

贵州寒武系和石炭系页岩气开采对环境影响分析

——以牛蹄塘组和打屋坝组为例

杨瑞东,张云鹤,高军波,魏怀瑞,苏慧敏

贵州大学资源与环境工程学院,贵阳,550025

内容提要: 贵州页岩气地质资源量巨大,达到 $1.048 \times 10^{13} \text{ m}^3$ 。其中寒武系牛蹄塘组与石炭系打屋坝组是重要储集层位。本文在研究牛蹄塘组页岩与打屋坝组页岩的地层结构、岩性和地球化学特征,以及储层特征的基础上,分析水力压裂方法对地下水含水层的破坏作用,建立了页岩气压裂开采导致地下水含水层、隔水层被破坏引起地下水污染模式,预测了压裂液返排地面可能造成地表环境污染的风险。同时,采取牛蹄塘组和打屋坝组页岩进行浸泡试验,试验结果表明,页岩在浸泡过程中,元素的浓度随着时间、温度的变化而变化,并呈现出一定的规律性,特别是 As、Cd、Pb、Se、Co、Ba 等元素呈显著浸出,据此分析了水力压裂法在开采页岩气的过程中可能会产生的环境污染问题。

关键词: 页岩气开发;水力压裂;浸泡试验;黑色页岩;环境污染

我国发育多套页岩气地层(谭淋耘等,2015;张鹏等,2015;冯动军等,2016;张晓波等,2016;兰朝利等,2016;魏祥峰等,2017),贵州省含气页岩层系分布范围广,厚度大,具有形成大规模页岩气资源的基本地质基础。根据2011年全国页岩气资源潜力评价表明,贵州省页岩气地质资源量 $1.048 \times 10^{13} \text{ m}^3$,页岩气资源巨大。其中,寒武系牛蹄塘组页岩与石炭系打屋坝组页岩是主要的页岩气储集层位(杨瑞东等,2012)。贵州寒武系牛蹄塘组黑色页岩发育,是重要的烃源岩之一,经估算贵州牛蹄塘组黑色页岩中页岩气资源量可达 $1.5780 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (岳来群等,2013;贵州省国土厅,2014)。贵州石炭系打屋坝组主要分布黔南地区,为一套黑色碳质页岩沉积,厚度较大,TOC 平均为 2.19%,有机质类型以 III 型为主,成熟度一般低于 3%,估算页岩气资源量可达 $4.528 \times 10^{11} \text{ m}^3$ (贵州省国土厅,2014)。

然而,贵州地质结构比较复杂,独特的喀斯特地质地貌对岩溶地下水的储藏影响很大,水力压裂所用的压裂液含有多种化学成分,可能会对地下水含水层造成污染。为此,本文以牛蹄塘组和打屋坝组页岩为研究对象,对其地层结构、岩性和地球化学特征,以及储层特征进行研究,并结合页岩浸泡试验,分析水力压裂法在开采页岩气的过程中可能会产生

的环境污染和地下水储层的破坏作用。

1 页岩气开采的环境问题

页岩气开采对环境有较大影响,如水资源的巨大浪费,高矿化度的压裂液,影响地表水和地下水水质(Di Giulio et al., 2011;和泽康等,2015)。黑色页岩富有机质和硫化物,该类岩石形成于停滞还原环境,暴露地表极易被风化分解,进而导致其中的重金属元素淋滤析出,因而是一种潜在的环境重金属污染源,可直接污染土壤和地表(下)水系等环境。特别是压裂液驱动下的物理化学作用,黑色页岩中重金属元素容易被萃取出来,进入到地下水中,导致地下水污染(Parnell et al., 2016)。最近,美国俄亥俄州水力压裂液入侵地下水系统,引起的环境问题受到广泛关注(徐慧,2016)。

最近,随着页岩气的大量开采,国外开始重视页岩气开采对环境的污染问题,一些学者提出压裂作用可能对地下水造成污染(Myers, 2012; Vidic et al., 2013; Vengosh et al., 2014; Shonkoff et al., 2014),特别是对环境影响很大的重金属元素,在页岩气开采过程中它们从页岩中释放出来,造成环境污染(Haluszczak et al., 2013; Chermak and Schreiber, 2014)。Chermak and Schreiber(2014)分析了爱尔兰

注:本文为贵州省教育厅创新群体重大项目(编号:KY字[2016]024)和贵州省重点学科建设项目(编号:ZDXK[2015]20号)资助的成果。

收稿日期:2016-11-05;改回日期:2017-05-31;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.04.011

作者简介:杨瑞东,男,1963年生。教授,主要从事沉积地球化学研究。Email:rdyang@gzu.edu.cn。



图 1 寒武系牛蹄塘组和石炭系打屋坝组页岩

Fig. 1 The shale characteristics of Carboniferous Dawuba Formation and Cambrian Niutitang Formation

(a) 开阳寒武系牛蹄塘组黑色页岩; (b) 开阳寒武系牛蹄塘组薄片状黑色页岩; (c) 惠水石炭系打屋坝组黑色页岩, 页岩层间节理发育; (d) 惠水石炭系打屋坝组顶部薄层灰岩夹黑色页岩, 岩层变形强烈

(a) Cambrian Niutitang Fm. black shale from Kaiyang, Guizhou Province; (b) Thin sheet black shale of Cambrian Niutitang Fm. from Kaiyang, Guizhou Province; (c) Carboniferous Dawuba Fm. black shale from Huishui, Guizhou Province; (d) Thin limestone with interlayer black shale and deformation of Carboniferous Dawuba Fm. (Upper) from Huishui, Guizhou Province

石炭系页岩气开采对环境影响。Parnell 等(2016)对爱尔兰石炭系 Bowland 页岩进行大量取样,测试其中的 Se、As、Mo 含量,认为对 Bowland 页岩进行页岩气开采,可能造成地下水 Se、As、Mo 污染。

湘黔一带寒武系底部黑色页岩发育,厚度大,富含有机质和重金属元素(鹏渤等,2009)。石炭系打屋坝组页岩,富含有机质,也富集 As、Ni、Cr 等重金属元素(秦琴等,2016)。寒武系牛蹄塘组黑色页岩重金属元素超常富集,特别是 Mo、Cr、Ni、Se、As、U、V 等,其含量比爱尔兰石炭系 Bowland 页岩高得多,因此,页岩气开采引起的重金属元素对地下水污染将更为严重。但是,国内页岩气开采才刚刚起步,有关页岩气开采对环境的危害还没有受到关注,为此,本研究以贵州寒武系牛蹄塘组页岩和石炭系打屋坝组页岩

岩作为研究对象,采用常规压裂液对页岩进行浸泡试验,分析页岩中元素浸出情况,了解页岩气开采过程中对地下水可能造成的污染。同时,分析寒武系牛蹄塘组页岩和石炭系打屋坝组页岩在压裂过程中可能破坏含水层结构,建立页岩气开采引起地下水污染的模式。

2 测试分析方法

2.1 样品采集及元素测试

寒武系牛蹄塘组块状炭质页岩、薄片状炭质页岩(图 1a,b)采自贵州开阳,石炭系打屋坝组黑色页岩(图 1c,d)采自贵州惠水,平均每组样品重 20~25kg。

牛蹄塘组页岩和打屋坝组页岩微量元素测试在中国科学院地球化学研究所完成,采用仪器为 ICP-

表 1 贵州寒武系牛蹄塘组黑色页岩微量元素组成($\times 10^{-6}$)
Table 1 Trace element data of the black shale of Niutitang
Formation in Guizhou($\times 10^{-6}$)

元素	ZY-A	ZY-B	ZY-1	ZY-2	ZY-3	ZY-4	ZY-7
Li	32.17	5.40	86.37	12.87	21.79	15.10	18.29
Sc	2.10	1.94	4.50	0.64	12.98	12.01	17.02
V	3523.55	78.82	272.11	156.39	7537.68	2509.61	1646.14
Cr	649.49	35.82	22.70	102.99	255.01	132.66	126.48
Co	1.62	1.74	1.38	1.10	1.08	1.59	6.19
Ni	17.92	50.09	27.22	12.06	22.76	79.44	61.79
Cu	77.42	7.49	131.47	32.79	20.73	26.57	91.38
Sr	399.16	49.97	10.11	14.90	16.09	25.82	17.63
Y	217.97	5.07	151.40	6.24	57.47	33.86	76.50
Nb	0.93	1.09	91.21	1.16	13.22	13.63	11.80
Mo	9.67	1.44	40.85	12.17	123.83	38.51	8.38
Zn	88.66	175.97	56.18	8.66	39.42	27.90	194.89
Ga	8.444	1.20	48.15	1.48	21.51	22.48	22.85
Ge	4.55	0.15	2.66	0.69	2.01	1.88	2.39
As	28.62	12.19	66.48	12.95	25.26	11.59	7.63
Rb	15.79	7.53	170.07	6.15	124.62	133.28	126.41
Pb	272.00	3.91	48.81	4.35	74.73	66.89	15.02
Th	0.34	0.88	33.67	0.63	12.03	12.35	11.48
U	811.33	2.84	33.34	6.62	45.89	41.42	18.41
Ba	4524.66	261.18	4270.18	273.83	2574.36	3461.76	1603.19
Sb	6.65	0.94	9.51	1.34	16.91	7.34	7.80

表 2 贵州长页 1 井石炭系打屋坝组页岩微量元素组成
Table 2 Trace element data of the black shale of Dawuba
Formation in Guizhou

样品 编号	深度 (m)	元素含量 ($\times 10^{-6}$)									
		B	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Ba
1-1	712.48	53	55	27	232	0.01	12	38	13	603	64
1-2	733.28	157	198	108	132	33	24	95	26	422	92
1-4	741.28	101	217	111	33	33	15	85	26	427	220
1-6	749.00	240	206	78	180	173	41	194	27	472	139
1-9	764.48	115	117	145	129	65	81	75	31	410	153
1-11	805.30	214	197	94	167	37	23	58	25	390	101
1-15	833.85	186	168	73	151	41	26	87	20	620	99
1-17	846.70	41	61	30	88	10	15	37	5.2	531	43
1-19	860.50	161	170	81	94	38	28	67	21	298	88
1-21	882.21	231	213	114	109	67	27	81	39	273	129
1-22	891.21	182	207	111	90	41	27	72	38	309	162
1-26	933.00	22	85	22	57	24	21	82	15	246	61

MS(加拿大 PerkinElmer 公司 ELAN DRC-e 四级杆型电感耦合等离子体质谱)。测试结果表明,牛蹄塘组页岩中微量元素 B、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Sc、V、Cr、Co、Ni、Nb、Ba、U、Pt、Pd、Ta、Pb 含量偏高,其中 U、V、Ba 超常富集(表 1)。打屋坝组页岩中微量元素 B、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Sc、V、Cr、Co、Ni、Nb、Ba、U、Pb 含量偏高,其中 U、V、Ba 高度富集(表

2)。
2.2 样品制备方法
(1) 页岩样品制备:根据压裂作用情况,用于浸泡试验的页岩样品被碎样成直径 3~5 cm 大小,然后将页岩碎块加入到试验桶内。

(2) 浸泡液制备:浸泡液根据美国常规压裂液(表 3)配制,配方中不含有缓蚀剂、减阻剂、凝胶和支撑剂。

2.3 页岩浸泡试验
将采集并制备的试验样品分组编号,分别放入试验桶中,模拟环境为页岩气开采中已被压裂的地层状态(岩石呈碎裂状),并把配制好的压裂液按照页岩气开采理论比例混合清水后加入试验桶中,同时,进行清水浸泡对照试验(表 4)。

将样品分为 7 组,每组浸泡 1 年,按浸泡间隔 1~2 个月时间进行取样测试,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对浸泡液微量元素含量进行测定(表 5)。样品测试在贵州大学资源与环境工程学院实验室完成,测试精度 RSD <5%。

表 3 页岩气井水力压裂液配方
Table 3 Hydraulic fracturing fluid formula for shale gas

添加剂类型	主要化合物	比重(%)
酸	盐酸	0.123
抗菌剂	戊二醛	0.001
破乳剂	过硫酸铵	0.010
交联剂	硼酸盐	0.007
金属控制剂	柠檬酸	0.004
防塌剂	氯化钾	0.060
pH 值调整剂	碳酸钠或碳酸钾	0.011
表面活性剂	异丙醇	0.085

注:页岩水力压裂液配制(据 Arthuret al, 2009)

3 结果分析

3.1 牛蹄塘组页岩在浸泡液中元素浸出特征

1 号、2 号和 3 号试验样品为寒武系牛蹄塘组页岩,压裂液浸泡后,浸泡液中元素浓度随时间变化而变化(图 2)。从图 2 可以看出,元素 Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb 的浓度变化趋势较为明显,从 2015 年 1~6 月为稳定趋势,7~9 月浓度增高,2015/09~2016/01 再次处于稳定趋势,上述元素浓度

表 4 浸泡试验样品分组表
Table 4 The grow of test samples for immersion test

试验桶编号	组 分	页岩特征描述
1(压-1)	H1 + Yb	H1 为寒武系牛蹄塘组中部的块状黑色炭质页岩, 含有黄铁矿, 宏观上显页理构造, 与压裂液(Yb)一起浸泡。
2(压-2)	H2 + Yb	H2 为寒武系牛蹄塘组中部的薄片状黑色炭质页岩, 页理发育, 与压裂液(Yb)一起浸泡。
3(压-3)	H3 + Yb	H3 为下寒武统牛蹄塘组下部石煤层, 黑色, 是一种高变质的腐泥煤, 与压裂液(Yb)一起浸泡。
4(压-4)	S1 + Yb	S1 为石炭系打屋坝组灰黑—深灰色薄层状碳质泥(页)岩, 与压裂液(Yb)一起浸泡。
5(压-5)	S2 + Yb	S2 为石炭系打屋坝组锈褐色泥页岩, 灰黑色碳质页岩互层, 含大量植物化石碎片, 与压裂液(Yb)一起浸泡。
6(清水-1)	H3 + 清水	H3 为牛蹄塘组石煤岩为碎块粉末状, 与清水一起浸泡。
7(清水-2)	S2 + 清水	S2 为打屋坝组锈褐色泥页岩, 为泥状结构, 与清水一起浸泡。

变化与季节温度变化密切相关。元素 As 的浓度呈缓慢持续上升趋势, 且上升后的浓度变化不大, 为 10 ~ 15 $\mu\text{g/L}$; 元素 Sr、Ba、Tl 的浓度变化在三个试验样内较为相似, 趋势均为先上升后下降, 在气温最高时

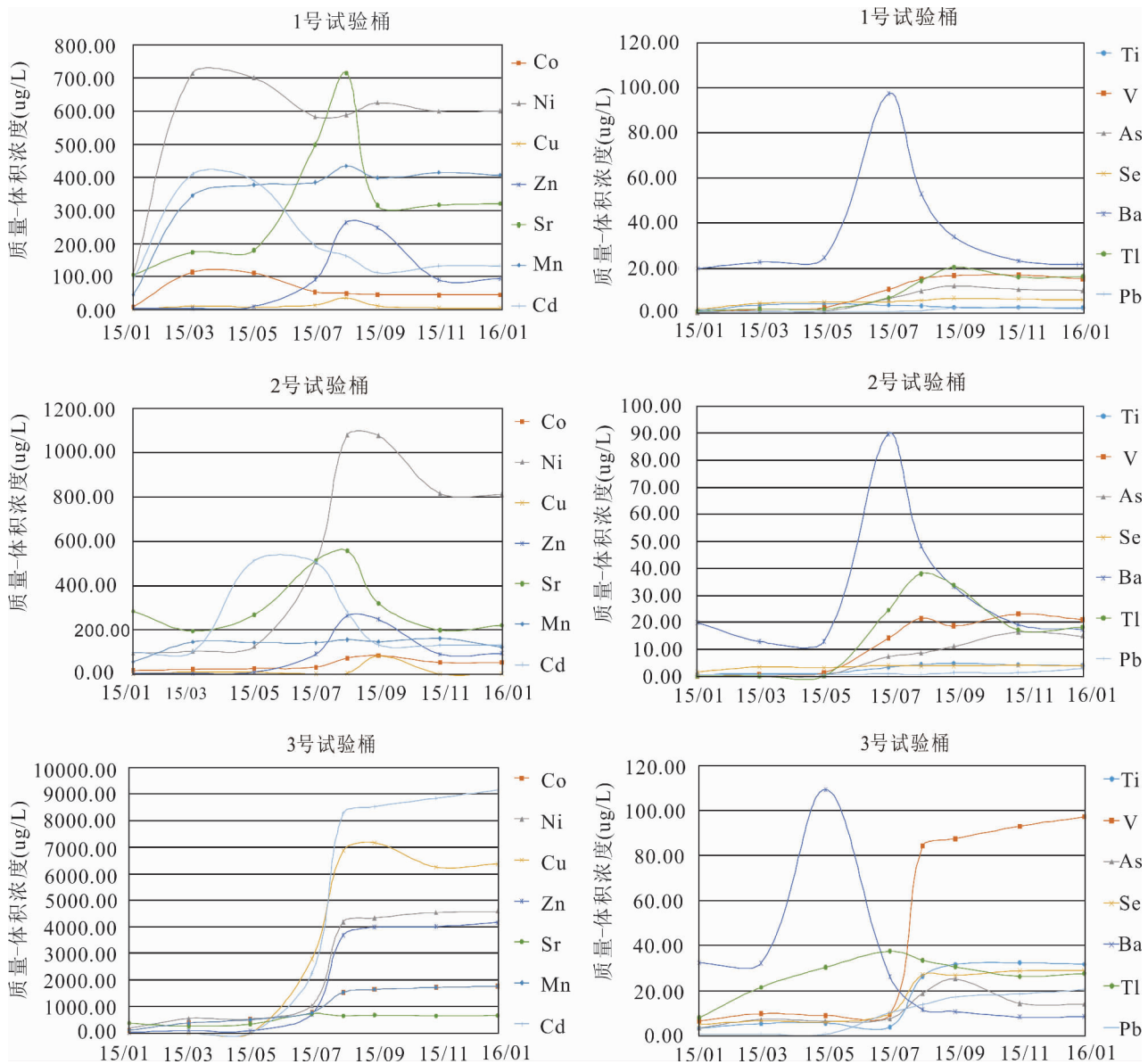


图 2 寒武系牛蹄塘组页岩压裂液浸泡元素浸出特征(横坐标为时间:年/月)

Fig. 2 The element separation of Cambrian Niutitang Formation shale in fracturing fluid (Abscissa for time: year/month)

表 5 页岩浸泡液元素含量检测数据 (μg/L)

Table 5 The element contents immersion test liquid (μg/L)

编号	日期	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Tl	Pb
1 号试验样	15-01	1.07	0.21	44.16	21.86	8.67	108.10	1.11	31.52	0.15	1.69	105.20	91.97	19.88	0.75	0.62
	15-03	3.66	1.63	344.60	57.43	113.50	713.40	10.57	364.80	0.82	4.39	173.50	410.00	22.69	1.86	0.69
	15-05	4.13	2.49	377.00	46.04	111.20	700.20	9.06	358.90	0.77	4.98	179.40	389.90	24.54	1.77	0.66
	15-07	3.62	10.66	384.92	1269.00	53.88	582.80	13.89	454.12	6.44	5.16	498.10	192.68	97.30	6.93	0.67
	15-08	3.25	15.24	434.20	1425.00	50.03	588.50	35.39	854.50	9.87	5.71	715.00	162.41	52.97	14.34	1.00
	15-09	2.57	16.63	398.10	2354.00	45.78	625.30	11.36	601.10	12.14	6.66	315.50	112.31	33.84	20.44	2.44
	15-11	2.55	16.93	414.70	2346.45	44.10	599.60	5.33	232.00	10.54	6.28	316.80	132.36	23.19	16.01	2.33
2 号试验样	16-01	2.46	15.21	406.90	2364.33	45.24	600.10	5.19	209.00	10.07	5.92	320.70	132.31	21.62	16.36	2.10
	15-01	0.80	0.01	54.59	22.23	16.73	95.25	2.20	4.99	0.19	1.69	283.90	100.01	19.92	0.12	0.75
	15-03	0.93	0.79	145.80	93.92	22.34	103.50	10.04	4.08	0.25	3.49	194.80	100.95	12.92	0.14	0.73
	15-05	1.09	1.39	143.10	91.56	26.03	125.70	9.57	9.70	0.37	3.25	267.90	514.17	13.01	0.22	0.70
	15-07	3.40	14.10	142.22	1563.00	31.82	508.60	1.59	91.62	7.30	4.05	513.20	505.50	89.77	24.55	0.88
	15-08	4.41	21.56	156.40	27860.00	71.98	1080.00	5.08	263.90	8.60	3.95	557.90	283.49	48.50	38.10	0.77
	15-09	4.82	18.69	147.00	30850.00	85.21	1077.00	83.12	247.80	11.15	3.92	320.10	133.07	33.34	33.89	1.37
3 号试验样	15-11	4.29	23.08	161.86	50710.00	53.44	817.20	1.52	90.70	16.47	4.14	198.90	130.47	19.20	17.28	1.41
	16-01	4.04	20.93	123.60	45550.00	53.31	811.70	2.50	94.48	14.89	3.90	220.40	130.74	17.30	18.20	2.95
	15-01	3.27	6.55	108.40	1187.00	108.40	184.00	3.38	42.60	3.30	4.97	377.40	0.57	32.29	7.93	0.46
	15-03	5.35	9.76	379.50	1964.00	379.50	553.40	6.76	97.40	7.22	6.58	260.80	2.52	32.14	21.42	0.67
	15-05	5.55	8.94	509.90	2375.00	509.90	535.20	6.73	89.74	6.41	6.03	347.20	2.62	109.20	30.30	0.65
	15-07	3.80	9.30	779.90	5935.00	779.90	1038.00	2790.00	716.00	7.52	9.76	731.80	2249.00	26.04	37.48	10.17
	15-08	26.33	84.22	1534.00	287400.00	1534.00	4179.00	6877.00	3679.00	18.78	26.95	651.60	8281.00	11.52	33.43	13.74
4 号试验样	15-09	31.57	87.47	1645.00	303500.00	1645.00	4330.00	7175.00	3979.00	25.08	26.70	684.70	8532.00	10.67	30.58	17.28
	15-11	32.35	92.98	1719.00	344900.00	1719.00	4540.00	6266.00	4005.00	14.38	28.70	652.20	8846.00	8.23	26.21	18.42
	16-01	31.67	97.19	1766.00	355500.00	1766.00	4586.00	6378.00	4161.00	13.86	28.80	666.30	9153.00	8.47	27.52	20.50
	15-01	4.34	6.59	127.90	1404.00	31.28	498.40	1.94	92.72	2.48	5.94	309.40	2.85	88.29	28.44	0.41
	15-03	7.12	8.21	128.70	1810.00	65.45	1032.00	3.16	163.40	2.72	6.03	195.80	5.41	44.64	46.46	0.64
	15-05	6.37	7.76	191.90	1685.00	63.67	999.20	3.07	161.40	3.26	5.53	204.30	5.34	44.06	44.36	0.68
	15-07	4.32	7.37	534.60	3003.00	110.00	300.40	838.60	439.50	5.76	8.73	1303.00	128.80	41.88	0.76	0.34
5 号试验样	15-08	4.55	8.91	1270.00	5751.00	61.45	191.60	223.40	200.10	5.54	8.55	3459.00	324.30	269.20	1.65	0.33
	15-09	3.79	9.55	1309.00	208.40	68.46	133.57	165.20	138.67	5.64	6.39	3390.00	1355.94	139.20	0.04	0.35
	15-11	3.81	9.52	1776.00	1086.00	67.04	132.49	7.74	146.98	8.61	5.78	3770.00	1518.87	107.40	0.13	0.33
	16-01	7.07	12.90	1842.00	55980.00	218.70	252.50	10.66	168.40	7.34	4.32	3501.00	1248.00	88.08	4.98	0.47
	15-01	3.77	18.06	378.20	32180.00	297.30	970.40	2391.00	822.80	4.15	11.47	498.30	1595.00	19.69	8.41	10.42
	15-03	18.22	38.45	673.90	104400.00	691.60	2176.00	4938.00	2189.00	8.59	24.31	493.90	4360.00	14.32	28.66	28.16
	15-05	16.67	40.69	981.20	99710.00	665.30	2153.00	4783.00	2104.00	8.31	21.22	487.20	4174.00	23.17	29.29	26.90
6 号试验样	15-07	4.29	12.70	559.40	126.80	46.99	122.90	8.43	111.20	8.37	4.41	1085.00	6.13	20.10	0.39	0.36
	15-08	6.13	12.38	349.30	145.90	3.00	18.75	4.99	4.56	8.90	5.35	1769.00	2.69	56.80	0.12	0.34
	15-09	5.29	12.07	326.90	212.00	3.11	20.56	3.24	1.68	9.41	5.11	1598.00	1.46	54.88	0.02	0.35
	15-11	4.87	10.65	377.80	318.50	2.76	22.58	3.94	1.40	8.05	6.54	1730.00	0.69	48.54	0.06	0.33
	16-01	4.56	15.04	373.20	531.60	4.32	49.03	4.76	4.87	6.77	5.70	1689.00	0.55	44.94	0.74	0.21
	15-01	3.25	4.45	497.90	19120.00	96.89	276.80	109.90	531.80	17.60	11.00	694.80	72.75	38.95	0.57	0.12
	15-03	11.27	8.17	1213.00	5693.00	157.80	443.30	47.44	326.40	4.36	31.62	1428.00	30.00	46.78	0.57	0.39
7 号试验样	15-05	3.27	7.42	1002.00	6592.00	171.90	490.70	197.30	385.30	2.60	28.55	1309.00	184.90	39.42	1.58	0.32
	15-07	1.87	2.04	886.00	53.36	173.66	503.40	0.75	339.54	1.53	5.87	243.90	222.63	69.14	1.58	0.36
	15-08	5.65	2.80	634.50	42.73	184.60	1028.00	13.58	432.40	1.83	4.11	322.90	621.50	23.73	1.78	0.31
	15-09	5.92	2.26	551.60	108.50	158.30	991.70	12.44	425.30	1.84	5.43	381.40	618.10	19.31	1.46	0.39
	15-11	6.76	2.37	607.10	16.79	177.90	1028.00	9.68	448.00	1.65	4.63	210.30	617.70	12.78	1.35	0.47
	16-01	6.31	2.53	592.90	102.50	168.60	1010.00	11.55	429.90	1.73	5.32	240.60	594.20	12.63	1.37	0.87
	15-01	3.14	4.36	348.00	2000.00	48.08	92.57	19.54	244.30	2.70	5.46	612.20	3.22	20.80	0.41	0.73
8 号试验样	15-03	8.55	7.55	435.80	1261.00	28.90	150.30	21.44	29.66	4.59	14.26	804.40	1.33	21.60	1.32	0.68
	15-05	5.27	7.08	473.70	1298.00	33.50	140.70	22.33	28.54	4.42	14.09	822.90	2.29	22.36	1.26	0.48
	15-07	3.80	1.02	358.79	78.09	0.47	134.90	4.89	1.40	0.79	7.91	837.80	0.56	19.47	0.11	0.34
	15-08	3.22	1.08	365.56	124.40	10.16	69.83	3.96	4.83	0.69	1.52	2523.00	21.59	17.53	0.18	0.35
	15-09	3.78	1.21	372.49	132.40	1.44	46.29	3.79	0.32	0.80	1.82	2542.00	20.50	17.13	0.10	0.36
	15-11	3.52	1.19	389.89	161.40	2.11	33.93	4.58	0.65	0.79	1.55	2818.00	20.31	18.23	0.07	0.05
	16-01	3.47	1.25	336.18	164.90	12.49	32.49	4.80	16.61	0.83	3.02	2728.00	29.48	18.09	0.17	0.05

达到峰值,分别为 700 $\mu\text{g/L}$ 、110 $\mu\text{g/L}$ 和 38 $\mu\text{g/L}$ 。

3 号石煤岩浸泡液中元素 Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb 随着时间推移浓度增量非常明显,增加规律为先缓慢增加后迅速增加,而 1 号与 2 号试验样浸泡液中元素增量较小且差量不大,说明在浸泡过程中,块状与薄片状页岩的元素浸出不如粉末状石煤岩,这可能是石煤样为粉状,元素容易浸泡出来,另外,石煤岩中元素含量比黑色页岩中含量更高所致。在页岩浸泡过程中,元素 Ba 浓度呈现先增高后降低的特征,且 3 号试验样浸泡液中元素 Ba 浓度值低于 1 号浸泡液中元素 Ba 浓度,这可能是 Ba 元素易氧化,与酸反应形成盐类,吸附在页岩上,引起浸泡液中元素 Ba 浓度降低。元素 As、Sr、Tl 浓度在 7~9 个月左右为最高值,这与当时夏季环境温度升高有关,说明温度升高,页岩中元素更容易浸出。

3.2 石炭系打屋坝组页岩在压裂液中析出情况

石炭系打屋坝页岩浸泡试验分 4 号和 5 号,浸泡液中元素浓度随浸泡时间变化而变化(图 3)。

对比石炭系打屋坝组页岩浸泡实验的两组数据,可以看出 5 号浸泡液中元素 Ti、V、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb 元素的含量先升高,后大幅度降低。根据对试验样的观察,5 号试验样在浸泡液过程中浸液较清澈,4 号试验样浸泡液表面漂浮一层锈褐色物质,可能含较高的铁质。5 号浸泡液中元素 Ti、V、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb 的含量先升高,然后大幅度降低,可能是这些元素被大量吸附在泥质(浸泡出来的淤泥)表面,导致浸泡液中元素浓度降低。

上述现象说明,在页岩气开采压裂初期,压裂强烈,压裂液温度与压力迅速增高,页岩中元素可能会大量析出,到压裂后期,随着温度和压力降低,压裂液中元素可能被吸附或扩散至上下地层,元素的浓度也随之降低。这种现象表明页岩气开采初期重金属元素对环境潜在着更高风险。

Mn、Sr、As 元素的浓度随着时间增加而增大的现象,这对环境影响很大。铊的化合物为强烈的神经毒物,对肝、肾有损害作用,吸入或口服均可引起急性中毒,可经皮肤吸收,若 Tl 元素在页岩气开采中随压裂液流入含水层,将会严重污染地下水,但从实验数据分析,Tl 元素均表现出先大量浸出,之后又快速降低,说明其浸出后容易被泥质吸附。因此,压裂初期压裂液对环境危害很大。Ba 元素的浓度虽在 9 月开始降低,但其值高于原始值,即表明在压裂液的催化下一定量的 Ba 元素被浸泡出来,且在 7、8 月份随着温度的升高而大量浸出,说明温度是 Ba 元素活动的

敏感因子。

3.3 牛蹄塘组页岩在压裂液、清水浸泡中元素浸出比较

压裂液浸泡的牛蹄塘组页岩(3 号试验样)和清水浸泡的牛蹄塘组页岩(6 号试验样)元素浸出数据表明,压裂液中浸出的元素含量明显比清水浸出的元素高(图 4)。

从对比图 4 中可以看出,元素 Ti、V、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Tl、Pb 在压裂液中长期浸泡后,元素大量析出,其浓度远大于在清水中浸泡的页岩中的元素浸出,且这些元素浓度迅速增加均发生在浸泡 7 月份左右,很可能与当时气温升高有关。压裂液浸泡与清水浸泡中,Mn、Se、Sr 元素浸出完全相反,压裂液浸泡液中呈现出随浸泡时间增加,Mn、Se、Sr 元素浓度增加;而清水浸泡液中,随浸泡时间增加,Mn、Se、Sr 元素浓度逐渐降低。

3.4 打屋坝组页岩在压裂液、清水浸泡中元素浸出比较

打屋坝组页岩压裂液浸泡(5 号)和清水浸泡(7 号)元素浸出数据表明,压裂液中浸出的元素含量明显比清水浸出的元素高,但随着浸泡时间延长和温度降低,浸液中元素浓度又快速降低(图 5)。

从图 5 可得出,除元素 Sr、Ba 外,其他元素浓度都呈先增高后降低的趋势,在第三个月(3 月份)浓度达到最高值,且压裂液浸泡的页岩浸出的元素含量远大于清水浸泡的页岩浸出的元素含量。在第四个月(4 月份)压裂液浸泡液中元素含量快速降低,这可能是除元素 Sr、Ba 外的其他元素被淤泥快速吸附引起。Ba 和 Sr 元素随着浸泡时间的延长,其在压裂液浸泡液中呈现增长的趋势。但 Sr 元素在清水中浸出高于在压裂液中的浸出,这可能是压裂液中某些元素抑制 Sr 元素的析出。

3.5 牛蹄塘组页岩压裂返排液元素含量分析

本文所采集的反排液来源于四川荣县留佳镇瓦

表 6 牛蹄塘组页岩压裂返排液元素含量($\mu\text{g/L}$)
Table 6 Element contents in flowback liquid form the Cambrian Niutitang Formation($\mu\text{g/L}$)

元素 含量	Ti 15.34	V 56.90	Mn 700.70	Fe 55221.00	Co 200.15
元素 含量	Ni 812.70	Cu 537.04	Zn 734.22	As 46.45	Se 1129.00
元素 含量	Sr 94460.00	Cd 689.09	Ba 224000.00	Tl 14.64	Pb 10.28

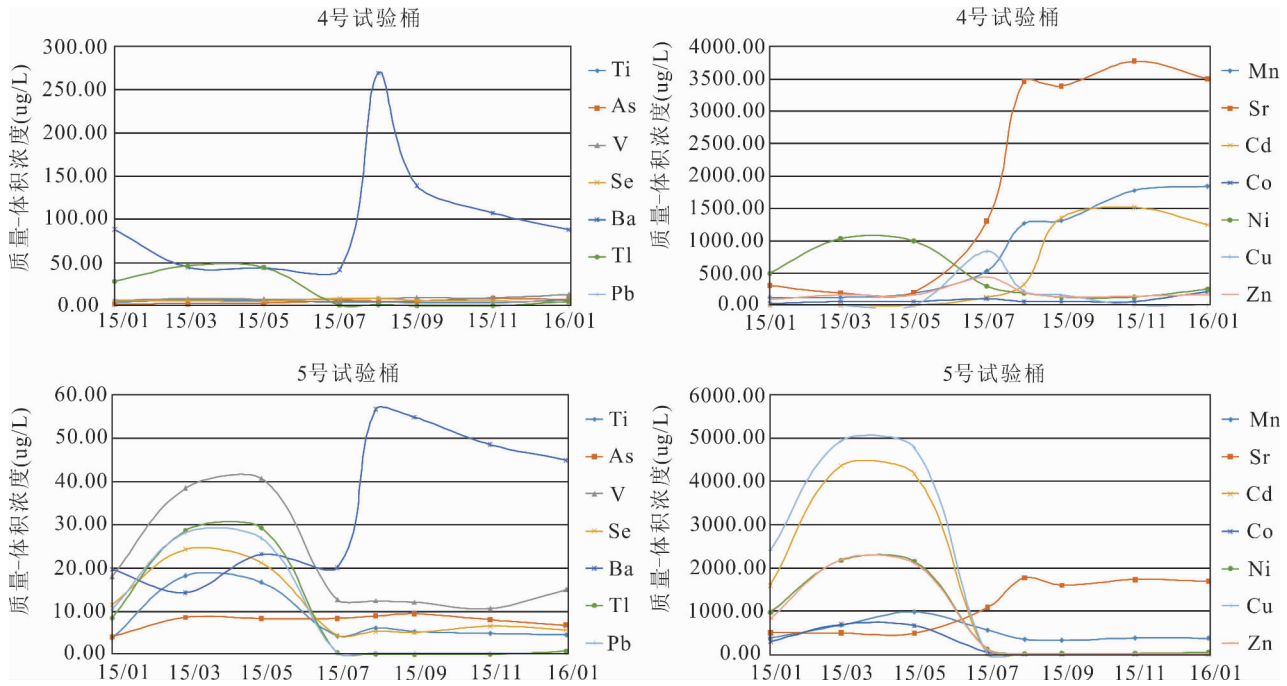


图 3 石炭系打屋坝页岩压裂液浸泡元素浸出特征(横坐标为时间:年/月)

Fig. 3 The element separation of Carboniferous Dawuba Formation shale in fracturing fluid (Abscissa for time: year/month)

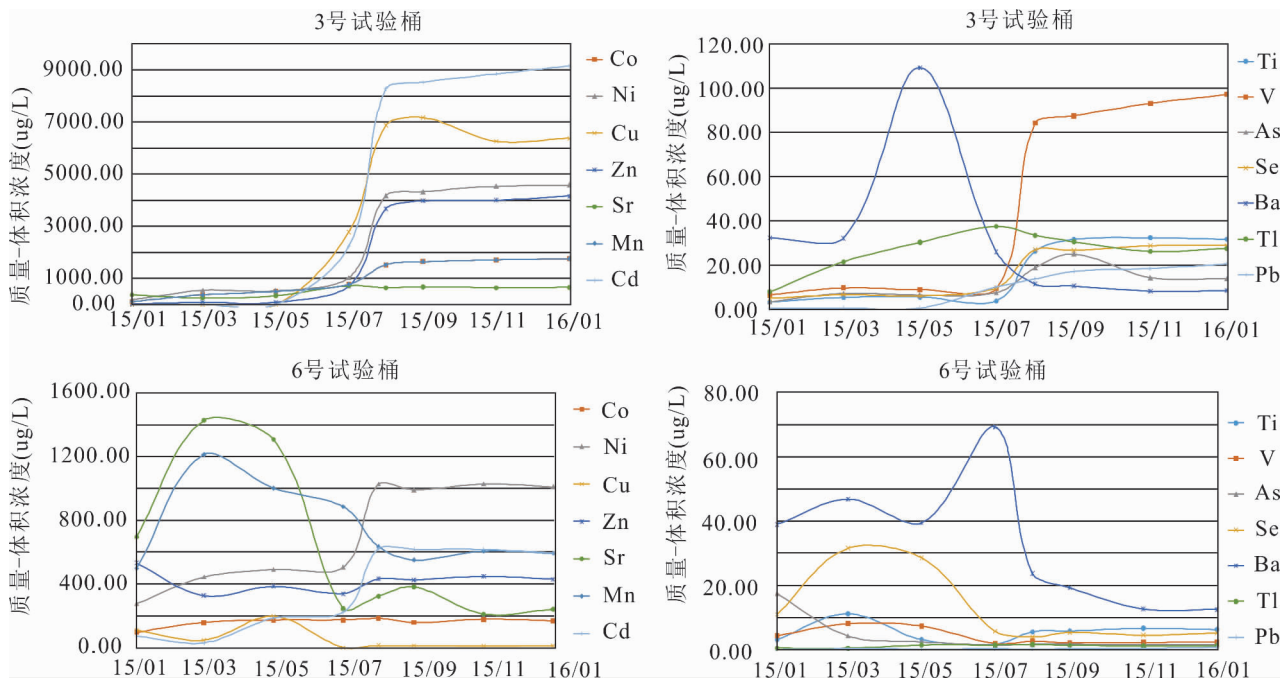


图 4 压裂液浸泡(3 号)和清水浸泡(6 号)牛蹄塘组页岩元素浸出特征(横坐标为时间:年/月)

Fig. 4 The element separation of Cambrian Niutitang Formation shale in fracturing fluid and water (Abscissa for time: year/month)

梓村的金页 1H 井, 井深 3300m, 岩性为寒武系牛蹄塘组页岩。经对反排液检测, 其富含 Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Sr、Cd、Ba 等元素(表 6)。

在页岩气压裂结束后约有 30% ~70% 的压裂液会被抽回地面, 称之为“返排水(液)”。返排水中含有对环境和人体健康有害的化学物质, 主要有两部分

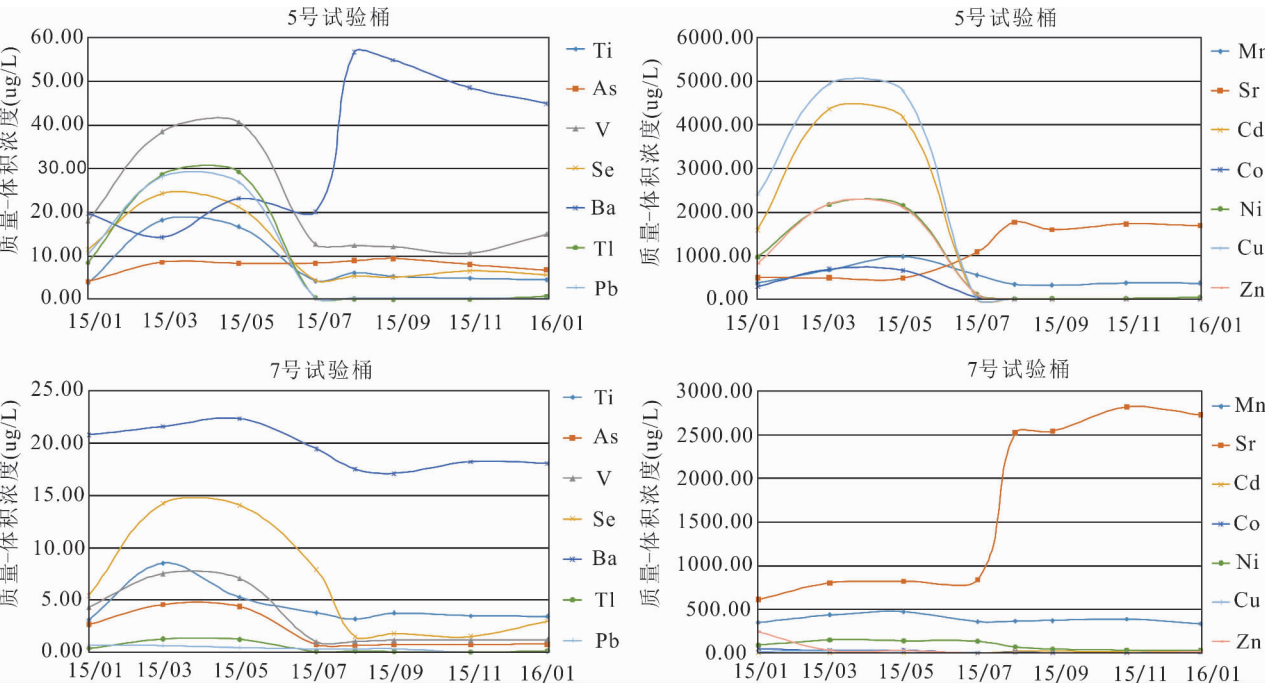


图 5 压裂液浸泡(5 号)和清水浸泡(7 号)打屋坝组页岩元素浸出特征 (横坐标为时间:年/月)
Fig.5 The element separation of Carboniferous Dawuba Formation shale in fracturing fluid and water (Abscissa for time: year/month)

组成,一部分是添加的化学用品,如苯;一部分是在压裂过程中由岩石渗透出来的重金属元素和气体、化合物等,压裂会使地下深层岩石中天然含有的致癌物质释放出来,包括轻腐蚀性盐,放射性物质铀等。返排

水含有大量盐类(如 Br、Cl),高浓度的 TDS,还可能含有低浓度的金属元素(如 Sr、Ba),放射性元素(如 Ra),有毒的非金属元素(如 As)和重金属元素(图 6)。

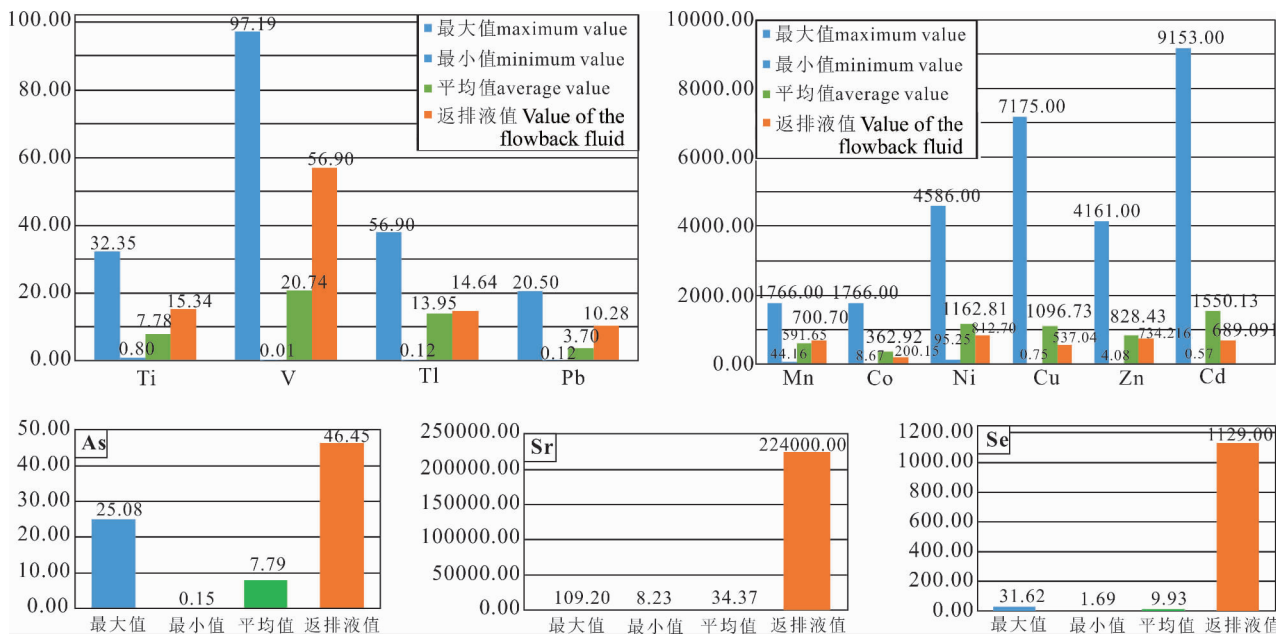


图 6 压裂液浸泡液和返排液中元素含量对比图
Fig.6 The comparison diagram of element contents in fracturing fluid(testing fluid) and flowback fluid

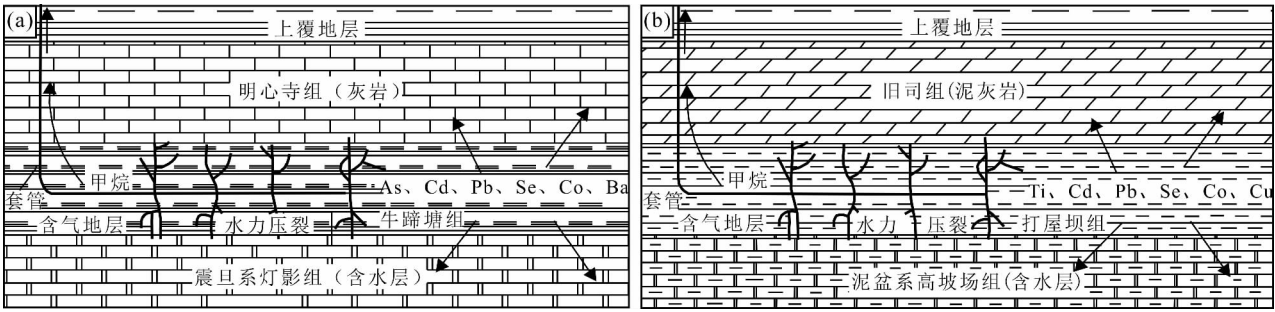


图 7 寒武系牛蹄塘组和石炭系打屋坝组页岩压裂过程中元素扩散图

Fig. 7 The heavy metal element diffusion model during fracturing shale of Cambrian Niutitang Formation and Carboniferous Dawuba Formation

从图 6 中可看出返排液中的 Ti、V、Tl、Pb、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 这十种元素的浓度值介于压裂液浸泡页岩中的最大值与最小值之间;As、Sr、Se、Ba 四种元素的浓度远大于压裂液浸泡页岩的浸液中元素浓度(表 6)。

分析数据可以看出,在压裂过程中 Ti、V、Tl、Pb、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 元素的浓度值并没有降低,结合前面浸泡液中元素浓度分布,说明在压裂液贯穿地层时,由于压力、温度升高,页岩中元素更容易被萃取出来,所以有害元素如 As、Pb、Cd、Tl、V 等均呈增高趋势,在开采页岩气时这些重金属元素会流向含水层,严重污染地下水源。

据四川荣县金页 1H 井测试数据,压裂液注入时 Cl 元素浓度含量在 1000 μg/g 左右,返排液中 Cl 元素浓度增加到 5500 μg/g,其对环境污染很大。压裂液高压注入气井后,一部分压裂液返排到地面,另一部分则留在地下,与地层水混合,污染地下水。

4 页岩气开采对地下水污染分析

页岩气开发需要对页岩进行压裂,注入大量压裂液,根据前面浸泡试验及返排液元素测试结果,寒武系牛蹄塘组页岩浸泡的过程中,元素 As、Cd、Pb、Se、Co、Ba 等含量明显增高,石炭系打屋坝组页岩浸泡过程中,Ti、Cd、Pb、Se、Co、Cu 等元素含量明显增高。在水力压裂的过程中,压裂液温度、压力增大,上述元素会比浸泡实验元素浸出更高。由于压裂作用,往往把页岩压碎,形成大量的岩石裂隙,压裂液与页岩充分接触表面积增大,页岩中大量的元素(重金属)被萃取出来。

灯影组白云岩是贵州重要的储水层,而牛蹄塘组的黑色页岩是其隔水层。在页岩气水力压裂过程中,

黑色页岩中大量 As、Cd、Pb、Zn、U、Th、Mo、Ni、V、S 等元素被萃取到压裂液中,由于压裂作用强大,往往把页岩层压穿,把隔水层隔水性破坏,导致富含元素(重金属、化学试剂等)压裂液进入到灯影组含水层,导致地下水污染(图 7a)。

石炭系打屋坝组页岩上覆地层、下伏地层均为白云岩,均是含水层,而打屋坝组页岩是隔水层,由于打屋坝组页岩在大部分地区厚度在 50 m 左右,容易被压裂作用压穿,导致富含元素(重金属、化学试剂等)压裂液进入到其上下含水层,导致地下水污染(图 7b)。

5 结论

通过对寒武系牛蹄塘组页岩和石炭系打屋坝组页岩压裂液浸泡实验,以及压裂作用对地层结构破坏分析,取得以下认识:

(1) 寒武系牛蹄塘组页岩在压裂液的浸泡下,浸泡液中元素 Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb 的浓度随着浸泡时间增加,元素浓度明显上升,同时,随着气温升高元素浸出增加,元素 Sr、Ba、Tl 浸出呈先上升后下降,在气温最高时也达到峰值。石煤岩元素浸出更高,特别是 Se、Cd、Pb、V、Co、Ni 等。石炭系打屋坝组页岩在压裂液的浸泡下,元素 Ti、V、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Pb、Ba、Tl 的浓度变化为先升高后降低,元素含量总体上比牛蹄塘组页岩浸出低。

(2) 寒武系牛蹄塘组页岩气开采的返排液中,元素 Ti、V、Tl、Pb、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 浓度较高,其与压裂液浸泡页岩浸出元素浓度类似,但元素 As、Sr、Se、Ba、Cl 浓度远大于压裂液浸泡页岩的浸液中元素浓度。因此,压裂液元素(重金属)含量均

高。

(3)压裂过程对地层结构具有破坏作用,富含元素(重金属)压裂液会沿着裂缝进入含水层,对地下水环境具有明显污染作用,由此建立了压裂液中元素(重金属)污染含水层的模式。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

冯动军,胡宗全,高波,彭勇民,杜伟. 2016. 川东南地区五峰组—龙马溪组页岩气成藏条件分析. 地质论评, 62(6):1521~1532.

贵州省国土资源厅. 2014. 贵州省页岩气勘探报告.

和泽康,马传明,周爱国,刘存富,蔡鹤生,李小倩,刘运德,方玲. 2015. 页岩气勘探开发中水土环境污染的同位素技术. 地质学报, 89(1):92~93.

兰朝利,郭伟,王奇,张欣. 2016. 鄂尔多斯盆地东部二叠系山西组页岩气成藏条件与有利区筛选. 地质学报, 90(1):177~188.

彭渤,唐晓燕,余昌训,许来生,谢淑容,杨广,尹春艳,涂湘林. 2009. 湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤重金属污染地球化学分析. 地质学报, 83(1):89~106.

秦琴,龙成雄,唐显贵. 2016. 黔西南地区石炭系旧司组页岩沉积环境分析. 中国煤炭地质, 28(4):35~40.

谭淋耘,徐铄,李大华,程礼军,曾春林. 2015. 渝东南地区五峰组—龙马溪组页岩气成藏地质条件与有利区预测. 地质学报, 89(7):1308~1317.

魏祥峰,赵正宝,王庆波,刘珠江,周敏,张晖. 2017. 川东南碭江丁山地区上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩气地质条件综合评价. 地质论评, 63(1):153~164.

徐慧. 2016. 俄亥俄州水力压裂液排放“入侵”地下水系统. 资源环境与工程, (4):667.

杨瑞东,程伟,周汝贤. 2012. 贵州页岩气成藏条件及勘探远景分析,天然气地球科学, 23(2):340~347.

岳来群,康永尚,陈清礼,商岳男,余振兵,陈玲. 2013. 贵州地区下寒武统牛蹄塘组页岩气潜力分析. 新疆石油地质, 34(2):123~128.

张鹏,张金川,黄宇琪,吕艳南,尉菲菲,邓恩德. 2015. 黔西北上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩气聚集条件分析. 地质论评, 61(1):155~162.

张晓波,司庆红,左兆喜,张超,周帅. 2016. 陆相煤系页岩气储层孔隙特征及其主控因素. 地质学报, 90(10):2930~2938.

Arthur J D, Bohn B, Layne M. 2009. Evaluating implications of hydraulic fracturing in shale gas reservoir. SPE Americas E & P environmental and safety conference, San Antonio, Texas.

Chermak J A, Schreiber M E. 2014. Mineralogy and trace element geochemistry of gas shales in the United States: environmental implications. Int. J. Coal Geol, 126: 32~44.

Di Giulio D C, Wilkin R T, Miller C, Oberley G. 2011. Investigation of Ground Water Contamination near Pavillion, Wyoming. Ada, Oklahoma; U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

Feng Dongjun, Hu Zongquan, Gao Bo, Peng Yongmin, Du Wei. 2016&. Analysis of shale gas reservoir-forming condition of Wufeng—Longmaxi formation in Southeast Sichuan Basin. Geological Review, 62(6):1521~1532.

Guizhou province land and resources. 2014#. Shale gas resources survey in

Guizhou.

Haluszczak L O, Rose AW, Kump L R. 2013. Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. Appl. Geochem, 28: 55~61.

He Zekang, Ma Chuanming, Zhou Aiguo, Liu Cunfu, Cai Hesheng, Li Xiaoqian, Liu Yunde, Fang Ling. 2015#. Isotope technology of soil and water environment pollution in shale gas exploration and development. Acta Geologica Sinica, 89(z1):92~93.

Lan Chaoli, Guo Wei, Wang Qi, Zhang Xin. 2016&. Shale gas accumulation condition and favorable area optimization of the Permian Shanxi formation, Eastern Ordos basin. Acta Geologica Sinica, 90(1):177~188.

Myers T. 2012. Potential contaminant pathways from hydraulically fractured shale to aquifers. Ground Water, 50: 872~882.

Parnell J, Brolly C, Spinks S, Bowden S. 2016. Selenium enrichment in Carboniferous Shales, Britain and Ireland: Problem or opportunity for shale gas extraction. Appl. Geochem. , 66: 82~87.

Peng Bo, Tang Xiaoyan, Yu Changxun, Xu Laisheng, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan, Tu Xianglin. 2009&. Geochemical study of heavy metal contamination of soils derived from black shales at the HJC Uranium Mine in central Hunan, China. Acta Geologica Sinica, 83(1): 89~106.

Qin Qin, Long Chengxiong, Tang Xiangui. 2016&. Analysis of Carboniferous Jiusi Formation shale sedimentary environment in Southwestern Guizhou. Coal Geology of China, 28(4):35~40.

Shonkoff S B C, Hays J, Finkel M L. 2014, Environmental public health dimensions of shale and tight gas development. Environ. Health Perspect, 122: 787~795.

Tan Linyun, Xu Yao, Li Dahua, Cheng Lijun, Zeng Chunlin. 2015&. Geological condition of shale gas accumulation and the favorable area prediction for Wufeng—Longmaxi formation in Southeastern Chongqing. Acta Geologica Sinica, 89(7):1308~1317.

Wei Xiangfeng, Zhao Baozheng, Wang Qingbo, Liu Zhujiang, Zhou Min, Zhang Hui. 2016&. Comprehensive evaluation on geological conditions of the shale gas in Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation in Dingshan Area, Qijiang, Southeastern Sichuan. Geological Review, 63(1):153~164.

Vengosh A, Jackson R B, Warner N, Darrah T H, Kondash A. 2014. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. Environ. Sci. Technol, 48: 8334~8348.

Vidic R D, Brantley S L, Vandenbossche J M, Yoxtheimer D, Abad J D. 2013. Impact of shale gas development on regional water quality. Science, 340: 826~835.

Xu Hui. 2016 #. Hydraulic fracturing fluid discharge “invasion” of groundwater system in Ohio. Resources Environment & Engineering, (4):667.

Yang Ruidong, Cheng Wei, Zhou Ruxian. 2012&. Characteristics of Organic-rich Shale and Exploration Area of Shale Gas in Guizhou Province. Nature Gas Geoscience, 23(2): 340~347.

Yue Laiqun, Kang Yongshang, Chen Qingli, Shang Yuenan, She Zhenbing, Chen Ling. 2013&. Analysis of shale gas potential Niutitang formation of Lower Cambrian in Guizhou, China. Xinjiang Petroleum Geology, 34(2): 123~128.

Zhang Peng, Zhang Jinchun, Huang Yuqi, Lü Yannan, Wei Feifei, Deng Ende. 2015&. Shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation in Northwestern Guizhou. Geological Review, 61(1):155~162.

Zhang Xiaobo, Si Qinghong, Zuo Zhaoxi, Zhang Chao, Zhou Shuai.
2016&. Characteristics and the main controlling factors of pore

structure in the continental coal shale gas reservoirs. *Acta Geologica Sinica*, 90(10):2930 ~2938.

Environment Impact Assessment of Shale Gas Extraction: A Case Study of the Dawuba Formation and Niutitang Formation, in Guizhou Province

YANG Ruidong, ZHANG Yunhe, GAO Junbo, WEI Huairui, SU Huimin
College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025

Objectives: The shale gas is the important new resources in the global, and its development growing all over the world. Therefore, it is important issue on the destruction of groundwater reservoirs during exploring the process of hydraulic fracturing in extracting shale gas, and the various chemicals used in fracturing fluids might pollute the groundwater. Hence, it's necessary to study this issue, so as to formulate strategies to protect the groundwater.

Methods: There are 10.48 trillion cubic meters shale gas in Guizhou Province, according to the national potential assessment of shale gas resources in 2011. The shale gas resources in the Cambrian Niutitang Formation shale and Carboniferous Dawuba Formation shale in Guizhou Province are abundant. We analyze damaging effects of groundwater reservoirs during exploring the process of hydraulic fracturing in extracting shale gas, by studying on strata set, lithological characteristics, geochemistry and reservoir characteristics of Niutitang Formation and Dawuba Formation shales. Additionally, we done shale immersion test by fracturing fluid.

Results: Based on the field investigation and lab tests, the main progresses of the thesis are as follows: ①The result shows that the mass concentration of the element in fracturing fluid rise with time and temperature, especially significant leaching of elements such as As, Cd, Pb, Se, Co, Ba, which will have enormous effect on environment. ②Owing to aquifer and aquifuge destroyed by the extraction of shale gas, the groundwater pollution model was established. ③The risk of environmental contamination for flowback fracturing fluid analyzed in the paper.

Conclusions: The groundwater pollution model was established, owing to aquifer and aquifuge destroyed by the extraction of shale gas, and the risk of environmental contamination for flowback fracturing fluid analyzed in the paper.

Acknowledgements: This study was financially supported by the Innovation Group Major Project of Guizhou Province Education Department(No. KY【2016】024), and the Guizhou Province Key Discipline Construction Project (No. ZDXK 2015-20).

Keywords: shale gas development, hydraulic fracturing, shale immersion testing, black shale, environmental pollution

First author: YANG Ruidong, Male, born in 1963. Ph. D, Professor, mainly engaged in the study of sedimentary geochemistry. Email: rdyang@gzu.edu.cn

Manuscript received on:2016-11-05;Accepted on:2017-05-31;Edited by:LIU Zhiqiang

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.04.011