

Bogumiła Winid*

**MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA
WSKAŹNIKA CHLORKOWO-BROMKOWEGO
W IDENTYFIKACJI ZANIECZYSZCZENIA WÓD PŁYNAMI
PO SZCZELINOWANIU HYDRAULICZNYM****

1. WSTĘP

W dyskusji na temat środowiskowych aspektów eksploatacji gazu łupkowego pojawia się wiele potencjalnych problemów między innymi związanych z hydrogeologicznymi aspektami procesu szczelinowania hydraulicznego. Płyny po szczelinowaniu hydraulicznym zawierają wśród wielu składników nieorganicznych i organicznych brom w ilości większej niż średnie wartości spotykane w innych zanieczyszczonych wodach. Wskaźnik Cl^-/Br^- , iloraz wagowy jonów chlorkowych i bromkowych stosowany między innymi w poszukiwaniach naftowych oraz przy określaniu genezy zasolenia wód, może być także miernikiem stanu ich zanieczyszczenia. Konserwatywny charakter obu jonów, powoduje, że w procesie rozcieńczania wód, a także na drodze przepływu, wartość wskaźnika powinna zostać zachowana.

2. HYDROGEOLOGICZNE ASPEKTY EKSPLOATACJI GAZU ŁUPKOWEGO

Niska przepuszczalność skał zbiornikowych (łupków) powoduje, że przy eksploatacji złóż węglowodorów niezbędne są zabiegi mające na celu zwiększenie intensywności przepływu płynów złożowych do otworu. Szczelinowanie hydrauliczne polega na sekwencyjnym zatłaczaniu (pod ciśnieniem) do skał zbiornikowych dużej ilości cieczy szczelinujących (wody z dodatkami chemicznymi takimi jak: żele, piany, kwasy), które powodują

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.555

powiększenie istniejącej sieci szczelin lub powstanie nowych. Zawarty w płynie szczelinującym propan umożliwia utrzymanie powstałych szczelin w stanie otwartym, a co za tym idzie przepływ gazu do otworu. Parametry i przebieg szczelinowania zależą od indywidualnych cech formacji geologicznej, w której zabieg jest wykonywany. Skład cieczy szczelinującej stanowi w co najmniej w 99% woda z elementem, który ma za zadanie utrzymanie otwartości szczelin (piaskiem lub specjalnym granulatem). Dodatki chemiczne, których celem jest optymalizowanie procesu szczelinowania, obniżenie koef. tarcia wewnętrznego, przeciwdziałanie pęcznieniu minerałów ilastych, wyeliminowaniu bakterii itp. stanowią mniej niż 1% płynu. Ilość wody zatłaczana do jednego odwiertu poziomego może wynosić nawet do kilkunastu tysięcy metrów sześciennych. Receptura płynów szczelinujących jest chroniona patentem, ale agencja ochrony środowiska USA EPA przedstawiła listę 78 różnych chemikaliów, które są wykorzystywane w procesach szczelinowania hydraulicznego, są to między innymi takie substancje jak: metanol, naftalen, toluen i ksylen, których nawet niewielkie ilości stanowią zagrożenie dla życia biologicznego z uwagi na ich kancerogenność [8].

Płyny powrotne tzw. *flowback waters* jak podają różne źródła stanowią od 15 do 30% płynu zużytego w procesie szczelinowania hydraulicznego. Są to ścieki w zależności od składu mogą być oczyszczane i wykorzystane do zasilania poziomów wodonośnych, wód powierzchniowych lub zatłaczane do górotworu. Skład wód powrotnych jest zależny od składu płynu szczelinującego oraz wód złożowych. Problem określenia składników zawartych w płynach po szczelinowaniu nie wynika tylko z tajemnicy handlowej firm zajmującym się szczelinowaniem, ale jest też wynikiem reakcji płyn – woda złożowa, płyn matryca skalna podczas procesu szczelinowania.

Pobór ogromnej ilości wód, które zostają zatłoczone może wpływać na poziomy wód w ciekach i zbiornikach powierzchniowych i pośrednio na poziom zwierciadła poziomów wodonośnych. Zagrożeniem dla jakości środowiska wodnego mogą być płyny po szczelinowaniu hydraulicznym.

3. WSKAŹNIK Cl⁻/Br⁻ I JEGO ZNACZENIE W BADANIU WÓD

Zawartość chloru w większości stałych utworów skorupy ziemskiej wynosi od 10 do 2000 mg/kg, natomiast bromu od 0,1 do 100 mg/kg. W większości skał i wód Ziemi chloru jest około od 40–8000 razy więcej niż bromu. Pierwiastki te mogą występować na różnym stopniu utlenienia ale najbardziej rozpowszechnioną formą występowania jest -1 (chlorki i bromki).

Macierzystym środowiskiem występowania chlorków i bromków jest woda oceaniczna (wskaźnik Cl⁻/Br⁻ dla wody morskiej wynosi 290). Podczas ewaporacji wody morskiej koncentracja w roztworze bromków podobnie do chlorków wzrasta. W wyniku rozpuszczania wcześniej osadzonych utworów chlorkowych powstają roztwory znacznie zubożałe

w brom w porównaniu z solankami pierwotnymi. Zawartość bromków określana względem zawartości chlorków jest wykorzystana do określenia genezy zasolenia wód. Solanki o wartości wskaźnika Cl^-/Br^- do 400 określane są jako pierwotne, od 400 do 1000 jako wody mieszane, natomiast powyżej 1000 jako wody o wtórnym zasoleniu [10]. Wody sedimentacyjne (równe wiekowo osadom, w których występują) mogą być relikdami dawnych mórz i jezior w niezmienionym składzie lub też poddany procesom diagenety solankami dawnych basenów sedimentacyjnych. Wskaźnik Cl^-/Br^- w wodach basenów sedimentacyjnych w tym solanek złóż węglowodorów może różnić się rzędami wielkości – od wartości poniżej 100 do powyżej 1000. W większości przypadków wielkości te są poniżej 1000. Dla solanek, których mineralizacja spowodowana jest rozpuszczaniem soli wartości wskaźnika mogą wynosić nawet kilka tysięcy. Niskie wartości wskaźnika Cl^-/Br^- są spowodowane większą zawartością bromków. Koncentracja bromu w biomacie i organizmach żywych może wynosić od 2 mg/kg w przypadku roślin lądowych do 60 g/kg w morskich algach i wodorostach. Wartości wskaźnika Cl^-/Br^- nie przesądzają jednoznacznie o pochodzeniu wód, ale w badaniach hydrogeologicznych mogą być przesłanką obecności materii organicznej.

Antropogenicznymi źródłami zwiększonej ilości chlorków i bromków są zanieczyszczone spływy powierzchniowe. Dotyczy to terenów zurbanizowanych, tras komunikacyjnych gdzie sól wykorzystywana jest do zimowego utrzymania dróg, a także obszarów wykorzystywanych rolniczo, gdzie stosowane są nawozy, środki ochrony roślin. W zwiększonej ilości omawianych jonów mają też udział ścieki hodowlane, bytowe i odcieki ze składowisk odpadów. Zanieczyszczenia wód będą więc miały wpływ na wartość wskaźnika chlorkowo-bromkowego.

4. WARTOŚCI WSKAŹNIKA CHLORKOWO-BROMKOWEGO W CIECZACH PO SZCZELINOWANIU HYDRAULICZNYM

Płyny po szczelinowaniu hydraulicznym charakteryzują się znacznym zasoleniem, znacznie zwiększoną w porównaniu do wód zwykłego cyklu hydrologicznego zawartością szeregu głównych jonów ale także bromu. W tabeli 1. zostały zamieszczone dane dotyczące zawartości chlorków, bromków i policzonych na ich podstawie wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego. Dane dotyczyły pojedynczych opublikowanych analiz [13] lub zakresu zawartości. [4, 12]. Pochodziły z procesów wykonywanych w obszarze basenu Appalachów – (Marcellus shale) (USA) oraz w przypadku trzech analiz formacji Bowland w Lancashire (Wielka Brytania). Zawartość bromków w płynach powrotnych jest znacznie większa niż w płynach stosowanych do procesu szczelinowania hydraulicznego (tab. 1) [4]. Zawartość bromków w płynach szczelinujących jest wynikiem stosowania substancji zawierających brom np. biocydów. W płynach po szczelinowaniu hydraulicznym dochodzi jeszcze udział wód złożowych, zawierających bromki.

Tabela 1

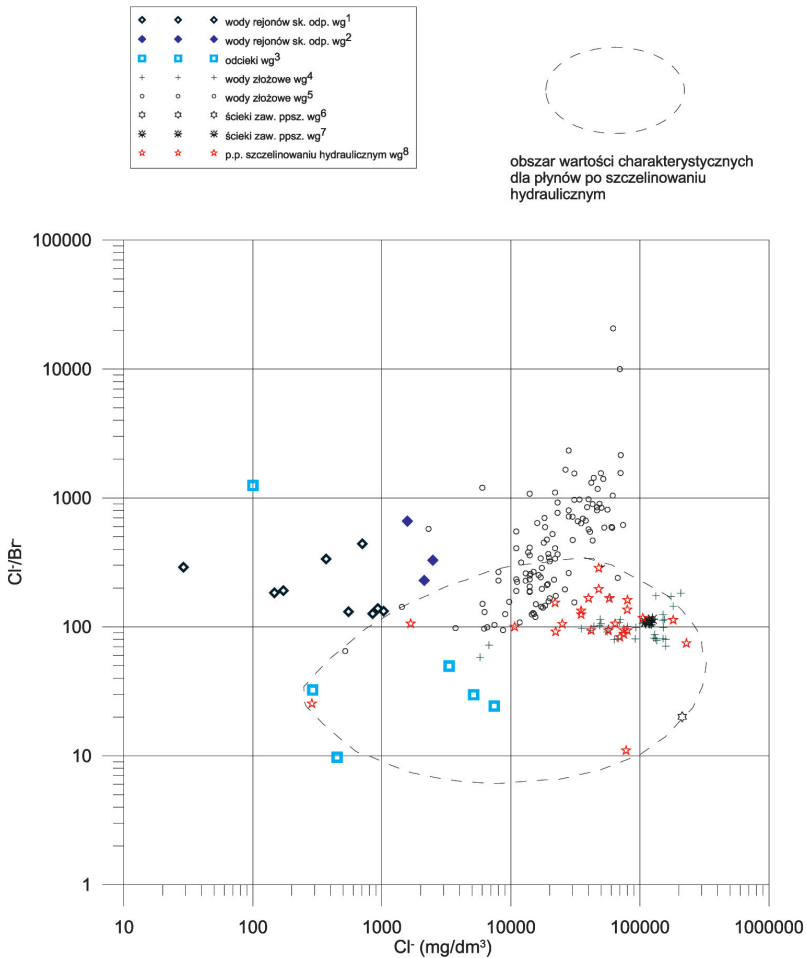
Zawartości bromków, chlorków i wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego w cieczach szczelinujących i płynach po szczelinowaniu hydraulicznym

Charakterystyka	Wartość	Br ⁻ (mg/dm ³)	Cl ⁻ (mg/dm ³)	Cl ⁻ /Br ⁻	Źródło danych	
Płyn szczelinujący	minimalna	<0,2	18	>90*	[4]	
	maksymalna	107	10700	100*		
	mediana		90,2			
Płyn po szczelinowaniu Marcellus shale USA	minimalna	15,8	1670	106*	[12]	
	maksymalna	1600	181000	113*		
	mediana	704	78100	111*		
	minimalna	11,3	287	25*	[13]	
	maksymalna	3070	228000	74*		
	mediana	607	56900	94*		
			901,9	105388,7	117	[11]
	mediana	445	41850	94	[7]	
	Bowland shale UK	minimalna	242	22200	92	[16]
		maksymalna	854	75000	106	
Ścieki zawierające płyny po szczelinowaniu	minimalna	1020	111000	108	[15]	
	maksymalna	1100	125000	115		
	mediana	1080	11700	109		
	minimalna	–	48,9		[1]	
		10600	212700	20		

* wskaźnik policzony na podstawie ilorazu wartości granicznych.

Siegel i Kight [13] zaproponowali zastosowanie wskaźnika chlorkowo-bromkowego jako parametru identyfikacji płynów po szczelinowaniu hydraulicznym. Graficzna interpretacja diagramu wskaźnika chlorkowo-bromkowego na tle zawartości chlorków przedstawiona w ich pracy pokazuje, że obszary lokalizacji punktów odpowiadającym cieczom po szczelinowaniu hydraulicznym i punktów odpowiadającym innym zanieczyszczeniom są rozbieżne. Wody pozostające pod wpływem soli stosowanej do zimowego utrzymania dróg oraz nieszczelności kanalizacji charakteryzują się mniejszą zawartością jonu chlorkowego i znacznie większą (powyżej 1000) wartością wskaźnika chlorkowo-bromkowego. Zmodyfikowany w porównaniu do pracy [13] diagram przedstawiono na rysunku 1, na którym uwzględnione zostały także dane dotyczące płynów po szczelinowaniu hydraulicznym pochodzące z innych źródeł oraz wody złożowe dwóch basenów sedymentacyjnych. Wskaźnik chlorkowo-bromkowy w przypadku danych pochodzących z prac [4, 12] został policzony dla wartości minimalnych i maksymalnych oraz mediany zawartości jonów chlorko-

wych i bromkowych. Interpretacja ta może być obarczona pewnym błędem ponieważ, co prawda wraz ze zwiększeniem zawartości chlorków rośnie zawartość bromków, ale niekoniecznie oznacza to, że maksymalnej zawartości chlorków odpowiada maksymalna zawartość bromków. Orientacyjny obszar wartości charakterystycznych dla płynów po szczelinowaniu hydraulicznym został na rysunku 1 zaznaczony konturem. Wyznaczono go na podstawie minimalnych i maksymalnych wartości, przy założeniu, że wewnątrz obszaru powinny znaleźć się wszystkie punkty odpowiadające danym z cytowanych prac. Na rysunku 1 zaznaczone zostały też punkty odpowiadające innym zanieczyszczeniom, w których zarejestrowano zawartość jonu bromkowego.



Rys. 1. Wskaźnik Cl/Br dla: wód rejonów składowisk odpadów (1) – wg [3], (2) – wg [9]; odcieków odpadów paleniskowych (3) – wg [2]; solanek złożowych: zach Pensylwania (4) – wg [5]; miocenu zapadliska przedkarpackiego (5) – wg [6]; ścieków z udziałem płynów po szczelinowaniu hydraulicznym (6) – wg [11], (7) – wg [15]; p.p. – płynów po szczelinowaniu hydraulicznym (8) – wg [4, 7, 11–13]

Najwięcej punktów odpowiadających płynom po szczelinowaniu hydraulicznym znajduje się w obszarze charakteryzującym solanki basenu Appalachów [5]. Potwierdza to istotny wpływ wód złożowych na skład płynów po szczelinowaniu hydraulicznym. Wody po szczelinowaniu hydraulicznym i ścieki zawierające te wody charakteryzują się wartościami wskaźnika chlorkowo-bromkowego poniżej 300. Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego oscylujące wokół wartości 100, przy jednoczesnej zawartości jonu chlorkowego powyżej 10 g/dm³ a nawet powyżej 100 g/dm³ mogą wskazywać na udział płynów po szczelinowaniu hydraulicznym.

5. WARTOŚCI WSKAŹNIKA W WODACH ZANIECZYSZCZONYCH – ODCIEKACH SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH I ENERGETYCZNYCH

Niskie (poniżej 300) wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego mogą też charakteryzować wody odcieków odpadów komunalnych i energetycznych (tab. 2). Zawartości jonu chlorkowego w tych cieczach wynoszą poniżej 10000 mg/dm³.

Tabela 2

Zawartości bromków, chlorków i wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego w wodach zanieczyszczonych odpadami

Charakterystyka	Br ⁻ (mg/dm ³)	Cl ⁻ (mg/dm ³)	Cl ⁻ /Br ⁻	Źródło danych
Polska skład. odpadów komunalnych	2,39–9,30	1579–2478	229–660	[9]
USA Oklahoma skład. odpadów komunalnych	1,6–7,8	705–1032	132–441	[3]
poniżej składowiska	1,1–6,7	370–848	127–336	
odcieki odpadów komunalnych	0,08–46	100–449	10–1250	[2]
odcieki odpadów energetycznych	67–305	3325–7431	24–50	

W obszarze zaznaczonym jako prawdopodobny obszar występowania punktów charakteryzujących płyny po szczelinowaniu hydraulicznym (rys. 1) znalazły się odcieki odpadów energetycznych uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych [2]. Badania laboratoryjne wskazują na prawdopodobieństwo otrzymania takich parametrów w ściekach paleniskowych w warunkach naturalnych. Niskie wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego mogą charakteryzować wody pozostające pod wpływem produktów spalania węgla, biomasy, czy innych surowców odpadowych. Wskaźnik chlorkowo-bromkowy w paliwach odpadowych w tym także biomasy wynosił 15–120, natomiast w produktach spalania tych odpadów po-

niżej 20 [14]. Należy przypuszczać, że podobne wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego charakteryzowałyby wody kontaktujące się z tymi odpadami, na co wskazują wyniki badań laboratoryjnych [2].

6. OCENA GENEZY ZANIECZYSZCZENIA WÓD NA PODSTAWIE WARTOŚCI WSKAŹNIKA CHLORKOWO-BROMKOWEGO

Dane dotyczące zawartości chlorków i bromków, w płynach po szczelinowaniu hydraulicznym wskazują, że wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego wynoszą poniżej 300, w niektórych przypadkach mogą być niższe niż 100. Na diagramie przedstawiającym wartość wskaźnika chlorkowo-bromkowego względem zawartości chlorków punkty odpowiadające płynom po szczelinowaniu hydraulicznym znajdują się w obszarze charakteryzującym solanki złóż węglowodorów. Płyny o mniejszej zawartości jonu chlorkowego znajdują się w sąsiedztwie punktów odpowiadającym odciekom odpadów paleniskowych.

Rozcieńczenie wód po szczelinowaniu hydraulicznym zaburzy obraz interpretacji. Konserwatywny charakter jonu chlorkowego i bromkowego spowoduje, że wartości wskaźnika zostaną prawdopodobnie zachowane, natomiast nastąpi przesunięcie punktów w obszar mniejszej wartości na osi chlorków.

Stosowanie wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego wymaga oznaczenia zawartości chlorków i bromków. W warunkach Polski w zwykłych wodach aktywnej strefy wymiany, bromki nie są oznaczane bo nie wymagają tego procedury badawcze. W związku z tym ilość danych dotycząca bromków jest niewielka. Może to powodować w przyszłości w warunkach konfliktowych brak możliwości porównania stanu środowiska ze stanem pierwotnym.

7. PODSUMOWANIE

Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego w płynach po szczelinowaniu hydraulicznym osiągają wartości poniżej 300 często około 100 co odróżnia je zdecydowanie od zanieczyszczonych wód spływów drogowych i innych wód, pozostających w kontakcie z solankami wtórnego zasolenia.

Podobne wartości wskaźnika Cl^-/Br^- i zawartości jonu chlorkowego mogą charakteryzować solanki złóż węglowodorów rejonów formacji geologicznych, gdzie przeprowadzane są zabiegi szczelinowania. Wynika, z tego, że rozróżnienie pochodzenia zanieczyszczenia jako efektu eksploatacji konwencjonalnych i niekonwencjonalnych złóż węglowodorów na podstawie wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego może budzić wątpliwości.

Znaczne zasolenie powyżej 10000 mg/dm^3 i niskie (poniżej 300) wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego mogą wskazywać na zanieczyszczenie wód cieczami produkcyjnymi takimi jak: solanki złożowe lub płyny po szczelinowaniu hydraulicznym.

Zawartości jonu chlorkowego poniżej 10000 mg/dm³ i wartości wskaźnika chlorkowego poniżej 300 świadczą, że źródłem zanieczyszczenia mogą być zarówno płyny po szczelinowaniu hydraulicznym jak i odcieki składowisk odpadów zwłaszcza paleniskowych.

Zastosowanie wskaźnika chlorkowo-bromkowego w ocenie stanu środowiska gruntowo-wodnego pod kątem zanieczyszczenia płynami po szczelinowaniu hydraulicznym jest możliwe pod warunkiem posiadania danych dotyczących stanu pierwotnego (tła), oraz interpretacji uwzględniającej inne lokalne źródła zanieczyszczeń.

Autorka składa podziękowania Panu mgr. inż. Arturowi Marcinkowskiemu za pomoc w zebraniu danych dotyczących chemizmu wód miocenu zapadliska przedkarpacciego.

LITERATURA

- [1] Alley B., Beebe A., Rodgers J., Castle W.: *Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources*. Chemosphere, 85, 2011, 74–82.
- [2] Cardoso A., Levine A.: *Batch test on mineral deposit formation due to co-mingling of leachates derived from municipal solid waste and waste-to-energy combustion residues*. Waste Management, 29, 2009, 820–828.
- [3] Cozzarelli I.M., Böhlke J.K., Masoner J., Breit G.N., Lorah M.M., Tuttle M.L.W., Jaeschke J.B.: *Biogeochemical evolution of a landfill leachate plume*. Norman, Oklahoma. Ground Water, vol. 49, no 5, 2011, 663–687.
- [4] Dempsey B.: *Pennsylvania's Marcellus Shale gas*. Water Supply & Water Quality 2010, Issues dostępny w internecie: <http://www.research.psu.edu/events/2010/penn-state-energy-day-documents/Dempsey.pdf>.
- [5] Dresel P., Rose A.: *Chemistry and origin of oil and gas well brines in western Pennsylvania*. Open-File Report OFOG 10–01.0, 2010, dostępny w internecie: http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/pub/openfile/pdfs/ofog10_01.pdf.
- [6] Dokumentacje geologiczne złóż węglowodorów miocenu zapadliska przedkarpacciego.
- [7] Hayes T.: *Sampling and analysis of water streams associated with the development of Marcellus Shale gas*. Final Report for Marcellus Shale Coalition prepared by Gas Technology Institute (Thomas Hayes Principal Investigator) 2009, dostępny w internecie: http://www.epa.gov/hfstudy/12_Hayes_Marcellus_Flowback_Reuse_508.pdf.
- [8] Kaufman E., Sidick K.: *Prevention and removal of hydraulic fracturing pollution In Pennsylvania's fresh water*. University of Pittsburgh Eleventh Annual Freshman Conference 2011, dostępny w internecie: <http://www.docstoc.com/docs/80332513/>.
- [9] Kłojzy-Kaczmarek B., Mazurek J., Czajka K.: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne problemy hydrogeologii Gdańsk 2003 – Tom XI, cz. 2, 2003, 423–426.

- [10] Matray J-M, Fontes J-C.: *Origin of the oil-field brines in the Paris basin*. Geology, vol. 18, 1990, 501–504.
- [11] Minnich K.: *A water chemistry perspective on flowback reuse with several case studies*. 2011, dostępny w internecie: http://www.epa.gov/hfstudy/10_Minnich_-_Chemistry_508.pdf.
- [12] Revised draft sgeis on the oil, gas and solution mining regulatory program (september 2011) well permit issuance for horizontal drilling and high-volume hydraulic fracturing in the marcellus shale and other low-permeability gas reservoirs dostępny w internecie: <http://www.dec.ny.gov/energy/75370.html>.
- [13] Siegel D., Kight M.: *A protocol to characterize flowback fluid contamination of drinking water*. 2011, dostępny w internecie: <http://www.epa.gov/hfstudy/aprotocol-toidentifyflowbackwatercontaminationtodw.pdf>.
- [14] Vainikka P., Enestam S., Silvennoinen J., Taipale R., Yrjas P., Frantsi A., Hannula J., Hupa M.: *Bromine as an ash forming element in a fluidised bed boiler combusting solid recovered fuel*. Fuel, 90, 2011, 1101–1112.
- [15] Volz C., Ferrar K., Michanowicz D., Christen C., Kearney S., Kelso M.: *Contaminant characterization of effluent from pennsylvania brinetreatment inc. Josephine facility being released into blacklick creek, indiana county, pennsylvania, 2011*, dostępny w internecie: http://ia700608.us.archive.org/6/items/ContaminantCharacterizationOfEffluentFromPennsylvaniaBrineTreatment/Josephine_V2_CHEC_2011.pdf.
- [16] North West – monitoring of flow back water, 2011, dostępny w internecie: http://www.environmentagency.gov.uk/static/documents/Business/Flow_back_water_analysis_011111.pdf.