

沁水盆地煤层气井排采水微量元素地球化学特征及其环境意义

方鲁加, 陈碧莹*, 能惠, 刘焱, 崔丽峰, 徐胜

(天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072)

摘要: 在能源结构调整的过程中,煤层气作为重要的非常规天然气资源,其开发和利用引起广泛关注。然而,煤层气开采伴随的排采水排放也引发了水污染等环境问题。沁水盆地是我国煤层气开发的重要区域,因此本研究以该地区的6个区块为研究对象,对煤层气井排采水中微量元素的来源与演化进行了深入分析,以提供地球化学数据支撑,为排采水的后续处理提供依据。分析结果显示,沁水盆地煤层气井排采水中主要微量元素包括Li、B、F、Mn、Fe、Sr、Ba等。其中,F和Mn的含量分别超出中国饮用水卫生标准7倍和1.4倍,地下水质量标准中分别达到V类和Ⅲ~Ⅳ类水质标准。长期的煤层气开采导致了这些元素的过度积累,对周围环境及人类健康构成严重威胁。本研究指出,岩浆活动为沁水盆地煤层带来了大量的F,富含HCO₃⁻的地下水环境促进了含氟矿物的溶解,从而导致了煤层水中F的富集。同时,榆社和郑庄区块的锰富集现象最为严重,含锰菱铁矿溶解作用是煤层水中高浓度溶解锰的主要控制因素。随着煤层气井深度的增加和pH值的降低,煤层水中Mn的富集程度逐渐增加。本研究通过汇总其他煤层气区域的数据,发现中国的煤层水中普遍存在F和Mn的异常富集现象,因此在排放煤层水前,有必要采取适当的处理措施。

关键词: 沁水盆地;煤层气井排采水;水质评价;微量元素

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.023

在能源结构调整过程中,发展清洁能源已成为社会可持续发展的重点。煤层气(Coalbed Methane-CBM)是一种非常规天然气资源,目前开采煤层气的主要方式是通过煤层的抽水降压,将吸附在煤层中的甲烷气体释放出来,开采过程中抽采出来的水即为煤层气井排采水。随着煤层气开发利用的规模逐渐扩大,排采水处理引发的环境问题引起了国内外科学家的广泛关注^[1-4]。煤层气井排采水主要来自煤层间水,其地球化学组成随着地质背景不同而有所差异。首先煤层水中可能会含有高浓度的溶解性微量元素,例如砷、镉、铬、铜、锌等,这些元素可能会对水环境造成重大影响。煤层气排采水所含的微量元素长期积累可能对地下水和地表水造成污染,甚至影响到人类健康和生态安全。例如,美国怀俄明州的排采水经蓄水池中长时间积累和蒸发浓缩后砷可达146 μg/L^[5]。

全面了解煤层水微量元素特征对于正确处理其相应的环境问题至关重要。目前,美国和澳大利亚等国家

已开展大量煤层气排采水相关的环境问题研究^[6-8],而中国对于相关环境效应的研究还很薄弱。国内以往的研究主要集中在识别煤层气产水地球化学特征对煤层气聚集或生产潜力的影响^[9-12],例如时伟等^[13]研究了柿庄南主采3号煤层的煤层气井排采水,将离子浓度展布特征与煤层气井产能结合,预测了煤储层水动力条件与开发有利区。尽管基于采出水主要离子组成的水质评价研究已有一定进展^[14],但是对微量元素等地球化学特征的分析却被严重忽视,尤其是对有害元素在煤层水中富集的地质过程还缺乏探讨研究。

沁水盆地位于山西省东南部,是我国第一个取得商业化突破的煤层气生产基地^[15]。本研究以沁水盆地潘庄、柿庄、郑庄、古交、榆社和阳泉共6个区块的煤层气排采水中微量元素分布特征为研究对象,结合当地河水微量元素组成特征以及中国最新发布的生活饮用水卫生标准(GB 5749—2022)、地下水质量标准(GB/T 14848—2017)对比,初步评价了沁水盆地煤层气井排采

收稿日期: 2024-04-16; 改回日期: 2024-05-29

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42150710532)。

第一作者简介: 方鲁加(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学。email: luca_fang@tju.edu.cn.

*通信作者: 陈碧莹(1993—),女,博士后,主要研究方向为流体地球化学。email: biyingchen@tju.edu.cn.

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

水的水体质量,并探究了超标有害元素的来源和富集的地球化学过程。

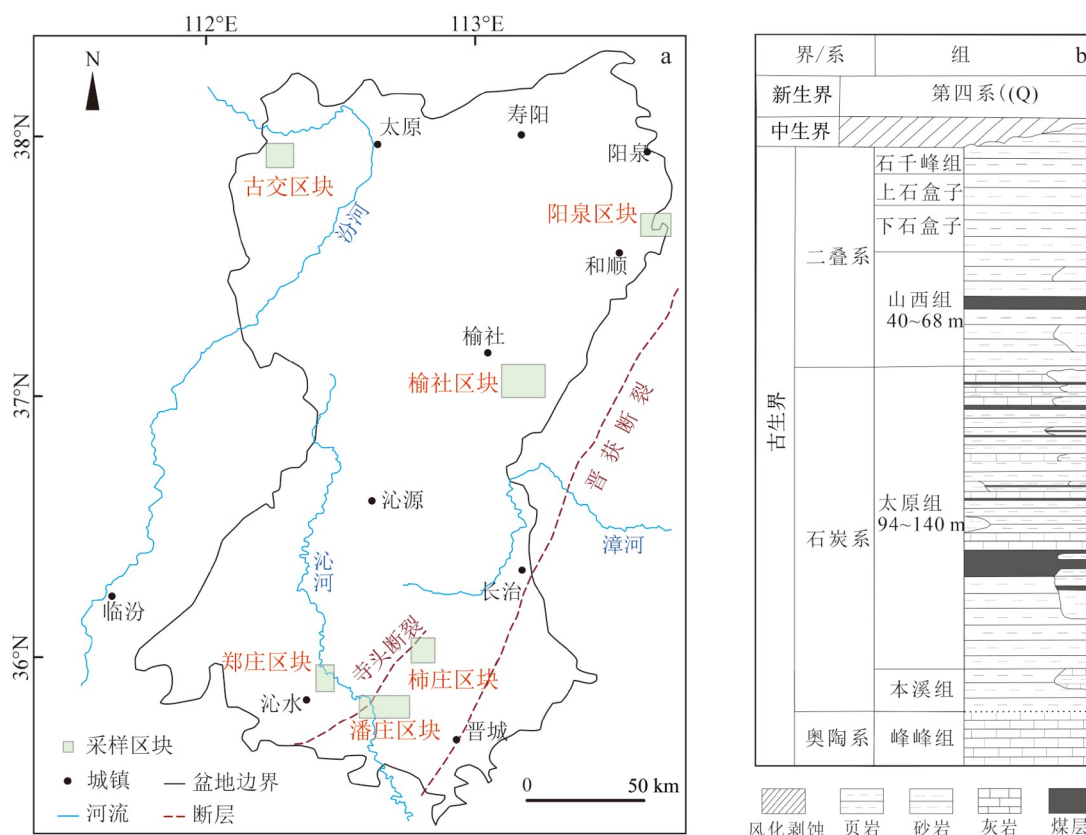
1 研究区地质概况

沁水盆地构造简单,形成于中生代,由晚古生代华北克拉通演化而来,燕山期造山运动地层抬升后与华北克拉通盆地分离^[16]。东部为太行山隆起,南部为中条山隆起,西部为霍山隆起,北部为五台山隆起。图1a是沁水盆地南部采样点分布图。沁水盆地表现为走向NNE-SSW的向斜盆地,地形地貌以中低海拔的山脉、峡谷和山谷为主。主要的构造断裂为南部区域的寺头断裂和晋获断裂^[17]。

研究区主要沉积地层从下至上包括奥陶系峰峰组,上石炭系的本溪组和太原组,二叠系的山西组、下石盒子组、上石盒子组和石千峰组,以及第四系地层(图1b),大部分的中生界以及新生界地层都在盆地构造抬升的时候被侵蚀殆尽^[10]。奥陶系峰峰组以石灰岩为主,地层厚度可达50~100 m。上覆的本溪组平行不整合接触于峰峰组,平均厚度9~12 m。含煤地层为上石炭系的太原组

和下二叠系的山西组,由细粒砂岩、页岩、煤层和部分碳酸盐岩组成,整体平均厚度约为150 m。西组主要岩性为砂岩、粉砂岩、泥岩和煤层^[10],太原组主要岩性包括页岩、粉砂岩、砂岩、泥岩、灰岩和煤层。沁水盆地发育11~17个煤层,主要目的煤层为下二叠系山西组的3号和上石炭系太原组的15号煤层,顶板以泥页岩为主,厚度2~14 m,煤层埋深适中,具有中部深东部浅的特点。煤层横向分布稳定,煤阶为高煤阶无烟煤,煤层含气性良好,渗透率偏低,形成于大规模海侵前由泻湖发育而成的滨海泥炭沼泽中,受泥炭堆积阶段含盐海水的影响^[19]。太原组15号煤层气储层位于3号煤层下方约60~80 m处^[9]。

区域上大致有5个含水层,从上至下包括第四系含水层Q、二叠系含水层T₁l-P₂sh-P₂s,二叠系含水层P₁x-P₁s,石炭系含水层C₃t,以及奥陶系含水层O^[10]。除了奥陶系含水层水量丰富,渗透性较高之外,其余含水层水量和渗透率都较低^[10]。含水层被下石盒子组、太原组顶部以及本溪组3段隔水层隔开,隔水层岩性以泥岩或页岩为主,渗透性极差。15号煤层出露在C₃t含水层中,而3号煤层出露在P₁x-P₁s中^[10,12]。沁水盆地具有



a来自文献^[18],b来自文献^[10]

图1 沁水盆地采样点分布图和地层柱状图

Fig.1 Distribution map of sampling sites in the study area and stratigraphic column map of the southern Qinshui Basin

多个水文地质子单元,地下水径流缓慢,盆地南部年平均径流量为 $2\,780\times10^4\,\text{m}^3$ ^[9]。山西组、太原组地下水主要接受盆地东缘地层出露处的大气降水补给,由于受到地形的影响而沿着地层由东向西径流。随着地层深度增加,接受大气降水补给条件变差,使得地下水径流越来越微弱。研究区整体处于地下水动力弱径流-滞流区,具有保存煤层气的优良条件^[9]。

2 样品采集与测试

本研究共采集了60个样品,样品为煤层气井随气体抽采的煤层水与毗邻河水。其中,34个来自潘庄、郑庄、柿庄和榆社区块的煤层水和河水样品采集于2022年7月;另外26个样品采集于2023年2月,包括西山古交、阳泉、榆社区块。柿庄和郑庄区块开采主要为单煤层开采,其他4个区块均为多层混采煤层气井(表1)。本研究

表1 沁水盆地煤层气井排采水样采集相关信息^[20]
Table 1 General information of CBM co-produced water samples in Qinshui Basin^[20]

区块	样品号	pH	井深/m	开采煤层	采样时间	开采时间	区块	样品号	pH	井深/m	开采煤层	采样时间	开采时间
古交	GJ08	8.55	328	#8	2023.02	2013.02	柿庄	SZ11	8.67	772	#3	2022.07	2012.11
古交	GJ06	8.71	316	#2, #8	2023.02	2013.01	柿庄	SZ09	8.30	740	#3	2022.07	2012.09
古交	GJ07	8.53	382	#8	2023.02	2013.02	柿庄	SZ07	8.43	709	#3	2022.07	2012.09
古交	GJ05	8.77	377	#8	2023.02	2013.03	柿庄	SZ06	8.79	717	#3	2022.07	2012.09
古交	GJ04	8.35	438	#8	2023.02	2013.02	郑庄	ZZ10	7.79	1 753	#15	2022.07	2012.12
古交	GJ03	8.90	529	#2, #8, #9	2023.02	2013.02	郑庄	ZZ11	7.81	1 793	#15	2022.07	2021.12
古交	GJ02	7.91	489	#2, #8, #9	2023.02	2013.02	郑庄	ZZ15	8.03	2 006	#15	2022.07	2020.11
古交	GJ01	8.69	452	#2, #8	2023.02	2013.02	郑庄	ZZ14	7.88	1 946	#15	2022.07	2020.11
古交	GJ11	8.06	521	#8, #9	2023.02	-	郑庄	ZZ13	8.02	1 738	#3	2022.07	2020.11
古交	XSFH*	8.33	-	-	2023.02	-	郑庄	HHHS*	8.27	-	-	2022.07	-
阳泉	YQ01	9.09	385	-	2023.02	2011.10	郑庄	ZZ01	7.50	1 956	#15	2022.07	2019.11
阳泉	YQ04	8.77	618	#15	2023.02	2009.10	郑庄	ZZ04	8.65	1 668	#3	2022.07	2021.05
阳泉	YQ03	8.91	653	#8, #9, #15	2023.02	2009.04	郑庄	ZZ05	7.79	1 872	#15	2022.07	2021.05
阳泉	YQ02	8.70	713	#8, #9, #15	2023.02	2009.05	郑庄	ZZ03	7.87	1 813	#15	2022.07	2021.10
阳泉	YQ11	8.66	652	#8, #15	2023.02	2010.10	郑庄	ZZ08	7.86	1 564	#15	2022.07	2021.03
阳泉	YQ12	8.77	569	#9, #15	2023.02	2011.01	郑庄	ZZ07	8.26	1 630	#3	2022.07	2021.03
阳泉	YQ05	8.86	688	#15	2023.02	2010.04	郑庄	ZZ12	7.37	1 658	#15	2022.07	2022.03
阳泉	YQ08	8.74	663	#8, #15	2023.02	2010.11	郑庄	ZZ06	7.44	1 657	#3	2022.07	2022.03
榆社	YS07	7.93	1 579	#2, #3, #9, #12, #15	2023.02	2021.01	潘庄	PZ01	7.98	568	#3, #9, #15	2022.07	2009
榆社	YS08	7.70	1 458	#2, #3, #15	2023.02	2021.08	潘庄	PZ02	8.55	560	#9, #15	2022.07	2019
榆社	YS09	8.08	1 491	#9, #12, #15	2023.02	2021.08	潘庄	PZ03	8.96	521	#3, #9, #15	2022.07	2009
榆社	2302Y1	8.14	1 545	#3, #12, #15	2023.02	2021.11	潘庄	PZ04	8.90	398	#3, #9, #15	2022.07	2010
榆社	2207Y1	8.18	1 545	#3, #12, #15	2022.07	-	潘庄	PZ06	7.54	524	#9, #15	2022.07	2018
榆社	YS04	7.93	1 518	#3, #15	2023.02	2021.05	潘庄	PZ05	8.79	421	#15	2022.07	2020
榆社	YS01	8.48	1 251	#2, #3, #15	2023.02	2020.12	潘庄	PZ07	8.58	468	#9, #15	2022.07	2017.09
榆社	YS02	8.42	1 253	#3, #15	2023.02	2020.12	潘庄	PZ08	8.77	516	#9, #15	2022.07	2017.09
榆社	2207Y2	7.71	1 514	#15	2022.07	-	潘庄	PZ09	8.68	503	#9, #15	2022.07	2017.09
榆社	2302Y2	8.04	1 514	#15	2023.02	2021.12	潘庄	PZ10	8.66	1 133	#15	2022.07	2019.12
柿庄	SZ01	7.89	716	#3	2022.07	2010.07	潘庄	PZ11	8.67	442	#15	2022.07	2015.02
柿庄	SZ12	8.67	824	#3	2022.07	2012.11	潘庄	QHPZ*	8.51	-	-	2022.07	-

注:* 当地河水样品;- 暂无数据。

中河水样品分别来自沁水盆地的沁河、汾河及其支流。在样品采集现场使用多参数水质参数仪(WTW Multi 3630 IDS)测试水体的基本参数,包括温度、pH值和电导率(EC),其分辨率分别为0.1 °C、0.01和1 μS/cm。样品容器在现场用水样多次润洗后,将采集的水样经0.45 μm滤膜过滤到125 mL的低密度聚乙烯瓶(LDPE)中,以备后续测试分析。

煤层气井排采水与河水样品的微量元素组成分析均在天津大学地球系统科学学院完成。微量元素测试前水样通过0.2 μm聚四氟乙烯过滤器进一步过滤后,采用Agilent 8900型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定。在ICP-MS分析过程中,为补偿基体效应、校正仪器的漂移误差,实验使用与被测元素在光源作用下具有相似挥发性且试样中不含有或含量极少的元素(0.1 μg/g Rh)和In作为内标。测试过程中每10个样品添加标准样品和空白监控数据质量,标准样品测定结果

的相对标准偏差(RSD)小于5%。以各元素质量浓度及其与内标元素的比值分别为横纵坐标绘制校准曲线,保证各元素校准曲线的线性相关系数均大于0.999 5。

3 实验结果与讨论

3.1 沁水盆地煤层气排采水微量元素组成

本研究的微量元素(Li、B、F、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、Pb、Th、U)测试结果列于表2。总体而言,研究区煤层水中微量元素含量较低,除了Li、B、F、Mn、Fe、Sr、Ba之外,其余元素含量均不超过10 μg/L。其中榆社、郑庄区块的微量元素含量相较其他区块整体更高。河水中微量元素含量明显低于煤层水样品,不同区块采集的河水样品中微量元素含量水平基本一致。除B、F、Sr、Ba之外,其余元素含量均不超过10 μg/L。河水中含量最高的微量元素为Sr,最高含量达965.32 μg/L;其次是Ba,最高含量达145.34 μg/L。

表2 沁水盆地微量元素化学组成

Table 2 Trace element composition of coalbed methane co-produced water in Qinshui Basin																						μg/L
样品号	Li	B	F	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	Th	U
GJ08	83.40	105.13	8 585.72	28.00	ND	0.02	0.14	ND	0.88	0.04	0.20	0.01	400.76	3.52	0.01	0.01	0.03	0.10	495.07	ND	0.00	0.79
GJ06	37.49	59.44	9 832.83	11.46	ND	0.00	0.28	ND	0.49	0.21	ND	0.02	284.27	2.62	0.01	ND	ND	0.06	337.36	ND	0.00	0.03
GJ07	62.00	77.67	7 155.60	19.94	51.79	0.01	0.04	ND	1.56	0.00	0.19	ND	252.48	2.17	0.02	0.00	0.03	0.09	280.91	1.10	0.01	0.46
GJ05	49.67	49.28	9 665.81	39.58	83.61	0.01	0.07	ND	1.20	0.00	0.10	0.02	185.77	12.20	0.03	ND	0.05	0.05	262.50	ND	0.01	0.06
GJ04	77.00	84.43	9 070.76	54.93	88.35	0.07	15.91	ND	0.83	0.01	ND	0.03	317.66	3.15	0.01	0.00	0.01	0.09	164.13	ND	0.03	0.06
GJ03	28.60	41.32	7 395.62	52.11	102.15	0.06	0.46	ND	1.17	0.01	ND	0.04	184.77	11.48	0.02	0.00	0.11	0.06	158.40	ND	0.01	0.01
GJ02	55.36	57.84	9 645.81	182.94	1.26	0.01	0.07	ND	1.35	ND	0.14	ND	298.56	28.83	0.04	0.00	0.02	0.08	192.14	ND	0.01	0.08
GJ01	75.07	68.68	10 950.92	32.81	6.67	0.04	0.39	ND	1.19	0.01	ND	ND	334.30	12.66	0.03	0.00	0.30	0.11	376.92	ND	0.00	0.31
GJ11	428.99	214.77	310.03	94.74	1.85	0.01	0.03	ND	3.56	ND	ND	ND	2 772.88	1.10	0.08	0.00	0.02	0.52	2 909.37	0.89	0.00	0.85
XSFH*	8.02	18.72	0.00	19.31	7.18	0.12	0.28	0.08	1.18	0.00	0.18	0.51	965.32	0.73	0.01	0.01	0.07	0.02	108.24	ND	0.07	2.97
YQ01	56.84	65.44	8 060.68	6.08	ND	0.03	0.23	ND	0.77	0.04	ND	0.08	403.96	3.76	0.01	0.00	0.04	0.16	60.97	ND	ND	0.01
YQ04	87.06	172.60	4 505.38	17.51	39.12	0.13	11.70	ND	1.47	0.17	1.63	0.09	746.97	4.27	0.01	0.01	0.16	0.15	264.22	ND	0.00	0.09
YQ03	102.43	68.90	6 300.53	22.87	151.99	0.28	2.90	0.05	0.93	0.22	0.65	0.07	477.48	1.37	0.00	0.05	0.11	0.16	191.32	ND	ND	0.01
YQ02	79.62	106.00	6 270.53	13.82	192.19	0.11	0.58	ND	1.26	0.06	0.60	0.09	574.36	2.01	0.01	0.01	0.23	0.22	213.50	ND	0.00	0.15
YQ11	98.87	73.89	6 175.52	13.93	34.63	0.08	0.77	ND	0.91	0.15	0.35	0.08	622.42	1.62	0.00	0.00	0.33	0.18	159.04	ND	ND	0.03
YQ12	80.87	53.09	6 655.56	17.81	ND	0.03	0.10	ND	0.91	0.01	ND	0.05	702.62	1.58	0.01	ND	0.02	0.15	293.09	ND	0.12	0.02
YQ05	77.85	67.26	6 055.51	8.55	25.66	0.07	0.31	ND	0.82	0.21	0.58	0.01	348.96	2.25	0.01	0.01	0.35	0.16	56.72	ND	ND	0.07
YQ08	72.34	56.78	5 580.47	20.96	44.45	0.12	0.55	1.80	3.35	0.12	1.00	0.05	820.97	3.05	0.03	0.02	0.19	0.16	409.71	0.52	0.03	0.09
YS07	785.26	1 000.87	0.00	126.74	ND	0.08	0.10	ND	8.80	0.02	0.37	0.03	10 538.80	2.05	0.04	0.08	ND	2.93	5821.97	ND	ND	ND
YS08	1 369.94	883.32	0.00	126.61	ND	0.03	7.24	0.66	25.22	ND	ND	ND	31 822.71	5.24	0.04	0.00	ND	0.48	23 381.03	ND	ND	ND
YS09	437.46	2 091.47	0.00	81.00	ND	0.03	1.87	ND	1.26	0.00	ND	0.02	3 643.83	5.12	0.04	0.02	0.03	1.99	955.91	ND	0.00	ND
2302Y1	170.42	173.86	3 030.26	66.74	4 098.89	0.04	0.19	0.32	12.27	0.02	2.64	0.04	1 124.33	5.29	0.09	0.04	0.04	0.68	758.82	3.94	0.13	0.10

(续表2)

样品号	Li	B	F	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	Th	U
2207Y1	229.66	23.98	5 580.47	124.14	11 069.58	0.03	0.24	0.05	273.09	0.01	0.96	ND	1 444.66	4.25	0.01	ND	0.03	0.68	1 070.76	0.18	0.08	0.06
YS04	1 019.45	554.41	0.00	224.69	14.10	0.07	0.49	ND	21.02	0.03	ND	ND	26 567.89	2.24	0.12	ND	ND	2.14	16 690.36	ND	ND	0.00
YS01	161.31	454.37	5 360.45	53.08	46.26	0.04	0.13	ND	4.47	0.01	0.52	ND	1 863.10	4.15	0.07	0.62	ND	0.89	991.46	ND	ND	0.06
YS02	126.89	511.82	7 180.60	39.28	20.06	0.03	0.04	ND	2.91	0.12	0.93	ND	954.02	5.78	0.04	0.01	ND	0.62	425.03	ND	0.00	0.11
2207Y2	229.82	22.83	4 970.42	245.08	24.99	0.07	0.60	0.05	0.65	0.04	0.91	ND	2 664.34	8.56	0.01	ND	0.10	0.35	558.14	0.00	0.02	0.02
2302Y2	210.70	1 265.30	2 580.22	152.47	ND	0.06	2.08	ND	0.83	0.03	0.93	0.05	2 940.95	8.38	0.04	ND	0.02	0.28	592.72	ND	ND	1.03
SZ01	122.58	71.47	7 900.67	64.70	12.58	0.12	0.33	0.08	0.44	0.08	0.11	0.04	861.82	3.38	0.00	ND	0.03	0.26	521.79	0.00	0.06	0.04
SZ12	72.22	66.80	8 475.71	31.64	134.55	0.11	4.25	0.40	0.26	0.11	0.63	ND	470.83	21.65	0.01	ND	0.15	0.18	163.42	0.01	0.07	0.02
SZ11	285.36	45.68	2 440.21	21.30	22.13	0.24	1.35	0.37	2.55	0.07	0.90	ND	3 559.84	2.05	0.00	ND	0.05	0.36	1 848.16	0.01	0.00	0.13
SZ09	78.41	67.73	8 260.70	26.65	14.55	0.03	0.36	0.08	0.47	0.02	0.18	ND	353.16	3.98	0.00	ND	0.04	0.15	128.63	0.01	0.25	0.02
SZ07	97.95	50.90	8 210.69	12.05	89.32	0.14	5.61	0.27	1.06	0.08	0.58	0.01	441.97	5.29	0.00	ND	0.16	0.22	365.85	0.01	0.13	0.07
SZ07	76.71	97.62	9 610.81	13.98	5.28	0.03	2.07	0.26	0.42	0.10	0.37	0.05	100.04	18.46	0.01	0.03	0.16	0.20	27.69	0.02	0.10	3.36
ZZ10	863.86	25.28	5 550.47	777.90	20.15	0.01	0.10	0.03	0.41	0.02	0.42	ND	3 522.72	4.64	0.01	ND	0.13	0.03	425.76	0.01	0.01	0.01
ZZ11	818.28	13.42	5 110.43	999.42	35.98	0.00	0.02	0.02	0.46	0.01	0.13	ND	3 694.74	2.44	0.01	ND	0.04	0.05	889.04	0.00	0.65	0.01
ZZ15	454.22	612.80	7 430.63	405.08	214.80	0.01	0.11	0.04	0.41	0.36	1.06	0.04	1 959.24	5.27	0.01	ND	0.05	0.05	666.00	0.01	0.05	0.00
ZZ14	446.08	26.90	7 270.61	1 247.26	1.36	0.13	0.73	0.06	0.33	0.12	0.42	0.01	1 205.52	19.48	0.01	ND	0.16	0.07	209.12	0.00	0.02	0.00
ZZ13	215.21	48.87	5 560.47	65.71	9.33	0.49	2.06	0.25	0.33	0.13	0.69	ND	1 510.22	19.65	0.01	ND	0.13	0.68	507.64	0.00	0.01	0.01
HHHS*	8.60	46.81	466.04	4.97	1.43	0.07	0.46	0.61	1.26	0.01	0.86	0.31	446.21	1.05	0.00	0.02	0.16	0.02	145.34	0.02	0.07	2.57
ZZ01	271.02	27.39	8 850.75	258.71	0.43	0.07	0.31	0.06	0.46	0.06	0.05	ND	911.08	11.69	0.01	ND	0.06	0.14	499.83	ND	0.03	0.07
ZZ04	608.62	51.48	2 400.20	19.21	5.66	0.20	1.41	1.05	0.86	0.09	0.63	ND	3 200.76	115.04	0.05	ND	0.18	2.42	1 031.90	0.01	ND	0.06
ZZ05	1 109.54	34.37	4 820.41	261.08	3.81	0.50	3.92	0.11	0.38	0.06	0.23	0.07	5 268.20	14.02	0.02	ND	0.31	1.87	569.64	0.00	0.02	0.01
ZZ03	293.03	74.37	8 720.73	293.67	9.84	0.03	0.30	0.12	0.41	0.04	0.18	ND	1 286.81	3.17	0.01	ND	0.08	1.07	231.03	0.01	0.09	0.18
ZZ08	278.63	24.00	6 385.54	63.29	2.13	0.16	1.23	0.07	0.31	0.08	0.14	ND	1 230.77	17.19	0.01	ND	0.16	0.52	264.96	0.00	0.11	0.01
ZZ07	334.04	42.30	3 970.33	34.12	20.54	0.15	0.86	0.19	1.96	0.09	0.88	ND	1 843.04	12.92	0.01	ND	0.19	1.29	2 185.68	0.03	0.03	0.05
ZZ12	270.23	18.64	5 040.42	460.83	1.77	0.26	1.29	0.02	0.34	0.02	0.08	ND	1 521.31	8.66	0.01	0.01	0.06	16.87	236.11	0.00	0.59	0.02
ZZ06	128.36	23.07	5 940.50	392.90	36.54	0.25	0.70	0.03	0.52	0.01	0.03	ND	895.44	10.98	0.01	ND	0.03	13.00	1 020.70	0.00	0.19	0.10
PZ01	127.51	21.58	7 165.60	197.01	5.08	0.05	0.34	0.07	0.64	0.09	0.31	ND	2 867.57	0.50	0.00	ND	0.04	0.03	43.52	0.01	0.09	0.01
PZ02	143.58	25.08	7 200.61	133.82	1.53	0.07	1.59	0.08	0.15	0.03	0.20	0.00	1 787.28	6.99	0.00	ND	0.04	0.22	61.88	0.01	0.06	0.01
PZ03	143.58	28.01	6 615.56	26.31	3.23	0.16	1.76	0.12	0.28	0.25	0.40	ND	1 205.29	1.07	0.00	ND	0.09	0.67	75.38	0.01	0.09	0.01
PZ04	38.20	22.10	7 265.61	5.81	111.65	0.03	0.14	0.16	0.07	0.10	0.50	0.03	145.98	1.99	0.00	ND	0.10	0.01	17.96	0.01	0.04	0.02
PZ06	48.59	32.80	2 175.18	133.26	2.54	0.02	0.14	0.02	2.15	0.00	0.01	ND	8 400.92	0.54	0.00	ND	0.01	0.04	18.21	0.02	0.62	0.04
PZ05	193.73	20.67	12 446.05	175.45	4.98	0.01	0.05	0.05	0.35	0.28	0.49	ND	807.31	1.86	0.00	ND	0.06	0.01	267.43	0.01	0.28	0.01
PZ07	251.88	40.74	14 261.20	4.05	4.75	0.06	0.37	0.10	ND	0.18	0.09	ND	481.00	8.74	0.01	ND	0.21	0.02	27.44	0.01	0.11	0.02
PZ08	187.99	53.86	16 146.36	30.32	11.43	0.09	1.08	0.51	1.73	0.05	0.29	ND	390.43	3.89	0.01	0.09	0.05	0.06	148.30	0.13	0.10	0.06
PZ09	75.97	49.65	12 036.01	5.47	88.00	0.07	1.83	0.30	0.50	0.17	0.58	ND	147.30	7.27	0.00	ND	0.14	0.02	14.14	0.02	0.08	0.58
PZ10	169.01	67.01	10 960.92	43.09	163.25	0.04	0.23	0.13	0.74	0.20	0.53	ND	319.50	6.33	0.01	ND	0.06	0.07	113.71	0.02	0.04	0.22
PZ11	130.36	71.26	10 605.89	57.62	1 127.90	0.15	1.02	0.27	1.86	0.04	0.43	ND	296.31	2.05	0.01	0.00	0.04	0.10	309.38	0.32	0.08	0.58
QHPZ*	7.41	44.63	514.04	0.56	4.11	0.19	0.72	1.07	0.58	0.02	1.20	0.28	417.06	1.51	0.00	ND	0.34	0.01	98.51	0.07	ND	2.65

注:* 当地河水样品;ND 低于检出限或未检测。

沁水盆地煤层水中Li、B、Mn、Fe、Sr、Ba等典型微量元素含量平均值列于表3中。煤层水中微量元素含量常与煤层微量元素组成有关。山西组与太原组煤层中微量元素分布特征相似^[21],太原组煤层中的微量元素含量整体较山西组稍高,主要的微量元素组成包括Li、Sr、Ba,含量大于 $5 \times 10^4 \mu\text{g/L}$ 。其中,Sr的含量甚至可高达河水Sr含量的700倍。随着地下水运移演化,水岩相互作用使得煤层水中Li、B、Mn、Fe、Sr、Ba含量相较于地表水更高^[22]。微量元素自身的理化性质影响其在水中的含量。Li、B、Mn、Fe、Sr、Ba元素均是化学性质较为活泼的金属或非金属元素,容易失去或者得到电子以离子形式存在于水溶液中,因此元素溶出量较高^[23],在地下水迁移转化的过程中逐渐富集在煤层水中。

Zhang等^[9]将沁水盆地单采3号煤层、单采15号煤层以及3号、15号煤层混合开采的煤层气井排采水进行了对比,结果表明氢氧同位素、主量元素组成没有明显的模式差异。结合本研究数据,潘庄、古交等区块单层与多层混采煤层气井产水中,微量元素组成也未呈现明显的差异。因此,单层还是多层混合开采对煤层排采水中微量元素变化的影响并不显著。本研究主要探讨沁水盆地煤层水经过演化之后产生的整体性差异。在煤层气开采的过程中常使用当地的河水作为压裂液的主要来源。因此,通过与地表河水样品的对比,有助于探究煤层气井排采水的来源及其演化过程。样品采集于2022年7月和2023年2月,分别为夏季和冬季。秦勇等^[24]对沁河流域丰水期和平水期的水化学组成进行了分析,结果表明不论是丰水期还是平水期,除了硫酸根离子当量浓度占比均值变化为28%,其他主要离子的当量浓度占比均值差别不超过8%,而微量元素含量受到季节影响变化更小。因此本文采集的河水样品不考虑季节变

表3 沁水盆地各个区块及河水样品Li、B、Mn、Fe、Sr、Ba含量均值

Table 3 Average contents of Li, B, Mn, Fe, Sr and Ba in each block and river samples in the study area $\mu\text{g/L}$

区块	Li	B	Mn	Fe	Sr	Ba
古交	99.73	84.28	57.39	47.95	559.05	575.20
阳泉	81.99	82.99	15.19	81.34	587.22	206.07
榆社	474.09	698.22	123.98	2 545.65	8 356.46	5 124.62
潘庄	137.31	141.27	73.84	138.57	1 531.72	99.76
柿庄	122.21	119.17	28.38	46.40	964.61	509.26
郑庄	469.55	437.74	406.09	27.87	2 157.68	672.11
河水	8.01	36.72	8.28	4.24	609.53	117.36

化带来的影响,而是作为平均参考值判断与煤层气井排采水的差异。煤层气井排采水主要来自煤层承压水,由于沁水盆地煤层水地下水条件封闭性良好,微量元素组成受到季节变化的影响也可以忽略不计。

Sr和Ba是水样中的最主要微量元素,煤层水中的Sr平均为河水的4.1倍,Ba平均为河水的10.6倍(图2)。据Yang等^[25]对贵州、云南等地的煤层水微量元素的研究,煤层水的封闭性越强,Sr和Ba的浓度越高。区域上沁水盆地两套致密的岩层将山西组、太原组煤层气与地下水之间分隔开,形成封闭性良好的煤层气储层。此外, SO_4^{2-} 存在时,Sr和Ba易形成难溶的沉淀,而沁水盆地深部煤层气井中 SO_4^{2-} 浓度极低^[20],古交、阳泉、榆社、柿庄、郑庄的 SO_4^{2-} 浓度平均值分别为3.54、2.70、19.86、7.19、27.19 mg/L,确保了Sr和Ba在煤层水中可以维持在高浓度水平。而潘庄区块煤层气井排采水的 SO_4^{2-} 浓度平均值高达282.30 mg/L, Sr和Ba含量相对较低,佐证了上述推论。

为分析沁水盆地煤层气排采水中微量元素的来源、分布及其影响因素,本研究进一步利用主成分分析法(PCA)对沁水盆地煤层排采水的化学指标进行降维分析。考虑到测试精度受到元素含量的影响,元素含量越低的测试结果误差就会更大,因此在接下来的讨论中主要针对含量较高的元素来源和富集机理进行探讨。将含量低于仪器检出限的元素移除后,最终筛选出包括主要阴阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^-)、微量元素(包括Li、B、F、Mn、Fe、Sr、Mo、Ba)、基本物理化学指标(pH、EC、温度)、煤层井深度以及氢氧同位素在内的共22个地球化学指标。为了消除量纲的

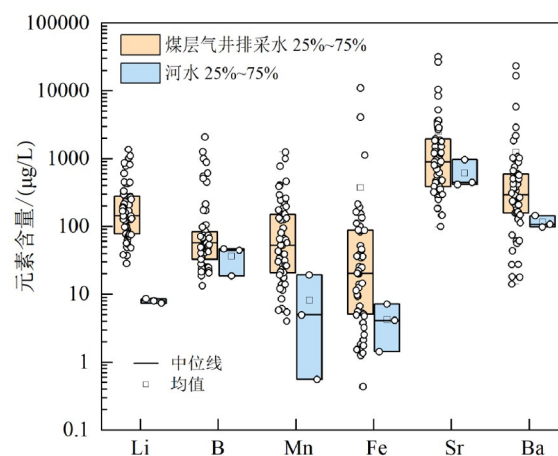


图2 煤层气井排采水与河水中典型微量元素含量箱式图
Fig.2 Box plot of typical trace elements in CBM co-produced water and river water

影响,主成分分析采用了对数指标。KMO(Kaiser-Meyer-Olkin)检验统计量是用于检验变量间简单相关关系系数的指标。一般而言,KMO值越接近1表示变量间相关性越强,越适合作因子分析。为了确保主成分分析的可信度,在主成分分析前对数据进行了KMO检验,结果表明KMO值为0.683,适合进行主成分分析。主成分1(PC1)的累计贡献率为40.1%,主成分2(PC2)的累计贡献率为15.8%,两个主控因子累计方差贡献率为55.9%。主成分分析中(图3),载荷的绝对值(每一个箭头在横纵坐标上的投影)代表权重,权重越大说明对主成分的影响越大,对主成分的正负效应由载荷的正负值反映[26]。

PC1代表煤层气井深度、EC、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、Li、Sr、Ba。氢氧同位素分析结果表明,沁水盆地煤层水主要来源是大气降水[27]。煤层水中的微量元素主要来自大气降水以及地下水运移时发生的矿物溶解作用、吸附交换作用等过程[27]。PC1与气井埋深以及多数的主量元素含量呈现正相关,主要代表煤层水演化程度。随着埋深的增加,地下水在径流过程中不断演化,Li、Sr、Ba等元素不断溶出并在煤层水中积累。而埋深较浅的区域由于受浅层地表水的稀释影响[28],Li、Sr、Ba含量较低[11]。PC2代表 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、B、Fe、Ba、 δD 。目前普遍的观点认为,煤层水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 富集代表着采样点靠近富氧的补给区,而 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 富集代表采样点远离富氧的水源补给区,水文条件相对封闭[23,29]。因此具有明显 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 特征的PC2代表了氧化环境。

基于PCA分析结果,煤层水中微量元素含量55.9%可以被矿物溶解作用以及氧化的补给条件所解释。因此,可以认为煤层围岩中矿物溶解作用是煤层水中微量

元素的主要来源,晋城15号煤层Li、B、F等元素的相对富集支持了这一推论[30],元素丰度相对于世界平均煤层系数(CC)分别为:Li, $\text{CC}=9.45$; B、F, $1.2 < \text{CC} < 2$ 。随着地下水径流过程不断累积,微量元素含量增加。影响环境安全的微量元素来源及过程分析将在后文中进行具体讨论。

3.2 煤层水中有害元素的富集机理

有害元素过高的煤层排采水未经任何处理就排入地表,将对饮用水带来潜在危害。通过与中国生活饮用水标准(GB 5749—2022)中的毒理指标、感官性状和一般化学指标对比,样品中常见重金属危害元素铬(Cr)、砷(As)以及铅(Pb)含量均低于标准,说明煤层排采水中并无明显的铬、砷、铅元素等重金属元素污染,不需要特殊处理。与地下水质量标准(GB/T 14848—2017)相比,研究区水样的Mn属于Ⅲ~Ⅳ类,而F远远超过了Ⅴ类地下水标准,均属于污染元素,且平均分别超出饮用水标准的1.4倍与7倍。因此以下讨论部分将重点分析F、Mn元素在煤层水中的来源与富集过程。

3.2.1 F富集

煤层水中的氟是有害微量元素。含氟量超标的饮用水会导致氟中毒,导致骨骼畸形。因此在煤层产出水排放之前,需要对排采水的氟含量进行评估。研究区煤层水中F的含量为0~16 150 $\mu\text{g/L}$,平均值为6 660 $\mu\text{g/L}$,毗邻河水中的F含量平均值为330 $\mu\text{g/L}$ 。研究区6个区块煤层水的F含量均明显高于中国生活饮用水标准(氟化物含量 $<1\,000\,\mu\text{g/L}$)。其中潘庄区块的F含量最高,一半以上样品氟含量超过10 000 $\mu\text{g/L}$,郑庄、榆社区块F含量相对较低(图4)。

针对高氟水的成因,众多学者展开了研究。何锦等[31]总结了我国北方地下水中氟的富集过程,主要包括:1)伴随岩浆活动的深部流体来源;2)海侵作用造成的卤素富集;3)含氟矿物(如萤石、白云母)的溶解或水解;4)强烈的蒸发、浓缩作用。其中,由于煤层含水层埋深较深,受到蒸发作用影响可以忽略不计。

淡水中携带的Sr、Ba与海水中丰富的 SO_4^{2-} 生成的 SrSO_4 、 BaSO_4 。由于溶解度不同,通常 SrSO_4 比 BaSO_4 迁移得更远,可到远海沉积[32],因此海相沉积环境一般更富Sr。Sr/Ba比值一般与古盐度呈现正相关关系,可作为判断海相沉积或陆相沉积环境的重要指标[30]。沁水盆地太原组煤层曾受到海水的影响[21],然而样品中F含量并没有随Sr/Ba比值的升高而增大,二者之间线性关系拟合的相关系数 $R^2=0.01$,且 $p>0.05$,表明二者之间并无显著的线性关系。因此,可以认为海侵作用对研究区

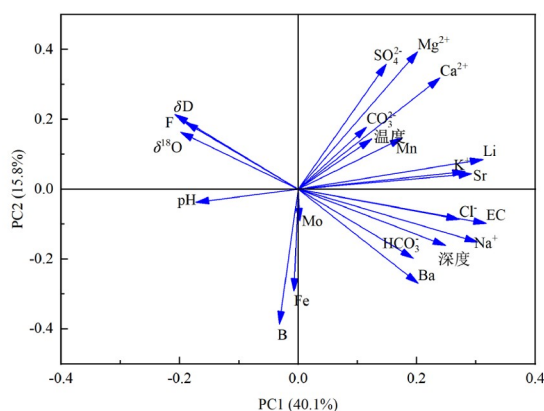


图3 主成分分析载荷图

Fig.3 Loading plot of principal component analysis

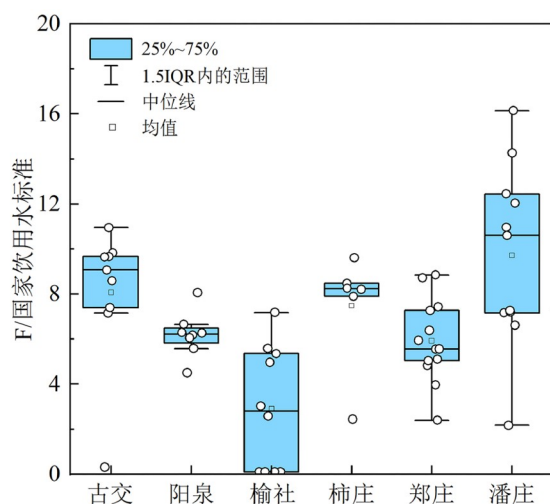


图4 中国生活饮用水标准归一化沁水盆地煤层气井排采水F含量箱式图

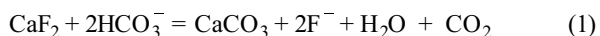
Fig.4 China drinking water standard normalized F content of CBM co-produced water in Qinshui Basin

煤层气排采水中F的富集效应并不显著。

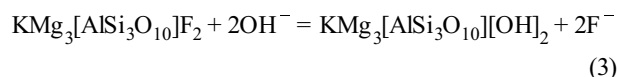
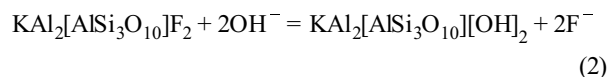
氟在煤层水中的富集是长期地质作用演化的结果,沁水盆地燕山期经历的火山岩浆活动可能会给煤层带来大量的F。Ren等^[33]通过研究煤岩周围岩层内的锆石裂变径迹发现,沁水盆地在燕山运动期间经历了强烈的深成地幔热活动,盆地南北缘古地温梯可达8 μg/100 μm以上^[33]。该热事件可能释放了大量的挥发分,包括圈闭在煤基质中的氟。沁水盆地北部分布燕山期岩浆侵入体,古交西山煤田西部碱性二长岩体U-Pb年龄为129~135 Ma^[34]。阳泉、榆社、郑庄、柿庄煤层气井排采水中F含量低于古交区块佐证了火山活动来源F的补给。

含氟矿物的淋滤是形成高氟煤层水的重要过程,在煤岩含氟量高的地区,地下水中氟化物浓度会相应提高^[35]。太原组主采煤层中氟含量均值为176 μg/g,山西组主采煤层中氟含量均值为155 μg/g^[36]。比中国煤层平均氟含量(131.3 μg/g)更高,且较大同盆地侏罗纪煤层中氟的平均含量(88.9 μg/g)也更高^[37]。水中氟含量受到pH与溶解二氧化碳含量的控制,在有利的物理化学条件和足够长的滞留时间下,地下水中才有可能存在溶解的氟化物。

Na-HCO₃型的水可以导致氟在地下水中的富集,因为HCO₃⁻的存在会促进萤石矿物(CaF₂)的溶解反应^[38]:



碱性水体中的OH⁻可以通过水解作用将含氟硅酸盐矿物中的F⁻交换出来^[38]:



为了进一步探究沁水盆地含氟矿物的溶解作用,本研究通过Phreeqc软件模拟计算了沁水盆地主要矿物的饱和系数(Saturation Index, SI)。结果表明研究区萤石的饱和系数SI基本小于0(-2.91~0.2)^[20],说明萤石矿物的溶解作用控制着地下水中F的富集过程。在地下水运移过程中,水与煤层接触发生溶解、离子交换作用,同时煤层水化学类型以Na-HCO₃型为主(式1),有利于含氟矿物的溶解^[38],导致水中的F含量升高。张鹏等^[39]对沁水煤矿的氟含量分析结果表明,沁水煤田15号煤中氟含量与灰分显著相关,与硫化物无关,表明煤中氟主要以无机矿物形式存在。通过PCA分析结果可知(图3),F与HCO₃⁻在煤层水中呈现负相关关系,而F与pH的正相关关系并不明显。这说明相较于弱碱性环境下OH⁻水解交换含氟硅酸盐矿物中的F⁻,HCO₃⁻促进萤石矿物的溶解反应发挥更有优势的作用。

综上所述,燕山期的造山运动使得沁水盆地煤层中含有大量的F,特别是在古交区块伴随火山岩的出露,F含量相较其他几个区块更高。而海侵作用、蒸发作用以及弱碱性环境并没有对F的富集产生明显的影响。随着时间的推移,在地下水径流的过程中,Na-HCO₃水型促进了含氟矿物的溶解,造成煤层水中的高F浓度现象。

3.2.2 Mn富集

锰是维持生物健康的重要微量元素之一,在自然界中广泛存在。但是过量摄入可能对动物健康和生态系统产生危害,饮用水中锰含量超标可能会造成智力障碍,而锰中毒则会导致帕金森综合征和肌张力障碍等严重后果。锰元素在矿井排水中的浓度常比自然背景值高出几个数量级^[40]。因此,在处理煤层气井排采水时,锰的含量应受到特别关注,以确保环境不受其不利影响。与中国生活饮用水标准(<100 μg/L)相比,研究区出现了不同程度的Mn超标现象(图5)。其中古交、阳泉及柿庄区块Mn含量基本达标,但是相对于河水(平均值2.76 μg/L)而言明显更为富集;潘庄区块Mn含量为4.05~197.02 μg/L,平均值为73.84 μg/L,属于轻度超标;而榆社与郑庄区块Mn含量分别为39.28~245.08、19.21~1 247.26 μg/L,已经达到了重度危害的标准。

全球不同时代煤层中锰的克拉克值在71%~100%之间^[41],中国煤层平均Mn含量约为116 μg/g^[42]。与中

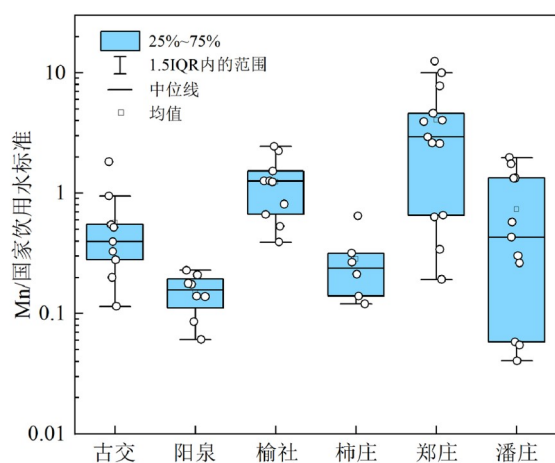


图5 中国生活饮用水标准归一化沁水盆地煤层气井排采水Mn含量箱式图

Fig.5 China drinking water standard normalized Mn content of coalbed methane co-produced water in Qinshui basin

国煤层的平均水平相比,沁水南部15号煤层中Mn含量更高,根据XRF测试煤元素含量结果,沁水盆地15号煤层中锰的氧化物质量百分比为0.02%^[43]。Mn在地层中的富集现象具有多种成因类型,结合沁水盆地中实际地质条件,Mn在煤层水中的富集成因可以被归结为4种:1)与岩浆作用相关的深部富Mn流体的侵入;2)富Mn有机质的分解;3)含Mn矿物的溶解作用;4)与粘土矿物有关的离子交换作用^[44]。

首先,构造热事件中的火山岩浆通过热液迁移可能会带来大量Mn。岩浆侵入体中形成的热液成因方解石富含Mn,煤层中的脉状铁白云石矿物以及后生的硫化矿物也是Mn的重要来源^[42]。如上所述,沁水盆地在燕山期确实遭受了构造热事件的影响,但是这些火山岩浆活动是否直接带来富Mn的地热流体目前还缺乏直观的证据。沁水盆地中生代-新生代岩浆火山岩在北部古交区块有所出露,而在南部并无明显岩浆活动。然而古交区块煤层气井排采水中Mn含量相对于其他区块并不明显富集,间接排除了地热流体导致Mn元素富集的可能性。其次,Mn在煤层中还可以与有机质结合形成卟啉化合物,或者与有机羧酸官能团结合^[45]。煤层中大量的有机质在还原环境可以保证Mn络合物的稳定性,使Mn在弱碱性介质中不产生沉淀,从而迁移至地下水中^[46]。研究区煤为高煤阶无烟煤,而锰在低阶煤中才倾向与有机质结合^[47]。因此,煤层水中Mn来源于有机质的可能性较小。

Mn通常难以构成独立矿物,而常常作为微量替代元素存在于沉积岩菱铁矿中。沁水盆地分布有薄膜状

的菱铁矿,X射线衍射数据结果表明,菱铁矿在煤层中占矿物总量的0~10.2%^[21]。研究表明在淡水沉积物中Mn元素的替代作用更加强烈^[48]。沁水盆地发育的山西组主要为河流相的三角洲沉积体系,具有Mn元素替代菱铁矿的优先条件,因此含Mn矿物的溶解作用造成水中Mn含量升高的可能性较高。研究区水样中菱铁矿的SI<0(-6.05~-0.99)^[20]佐证了菱铁矿溶解作用是造成煤层水中高浓度Mn的重要影响因素。水溶性的锰离子还可由与粘土矿物的阳离子交换作用和吸附在其表面的Mn的解吸作用释放。阴离子与阳离子吸附剂形成竞争关系,与交换出的Mn结合,阴阳离子的综合作用使得地下水中的Mn浓度增高^[49]。在沁水盆地煤层中广泛分布的粘土矿物如高岭石等,其表面都是发生阳离子交换作用的重要场所^[50]。

除了有丰富的物质来源,Mn在地下水赋存往往受到水文环境等因素控制。pH以及氧化还原条件是地下水中Mn迁移富集的主要控制因素,Mn在较低的Eh和pH条件下主要以溶解的Mn形式存在^[51]。研究区水样Mn浓度与pH呈负相关关系(图6a),随着pH降低,Mn的溶解性增强导致煤层水中锰浓度升高。Mn在弱碱性还原条件中以离子形式存在,更容易进入地下水中,造成Mn的富集^[49]。榆社和郑庄的煤层气井埋深平均为1 467和1 773 m,而研究区其他区块煤层气井井深在316~824 m,远低于榆社、郑庄区块气井深度。溶解Mn浓度与气井深度的关系图显示(图6b),随着深度的增加,煤层水中Mn含量升高,二者之间呈显著正相关关系。该关系表明埋深更深的榆社和郑庄区块煤层气井具有更加还原的条件,溶解Mn更难被氧化成四价锰沉淀,对水中溶解Mn的富集和迁移提供了有利因素。

综上所述,含Mn矿物的溶解可能是导致煤层水中锰超标的重要原因,而埋深较深的弱碱性还原煤层为Mn的迁移提供了保障。因此,本研究建议在处理煤层气井排采水时,应该针对煤层气井深度较深、pH较低的煤层水进行降低Mn含量的特殊处理。

3.3 我国典型地区煤层水中微量元素组成的对比

表4为沁水盆地与中国一些典型煤层气田中煤层水的特征微量元素统计结果。从表中可以发现煤层水中Sr和Ba是含量最高的微量元素,其中沁水盆地的Li、Sr、Ba含量与中国其他地区基本相似,而F、Mn含量则显现出地域性异常高值。Li、Sr、Ba含量的一致表明煤层水中广泛存在这几种元素。Li、Sr、Ba是化学活性较强的金属元素,其金属单质在水溶液中容易失去电子,形成正离子。地下水长时间与煤岩矿物接触为强烈的水

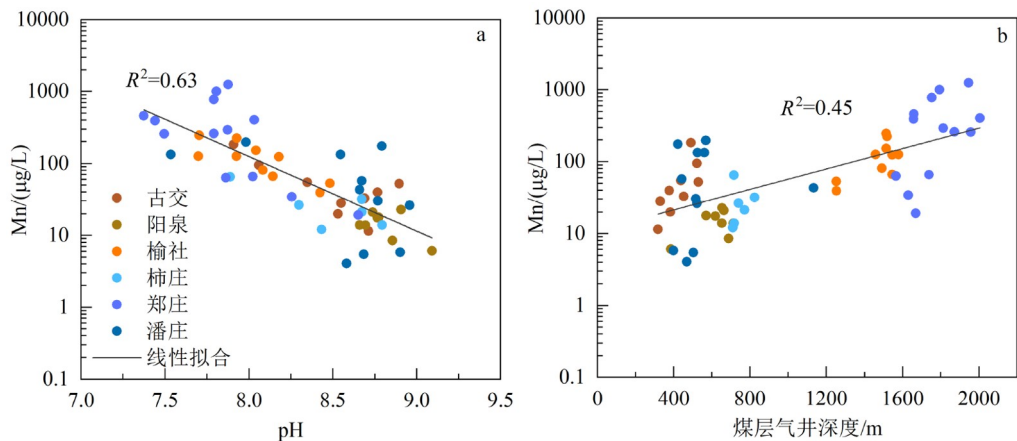


图6 (a)研究区煤层气井排采水中锰浓度与pH关系图 (b)锰浓度与煤层气井深度关系图
Fig.6 (a) Relationship between Mn content and pH, (b) Mn content and buried depth of coal seam

表4 中国典型煤层气井排采水微量元素数据统计结果

Table 4 Summary of trace elements in co-produced water from Chinese typical CBM wells

样品位置	项目	Li	F	Mn	Sr	Ba	埋深/m	数据来源
		μg/L						
沁水盆地	最小值	29	0	4	100	14	316	本研究
	最大值	1 370	16 146	1 247	31 823	23 381	2 006	
沁水南部	最小值	52	-	0	43	14	-	[53]
	最大值	814	-	367	8 957	3 904	-	
比德—三塘盆地	最小值	1	-	0	2	2	214	[11]
	最大值	1 098	-	84	18 800	5 382	1 281	
鄂尔多斯盆地东	最小值	288	-	21	3 996	-	-	[54]
	最大值	1 923	-	1 117	107 240	-	-	
鄂尔多斯盆地东南	最大值	2	-	22	330	39	423	[52]
	最小值	1 674	-	779	33 711	21 390	824	
铁法盆地	最小值	100	-	1	1 100	427	610	[55]
	最大值	1 335	-	157	4 011	3 780	940	
黔西	最小值	-	0	-	1 180	130	-	[25]
	最大值	-	5 480	-	30 880	15 820	-	
滇东	最小值	-	560	-	970	510	-	[56-57]
	最大值	-	1 520	-	24 210	155 000	-	
黔西松河	最小值	-	30	9	-	5 417	564	[58]
	最大值	-	1 020	331	-	16 086	977	
准噶尔盆地	最小值	113	170	0	155	154	-	[27]
	最大值	7 238	5 380	273	4 993	20 283	-	
老厂雨汪	最小值	160	-	1	750	10	500	[27]
	最大值	620	-	26	5 680	1 920	1 500	

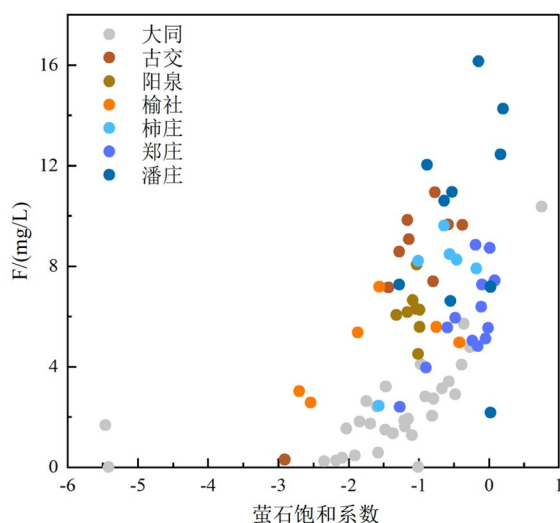
注:- 暂无数据。

岩相互作用提供充分的反应条件,促使煤层水中的Li、Sr、Ba富集。

煤层气井深度相较于其他地区较深或许是沁水盆地煤层水中Mn含量偏高的主要原因。虽然其他地区的Mn含量达不到1 000 μg/L的高值,但是比德-三塘盆地、鄂尔多斯盆地、铁法盆地、准噶尔盆地以及黔西的松河井区依旧超过了国家水饮用标准(100 μg/L), Guo等^[52]认为这是由于Mn相对活泼的地球化学特性以及其硅酸

盐岩亲和性的特征导致。因此,Mn富集在煤层气排采水中是一个普遍现象,在后续的排采水处理过程中需要更多地关注。

中国煤层水普遍存在F超标的情况。目前国内缺少对其他煤层水系统中富集F过程的研究探讨,不同地区F超标的具体原因还需要更多的地球化学资料支撑。而可知的是,煤层水的典型Na-HCO₃水化学类型为F在煤层水中的富集提供了有利条件^[38]。本研究认为沁水盆地F含量主要受含氟矿物溶解控制,燕山期的火山岩浆活动为煤层提供了大量的F。因此相较于其他煤层气排采水而言,可以得出沁水盆地排采水中更高的F含量与地质背景中含氟矿物含量有关的初步结论。同在山西省的大同盆地也存在明显的地下水氟富集现象。对比分析发现,沁水盆地研究区与大同盆地的浅层地下水都受到萤石矿物溶解的影响,F含量随着饱和系数的增加呈现升高的趋势(图7)。二者都具有典型的富



大同盆地数据来源于文献^[59]。

图7 氟浓度与萤石矿物饱和系数关系图

Fig.7 Plot of F concentration versus saturation index of fluorite

Na特征,水化学类型以Na-HCO₃型为主。不同的是,大同盆地高氟地下水埋深较浅,最深的不超过200 m,氟含量为240~3 300 μg/L;而沁水盆地煤层水埋深超过300 m,在榆社和郑庄区块甚至超过1 000 m,氟含量为0~16 150 μg/L。浅层地下水氟富集(F浓度1 000~2 000 μg/L)以蒸发浓缩为主,而沁水盆地深层地下水受蒸发作用影响小,主要以地下水对含氟矿物的溶解作用为主。

4 结论

通过沁水盆地煤层气井排采水的微量元素地球化学特征分析,结合中国国家饮用水标准对比后发现有害元素F、Mn在研究区有不同程度的超标现象,本研究得到的地球化学过程分析结论如下:

1)燕山期的火山活动富集了在煤层中的F,随着地下水的运动不断发生含氟矿物的溶解以及离子交换作用,当地Na-HCO₃水化学类型促进了含氟矿物的溶解。

2)研究区不同程度的Mn含量超标主要来源于Fe被Mn替代后的菱铁矿的溶解作用。Mn富集的程度与pH值、埋深有关,更低的pH有助于水中溶解锰含量升高,更深的煤层水埋深为溶解锰的富集提供有利条件。

3)沁水盆地微量元素的主要组成为Li、Sr、Ba,与中国其他典型地区煤层水中微量元素特征相似,表明Li、Sr、Ba在中国煤层水中广泛存在。地下水在长时间与煤层进行水岩相互作用之后溶滤出大量的Li、Sr、Ba,活泼的化学特性使得它们更容易以离子形态存在于煤层水中。

4)煤层水中F、Mn含量超标现象出现在中国多个煤层气开采区,沁水盆地F、Mn的地域性高值分别来源于火山岩浆作用的补给以及更深的煤层气井埋深形成的更还原更封闭的地下水条件。煤层气井排采水处理前应针对F、Mn采取恰当的预处理手段。

参 考 文 献

- [1] Meng Y J, Tang D Z, Xu H, et al. Coalbed methane produced water in china: status and environmental issues[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(11): 6964-6974.
- [2] 李志有. 地面煤层气开发对矿区水文地质条件的影响[J]. 水利与建筑工程学报, 2013, 11(1): 93-96.
- [3] 赵同谦, 李鹏, 邵超, 等. 沁水盆地煤层气井排水污染特征及评价[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2018, 37(2): 63-73.
- [4] Nghiem L D, Ren T, Aziz N, et al. Treatment of coal seam gas produced water for beneficial use in Australia: a review of best practices[J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 32(1-3): 316-323.
- [5] Sowder J T, Kelleners T J, Reddy K J. The origin and fate of arsenic in coalbed natural gas-produced water ponds[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(5): 1604-1615.
- [6] Benko K L, Drewes J E. Produced water in the Western United States: geographical distribution, occurrence, and composition[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(2): 239-246.

- [7] Gentzis T. Economic coalbed methane production in the Canadian Foothills: solving the puzzle[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 65(1–2): 79–92.
- [8] Scanlon B R, Reedy R C, Xu P, et al. Can we beneficially reuse produced water from oil and gas extraction in the U.S.?[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137085.
- [9] Zhang S H, Tang S H, Li Z C, et al. Stable isotope characteristics of CBM co-produced water and implications for CBM development: the example of the Shizhuangnan block in the southern Qinshui Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 1400–1411.
- [10] Zhang S H, Tang S H, Li Z C, et al. Study of hydrochemical characteristics of CBM co-produced water of the Shizhuangnan Block in the southern Qinshui Basin, China, on its implication of CBM development[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159: 169–182.
- [11] Guo C, Qin Y, Xia Y C, et al. Geochemical characteristics of water produced from CBM wells and implications for commingling CBM production: a case study of the Bide-Santang Basin, western Guizhou, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 159: 666–678.
- [12] Chen S D, Tao S, Tian W G, et al. Hydrogeological control on the accumulation and production of coalbed methane in the Anze Block, southern Qinshui Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 198: 108138.
- [13] 时伟, 唐书恒, 李忠城, 等. 沁水盆地南部山西组煤储层产出水的化学特征[J]. *煤炭科学技术*, 2017, 45(3): 154–160.
- [14] Wang Z, Tian X, Wu X. Hydrochemical characteristics and quality assessment of shallow groundwater and CBM co-produced water in the Shizhuangnan block, Qinshui Basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77: 1–19.
- [15] Tao S, Wang Y B, Tang D Z, et al. Dynamic variation effects of coal permeability during the coalbed methane development process in the Qinshui Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 93: 16–22.
- [16] Cai Y D, Liu D M, Yao Y B, et al. Geological controls on prediction of coalbed methane of No. 3 coal seam in Southern Qinshui Basin, North China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 88(2–3): 101–112.
- [17] 梁建设, 王存武, 柳迎红, 等. 沁水盆地致密气成藏条件与勘探潜力研究[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(10): 1509–1519.
- [18] Su X B, Lin X Y, Liu S B, et al. Geology of coalbed methane reservoirs in the Southeast Qinshui Basin of China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 62(4): 197–210.
- [19] 梁国军, 马二信, 郑琳. 晋城矿区含煤地层的沉积环境[J]. *焦作工学院学报(自然科学版)*, 2002, 21(2): 94–97.
- [20] 方鲁加, 陈碧莹, 能惠, 等. 沁水盆地高煤阶煤层中次生物成因甲烷的地下水地球化学约束[J/OL]. *天然气地球科学*, 2024, <https://link.cnki.net/urlid/62.1177.te.20240123.1841.006>.
- [21] 刘贝. 沁水盆地晚古生代煤中微量元素和稀土元素地球化学特征[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [22] 单耀. 徐州大屯矿区矿井水影响下地表水微量元素污染及土壤碱化潜势分析[J]. *华北科技学院学报*, 2016, 13(6): 91–95.
- [23] 吴丛丛, 杨兆彪, 秦勇, 等. 贵州松河及织金煤层气产出水的地球化学对比及其地质意义[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(4): 1058–1064.
- [24] 秦勇, 韦重韬, 张政, 等. 沁水盆地中-南部煤系及其上覆地层游离天然气成藏的地质控制[J]. *地学前缘*, 2016, 23(3): 24–35.
- [25] Yang Z B, Wu C C, Qin Y, et al. Geochemical identification of the source and environment of produced water from CBM wells and its productivity significance: examples from typical CBM wells in eastern Yunnan and western Guizhou[J]. *Geosciences Journal*, 2020, 24(4): 459–473.
- [26] Šmilauer P, Lepš J. Multivariate analysis of ecological data using CANOCO 5[M]. London: Cambridge University Press, 2014.
- [27] 翟佳宇, 张松航, 唐书恒, 等. 云南老厂雨汪煤层气区块气水成因及产能响应[J]. *现代地质*, 2022, 36(5): 1341–1350.
- [28] Chen B Y, Fang L J, Lang Y C, et al. Chronological study of coal-seam water and its implication on gas production in the South Qinshui Basin[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2024, 98(1): 207–219.
- [29] 杨兆彪, 吴丛丛, 朱杰平, 等. 中国煤层气井产出水地球化学研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(1): 110–117.
- [30] Zhao L, Dai S F, Nechaev V P, et al. Enrichment origin of critical elements (Li and rare earth elements) and a Mo-U-Se-Re assemblage in Pennsylvanian anthracite from the Jincheng Coalfield, southeastern Qinshui Basin, Northern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103184.
- [31] 何锦, 张福存, 韩双宝, 等. 中国北方高氟地下水分布特征和成因分析[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 621–626.
- [32] 熊小辉, 肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. *地球与环境*, 2011, 39(3): 405–414.
- [33] Ren Z L, Xiao H, Liu L, et al. The evidence of fission-track data for the study of tectonic thermal history in Qinshui Basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(1): 104–110.
- [34] Ying J F, Zhang H F, Tang Y J. Crust–mantle interaction in the central North China Craton during the Mesozoic: evidence from zircon U–Pb chronology, Hf isotope and geochemistry of syenitic–monzonitic intrusions from Shanxi Province[J]. *Lithos*, 2011, 125(1–2): 449–462.
- [35] Handa B K. Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India[J]. *Groundwater*, 1975, 13(3): 275–281.
- [36] 孙富民. 山西省石炭-二叠纪主采煤层中氟元素的含量与分布特征[J]. *中国煤炭地质*, 2018, 30(8): 13–17.
- [37] 刘汉斌, 李森, 郭彦霞, 等. 山西煤中有害微量元素分布特征与富集规律[J]. *洁净煤技术*, 2017, 23(3): 20–23.
- [38] Guo Q H, Wang Y X, Ma T, et al. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 93(1): 1–12.
- [39] 张鹏, 张绍群, 解锡超, 等. 沁水煤田15号煤中氟的赋存状态及其沉积环境分析[J]. *中国煤炭地质*, 2021, 33(3): 1–6, 42.
- [40] Neculita C M, Rosa E. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 491–510.
- [41] Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(2): 135–148.
- [42] Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3–21.

- [43] Hou Y H, Liu D N, Zhao F H, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of coal from the Southeastern Qinshui Basin: implications for the enrichment and economic value of Li and REY[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 264: 104136.
- [44] 邓文兵, 张彦文, 孔令湖, 等. 中国锰矿资源现状与国家级锰矿床实物地质资料筛选[J]. *中国矿业*, 2019, 28(9): 175–182.
- [45] Han J Q, Yu H M, Zi W W. Carboxylic acid-directed manganese(I)-catalyzed regioselective hydroarylation of unactivated alkenes[J]. *Organic Letters*, 2022, 24(33): 6154–6158.
- [46] 曾昭华, 蔡伟娣, 张志良. 地下水中锰元素的迁移富集及其控制因素[J]. *资源环境与工程*, 2004, 18(4): 39–42.
- [47] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
- [48] Aller R C, Blair N E, Xia Q, et al. Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments[J]. *Continental Shelf Research*, 1996, 16(5–6): 753–786.
- [49] 洪慧, 李娟, 汪洋, 等. 基于统计学方法的地下水水质评价与成因分析: 以齐齐哈尔市为例[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(4): 431–439.
- [50] 薛莉娉, 唐玉朝, 李圭白, 等. 水环境中锰的迁移转化机理及其研究进展[J]. *给水排水*, 2022, 58(4): 21–28, 34.
- [51] Homoncik S C, MacDonald A M, Heal K V, et al. Manganese concentrations in Scottish groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(12): 2467–2473.
- [52] Guo C, Yang J X, Wang W, et al. Method for determining the feasibility of coalbed methane coproduction based on trace elements in produced water: a case study of the Hancheng Block, southeastern Ordos Basin, China[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 231: 212274.
- [53] 秦勇, 张政, 白建平, 等. 沁水盆地南部煤层气井产出水源解析及分层排采可行性判识[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(9): 1892–1898.
- [54] Guo Z D, Bao Y, Wang Y B, et al. Hydrogeochemical characteristics and water-rock interaction mechanism of coalbed-produced water in the Linfen mining area, eastern margin of Ordos Basin, China[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2023, 10: 1108520.
- [55] Tong C X, Huang H Z, He H, et al. Chemical characteristics and development significance of trace elements in produced water with coalbed methane in Tiefia Basin[J]. *American Chemical Society Omega*, 2019, 4(17): 17561–17568.
- [56] Yang Z B, Qin Z H, Wang G C, et al. Environmental effects of water product from coalbed methane wells: a case study of the songhe well group, western Guizhou, China[J]. *Natural Resources Research*, 2021, 30(5): 3747–3760.
- [57] 秦彬超, 杨兆彪, 高为. 煤层气井产出水环境效应及其成因: 以黔西松河区块GP井组为例[J]. *地球科学*, 2023, 48(3): 1246–1258.
- [58] Zhang Z, Yan D T, Zhuang X G, et al. Hydrogeochemistry signatures of produced waters associated with coalbed methane production in the Southern Junggar Basin, NW China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(31): 31956–31980.
- [59] 秦兵, 李俊霞. 大同盆地高氟地下水水化学特征及其成因[J]. *地质科技情报*, 2012, 31(2): 106–111.

Geochemical Characteristics and Environmental Significance of Trace Elements in Co-produced Water of Coalbed Methane in Qinshui Basin

FANG Lujia, CHEN Biying, NAI Hui, LIU Yi, CUI Lifeng, XU Sheng

(School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In the process of energy structure adjustment, as an unconventional natural gas resources, the development and utilization of coalbed methane (CBM) has gradually attracted attention, since CBM is an important unconventional natural gas resources. The large amount of water produced by the exploitation of coalbed methane has therefore raised concerns about water pollution and other related environmental issues. Qinshui Basin is an important area for the development of CBM in China. This study analyzed samples from 6 blocks in the Qinshui Basin to trace the source and evolution of trace elements in CBM co-produced water, and provided geochemical data support for the follow-up treatments. The main trace element compositions of the water samples in Qinshui Basin include Li, B, F, Mn, Fe, Sr, and Ba. Particularly, F and Mn levels exceed the Chinese drinking water health standards by 7 times and 1.4 times, respectively, corresponding to groundwater quality standards of Class V and Class III-IV. The long-term accumulation of elements due to CBM exploitation poses a serious threat to the surrounding environment and human health. Magmatic activities bring a large amount of F to the coal seam in Qinshui Basin. The local water environment, riched in HCO_3^- , promotes the dissolution of fluoride-containing minerals. The situation of Mn exceeding the standard was the most serious in Yushe and Zhengzhuang. The dissolution of manganese siderite is the main control factor for high concentration of dissolved Mn in coal seam water, and with the increase of buried depth of coal seams and the decrease of pH value, Mn is gradually enriched in CBM co-produced water. The phenomenon of F and Mn exceeding the standard exists widely in coal seam water in China. It is necessary to take appropriate treatment measures for F and Mn before discharging CBM co-produced water.

Keywords: Qinshui Basin; coalbed methane co-produced water; water quality; trace elements