

中国西南地区页岩气田水基钻屑理化性状与污染物分析^①

高昊辰^{1,4}, 张春², 张思兰², 刘广明^{1*}, 周泽军³, 陈科平², 何勇³, 陈金林⁴

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心, 重庆 408000; 3 中国石油化工股份有限公司江汉油田分公司, 湖北潜江 433124; 4 南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 南京 210037)

摘要:从重庆市涪陵页岩气田采集水基钻屑样品,对其理化性质与主要可能污染物共 24 项指标进行检测分析,结果表明:水基钻屑具有碱性强、盐分高的特征;速效钾含量较高(805~7 650 mg/kg),有效磷和碱解氮含量较低;可吸附有机卤化物(AOX)、矿物油、苯并[a]芘、粪大肠菌群值这 4 项主要有机污染物指标均符合 GB/T23486—2009《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》要求;重金属含量均满足 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》中的 I 级或 II 级标准,满足道路绿化带、工厂附属绿地土壤对重金属含量的控制要求。Hakanson 潜在生态风险指数法定量评估揭示,该页岩气田水基钻屑中重金属存在“轻度”潜在生态风险,其中 Hg 和 Cd 为主要贡献因子。因此,该页岩气田水基钻屑存在绿地土壤化利用的可能。

关键词:水基钻屑;页岩气田;重金属;有机污染物

中图分类号:X741; S15 **文献标识码:**A

页岩气是赋存于富有机质泥页岩及其夹层中、以吸附和游离状态为主要存在方式的非常规天然气,成分以甲烷为主^[1]。我国有着丰富的页岩气资源,已探明的页岩气可开采资源量与美国相当^[2]。但目前我国页岩气的勘探开发还处于起步阶段,对页岩气开发的环境问题尚不能完全认清。随着我国页岩气开发规模的逐渐扩大,由其导致的一系列环境问题也受到社会的广泛关注^[3-5]。水基钻屑作为页岩气钻井过程中产生的主要固体废物,由于其表面黏附泥浆及钻井辅料残液,因此其成分相对复杂,对其处理不当可能会导致一定的环境风险^[6-7]。由于各国页岩气田的地质情况、开采方式与技术条件均有较大差异,导致了页岩气钻井产生的水基钻屑理化性质、污染物组分亦存在较大差别,国外对钻屑的处理方法难以照搬,而目前国内对于页岩气田水基钻屑的理化性质与污染物含量研究相对较少,尚无相应的统一标准。因此本研究以重庆市涪陵页岩气田水基钻屑为研究对象,调查分析其理化性状与主要可能污染物特征,为页岩气田水基钻屑的资源化利用和规范化管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

重庆市涪陵页岩气田位于四川盆地川东高陡褶皱带包鸾-焦石坝背斜构造区,西侧以华蓥山深大断裂为界与川中构造区相接,东侧以齐西深大断裂为界与鄂西断褶带相邻,北侧与秦岭褶皱带相接,是中国首个进行商业化开发的大型页岩气田,也是目前除北美外最大的页岩气田^[8]。该区域主要土壤类型为紫色土和黄壤^[9-11],其地层岩性以泥岩和砂岩为主,部分区域以石灰岩为主^[12]。

1.2 样品采集与分析

水基钻屑产生于二开钻井阶段,其主要来自于地下 600~1 500 m 的岩层。试验所用水基钻屑样品于 2017 年 2 月采自西南某页岩气田,共采集混合样品 5 个,样品 A、B、C 分别采自 3 个不同的钻井平台的干化水基钻屑堆弃场,样品 D、E 分别采自钻井平台振动筛出口处。采集的水基钻屑经自然风干后研磨过筛,对其主要理化性质、有机污染物、重金属含量等 24 项指标进行测定,具体指标及测定方法见表 1。由

基金项目:重庆市科委-社会事业与民生保障科技创新专项重点研发项目(cstc2017shms-zdyfx0033)和江苏省重点研发计划项目(BE2017389, BE2018759)资助。

* 通讯作者(gmliu@issas.ac.cn)

作者简介:高昊辰(1994—),男,安徽芜湖人,硕士研究生,主要从事盐渍土改良、绿化方面的研究。E-mail:ghcnfu@foxmail.com

于页岩气田与农田相邻，所处区域生态环境相对敏感，且国内缺少有关水基钻屑资源化利用的相应标准，因而本文参考了 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》^[13]与 GB/T23486—2009《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》^[14]对水基钻屑的主要可能污染物及其理化性质进行分析。

2 结果与讨论

2.1 水基钻屑的理化性质

按照 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》检测水基钻屑的 pH、容重、电导率等 12 项物理化学指标，结果见表 2。

表 1 检测项目及方法
Table 1 Test items and methods

检测项目	检测方法	依据	检测项目	检测方法	依据
pH	电位法	LY/T 1239	汞(Hg)	常压消解后原子荧光法	CJ/T 221
电导率	电导法	LY/T 1251	砷(As)	常压消解后原子荧光法	CJ/T 221
容重	环刀法	NY/T 1121.4	铅(Pb)	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141
全盐量	质量法	LY/T 1251	铬(Cr)	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17137
碱解氮	碱解-扩散法	LY/T 1228	铜(Cu)	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138
有效磷	碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法	LY/T 1232	锌(Zn)	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138
速效钾	乙酸铵浸提-火焰光度法	LY/T 1234	镍(Ni)	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17139
全氮	半微量凯氏法	LY/T 1228	矿物油	紫外分光光度法	CJ/T 221
全磷	酸熔-钼锑抗比色法	LY/T 1232	苯并[a]芘	气相色谱法	-
全钾	碱熔-火焰光度法	LY/T 1234	有机质	重铬酸钾氧化-外加热法	LY/T 1237
机械组成	吸管法	NY/T 1121.3	粪大肠菌群菌值	发酵法	GB 7959
镉(Cd)	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141	可吸收有机卤化物(AOX)	微库仑法	GB/T 15959

表 2 水基钻屑理化性质
Table 2 Physicochemical properties of water-based drill cuttings

测试指标	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E
pH	8.8	8.6	10.0	9.0	9.5
容重(g/cm ³)	1.42	1.45	1.36	1.59	1.31
电导率(μS/cm)	3 726	4 360	3 808	1 513	4 929
全盐量(g/kg)	14.17	14.78	14.42	9.08	18.88
>0.2 mm 颗粒(g/kg)	270.5	117.5	388.5	265.5	239.5
0.2 ~ 0.02 mm 颗粒(g/kg)	288.5	270.7	313.3	323.7	131.3
0.02 ~ 0.002 mm 颗粒(g/kg)	340.8	403.2	252.4	289.6	284.6
<0.002 mm 颗粒(g/kg)	100.2	208.6	45.8	121.2	344.6
有机质(g/kg)	45.61	39.84	24.86	53.41	17.28
全氮(g/kg)	0.54	0.89	0.41	0.42	0.79
全磷(g/kg)	0.38	0.47	0.12	0.17	0.38
全钾(g/kg)	21.98	22.53	5.09	7.38	37.64
碱解氮(mg/kg)	35.93	144.10	32.71	25.40	28.99
有效磷(mg/kg)	2.74	2.91	3.34	4.05	1.21
速效钾(mg/kg)	3 450	5 650	805	898	7 650

水基钻屑从外观上看为灰白色固体，其有着碱性强、盐分高的特征，pH 范围为 8.6 ~ 10.0，各样品盐分含量均大于 6 g/kg，在土壤盐渍化分级标准中属于盐土。根据国际制土壤质地分级标准对水基钻屑进行分级，样品 A、C、D 为砂质壤土，样品 B、E 为壤质黏土；除样品 E 的有机质含量低于 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》中 20 ~ 80 g/kg 的技术要求外，其

余样品均符合标准要求。从养分来看，水基钻屑的各项指标不完全满足 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》中的技术要求，总体呈现出高钾、低磷、低氮的特点，其速效钾含量为 805 ~ 7 650 mg/kg，各样品均高于标准中 60 ~ 300 mg/kg 的技术要求；有效磷含量为 1.21 ~ 4.05 mg/kg，各样品均低于标准中 5 ~ 60 mg/kg 的技术要求；碱解氮含量为 25.40 ~ 144.10 mg/kg，除样

品 B、D 的碱解氮符合标准中 40~200 mg/kg 的技术要求外,其余样品均低于技术要求。

2.2 水基钻屑的有机污染物含量

水基钻屑中的有机污染物主要来自于钻屑表面附着的钻井液,而钻井液作为一种需要满足不同开采需求的循环流体其成分混杂,并含有多种高分子有机化合物与石油类物质,这些物质会同钻屑一并从地层带裹挟至地表。

本试验对于各样品的 AOX、矿物油、苯并[a]芘、

粪大肠菌群值 4 项主要有机污染物的含量进行了测定,结果见表 3。水基钻屑有机污染物检测结果与 GB/T 23486—2009《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》比对,各样品各指标均符合标准要求。总体来看,取自钻井平台振动筛出口的样品 D、E 其 AOX 与矿物油两项指标显著高于干化水基钻屑样品 A、B、C,这可能与样品 A、B、C 进行了除振动筛外额外的固液再分离程序,降低了钻屑表面附着的泥浆量有关。

表 3 水基钻屑主要有机污染物含量
Table 3 Organic pollutants contents in water-based drill cuttings

指标	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	标准要求
AOX (mg/kg)	29.6	25.6	18.1	464	246	<500
矿物油(mg/kg)	1 523	1 404	917	2 316	2 585	<3 000
苯并[a]芘 (mg/kg)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<3
粪大肠菌群值	>11.1	>11.1	>11.1	>11.1	>11.1	>0.01

2.3 水基钻屑的重金属含量与潜在生态风险评估

2.3.1 水基钻屑的重金属含量

水基钻屑中的重金属一方面来自于地层本身,另一方面则来自于钻井液添加剂(如重晶石),其重金属含量会受开采地点地层特点与钻井液成分等多方面的影响。

本研究水基钻屑的重金属含量测定结果见表 4。各重金属含量范围分别为: Hg 为 0.15~0.63 mg/kg, As 为 2.12~10.70 mg/kg, Pb 为 0.63~4.42 mg/kg,

Cr 为 39.4~89.7 mg/kg, Cu 为 4.6~23.4 mg/kg, Zn 为 56.0~219.0 mg/kg, Ni 为 5.0~26.6 mg/kg, Cd 为 0.134~0.406 mg/kg。参考并比对 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》中的重金属含量技术要求,样品 A 的 Hg、Zn 达到 II 级标准,其余指标均符合 I 级标准;样品 B、C、D、E 的各项重金属指标均符合 I 级标准,即适用于水源涵养林等属于自然保育的绿(林)地。

表 4 水基钻屑重金属含量(mg/kg)
Table 4 Heavy metal contents in water-based drill cuttings

测试指标	样品					CJ/T 340—2016			
	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E	I 级标准	II 级标准	III 级标准	IV 级标准
Hg	0.63	0.15	0.26	0.29	0.28	0.4	1.2	1.5	2.0
As	10.70	7.06	2.12	5.38	3.65	30	30	35	45
Pb	1.75	4.42	0.95	0.63	10.90	85	300	450	530
Cr	79.6	73.1	39.4	44.8	89.7	100	200	250	400
Cu	23.4	10.2	4.6	5.9	22.2	40	300	400	600
Zn	219.0	77.3	77.7	56.0	99.6	150	350	500	800
Ni	26.6	18.7	5.0	5.83	18.0	40	80	150	220
Cd	0.322	0.148	0.406	0.238	0.134	0.40	0.80	1.2	2.0

2.3.2 水基钻屑重金属潜在生态风险评估

瑞典科学家 Hakanson^[15]于 1980 年根据重金属的生态效益、环境行为,建立了一套评估重金属污染潜在生态风险的方法,该方法能更好地反映重金属元素的潜在生态危害^[16]。其计算公式为:

$$RI = \sum E_r^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (2)$$

$$C_f^i = C^i / C_0^i \quad (3)$$

式中: RI 为潜在生态风险指数; E_r^i 为金属元素 i 的单项潜在生态风险系数; T_r^i 为金属元素 i 的毒性响应系数; C_f^i 为金属元素 i 的单项污染系数; C^i 为水基钻屑中重金属元素 i 的实测浓度; C_0^i 为重金属 i 的参比值。重金属潜在生态危害分级标准见表 5。

表 5 重金属潜在生态危害分级标准^[15]
Table 5 Standards of potential ecological risk assessment of heavy metals

序号	潜在生态风险单项系数	潜在生态风险指数	风险等级
1	$E_r^i \leq 40$	$RI \leq 150$	轻度
2	$40 < E_r^i \leq 80$	$150 < RI \leq 300$	中度
3	$80 < E_r^i \leq 160$	$300 < RI \leq 600$	较重
4	$160 < E_r^i \leq 320$	$600 < RI \leq 1200$	重度
5	$E_r^i > 320$	$RI > 1200$	严重

本次评价共包含 Zn、Cr、Cu、Pb、Ni、As、Cd、Hg 共 8 种元素,其中除去 Hakanson^[15]已给出的 7 种元素的毒性响应系数外,根据徐争启等^[17]的研究结果增加了 Ni 的毒性响应系数,同时将 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[18]中的一级标准值作为参比值进行水基钻屑中重金属潜在生态风险评估。各评价因子的毒性响应系数及参比值见表 6。

表 6 评价因子的毒性响应系数及参比值
Table 6 Toxicity factors and their reference values

元素	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	As	Cd	Hg
毒性响应系数	1	2	5	5	5	10	30	40
参比值(mg/kg)	100	90	35	35	40	15	0.20	0.15

从表 7 中可以看出,水基钻屑中重金属元素的潜在生态风险等级为“轻度”,单项潜在风险中除 Hg 达到“较重”水平外,其余各重金属元素的风险等级均为“轻度”,8 种重金属潜在风险系数大小排序为 $Hg > Cd > As > Cu > Ni > Cr > Zn > Pb$,其中 Hg 和 Cd 是水基钻屑中重金属污染风险的主要贡献因子,分别占总潜在生态风险指数的 66.20% 与 25.95%,其余重金属元素对污染风险的贡献较小,只占潜在生态风险指数的 0.77%~2.76%。

表 7 水基钻屑中重金属的潜在污染评价
Table 7 Assessment of potential contamination of heavy metals in water-based drill cuttings

重金属	实测含量(mg/kg)			E_r^i	RI	E_r^i / RI (%)
	最低	最高	平均			
Zn	56.0	219.0	105.9	1.06	133.47	0.80
Cr	39.4	89.7	65.3	1.45		1.09
Cu	4.6	23.4	13.3	1.89		1.42
Pb	0.63	4.42	3.73	0.53		0.40
Ni	5.0	26.6	14.8	1.85		1.39
As	2.12	10.70	5.78	3.85		2.90
Cd	0.134	0.406	0.249	37.50		28.21
Hg	0.15	0.63	0.32	85.33		64.19

3 结论

1) 水基钻屑具有碱性强、盐分高、高钾、低磷、低氮的特点,如将水基钻屑进行绿地土壤化利用需对其进行盐分淋洗,并增施氮磷养分。

2) 水基钻屑中可吸收有机卤化物(AOX)、矿物油、苯并[a]芘、粪大肠菌群值 4 项主要有机污染物指标均符合 GB/T23486—2009《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》要求。水基钻屑进行的固液分离工序可能对于降低其 AOX、矿物油等污染物的含量有一定作用。

3) 水基钻屑中重金属含量均符合 CJ/T 340—2016《绿化种植土壤》中的 I 级或 II 级标准,满足道路绿化带、工厂附属绿地土壤对重金属含量的控制要求。

4) Hakanson 潜在生态风险指数法定量评估揭示,该页岩气田水基钻屑中重金属存在“轻度”潜在生态风险,其中 Hg 和 Cd 为主要贡献因子。

参考文献：

- [1] 张金川,徐波,聂海宽,等. 中国天然气勘探的两个重要领域[J]. 天然气工业,2007(11): 1-6, 129
- [2] 张金川,姜生玲,唐玄,等. 我国页岩气富集类型及资源特点[J]. 天然气工业,2009,29(12): 109-114, 151-152
- [3] 刘鹏鸽,孙仁金,苟永平. 我国页岩气开发环境问题及对策[J]. 环境工程,2016,34(1): 141-144, 149
- [4] 滕吉文,刘有山. 中国页岩气成藏和潜在产能与对环境的污染分析[J]. 中国地质,2013,40(1): 1-30
- [5] 竹涛,陆玲,张珊珊,等. 页岩气勘探开发环境风险探究[J]. 环境工程,2013,31(6): 74-77, 57
- [6] 卢邦俊. 页岩气钻屑中的重金属成分研究[J]. 能源环境保护,2015,29(6): 20-21, 60
- [7] 卢邦俊. 浅谈页岩气开发过程中的环境问题[J]. 广州化工,2015,43(13): 148-149
- [8] 郭旭升,胡东风,魏志红,等. 涪陵页岩气田的发现与勘探认识[J]. 中国石油勘探,2016,21(3): 24-37
- [9] 赵景波,贺秀斌,邵天杰. 重庆地区紫色土和紫色泥岩的物质组成与微结构研究[J]. 土壤学报,2012,49(2): 212-219

- [10] 慈恩, 唐江, 连茂山, 等. 重庆市紫色土系统分类高级单元划分研究[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 569–584
- [11] 郭彤楼, 刘若冰. 复杂构造区高演化程度海相页岩气勘探突破的启示——以四川盆地东部盆缘 JY1 井为例[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(4): 643–651
- [12] 周世玉. 重庆典型地层热物性及地源热泵系统运行特性[D]. 重庆: 重庆大学, 2016
- [13] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 绿化种植土壤. CJ/T 340—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质 GB/T 23486—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [15] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975–1001
- [16] Liu J Y, Sun S Y. Total concentrations and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2397–2407
- [17] 徐争启, 倪师军, 度先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008(2): 112–115
- [18] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准: GB 15618—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995

Analysis of Physiochemical Properties and Pollutants of Water-Based Drilling Cuttings in Shale Gas Field near Southwest China

GAO Haochen^{1, 4}, ZHANG Chun², ZHANG Silan², LIU Guangming^{1*}, ZHOU Zejun³,
CHEN Keping², HE Yong³, CHEN Jinlin⁴

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Chongqing Environmental Protection Center for Shale Gas Technology & Development, Chongqing 408000, China; 3 Jiangnan Oil-field Branch Company, SINOPEC, Qianjiang, Hubei 433124, China; 4 Co-Innovation Center for Sustainable Forestry in Southern China, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The samples of water-based drilling cuttings were collected from shale gas fields of Fuling in Chongqing, and their physiochemical properties and the main possible pollutants (24 items) were tested and analyzed. Results indicated that water-based drilling cuttings had the features of strong alkalinity and highly salinity; the content of potassium was relatively high (805–7 650 mg/kg), and the contents of phosphorus and nitrogen were relatively low; absorbable organic haloid, mineral oil, benzo-a-pyrene and fecal coliforms all met the requirements of Mud Used in Landscape of Urban Sewage Treatment Factory GB/T23486—2009; the contents of heavy metals all met the requirements of Green Planting Soil CJ/T 340—2016 Level I or Level II, and they met the control requirements of heavy metal contents for green belts on street and soil in the factory. Hakanson potential ecological risk index revealed that there was a “mild” potential ecological risk of heavy metals in water-based drilling cuttings in shale gas fields near Southwest China. Hg and Cd were the main contributors. Water-based drilling cuttings in shale gas fields of Fuling in Chongqing have the potential to be used for soil utilization in the green area.

Key words: Water-based drill cuttings; Shale gas fields; Heavy metals; Organic pollutants