气勘探开发中对水和土环境污染包括 4 个方面: ①扩散气体污染。页岩气以甲烷(CH_4)为主, 其次是乙烷(C_2H_6)和丙烷(C_3H_8)。地下水中这些气体含量增高, 表明受到了页岩气污染。现有资料指出, 甲烷在近地表地下水中饱和浓度约为 28 mg/L, 因此美国内务部建议, 如果地下水中甲烷含量大于 10 mg/L, 就要进行监测, 如果浓度上升到 28 mg/L, 就要采取修复措施。美国宾夕法尼亚州(Pennsylvania)提出一个

低的阈值为 7 mg/L 甲烷。但是, 目前对饮用水尚未提出一个限定值。②页岩气开发中“回流水”和“生产水”的高盐度和高氯、溴浓度卤水污染。通常把垂直钻进和水平钻进中使用的“泥浆”或“清水”称为“回流水”。相反, 把水力压裂中使用的水力压裂流体和压裂以后提取的页岩气流体通称为“生产水”。水力压裂流体主要是水和砂, 占 99.51%, 但是含有大量添加剂。已知页岩气开发过程中使用了 260 种添加剂。很多压裂剂为公司的专利, 其毒性、可迁移性、稳定性和数量等外人不得而知, 其危害性难以监测。“生产水”是压裂流体和地层卤水的混合物, TDS 高达 150~200 g/L。 Cl^- 和 Br^- 是地层水的主要阴离子。 Br^- 含量很高, 成为有毒元素。 Cl^- 和 Br^- 与 CH_4 反应, 可形成卤甲烷(CH_3Cl 和 CH_3Br), 它们是致癌物。高矿物的“生产水”储存和处理不当会导致地下水和土壤污染(如土壤盐渍化), 使农作物死亡, 粮食和蔬菜减产以及树木死亡。③有毒元素污染。“生产水”中最常见的有毒元素是 Ba(钡)和 Sr(锶), 有时含有少量的砷(As)和硒(Se)。④放射性核素污染。资料显示, “生产水”中 Ra(镭)含量特别高, 例如美国 Marcellus 页岩气“生产水”中 ^{226}Ra 含量特别高, 含量高达 3231 pci/L(或 120 Bq/L)。而美国规定工业排放标准是 60 pci/L(或 2.2 Bq/L)。在高盐度和还原条件下地层中的 Ra 可迁移到液相中, 但是当含 Ra 的页岩气废水(“生产水”和“回流水”)排放到淡水河流、湖泊中时就被吸附在沉积物中, 因为 Ra 的吸附作用与盐度呈相反关系。

2 页岩气勘探开发中同位素技术

注: 本文为国家自然科学基金会项目(编号 41572212, 41202169, 41402208)资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘志强。

作者简介: 和泽康, 男, 1992 年生。硕士, 水文地质专业。Email: cughzk@163.com。

为了研究水土环境中污染来源, 区别热成因和微生物成因天然气来源, 探讨污染形成机理和污染途径, 广泛使用如下同位素技术:

(1) 水的 H 和 O 同位素组成。它可识别常规和非常规卤水的成因。与页岩气共存的卤水是在高温高压下形成的。由于水-岩作用和同位素交换反应, 可产生很大的“氧漂移”。

(2) 溶解烃气(甲烷、乙烷和丙烷)的 C 和 H 同位素组成。来自高温高压和高成熟度的页岩气溶解烃气的 C 同位素往往会产生碳同位素的“倒转”现象(即 $\delta^{13}\text{C}=\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}-\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}>0$)。此外, 应用 $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 和 $\delta^2\text{H}-\text{CH}_4$ 关系可以判断页岩气的成因(生物成因、热成因和混合成因), 识别烃气的来源(常规的和非常规的)。

(3) 锶同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 或 ^{87}Sr)。当不能确定常规和非常规污染来源的具体层位时, 锶同位素组成是一个有用的工具。

(4) 惰性气体同位素。应用惰性气体同位素和烃气的 C 同位素组成的关系可以判断页岩气的起源和迁移转化特征, 从而识别地下水中扩散气体的来源。

(5) 锂(Li)和硼(B)同位素。使用 $\delta^{11}\text{B}$ 与 $\delta^7\text{Li}$ 的关系, 可以将常规的生产水与非常规的水力压裂“回流水”及“生产水”区别开来, 特别是能够与全球河水区别开来。在 $\delta^{11}\text{B}$ 与 B/Cl 比值关系图上及 $\delta^7\text{Li}$ 与 Li/Cl 比值关系图上都能显示出海水、常规生产水、非常规生产水和全球河水截然不同的特征。

(6) ^{37}Cl 和 ^{81}Br 同位素。这两个同位素是识别常规卤水(例如第四系卤水、常规油和气井的卤水)与非常规卤水(即页岩气开发中的卤水)重要工具。

(7) 镭同位素($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$)。“回流水”和“生产水”是人工添加剂与源岩(靶)地层有关的高盐度和放射性的卤水。这样的废水在排放以前或者再利用以前都必须经过水处理厂处理。其中最重要的一个指标就是镭的含量, 或者放射性强度。所以要进行 ^{228}Ra 和 ^{226}Ra 同位素测量。

(8) 水中无机碳的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)。它是判断地下水中无机碳来源的一个指标, 常常用来确定地下水的径流途径和迁移转化特征。