

Badanie zanieczyszczenia wód podziemnych w rejonie Pavillion w stanie Wyoming  
(Projekt)

## **Dominic C. DiGiulio, Richard T. Wilkin, Carlyle Miller**

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska  
Biuro ds Badań i Rozwoju  
Laboratorium Badań Krajowego Zarządzania Ryzykiem  
919 Kerr Research Drive  
Ada, OK 74820

## **Gregory Oberley**

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska  
Region 8  
1595 Wynkoop Street  
Denver, CO 80202

## **Uwaga**

Sprawozdanie to zostało zweryfikowane i zatwierdzone przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska w Biurze Badań i Rozwoju. Zatwierdzenie nie oznacza, że zawartość musi odzwierciedlać poglądy i politykę Agencji, a wzmianki o nazwach firm lub produktów nie stanowi aprobaty lub rekomendacji do użytku.

## **Wstęp**

Agencja Ochrony Środowiska USA (EPA) jest zobowiązana przez Kongres ochroną powierzchni ziemi, powietrza i zasobów wodnych. Na podstawie mandatu krajowych przepisów ochrony środowiska, Agencja stara się opracować i wdrażać działania prowadzące do kompatybilnej równowagi między działalnością człowieka i zdolnością systemów naturalnych do wspierania i rozwoju życia. Naukowe ramię EPA, Biuro Badań i Rozwoju (ORD), prowadzi wiodące badania, które pomagają zapewnić solidną podstawę nauki i technologii na rzecz Agencji. Praca w laboratoriach, ośrodkach badawczych i biurach ORD na terenie całego kraju pomaga poprawiać jakość powietrza, wody, gleby oraz sposobu w jaki używamy tych zasobów. Badania opisane w tym raporcie zostały zaprojektowane i przeprowadzone przez ORD w Krajowym Laboratorium Badawczym Zarządzania Ryzykiem w Ada w Oklahomie, w ścisłej współpracy z naukowcami z regionu EPA 8 w Denver, Colorado.

## **Podziękowania**

Autorzy, dziękują za cenne uwagi od 1 wewnętrznego i 3 zewnętrznych recenzentów które zostały użyte do poprawy tej pracy. Chcielibyśmy również podziękować dr Randall Ross, dr Junqi Huang, dr Doug Beak, Steve Acree, Tony Lee, Ken Jewell Tim Lankford, Russell Neil, i Kristie Hargrove z ORD / NRMRL (National Risk Management Research Laboratory - Krajowe Laboratorium Badawcze Zarządzania Ryzykiem) w Ada oraz Christopher Ruybal i Alexandra Kirkpatrick (współpracujący studenci) za pomoc w pobieraniu próbek wód podziemnych i gazu. Chcielibyśmy podziękować dr Jennifer Gundersen z laboratorium regionu EPA 3 za przeprowadzenie analizy próbek wody na obecność glikoli i 2-butoksyetanolu i dr William Batschelet z laboratorium regionu EPA 8 za przeprowadzenie i zorganizowanie analizy próbek wody. Dziękujemy również Johnowi Coxowi, Steve Markham, Tracy Pardue, dr Feng Lu, Joseph Karikari, Lisa Hudson, dr Lisa Sujith Kumar, Mr Joe Tyburski, David Kessler, Jim Wilson (Shaw Environmental and Infrastructure), Mark White, Lynda Callaway i Dennis Miller (ORD / NRMRL w Ada) za wsparcie analityczne. Chcielibyśmy podziękować Nathan Wiser,

Robert Parker, Johanna Miller z regionu EPA 8 i Ron Mellor (pracownik SEE - Senior Environmental Employment) za pomoc w interpretacji danych oraz liczne pomocne uwagi. Chcielibyśmy podziękować Steve Vandegrift z ORD / NRMRL w Ada za pomocne komentarze w ulepszaniu aspektów QA / QC tego badania i nadzorowanie rozwoju QAPP i ADQs. Chcielibyśmy podziękować dr John Wilson za pomoc w interpretacji danych. Jesteśmy wdzięczni Ayn Schmit z regionu EPA 8 i dr David Jewett z ORD / NRMRL / Ada za nieustające wsparcie w swoich zadaniach kierowniczych i zdolność do skutecznego komunikowania szczegółów technicznych tego rękopisu dla innych. Chcielibyśmy wyrazić naszą wdzięczność dla Jeff Locker ZoeAnn Randall za dostęp do ich własności w celu założenia otworów monitoringowych i pana Ludwika Meeks za dostęp do jego własności w celu opróbowania studni. Jesteśmy wdzięczni Panu John Fenton za dostęp do jego nieruchomości w celu pobierania próbek ze studni i ułatwienie kontaktu z innymi właścicielami w okolicy. Jesteśmy wdzięczni pani Kathy Tynsky z SRA za pomoc w tworzeniu grafiki w tym dokumencie.

## Rozszerzony Abstrakt

W odpowiedzi na skargi właścicieli studni dotyczące smaku i zapachu wody, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska zainicjowała badanie wód gruntowych w okolicy miasta Pavillion w stanie Wyoming w ramach Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (ustawa dotycząca odpowiedzialności i kompensacji za szkody środowiskowe). W formacji Wind River znajdują się główne zasoby wód dla użytku komunalnego i rolniczego (rancza, rolnictwo) w rejonie Pavillion, które spełniają definicję Agencji podziemnych zasobów wody pitnej (USDW - Underground Source of Drinking Water). Domowe ujęcia wód na obszarze badań pokrywają się z obszarem występowania złóż gazu w Pavillion na którym znajduje się 169 odwiertów eksploatujących gaz z dolnej partii formacji Wind River i z formacji Fort Union. Szczelinowanie hydrauliczne w odwiertach produkujących gaz miało miejsce na głębokości 372 metrów, a przypowierzchniowe cementowanie i obudowa do 110 metrów pod powierzchnią terenu. Przydomowe i gospodarcze studnie w okolicy są zafiltrowane do 244 metrów pod powierzchnią ziemi. Z wyjątkiem dwóch otworów produkcyjnych, przypowierzchniowe cementowanie i orurowanie odwiertów gazowych nie sięga poniżej maksymalnej głębokości studni na obszarze badań. Na tym obszarze znajdują się co najmniej 33 osadniki używane do składowania lub unieszkodliwiania odpadów wiertniczych, zużytej płuczki i płynu szczelinującego. Celem badań Agencji było ustalenie obecności, a nie zasięgu, zanieczyszczenia wód gruntowych, w warstwie wodonośnej i, jeśli to możliwe, odróżnienie płytkich ognisk zanieczyszczeń (wykopy, szamba, systemy rolnicze i domowe) od głębszych (odwierty gazowe).

Agencja przeprowadziła cztery sesje opróbowania (Faza I - IV) od marca 2009 r. do kwietnia 2011. Próbkę wód podziemnych były pobierane w studniach przydomowych i w dwóch ujęciach miejskich w miejscowości Pavillion w fazie I. Wykrycie metanu i węglowodorów rozpuszczonych w kilku studniach przydomowych było przyczyną kolejnej serii prób w styczniu 2010 (Faza II). Podczas tej fazy, EPA pobrała dodatkowe próbki wód podziemnych ze studni przydomowych i gospodarskich i z 3 płytkich studni monitoringowych oraz próbki gleby z obrzeży trzech znanych lokalizacji osadników. Wykrycie podwyższonego poziomu metanu i pochodnych oleju napędowego (DRO - diesel range organics) w głębokich studniach przydomowych skłoniło Agencję, aby zainstalować 2 monitoringowe studnie głębinowe zafiltrowane na głębokościach 233 - 239 metrów (MW01) i 293 - 299 metrów (MW02) poniżej powierzchni terenu, w czerwcu 2010 r. w celu lepszej oceny głębszych źródeł zanieczyszczenia. Koszt wiercenia głębokich otworów, którym było zapobieganie erupcjom gazu, był głównym czynnikiem ograniczającym liczbę otworów monitoringowych. We wrześniu 2010 roku (faza III),

EPA zebrała próbki gazu z obudowy oraz z MW01 i MW02. W październiku 2010, EPA zebrała próbki wody gruntowej z MW01 i MW02 oprócz wielu próbek ze studni przydomowych. W kwietniu 2011 (Faza IV), EPA ponownie opróbowwała 2 głębokie studnie monitoringowe, aby porównać poprzednie wyniki i rozszerzyć listę analitów o glikole, alkohole i kwasy o małej masie cząsteczkowej. Wykrycie wysokich stężeń benzenu, ksylenu, pochodnych benzyny, pochodnych oleju napędowego i węglowodorów usuwalnych w próbkach wód podziemnych z płytkich studni monitoringowych blisko osadników wskazują, że są one źródłem zanieczyszczenia płytkich wód podziemnych na obszarze badań. Kiedy rozpatrywać oddzielnie, osadniki stanowią potencjalne źródło zlokalizowanych zanieczyszczeń wody gruntowej o nieznanym zasięgu. Kiedy traktować jako całość, reprezentują one potencjalne szersze źródło zanieczyszczenia płytkich wód podziemnych. Znaczna część studni przydomowych i gospodarskich na obszarze badań jest dość płytka (do 30 metrów poniżej powierzchni terenu), i do nich mogą napływać te zanieczyszczenia. Określenie źródeł geochemicznych anomalii nieorganicznych i organicznych w głębszych wodach podziemnych było znacznie bardziej skomplikowane niż określenie tych źródeł w płytkich wodach wymagających stosowania wielu linii rozumowania co jest typowym podejściem do złożonych badań naukowych. Wartości pH w MW01 i MW01 są silnie alkaliczne (11,2-12,0) z czego za 94% całkowitej zasadowości odpowiada jon wodorotlenkowy, co sugeruje obecność mocnej zasady jako czynnika sprawczego. Modelowanie ścieżki reakcji wskazuje że siarczanowo-sodowy typ wód podziemnych, typowy dla głębszych partii formacji Wind River, daje niewielki opór podniesionej wartości pH po niewielkim dodatku wodorotlenku potasu. Wodorotlenek potasu był używany do sieciowania i w roztworze w szczelinowaniu hydraulicznym. Geochemia nieorganiczna wód gruntowych z głębokich studni monitoringowych jest wyraźnie różna od tej z wód w studniach przydomowych i od przewidywanego składu w formacji Wind River. Stężenie potasu w MW02 (43,6 mg / liter) i w MW01 (54,9 mg / liter) jest między 14,5 i 18,3 razy wyższe od wartości w studniach przydomowych i od wartości spodziewanych w formacji. Stężenie chlorków w MW02 (466 mg / liter) jest 18 razy wyższe od średniego stężenia chlorków (25,6 mg / liter) obserwowanego w wodach podziemnych w studniach przydomowych i spodziewanych w tej formacji. Wzrost zawartości chlorków w tych studniach jest znaczące, ponieważ regionalne tendencje anionowe wykazują spadek stężeń chlorków wraz z głębokością. Ponadto, studnie monitoringowe wykazują niskie stężenia wapnia, sodu i siarczanów w porównaniu z ogólną tendencją obserwowaną w studniach przydomowych. Formulacja płynu szczelinującego stosowanego do szczelinowania z pianą dwutlenku węgla zazwyczaj zawierały 6% chlorku potasu. Metaboran potasu był używany do sieciowania. Wodorotlenek potasu był używany do sieciowania i w roztworze. Chlorek amonu był stosowany do sieciowania. Znaczna ilość syntetycznych związków organicznych została wykryta MW01 i MW02. Izopropanol wykryto w MW02 MW01 odpowiednio w stężeniach 212 i 581 µg na liter. Glikol dietylenowy wykryto w MW01 i MW02 w stężeniach 226 i 1570 µg na liter odpowiednio. Glikol trietylenowy wykryto MW01 i MW02 w stężeniach 46 i 310 µg na liter, odpowiednio. Innym związkiem jest alkohol tert-butyłowy, który wykryto MW02 w stężeniu 4470 µg na liter. Izopropanol stosowany był w biocydach, środkach powierzchniowo czynnych, opóźniających rozpad żelu, i w środkach spieniających. Glikolu dietylenowego użyto w środku spieniającym i w roztworze. Glikolu trietylenowego użyto w roztworze. Alkohol tert-butyłowy jest produktem rozpadu metylo-tert-butyłowego eteru (dodatek do paliwa) i wodoronadtlenku tert-butyłu (substancja stosowana do opóźniania rozpadu żelu w szczelinowaniu hydraulicznym). Material Safety Data Sheets (MSDS - karty charakterystyk substancji) nie wskazują że paliwa lub wodoronadtlenek tert-butyłu były stosowane w złożu gazu Pavillion. Jednak karty charakterystyk substancji (MSDS) nie zawierają informacji zastrzeżonych i składników

chemicznych wielu dodatków. Źródło alkoholu tert-butyłowego nadal pozostaje nieznane. Jednakże, alkohol tert-butyłowy, nie występuje naturalnie w wodach podziemnych. Benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX) wykryto odpowiednio MW02 w stężeniach 246, 617, 67 i 750  $\mu\text{g}$  na litr. Trimetylobenzeny wykryto MW02 w stężeniu 105  $\mu\text{g}$  na litr. Pochodne benzyny wykryto w MW01 i MW02 w stężeniach 592 i 3710  $\mu\text{g}$  na litr. Pochodne oleju napędowego wykryto w MW01 i MW02 w stężeniach 924 i 4050  $\mu\text{g}$  na litr. Rozpuszczalnik aromatyczny (zazwyczaj mieszanina BTEX) był użyty w substancji opóźniającej rozpad żelu. Pochodne oleju napędowego (mieszanina nasyconych i aromatycznych węglowodorów i tym naftalenów alkilobenzenów) był użyty w polimerze guar, w płynnym koncentracie żelu i w rozpuszczalniku. Rafinatów naftowych (mieszanina parafin, cykloalkanów, olefin i węglowodorów aromatycznych) użyto w substancjach opóźniających rozkład żelu. Ciężka aromatyczna ropa naftowa (mieszanina węglowodorów alkalicznych, aromatycznych i cykloalkanów) była zastosowana w substancjach powierzchniowo czynnych i w rozpuszczalniku. Toluenu, ksylenu użyto w substancjach ułatwiających przepływ i opóźniających rozpad żelu. Wykrycia związków organicznych były liczniejsze i wykazywały wyższe stężenia w studniach monitoringowych. Naturalne produkty rozkładu zanieczyszczeń organicznych takich jak i glikole BTEX obejmują kwas octowy i benzoesowy. Te produkty rozpadu są częstsze w płytszej ze studni monitoringowych, sugerując w migrację pionową i poziomą z naturalną degradacją i akumulacją produktów pochodnych. Gradienty hydrauliczne są aktualnie nieokreślone na obszarze badań. Jednakże, warunki przepływu w wielu głębokich studniach gospodarskich sugerują, że istnieją gradienty skierowane ku górze na obszarze badań. Alternatywne wyjaśnienia zostały starannie rozważone, aby wyjaśnić poszczególne zestawy danych. Jednak, gdy rozpatrywane są wspólnie z innymi faktami, dane wskazują na prawdopodobny wpływ na wody podziemne, który można wyjaśnić szczelinowaniem hydraulicznym. Przegląd sprawozdań z oddania odwiertu do użycia i badań cementacji w okolicach MW01 i MW02 wskazują na przypadki sporadycznego łączenia na zewnątrz obudowy bezpośrednio po szczelinowaniu hydraulicznym. Ponadto, jest tam niewielka lateralna i pionowa ciągłość hydraulicznie szczelinowanych ciasnych (zdiagenezowanych) piaskowców i brak litologicznych barier (lateralnie ciągłe warstwy łupków), które mogłyby zatrzymać pionową migrację ku górze substancji używanych do szczelinowania hydraulicznego w przypadku wycieku ze szczelin. W przypadku wycieków z piaskowców, pionowa migracja cieczy może również wystąpić przez pobliskie odwierty. Na przykład, w jednym z odwiertów zapiski wykazują brak cementowania do głębokości 671 m poniżej powierzchni terenu. Szczelinowanie hydrauliczne miało miejsce powyżej tej głębokości w pobliskich odwiertach produkcyjnych. Podobne sposoby rozumowania zostały wykorzystane do oceny obecności gazu w studniach monitoringowych i przydomowych. Porównanie składu gazu i wartości stabilnych izotopów węgla wskazują, że gaz w odwiertach produkcyjnych i monitoringowych ma podobne termogeniczne pochodzenie i nie przeszedł prawie żadnej degradacji. Podobna ewaluacja w studniach przydomowych sugeruje obecność gazu o termogenicznym pochodzeniu przechodzącym biodegradację. Obserwacja ta jest zgodna ze wzorem dyspersji i degradacji migracji ku górze obserwowanej dla związków organicznych. Podwyższone poziomy rozpuszczonego metanu w studniach przydomowych zwiększają się w tych studniach, które znajdują się w sąsiedztwie odwiertów produkcyjnych gazu. Stężenia metanu blisko powierzchni terenu okazują się być najwyższe na obszarze obejmującym MW01. Wody podziemne są nasycone metanem w MW01 która jest zafiltrowana na głębokości (239 metrów pod powierzchnią ziemi) typowej dla głębszych studni przydomowych w okolicy. Erupcja gazu miała miejsce podczas wiercenia studni przydomowej, na głębokości zaledwie 159 metrów pod powierzchnią ziemi w pobliżu

MW01. Zapiski dla separatora przeprowadzone w 1980 r. (z okresu sprzed intensywnej produkcji gazu oraz zakładania odwiertów) znajdującego się tylko 300 metrów od miejsca erupcji nie wskazuje na pojawy gazu (charakterystyczne piki chromatografu gazowego) w obrębie 300 metrów. Ponownie, z wyjątkiem dwóch otworów produkcyjnych, obudowy otworów produkcyjnych gazu nie sięgają poniżej maksymalnej głębokości studni przydomowych na obszarze badań. Znaczna ilość otworów produkcyjnych w okolicach MW01 ma sporadyczne łączenie lub brak cementowania na dużych odcinkach pionowych. Ponownie, alternatywne wyjaśnienia danych zostały uwzględnione. Mimo, że pewnych naturalnych migracji gazu należy spodziewać się nad złożem gazu, takim jak Pavillion, dane sugerują, że nastąpiła zwiększona migracja gazu w wodach podziemnych na głębokościach wykorzystywanych do zaopatrywania mieszkańców w wodę. Dalsze badania będą potrzebne do ustalenia zakresu migracji gazu oraz procesów przemiany i transportu wpływających na migrację gazu do studni przydomowych.

## 1. 0

### Obszar badań

Na początku 2008 r. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) otrzymała skargi od kilku właścicieli studni w pobliżu miasta Pavillion w stanie Wyoming odnośnie budzącego zastrzeżenia smaku i zapachu wody po szczelinowaniu hydraulicznym w pobliskich odwiertach gazowych. W odpowiedzi na te skargi, EPA zainicjowała kompleksowe badania wód podziemnych we wrześniu 2008 roku w ramach Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act. Obszar badań jest słabo zaludnionym obszarem wiejskim w środkowo-zachodniej części Wyoming bezpośrednio na wschód od miasta Pavillion. Teren zagospodarowywany jest przez mieszkańców głównie pod hodowlę (koni i bydła) oraz produkcję siana dla zwierząt i na sprzedaż. Pola są okresowo zalewane wodą z kanałów i rowów. Przydomowe studnie na obszarze badań są położone na złożu gazu, które jest jednym z kilku złóż w obrębie Wind River Basin - dużej, złożonej, strukturalnej, asymetrycznej, głębokiej niecki sedymentacyjnej obejmującej znaczną część centralnego Wyoming (Ryc. 1). Odwierty za ropą i gazem wywiercono w w latach 50-tych XX wieku. Komercyjna eksploatacja gazu ziemnego ze złoża rozpoczęła się w 1960 (Single 1969), a produkcję zintensyfikowano od późnych lat 90-tych do roku 2006 (Ryc. 2). Na tym obszarze znajduje się obecnie 169 pionowych odwiertów produkcyjnych. Dziewięćdziesiąt siedem odwiertów produkcyjnych jest oznaczonych jako "Tribal Pavillion" i podlegają Urzędowi Zagospodarowania Terenu (US Bureau of Land Management - BLM). Pozostałe odwierty są oznaczone jako "Pavillion Fee" i podlegają Wyoming Oil and Gas Conservation Commission (WOGCC).

*Ryc. 1. (a) Położenie Wind River Basin w Wyoming. (b) Położenie złoża gazu Pavillion w niecce Wind River (Johnson et al. 2007).*

Przegląd danych o odwiertach produkcyjnych uzyskanych on-line z WOGCC wskazuje, że szczelinowanie hydrauliczne w studniach produkcji gazu miało miejsce już 372 m (1220 stóp) poniżej powierzchni gruntu, a obudowa odwiertów produkcyjnych na głębokości 110 m (361 stóp). Informacje uzyskane z Biura Inżyniera Stanu Wyoming i właścicieli nieruchomości wskazują, że studnie przydomowe (w tym także gospodarskie) na obszarze badań są zafiltrowane do głębokości 244 m (800 stóp). Z wyjątkiem dwóch odwiertów produkcyjnych, obudowa otworu produkcyjnego nie sięga poniżej maksymalnej głębokości studni przydomowych na obszarze badań (Ryc. 3). Eksploatacja gazu ma miejsce zarówno z formacji Wind River (dolny eocen) jak i z niżejległej formacji Fort Union (paleocen) (Ryc. 4). Formacja Wind River zbudowana jest z naprzemiennych warstw piaskowców i łupków z gruboziarnistymi osadami

meandrujących rzek (Osiensky et al. 1984) i rozciąga się od powierzchni do głębokości 1036 m (3400 stóp). Miąższość formacji Fort Union wynosi od 762 do 914 m (2500 do 3000 stóp) na tym obszarze (Flores i Keighin 1993). Ogniwo łupków Waltman w formacji Fort Union nie występuje w złożu gazu Pavillion. Najbardziej wydajna strefa wydobycia gazu w formacji Wind River znajduje w jej dolnej części i często ona jest eksploatowana (Single 1969). Gaz uwięziony jest w dolnej części formacji Wind River i Fort Union w pułapkach stratygraficznych w piaskowcach na grzbiecie i wzdłuż boków szerokiej kopuły (Mueller 1989, Keefer i Johnson 1993). W obu formacjach występuje znaczne pionowe i poziome zróżnicowanie stratygraficzne na niewielkich obszarach (Single 1969, Flores i Keighin 1993). Poszczególne piaskowce gazonośne obu formacji wykazują miąższość od 1 do 21 m, przy zmiennej przepuszczalności od 0,1 do 300 millidarcy i porowatości od 4 do 28 procent (Single 1969). Gaz z formacji Fort Union i niższych partii Wind River wykazuje niewielką zmienność  $\delta_{13C}$  dla metanu, etanu i propanu wraz z głębokością od dolnoeocenijskiej formacji Wind River do głębszych dojrzałych i post-dojrzałych górnokredowych skał macierzystych (**rys. 4**) sugeruje tendencję gazu do migracji ku górze (Johnson i Rice 1993, Johnson i Keighin 1998) z głębiej położonych skał macierzystych.  $\delta_{13C}$  jest zdefiniowana względem normy Pee Dee Belemnite (PDB) jako standardu odniesienia. Stosunek izotopów stabilnych jest definiowany jako względna różnica rzadziej występującego cięższego izotopu do częściej występującego lżejszego izotopu próbki w stosunku do wzorca.

*Ryc. 2. Chronologia oddawania do eksploatacji odwiertów w złożu gazu Pavillion.*

*Ryc. 3. Histogramy podsumowujące górną granicę perforacji odwiertów produkcyjnych, podstawę obudowy odwiertów produkcyjnych i podstaw zafiltrowania studni przydomowych.*

*Ryc. 4. Zgeneralizowane profile stratygraficzne i korelacje od dolnego karbonu do eocenu dla niecki Wind River w Wyoming. Złoże gazu Pavillion znajduje się w zachodniej części niecki Wind River. (Johnson et al. 2007)*

Wskaźniki są wyrażone w promilach (‰). Znaczna ilość dodatkowych danych odnośnie składu chemicznego i izotopowego jest dostępna dla formacji Wind River i Fort Union, lecz są to poufne informacje handlowe, zastrzeżone przez firmy eksploatujące złożo. Woda gruntowa z górnej części formacji Wind River jest głównym zasobem wody dla celów komunalnych i rolniczych na obszarze Pavillion (Water Plan dla Wyoming 2003). Formacja Wind River spełnia definicję podziemnych zasobów wody pitnej (USDW) na mocy US Code of Federal Regulations, 40, 144,3. Wydajność wody ze studni eksploatujących w górne partie formacji Wind River sięga nawet do 11 300 l / min z mineralizacją ogólną (TDS - total dissolved solids) w zakresie od 100 do 5110 mg / l (Wyoming State Plan Water 2003, Daddow 1996). Miasto Pavillion ma pięć ujęć miejskich zailtrowanych na głębokościach od 122 do 158 m, a średni dzienny pobór szacuje się na 60 000 l (Wyoming State Plan Water 2003). Płyny używane do szczelinowania hydraulicznego zatłaczano bezpośrednio do formacji Wind River.

## 2. 0

### Metodyka

Chronologia opróbowania

Cztery serie opróbowania (Faza I - IV) przeprowadzono począwszy od marca 2009 r. po kwiecień 2011 roku. W marcu 2009 r. (etap I), EPA pobrało 35 próbek wody z przydomowych studni (w tym dwóch próbek z systemów odwróconej osmozy) na obszarze badań i z 2 ujęć komunalnych w miejscowości Pavillion. Wykrycie metanu i węglowodorów rozpuszczonych w kilku studniach przydomowych skłoniło do pobrania drugiej serii próbek w styczniu 2010 (Faza II). Podczas tej fazy, EPA pobrała: (1) próbki wód podziemnych z 17 studni przydomowych (10 opróbowanych poprzednio), 4 studni

gospodarskich oraz 2 ujęć komunalnych, (2) próbkę filtra z systemu odwróconej osmozy, (3) próbki wód powierzchniowych i osadów z 5 miejsc wzdłuż Five-Mile Creek (ciek przecinający obszar badań), (4) próbki gazu i zużytej wody oraz skroplin (tylko związki organiczne) z 5 odwiertów produkcyjnych, oraz (5) próbki wody podziemnej z 3 płytkich studni monitoringowych i próbki gleby z obrzeża trzech znanych lokalizacji osadników. Wykrycie podwyższonego poziomu metanu i pochodnych oleju napędowego (DRO) w głębokich studniach przydomowych skłoniło EPA, aby zainstalować 2 monitoringowe studnie głębinowe w czerwcu 2010 roku w celu rozróżnienia potencjalnych głębokich ognisk zanieczyszczeń (np. związanych z produkcją gazu) od płytkich (np. osadniki). Studnie monitoringowe MW01 i MW02 zostały zafiltrowane odpowiednio na 233 - 239 m (765 - 785 stóp) i 293 - 299 m (960 - 980 stóp). Koszt wiercenia głębokich otworów, przy konieczności stosowania prewenterów, był głównym czynnikiem ograniczającym liczbę zainstalowanych studni monitoringowych. We wrześniu 2010 roku (faza III), EPA pobrała próbki gazu z obudowy MW01 i MW02. W październiku 2010, EPA pobrała próbki wody podziemnej z MW01 i MW02 oprócz wcześniej nieoprobowanych i dwóch poprzednio oprobowanych studni przydomowych. W kwietniu 2011 (Faza IV), EPA ponownie oprobowała 2 monitoringowe studnie głębinowe, aby porównać wyniki i rozwinąć listę analitów o glikole, alkohole i kwasy o małej masie cząsteczkowej. Z poprzednio badanych studni osiem przydomowych i trzy gospodarskie były również oprobowane w tej fazie. Chronologię próbkowania i metody analityczne dla wszystkich oznaczeń przedstawiono w tabeli A1. Położenie otworów produkcyjnych, studni monitoringowych i oprobowanych studni przydomowych zilustrowano na Ryc. 5.

Instalacja głębokich studni monitoringowych

EPA zainstalowała dwie głębokie studnie monitoringowe (oznaczone jako MW01 i MW02) za pomocą wiercenia z płuczką powietrzną (0 - 6 m głębokości) i z płuczką na bazie wody (od 6 m do głębokości docelowej). Wiercenie obrotowe z płuczką wybrano do instalacji studni głębinowych, ponieważ umożliwia ono stosowanie prewentera (głowicy przeciwerupcyjnej). Zastosowanie z takiej metody wiercenia było konieczne ponieważ erupcja gazu miała miejsce podczas instalacji studni przydomowej na głębokości zaledwie 159 m (522 stóp) w grudniu 2005 r. w okolicach MW01. Obie monitoringowe studnie głębinowe były zlokalizowane z dala od odwiertów produkcyjnych gazu, znanych lokalizacji osadników, i obszarów składowania odpadów komunalnych (porzucone maszyny). Nie było żadnych incydentów wycieku paliwa wykorzystywanego do zasilania pomp i generatorów. Wiercenie obrotowe wymagało użycia płuczki, aby usunąć zwierciny i dostarczyć substancji zapobiegających pęcznieniu łupków podczas wiercenia i instalowania studni. Smar Jet Lube Well Guard nie zawierający węglowodorów został użyty na zewnętrznych gwintach przedłużacza wiertła i na podwodnych połączeniach rury. W skład płuczki wchodziły wody podziemne, wody z ujęcia wody pitnej z Riverton, Wyoming (transportowane na miejsce przez cysterny), Quik-Gel - wysokowydajny bentonit i dodatki wymienione w tabeli 1. Wodę z ujęcia zmieszano z bentonitem, aby utworzyć płuczkę wiertniczą. pH płuczki wahało się pomiędzy 8 - 9. Aqua Clear (Halliburton) zastosowano w celu ułatwienia usuwania płuczki. Dodatki rozcieńczono z wodą (1:20 do 1:100) i analizowano na pH, substancje nieorganiczne, organiczne, glikole i alkohole.

*Ryc. 5. Mapa ilustrująca lokalizację odwiertów ropy i gazu, oprobowane studnie przydomowe w serii PGDWxx (umieszczono tylko cyfry w celu zaoszczędzenia miejsca), dwie głębokie studnie monitoringowe i trzy płytkie studnie monitoringowe w pobliżu osadników. PGDW07 i PGDW08 to ujęcia w miejscowości Pavillion.*

Pomimo bardzo skoncentrowanego charakteru tych roztworów (niereprezentatywnego dla znacznie niższych poziomów w płuczce wiertniczej, patrz zalecane użycie mieszaniny wymienionych w **tabeli 1**), pH próbek wahało się od 6,6 do 11,2, stężenia

potasu wahały się pomiędzy 0,1, a 1,2 mg / l, chlorków od nie wykrywalnych do 214 mg / l, etanolu i izopropanolu mniejsze niż 90 mg / l, a acetonu, *tert-butanolu* (TBA), benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów (BTEX) trimetylobenzenów i glikoli nie wykryto (**Tabela 2**). Związki organiczne nie były oznaczane w gęstej sodzie kalcynowanej i Quik-żel, ponieważ stężenia rozpuszczonego węgla organicznego były niskie, ze względu na trudności w analizowaniu lepkiego żelu (Quik-Gel). Ponieważ wartości stężeń substancji nieorganicznych i organicznych zmierzone w dodatkach do płuczki nie pasują do zaobserwowanych w głębinowych studniach monitoringowych i ponieważ duże ilości wody gruntowej wypompowano ze studni w trakcie ich zakładania i przed pobraniem próbki, jest bardzo mało prawdopodobne, że na chemizm wód gruntowych wpłynęły dodatki do płuczki. Wieloskładnikowe próbki zwiercin były pobierane i wysyłane do TestAmerica Laboratories w Denver, Colorado według procedury Toxic Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Próbki analizowano na lotne związki organiczne według TCLP pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (GC-MS), zgodnie z EPA SW-846, Metody 1311/8260B i TCLP słabo lotnych związków organicznych (GC-MS), zgodnie z EPA SW-846 Metody 1311/8270C, TCLP dla metali zgodnie z EPA SW-846 Metody 1311 / 6010B, TCLP dla rtęci zgodnie z EPA SW-846 Metody 1311/7470A. Aceton, toluen, i meta- i paraksylen (razem) wykryto w próbce odpowiednio w stężeniach 6,9, 0,63 i 1,0 µg / L. Zwierciny zostały złożone na składowisku. Fotograficzny dziennik wiercenia, obiegu płuczki, badanie zwiercin, instalacji filtra i budowy studni znajduje się w dodatku C. Schematy budowy studni są zilustrowane dla MW01 i

MW02 na fig. 6A i 6B, odpowiednio. Podczas instalacji MW02, zwiercinom pozwolono opaść na zakończenie odwiertu i utworzyły one 5 metrową (17 stóp), podstawę do umieszczenia filtra. Zwiercin nie dodawano do odwiertu. Ponieważ w otworze MW01 filtr postanowiono umieścić znacznie powyżej zakończenia odwiertu, użyto zaprawy cementowej do tworzenia podstawy filtra. Nie używano smarów do mocowania części obudowy lub filtra. Filtry studzienne, sekcje obudowy i rura do cementowania zostały zmontowane nad ziemią (bez dotykania gleby) i umyte pod ciśnieniem (bez używania detergentów) przed założeniem. Lokalizacje MW01 i MW02 znajdowały na polach wykorzystywanych do uprawy lucerny z dala od odwiertów produkcyjnych i osadników. Zwierciny były stale sprawdzane podczas wiercenia poprzez ręczne wymywanie płuczki wiertniczej z fragmentów skalnych z obserwacjami zapisanymi w funkcji głębokości w zapiskach wiercenia. Po zakończeniu wiercenia, przeprowadzono badania geofizyczne otworowe (gęstości, oporności, potencjał naturalny gamma) przez Colog Inc, przed rozpoczęciem zakładania studni.

*Ryc. 6a. Schemat ilustrujący budowę MW01.*

*Ryc. 6b. Schemat ilustrujący budowę MW02.*

Badanie rezystywności i zwiercin wykazało podwyższoną oporność na głębokościach, gdzie zaobserwowano biały gruboziarnisty piaskowiec. Ta zależność została wykorzystana do umieszczenia filtrów w obu studniach głębinowych na najgłębszej obserwowanej warstwie białego gruboziarnistego piasku (**Rys. 7**). Białe gruboziarniste piaskowce w obszarze badań zawierają prawie nie zawierają przewarstwień łupków i wody podziemne w nich zawarte są wykorzystywane przez mieszkańców poprzez studnie przydomowe. Podczas wiercenia, płuczka i zwierciny były monitorowane na otwartym powietrzu w przenośnym płomieniowym i foto-jonizacyjnym detektorze (FID - flame-ionization detector/ PID - photo-ionization detector) TVA-1000B Thermo-Scientific używanym do monitorowania zdrowia i bezpieczeństwa. Porównanie odczytów FID i PID (odczyty PID pozostały w tle i nie są wrażliwe na metan) wskazuje na obecność metanu na różnych głębokościach pod powierzchnią ziemi w MW01 (**fig. 7**).

Pobieranie próbek wody podziemnej z monitoringowych studni głębinowych w fazie III i IV



Wody podziemne w głębokich studniach monitoringowych były opróbowywane przy użyciu specjalnych przeciwwybuchowych pomp głębinowych (10-cm Franklin Electric 3HP). Studnie przepłukano przy przepływie od 5 do 30 l / min. Szybkość pompowania mierzono stosując model TM0050 przepływomierz turbinowy w połączeniu z modelem FM0208 kontrolera przepływu wyprodukowanego przez Turbines Inc. Spadek podczas pompowania mierzono czujnikiem sonarowym poziomu wody otrzymanym z Eno Scientific, Inc (Model WS2010 PRO). Strumień został podzielony, a z nich pierwszy jest wylewany, a drugi kierowany jest do komór przepływowych wyposażonych w wieloparametrową sondę 5600 YSI, aby śledzić stabilizację pH (<0,02 standardowe jednostki na minutę), potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (<2 mV na minutę), przewodności właściwej (<1% na minutę), rozpuszczonego tlenu (DO - dissolved oxygen), i temperatury. Objętości pompowania oczyszczającego przed pobraniem próbek wahały się od około 200 do 450 L (faza III) i od 1100 do 1250 L (faza IV). Niższe objętości w III fazie pobierania próbek były spowodowane początkową inwazją gazu do odcinków zafiltrowanych co spowodowało kawitację i obawy o długotrwałą pracę pompy. W czasie IV fazy próbkowania, zakłócające inwazje gazu nie były już obserwowane i zwiększone pompowanie oczyszczające mogło być stosowane. Mętność wynosiła od 1,7 do 29,7 (nefelometrycznych jednostek mętności NTU) w studniach przydomowych (faza III i IV). Zmętnienie w MW01 wyniosło 7,5 NTU w fazie III i 7,9 NTU w fazie IV. Zmętnienie w MW02 wyniosło 28,8 NTU w fazie III i 24,0 NTU w fazie IV. Pomiary mętności w MW01 i MW02 mogły zostać zakłócone przez wydzielanie się rozpuszczonego gazu. Fotograficzny dziennik opróbowania studni monitoringowych i przydomowych jest w **Dodatku D**. W kwietniu 2011, statyczny poziom wody w MW01 przed pompowaniem znajdowało się 61,2 m (200,8 m) poniżej górnej części obudowy (BTOC) zmierzone za pomocą Well Sounder 2010. Początkowy wydatek pompowania wynosił około 27,6 l / min. Wydatek zmniejszył się do około 24,2 l / min, w wyniku zwiększenia głębokości zwierciadła wody.

*Ryc. 7. Rezystywność jako funkcja głębokości w MW01 i MW02. MW01 i MW02 zostały zafiltrowane na głębokościach odpowiednio 233 - 239 m i 293 - 299 BGS m, w nawiązaniu do podwyższonej oporności i obecności piaskowca gruboziarnistego. Odczyty FID w MW01 oznaczają wykrycia metanu podczas rejestrowania płuczki na wolnym powietrzu. Monitoring FID w MW02 był sporadyczny i nie jest tutaj przedstawiony.*

Po około 30 minutach od rozpoczęcia pompowania, wydatek został zredukowany za pomocą zaworu do 7,6 l / min. Spowodowało to obniżenie zwierciadła wody o około 18,2 m (60 stóp) w studni na początku pobierania próbki (**fig. 8**). Biorąc pod uwagę, że długość zafiltrowanego odcinka wynosi tylko 6,1 m (20 stóp), oraz że pompa została założona około 0,6 m (2 stóp) powyżej filtra, oznacza to, że wody podziemne pobrane podczas opróbowywania pochodzą z warstwy wodonośnej bez zanieczyszczeń z obudowy studni. Całkowita objętość wody wypompowanej na początku pobierania próbki wynosiła około 1117 L. Statyczny poziom zwierciadła wody w MW02 przed rozpoczęciem pompowania znajdował się 80,5 m (264,2 m) poniżej górnej części obudowy mierzonej za pomocą Well Sounder 2010 (kwiecień 2011). Początkowy wydatek pompowania wynosił około 18,9 l / min. Czujnik sonarowy Eno Scientific nie był w stanie określić położenia zwierciadła wody przez większość cyklu pompowania być może ze względu na gwałtowne jego obniżanie się w studni. Opróbowanie wody rozpoczęło po wypompowaniu około 1249 l wody. Pompa uległa kawitacji po wypompowaniu około 1287 l. Pompa została stopniowo zatrzymana, pozostawiona do ostygnięcia i ponownie uruchomiona po około 10 minutach, aby dokończyć pobieranie próbki. Przykład odczytów przez komory przepływu w trakcie pompowania MW02 jest pokazany na **fig. 9**. Odczyty elektrody wykazują dość szybkie ustabilizowanie się pH i tlenu rozpuszczonego. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny stale zmniejszał się w tempie

zmiany spadku do pożądanego zakresu poniżej 2 mV na minutę pod koniec pompowania. Wskazania przewodności właściwej były typowo zmienne, prawdopodobnie ze względu na ciągłe odgazowywanie i powstawanie pęcherzy w czujniku przewodności. Po pomiarach terenowych utrwalone próbki wód gruntowych zebrano do butelek jak przedstawiono w tabeli B1. Próbkę pobierano w celu oznaczenia szerokiego zakresu substancji nieorganicznych, organicznych i stabilnych izotopów. 500 ml próbki pobrano do oznaczenia w terenie zasadowości, mętności, żelaza (II), i rozpuszczonego jonu siarczkowego. Zasadowość oznaczono na miejscu przez miareczkowanie stopniowe wody podziemnej kwasem siarkowym. Pomiar mętności wykonano za pomocą przenośnego miernika (Hach 2100Q). Oznaczenia rozpuszczonego jonu siarczkowego i żelaza (II) przeprowadzono odpowiednio przy użyciu metod kolorymetrycznych: błękitu metylenowego i 1,10-fenantroliny, (APHA 1998a, b). Próbkę pobraną w celu oznaczenia rozpuszczonych gazów, lotnych związków organicznych, słabo lotnych związków organicznych, pochodnych oleju napędowego, pochodnych benzyny, glikoli, kwasów o niskiej masie cząsteczkowej i  $\delta_{13}\text{C}$  /  $\delta\text{D}$  metanu nie zostały odfiltrowane.  $\delta\text{D}$  jest zdefiniowana przez normę - wiedeński standard średniej wody oceanicznej (VSMOW - Vienna Standard Mean Ocean Water). Próbkę pobraną do oznaczenia metali, anionów, nutrientów, rozpuszczonego węgla organicznego (DOC - Dissolved Organic Carbon), rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC - Dissolved Inorganic Carbon),  $\delta_{13}\text{C}$  rozpuszczonego węgla nieorganicznego i  $\delta_{18}\text{O}$  /  $\delta\text{D}$  dla wody filtrowano na miejscu przy użyciu filtra 0,45-mikronowej średnicy porów, w jednorazowych kapsułkach.  $\delta_{18}\text{O}$  jest zdefiniowana poprzez normę VSMOW.

*Ryc. 8. Zmiany położenia zwierciadła wody w funkcji czasu w MW01 w czasie pompowania oczyszczającej fazy IV. Początkowo wydatek pompowania wynosił 24,2 L / min. , a po około 30 minutach pompowania, wydatek zmniejszono do 7,6 l / min. Takie ograniczenie przepływu spowodowało częściowe podniesienie się zwierciadła wody i potwierdziło, że pompowano wodę z warstwy wodonośnej.*

*Ryc. 9 Odczyty z komór przepływu w funkcji czasu, dla przewodności właściwej, tlenu rozpuszczonego, pH i potencjału utleniania-redukcji (studnia MW02, faza IV próbkowania).*

Utrwalanie próbki i kryteria czasu przechowywania są wymienione w tabeli B1. Terenowa kontrola jakości (QC - Quality Control) próbek jest podsumowana w tabeli B2. Obejmowała ona kilka rodzajów próbek ślepych, próbek podwójnych oraz próbek matrycowej. Wszystkie te typy próbek QC zebrano, zachowano i analizowano za pomocą metod identycznych jak te stosowane do próbek wody pobranych w terenie (Tabela B1). Wymagania kontroli i zapewnienia jakości (QA - Quality Assurance / QC + Quality Control) dotyczące analizy metali i jonów głównych podsumowano w tabeli B3. Wymogi QA / QC dla analizy rozpuszczonych gazów, DIC, DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuszczony węgiel organiczny), lotnych substancji organicznych (VOC - Volatile Organic Compound), kwasów o małej masie cząsteczkowej i analizy stabilnych izotopów w wodzie podano w tabeli B4. Wymagania QA / QC dla analizy związków organicznych, pochodnych oleju napędowego i benzyny są podsumowane w tabeli B5. Wymagania QA / QC analizy glikoli podano w tabeli B6. Wyniki prób ślepych fazy III i IV fazy są w tabelach B7 do B12. Wykryte stężenia obserwowane w próbach ślepych wykazywały ogólnie bardzo niskie wartości i generalnie znacznie niższe niż stężenia mierzone w głębokich studniach monitoringowych. Niektóre ślepe próby wykazały obecność acetonu (1  $\mu\text{g}$  / l), meta- i para-ksylenu (do 0,7  $\mu\text{g}$  / l), toluenu (do 0,5  $\mu\text{g}$  / l), kwasu benzoowego (3  $\mu\text{g}$  / l), i glikolu tetraetylenowego (3  $\mu\text{g}$  / l). Stężenia tych analitów w MW01 i MW02 w fazie III i IV fazy pobierania próbek wahała się od: 80 do 641  $\mu\text{g}$  / l (aceton), od 0 do 750  $\mu\text{g}$  / l (razem ksylen), od 0,6 do 617  $\mu\text{g}$  / l (toluen), 209 do 457  $\mu\text{g}$  / l (kwas benzoowy), i 7 do 27  $\mu\text{g}$  / l (glikol tetraetylenowy). Wykryte

stężenia toluenu (faza III), ksylenu (faza IV) i glikolu tetraetylenowego (faza IV) w MW01 są około 2 razy wyższe od poziomów wykrywanych tych substancji chemicznych w niektórych próbkach ślepych. W konsekwencji, zgłaszane wykrycia i stężenia tych substancji chemicznych w MW01 były stosowane rozważnie w tym badaniu. W jednej z sześciu próbek ślepych pobranych na pochodne oleju napędowego, zaobserwowano podwyższone stężenie  $135 \mu\text{g} / \text{l}$  - 6 razy powyżej granicy wykrywalności (tab. B12), w pozostałych próbkach ślepych nie wykryto tych substancji ( $<20 \mu\text{g} / \text{L}$ ). Stężenia pochodnych oleju napędowego w głębokich studniach monitoringowych wahały się od 634 do  $4050 \mu\text{g} / \text{l}$ . Powielone próby pobierano w trzech miejscach w fazie III i IV. Wyniki dla podwójnych analiz przedstawione są w tabelach B13 i B14. Względne różnice procentowe były na ogół mniejsze niż 10% dla większości składników nieorganicznych wykazując bardzo dobrą precyzję. Względna różnica procentowa (RPD - relative percent difference) jest zdefiniowana jako: gdzie X1 = próbka i X2 = duplikat próbki. RPD dla metanu, lotnych związków organicznych i słabo lotnych związków organicznych były na ogół mniejsze niż 25% (tabela B14). Słabsza powtarzalność dla tych związków oznaczanych w MW02 wynika prawdopodobnie z trudności w pobieraniu próbek i zachowania wody, która jest przesycona gazem. Główne jony sprawdzono jakościowo przez obliczenia bilansu jonowego. Program AqQA (v. 1. 1. 1) został wykorzystany do oceny równowagi kation / anion, która wahała się od  $<0,1$  do 17,2% z 90% obliczonych wag lepiej niż 5%. Równowagi geochemiczne w wodach podziemnych zostały ocenione za pomocą programu Geochemist's Workbench (wersja 8; Bethke 1996). Specjacja i obliczenia równowag mineralnych zostały wykonane przez wprowadzenie stężeń głównych kationów ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), anionów ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), pH i temperatury. Dla próbek ze studni przydomowych stężenia wodorowęglanów były wyznaczane z pomiarów zasadowości. Dla studni głębinowych, ponieważ ich wody wykazują znaczną zasadowość pochodzącą od jonów wodorotlenkowych, stężenie rozpuszczonego węgla nieorganicznego wykorzystano do określenia udziału jonów węglanowych i wodorowęglanowych. Korekty aktywności dokonano za pomocą równania Debye'a-Hückela. Baza termodynamiczna LLNL (EQ3 / 6) została wybrana do wykorzystania w obliczeniach (Delany i Lundeen 1990). Symulacje modelowe prowadzono również poprzez śledzenie alkacymetrycznych ścieżek miareczkowania. Aby to zrobić, wprowadzono dodatkowy wpis został do bazy danych termodynamicznych opisujący rozpuszczalność KOH ( $\log K = 24.9$ ;  $\text{KOH}_{(s)} + \text{H}^+ = \text{K}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ).

Kontrole jakości danych (ADQs) zostały przeprowadzone przez wykonawcę zewnętrznego (niezależnie od tego badania) lub przez kierownika QA z EPA dla wszystkich analiz przeprowadzonych poza programem umów laboratoryjnych EPA (CLP - Contract Laboratory Program), z wyjątkiem danych zebranych podczas fazy I, które jest są jeszcze w toku opracowywania. To obejmowało dane z laboratorium regionu 8 w Golden, Kolorado, laboratorium regionu 3 w Fort Mead, Maryland, EPA ORD w Ada, Oklahoma, oraz Isotech Laboratories w Champaign, Illinois. Systemy techniczne audytu z Isotech Laboratories obejmowała wizytę na miejscu niezależnego wykonawcy i kierownika QA z EPA. Dwa audyty systemów technicznych w terenie zostały przeprowadzone przez niezależnego wykonawcę i kierownika QA EPA w celu zapewnienia zgodności w kategorii I (najwyższa z czterech poziomów EPA) zapewnienia jakości planu projektu (Quality Assurance Project Plan) ustalonego dla tej lokalizacji dla wód podziemnych i poboru próbek gazu.

Pobieranie próbek gazu z obudowy głębinowych studni monitoringowych w fazie III i IV. Próbkę gazu zostały zebrane z obudowy studni głębinowych poprzez podłączenie 12,7 mm korpusa NPT ze stali nierdzewnej Swagelok i trzpienia zamykającego Swagelok single-end do 12,7 mm do zaworu kulowego z mosiądzu. Trzpień został podłączony do rury o średnicy wewnętrznej 6,35 mm Masterflex Tygon i wyposażonej w 0,5

litrowy zbiornik Cali-5 Bond do pobierania próbek gazu wyposażony w zawór Leur-Fit TM oraz złącze Leur-taper Quick-Mate TM. Przenośna pompa perystaltyczna Masterflex E / S została zastosowana do ekstrakcji gazu przy wydajności 1 l / min. Próbkę pobierano po stabilizacji odczytów z przenośnego analizatora gazów GEM-2000 Plus CES-LANDTEC (> 1%) O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Opróbowanie metanu ze studni przydomowych za pomocą systemu zamkniętego w fazie IV

Podczas poboru próbek w fazie IV, woda w studniach przydomowych była badana za pomocą przenośnego FID / PID Thermo-Scientific TVA-1000B i 10 litrowej komórki zraszającej z pleksiglasu (**rysunek 10**). Próbkę z przydomowych studni były kierowane przez zamknięte (bez kontaktu z atmosferą, aby uniknąć odgazowania) przewody i gromadzone w 0,5-litrowych zbiornikach Cali-5 Bond. Ultraczysty azot wprowadzono do worków i umieszczono na wstrząsarce obrotowej na godzinę przed analizą z fazy gazowej na miejscu przy użyciu przenośnego GC wyposażonego w detektor przewodnictwa cieplnego. Odczyty z przenośnego FID zapewniały natychmiastowe wykrycie metanu w wodzie studziennej przed analizą GC. Próbkę została również przekazane do laboratorium EPA ORD w Ada, Oklahoma w celu analizy gazów rozpuszczonych.

Przegląd geofizyki otworowej

Dane z geofizyki otworowej, dostępne on-line od WOGCC, były wykorzystywane do mapowania litologii na obszarze badania. W zależności od studni, wykorzystywano różne kombinacje naturalnej promieniotwórczości, oporności, potencjału własnego, gęstości i porowatości neutronowej. Rozdzielczość profilowania była wystarczająca aby rozróżnić warstwy łupków o miąższości 1 m lub większej, lecz nie wystarczająca do rozróżnienia grubo-, średnio-i drobnoziarnistych piaskowców ani piaskowców zawierających różne proporcje łupków. Opisy zwiercin profilowanych w trakcie wiercenia studni monitoringowych i przydomowych uzyskanych od lokalnej firmy wiertniczej zostały wykorzystane do opisu utworów przypowierzchniowych. Ani wielkość ziarna, ani proporcje łupków w piaskowcach nie były na tyle zróżnicowane w pobliżu powierzchni, aby zachować spójność z wynikami badań geofizycznych. Litologia obszaru badań jest bardzo zmienna i trudna do korelacji nawet pomiędzy blisko położonymi odwiertami, zgodnie z innymi obserwacjami formacji Wind River (Osiensky 1984). Warstwy piaskowców i łupków okazały się być cienkie i o ograniczonym stopniu rozprzestrzenienia, znowu zgodne z wcześniejszymi obserwacjami litologii formacji Wind River (Single 1969, Flores i Keighin 1993).

Przegląd sprawdzania cementacji odwiertów

Wyniki badań cementacji odwiertów (CBL - Cement Bond Logs/ VDL - Variable Density Logs), były dostępne dla mniej niż połowy odwiertów produkcyjnych. Uzyskano je online z WOGCC aby ocenić integralność odwiertów. Sporadyczne łączenie jest zdefiniowane jako przedział o amplitudzie (mV) większa niż A 80 (EPA 1994) gdzie i A 80, A 0, A 100 = amplituda przy 80%, 0% i 100% odpowiednio. A 0 zazwyczaj odpowiada amplitudzie w wolnej rurze natomiast A 100 odpowiada najlepiej związanego przedziału na CBL. Przykłady "bez cementacji", "sporadycznej cementacji" i "dobrej cementacji" podane są w dodatku E. CBL i VDL zapewniają średnią ocenę objętości cementu w między obudową, a skałą w przestrzeni pierścieniowej i uważane są za mało precyzyjne w porównaniu narzędzi ultradźwiękowego obrazowania, które umożliwiają wykonanie skanu 360-stopniowego o wysokiej rozdzielczości jakości kontaktu obudowy i cementu (Bybee 2007). Akustyczne narzędzia obrazowania nie mierzą bezpośrednio szczelności cementacji. Zaobserwowano komunikację płynów pomiędzy przerwami pomimo oceny "doskonała" wiązania cementu (Boyd i in. 2006). Wszystkie CBL i VDL otrzymane od WOGCC odzwierciedlają warunki sprzed szczelinowania hydraulicznego.

**Ryc. 10.** Schemat zamkniętego (bez kontaktu z atmosferą) układu do próbkowania dla przydomowych studzienek. Przepływ wody przez krajowy dobrze i do komory przepływowej wynosił około 5 i 1 L / min. Nadmiar wody odprowadzany był przez zawór używany do pobierania próbek przed rozpoczęciem opróbowania. Przepływu gazu do komory zraszającej i komory przenośnego FID / PID wynosił około 20 i 1 l / min. Nadmiar powietrza odprowadzany był przez rozdzielacz powyżej komory zraszającej.

## 3. 0

### Wyniki i dyskusja

Badania wód podziemnych i próbek gleby w pobliżu Three Pits  
Istnieje co najmniej 33 osadników uprzednio używanych do składowania lub unieszkodliwiania odpadów wiertniczych, zużytej wody i płynu szczelinującego na obszarze badań. Trwają rozmowy z zainteresowanymi stronami w celu określenia lokalizacji, wyznaczenia granic i zasięgu (poziomego i pionowego), zanieczyszczenia związanego z tymi osadnikami. Operator rozpoczął rekultywację wybranych osadników. Stężenia pochodnych oleju napędowego i benzyny oraz węglowodorów usuwalnych, wykrytych w próbkach gleby z obszarów sąsiadujących z Three Pits, badanych w fazie II wynosiły odpowiednio 5010, 1760, i 6600 mg / kg (EPA 2010). Stężenia tych substancji w próbkach wód podziemnych z płytkich (4,6 m) studni monitoringowych wynosiły odpowiednio 2,4, 39 i 3,8 mg / l (EPA 2010). Różnorodne związki organiczne, w tym benzen, oraz sumę m- i p-ksylenu wykryto w stężeniach do 390 i 150 µg / L odpowiednio (EPA 2010), co wskazuje na osadniki jako ognisko zanieczyszczenia wód gruntowych na obszarze badań. Maksymalny poziom stężenia wg EPA (MCL) dla benzenu wynosi 5 µg / L. Geochemia związków nieorganicznych Wyniki badań substancji nieorganicznych dla wód gruntowych (wszystkie fazy) przedstawiono w tabeli A2A, a na rysunku 11 skład chemiczny głównych jonów w wodach podziemnych na obszarze Pavillion zmienia się w zależności od głębokości warstwy wodonośnej. Płytkie wody gruntowe (o głębokości poniżej 31 m) opróbowane w studniach przydomowych i gospodarskich mają odczyn niemal neutralny (pH 7,7 +/- 0,4, n = 19) (Ryc. 12) i reprezentują typ wód wodorowęglanowo-wapniowy. Wraz ze wzrostem głębokości, wody podziemne stają się umiarkowanie zasadowe (pH 9,0 +/- 1,0, n = 55) (Ryc. 12), i tylko z jednym wyjątkiem (MW02), dominują w nich jony siarczanowe i sodowe jako główna para kation - anion (Ryc. 11 i 12, Tabela A2a). Ten gradient pH w składzie chemicznym wody prawdopodobnie wynika z zastosowania na szeroką skalę wody z rzeki Wind River (Ryc. 11.) do nawadniania wspierającego wzrost plonu upraw, wydaje się być składem wody dla użytkownika docelowego

*Ryc. 11. Diagram Durova pokazujący trendy składu chemicznego wód podziemnych pobranych w fazach I - IV pobierania próbek i wody do nawadniania.*

*Ryc. 12. Trendy głębokościowe dla chlorków, pH, siarczanów i potasu (wypełnione czarne kwadraty = studnie domowe, wypełnione czerwone okręgi = studnie monitoringowe).*

Zmiana typu wód podziemnych z wodorowęglanowego, charakterystycznego dla wód z zasilania infiltracyjnego, do siarczanowego obejmuje wiele interakcji między wodą i skałami, w tym rozpuszczanie soli, mineralizacji węglanów i wymiany kationów dwudodatnich na sodowe (Morris i in. 1959). Mineralizacja ogólna wód nie przekracza 6000 mg / L we wszystkich próbkach wód podziemnych pobranych z głębokości do 296 m (rys. 11). Wskaźniki nasycenia gipsu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ), w zależności od stężeń siarczanów i wapnia, zilustrowano na Ryc. 13. Trend nasycenia gipsu sugeruje, że stężenia siarczanów w formacji wodonośnej są ograniczone przez rozpuszczalność gipsu. Woda gruntowa jest także blisko stanu równowagi z kalcytem,

który prawdopodobnie wpływa na pH oraz stężenia wapnia i wodorowęglanów. Niektórzy mieszkańcy opisywali tworzenie się osadu w próbkach wód podziemnych zebranych i przechowywanych w szklanych słojach. Osad utworzony w próbce wody podziemnej z PGDW05 analizowano metodą rentgenografii proszkowej i stwierdzono, że w osadzie dominuje kalcyt. Ponieważ rozpuszczalność kalcytu maleje wraz ze wzrostem temperatury, strącanie kalcytu jest prawdopodobnie wywołane przez ogrzanie próbki wody nasyconej kalcytem w warunkach normalnych. Geochemia wód podziemnych z monitoringowych studni głębinowych jest odmienna, od tej w wodach ze studni przydomowych. Wzrost stężenia chlorków w MW02 jest 18 razy wyższy od średniego stężenia chlorków (25,6 mg / l) obserwowanego w wodach podziemnych w studniach przydomowych. Wzbogacenie w chlorki w tej studni jest znaczące, ponieważ regionalne tendencje anionowe wykazują zmniejszenie stężenia tego jonu z głębokością.

*Ryc. 13 Wskaźniki nasycenia dla: (a) gipsu względem stężenia siarczanów i (b) kalcytu względem stężenia wapnia. Wskaźnik nasycenia jest równy logarytmowi stosunku aktywności jonów do rozpuszczalności minerału. Wskaźnik nasycenia 0 odpowiada równowadze chemicznej, wartości mniejsze od 0 i większe niż 0 odpowiadają odpowiednio warunkom roztworu nienasyconego i przesyconego.*

Średnie stężenie potasu w studniach przydomowych zafiltrowanych do głębokości 244 m wynosi 3 mg / L, z 99 percentylem wartości poniżej 10 mg / L. Stężenia potasu w MW01 i MW02 są między 8,2, a 18,3 razy wyższe niż średnia wartość w studniach przydomowych (Tabela A2a). Wartości pH w MW01 i MW02 są silnie alkaliczne (11,2-12,0), powyżej zakresu pH obserwowanego w studniach przydomowych (6,9-10) i powyżej pH obserwowanego wcześniej dla formacji Wind River (Plafcan et al. 1995 Daddow 1996). W monitoringowych studniach głębinowych, do 94% zasadowości całkowitej jest spowodowana przez wodorotlenki. Ponadto, woda ze studni monitoringowych wykazuje niskie stężenia wapnia, sodu i siarczanów w porównaniu z ogólną tendencją obserwowaną w studniach przydomowych (Ryc. 14). Wysokie pH mierzone w głębokich studniach monitoringowych było nietypowe i nie spodziewano się takich wartości. Chociaż pH wód podziemnych w tych studniach wynosiło powyżej 11, zasadowość ogólna nie jest wysoka (<500 mg / kg) i jak już wspomniano, nawet do 94%, zasadowości ogólnej stanowiły wodorotlenki (według obliczeń bilansu elektronowego, Tabela A2b) . Zasadowość pochodząca od węglanów i wodorowęglanów jest mniejsza niż ta pochodząca od wodorotlenków. W rzeczywistości, stężenia węgla nieorganicznego były tak niskie w MW02, że uniemożliwiły pomiar  $D_{13C}$  rozpuszczonego węgla nieorganicznego. Obecność zasadowości wodorotlenkowej sugeruje dodanie silnej zasady jako czynnika sprawczego dla podwyższonego pH w głębokich studniach monitoringowych. Możliwość wniknięcia cementu lub zaprawy do odcinków zafiltrowanych uznano za możliwe dla obu studni monitoringowych, chociaż zostały podjęte środki ostrożności, aby zapobiec migracji cementu oraz podczas budowy studni. Wniknięcie cementu zwykle prowadzi do podwyższenia wartości pH pomiędzy 10, a 11, poniżej wartości pH zmierzonych w studniach monitoringowych (Gibbs et al. 1987, Długotrwałe pompowanie oczyszczające nie wykazało tendencji spadkowych pH (np. Ryc. 9) i wyniki badań składu chemicznego wody wskazują, że wody podziemne obu studni są mocno niedosycone względem faz cementu (np. portlandytu), co sugeruje że cement nie był przyczyną podwyższonego pH. W celu uzyskania dodatkowego wglądu, przeprowadzono modelowanie ścieżek reakcji w celu oceny zmiany pH po dodaniu mocnej zasady (wodorotlenku potasu, KOH). Przeprowadzono modelowanie geochemiczne przy użyciu składu chemicznego wód podziemnych dla PGDW49, PGDW20 i PGDW32 (początkowe pH 7,3, 8,9 i 9,9, odpowiednio). Wyniki modelowania miareczkowania przedstawiono na Ryc. 15a, gdzie pH pokazano w funkcji masy dodanego KOH na kg roztworu. Wyniki modelowania

miareczkowania zmieniają się w zależności od składu wód podziemnych. Próbkę wód z PGDW20 i PGDW32 są typu Na-SO<sub>4</sub> charakterystycznego dla głębszych poziomów wodonośnych. W obu tych przypadkach, dla osiągnięcia wartości pH pomiędzy 11,2, a 12,0 wymaga dodania małych ilości KOH (<250 mg KOH na kg roztworu). Próbkę wody z PGDW49 ma podwyższone stężenia Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, niższe pH i typowy skład płytszych wód podziemnych. W takim przypadku, wymagane jest dodanie znacząco większej ilości KOH do osiągnięcia wartości pH obserwowanego w studniach monitoringowych. Pierwszą pochodną krzywej miareczkowania, lub pojemności buforowej, zilustrowano na Ryc. 15b. Pojemność bufora wskazuje, że wody podziemne o takim składzie chemicznym jak z PGDW32 i PGDW20 z natury mają słabą odporność na zmiany pH do około 12, w którym to momencie zwiększone dodawanie KOH jest konieczne dla dalszego wzrostu pH. Wody z PGDW49 przejawiają szeroki pik na wykresie pojemności buforowej (pH 10-11), za który odpowiadają reakcje strącania węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu, reakcje które zużywają jony wodorotlenkowe i ograniczają wzrost pH, aż dwudodatnie kationy zostaną wykorzystane. Wyniki modelowania pokazują, że wody podziemne typowe dla warstw wodonośnych Pavillion poniżej 100 m głębokości (typu Na-SO<sub>4</sub>) są szczególnie podatne na dodanie mocnej zasady, co przy niewielkim dodatku KOH prowadzi do znaczącego wzrostu wartości pH. Powiązane wartości D<sub>18</sub>O i D<sub>2</sub>H w próbkach wody podziemnej sytuują się poniżej linii Global Meteoric Water Line (Ryc. 16; od -16,6 do -12,4 ‰ d<sub>18</sub>O i od -129,2 do -97,4 ‰ d<sub>2</sub>H). Próbkę płytkich wód podziemnych zwykle są zubożone w <sup>18</sup>O i <sup>2</sup>H w stosunku do próbek z głębszych poziomów wodonośnych i może bardziej odzwierciedlać lokalne zasilanie. Dane izotopowe wód podziemnych z głębokich studni monitoringowych (czerwone kółka, Ryc. 16) podążają wzdłuż linii trendu d<sub>18</sub>O stosunku d<sub>2</sub>H ustalonego przez wody ze studni przydomowych, co sugeruje podobne ścieżki zasilania i ewolucji składu (np. Bartos et al. 2008).

*Ryc. 14. Tendencje stężeń w odniesieniu do przewodności elektrolitycznej. Wartość uwagi jest, że studnie monitoringowe wykazują wysokie pH i niskie stężenia siarczanów, wapnia i sodu w stosunku do ogólnego trendu w studniach przydomowych (wypełnione czarne kwadraty = studnie przydomowe, wypełnione czerwone kółka = studnie monitoringowe).*

*Ryc. 15. (A) Wyniki modelowania miareczkowania KOH wykreślonego jako pH względem dodanego KOH wyrażonego w gramach na kilogram roztworu. Początkowy skład chemiczny wód pochodzi ze studni PGDW49, PGDW20 i PGDW32. Model wyjaśnia reakcje zachodzące w roztworze, jakby KOH było dodane i zrównoważone. Zakres pH w głębokich studniach monitoringowych pokazano dla odniesienia; (b) Wykres pierwszej pochodnej krzywej miareczkowania, pH względem zmiany stężenia zasady (C B) na zmianę pH Ryc. 16. Wartości izotopowe dla wodoru i tlenu (promil, Vienna Standard Mean Ocean Water, VSMOW) dla próbek wód podziemnych (czarne kwadraty = studnie przydomowe, czerwone kółka = głębokie studnie monitoringowe) w stosunku do Global Meteoric Water Line (Craig 1961).*

Geochemia związków organicznych

Geochemiczny wpływ substancji organicznych i nieorganicznych w głębokich studniach monitoringowych (faza III i IV) jest przedstawiony w tabeli 3. Wody podziemne w studniach monitoringowych są bliskie nasycenia metanem przy ciśnieniu normalnym, o stężeniach do 19,0 mg / l. Wydzielanie się gazu zaobserwowano podczas opróbowywania wód w MW01 i MW02. W tych studniach wykryto różnorodne związki organiczne, w tym: pochodne oleju napędowego i benzyny, BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny), trimetylobenzeny, fenole, naftaleny, aceton, izopropanol, TBA (tert-butanol), 2-butoksyetanol, 2-butanon, glikol dietylenowy, glikol trietylenowy i glikol tetraetylenowy, ( Ryc. 17, Tabela 3). Stężenia tych substancji chemicznych wahają się od mikrogramów do miligramów na litr. Stężenia benzenu w MW02 przekraczają

maksymalne dopuszczalne stężenie (MCL) według EPA dla wody pitnej 49-krotnie. Wykrycia związków organicznych są liczniejsze i wykazują wyższe stężenia w głębszej z dwóch studni monitoringowych (Ryc. 17, Tabela 3). Obserwacja ta, razem z tendencjami dla metanu, potasu, chlorków, i pH wskazuje na głębokie (poniżej 299 m) źródło zanieczyszczenia. Naturalne produkty rozkładu zanieczyszczeń organicznych, takich jak BTEX i glikoli obejmują kwas octowy i benzoesowy, te produkty rozpadu są bardziej liczne w płytszej z dwóch studni monitoringowych, sugerując migrację ku górze lub lateralną wraz z naturalnym rozkładem i akumulacją jego produktów (Corseuil et al. 2011, Caldwell i Sufflita 2000, Dwyer i Tiedje 1983). Pozostałe śladowe wykrycia słabo lotnych związków organicznych to: bis (2-etyloheksylo) ftalan (MW01 i MW02, Faza III i IV), bis (2 - chloroetylo) eter, bis (2-etyloheksylo) adypinian (MW01, Faza IV), ftalan benzylu butylu i 4-metylo-2-pentanon (MW02, faza IV). Raporty z oddawania odwiertów do użytku pobrane online z WOGCC i karty charakterystyk (MSDS) uzyskane od firm eksploatujących zostały zweryfikowane, w celu stwierdzenia jakich związków nieorganicznych i organicznych używano do szczelinowania hydraulicznego i podobieństwo użytych substancji i związków chemicznych wykrytych w wodach podziemnych. Raporty te były ograniczone do grupy otworów produkcyjnych i zawierały daty iniekcji, głębokości szczelinowania, ciśnienia, przepływu i objętości płynu szczelinującego i zastosowania piany dwutlenku węgla do szczelinowania. Niektóre karty charakterystyk (MSDS) wymieniają formułację chemiczną jako zastrzeżoną (np. alkohole) lub określają tylko rodzaj substancji chemicznych (np. mieszanka organicznych związków powierzchniowo czynnych) czyniąc identyfikację składników niemożliwą. Przegląd ten jest w tabeli 4. Nieorganiczne dodatki stanowią potencjalne źródło podwyższonej zawartości potasu, chlorków i wodorotlenków w monitoringowych studniach głębinowych. Wykrycie substancji związanych z dodatkami ropopochodnymi w próbkach wód podziemnych z wykorzystaniem metod analitycznych w tym badaniu potwierdziło się wykryciem pochodnych oleju napędowego, benzyny, BTEX, naftalenów, i trimetylobenzenów w głębokich studniach monitoringowych. Tert-butanol (TBA) wykryto w MW02 w fazie 4 opróbowania w stężeniu 4470 µg / l. Są dwie możliwe drogi powstawania TBA: 1) biodegradacja *metylowo-tert-butylowego eteru* (MTBE, syntetyczny dodatek do paliwa) w warunkach metanogennych, (m. in. Mormile et al. 1994, Bradley et al. 2001) oraz 2) rozkład wodoronadtlenku *tert-butylu* (stosowanego do szczelinowania hydraulicznego, np. Hiatt et al. 1964). Biodegradacja TBA jest generalnie niewielka w porównaniu do degradacji MTBE, co sugeruje, że TBA może być obecne i może utrzymywać się nawet po całkowitym usunięciu z MTBE z wody podziemnej zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi (Wilson i in. 2005). MTBE nie wykryto w żadnej z monitoringowych studni głębinowych. Druga droga powstawania TBA wynika z rozkładu wodoronadtlenku *tert-butylu*. Hiatt et al. (1964) stwierdzili, że rozkład wodoronadtlenku *tert-butylu* uwalnia 10-krotną molową ilość TBA, *tlenu, nadtlenku di-tert-butylu*, i acetonu. Aceton wykryto w MW02 w fazie 4 opróbowania w stężeniu 641 µg / l. Ten związek opóźniająco rozpad żeluz jest stosowany w formułacjach płynu szczelinującego, jednak karty charakterystyk udostępnione EPA nie wskazują, czy wodoronadtlenek *tert-butylu* był używany w złożu gazu Pavillion do stymulacji szczelinowania. Podwyższone stężenia TBA nie są spodziewane w niezanieczyszczonych poziomach wodonośnych i jego obecność w MW02 pozostaje nierozwiązana. Dodatkowa wiedza o występowaniu TBA (i innych związków organicznych), może być uzyskana przez przeprowadzenie specyficznych analiz izotopowych.

*Rysunek 17. Związki organiczne wykryte w głębokich studniach monitoringowych MW01 i MW02 w fazie III i IV opróbowania. Poziome paski pokazują granice oznaczalności metody dla poszczególnych analitów.*



Kondensaty gazu ziemnego złożone są przede wszystkim z alifatycznych węglowodorów, jednak mogą one zawierać małe ilości związków aromatycznych, takich jak BTEX. Gaz z formacji Fort Union i niższych partii formacji Wind River jest ogólnie suchy ( $C_1/C_1-C_5 = 0.95 - 0.96$  gdzie metan =  $C_1$ , etan =  $C_2$ , propan =  $C_3$ , butan =  $C_4$ , pentan =  $C_5$ ) (Johnson i Rice 1993) i jest mało prawdopodobne, otrzymanie ciekłych kondensatów przy ciśnieniu i temperaturze występujących w wodach podziemnych. Ponadto, pochodzenie BTEX z kondensatu w wodzie gruntowej jest wątpliwe, ponieważ skład rozpuszczonych gazów i ich stężenia są podobne w obu studniach monitoringowych i dlatego powinny dać kondensaty o podobnym składzie, ale skład i stężenia związków organicznych, w tych studniach są odmienne (Ryc. 17), co dodatkowo sugeruje głębokie źródło pochodzenia BTEX w MW02. Obecność związków syntetycznych, takich jak etery glikoli, wraz ze wzrostem stężenia potasu, chlorków, wysokie pH i obecność innych składników organicznych zostało wyjaśnione jako wynik bezpośredniego mieszania płynu szczelinującego z wodami podziemnymi w obrębie złoża gazu Pavillion. Jak wspomniano wcześniej, badanie to było następstwem skarg mieszkańców po dostrzeżeniu przez nich zmianach jakości wody. Wyniki badań studni przydomowych wykazały: obecność pochodnych oleju napędowego i benzyny (w 23 z 28 próbek) i śladowych ilości nietypowych związków organicznych w niektórych studniach przydomowych, w tym: adamantany, fosforan 2 - butoksyetanolu, fenole, toluen i naftalen (EPA 2009, EPA 2010). Metan został wykryty w 10 z 28 próbek, przy stężeniach poniżej 0,8 mg / l. Nieprzyjemne zapachy stwierdzone w niektórych studniach przydomowych korelują z wykryciem pochodnych oleju napędowego i benzyny. Anomalne trendy składników nieorganicznych występujące w głębokich studniach monitoringowych (np. K, Cl, pH) nie zostały wykazane w studniach przydomowych. W kilku przypadkach, glikole wykryto w studniach przydomowych metodą chromatografii gazowej detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC/FID; Standardowa metoda EPA 8015). Jednakże, przy oznaczaniu glikolu za pomocą chromatografii cieczowej z tandemowym spektrometrem mas (GC / MS / MS) nie powiodło się replikowanie oznaczeń glikoli, mimo że poziom oznaczalności metody był o ponad rząd wielkości niższy, co sugeruje, że Metoda 8015 ma tendencję do wyników fałszywie pozytywnych (prawdopodobnie ze względu na interakcje między kolumną chromatograficzną i związkami organicznymi w próbce wody). Wynik ten wskazuje na potrzebę ciągłego i przyszłego udoskonalania metod analitycznych służących do wykrywania i określania ilościowego niskich stężeń substancji organicznych, które mogą być związane z płynami wykorzystywanymi w szczelinowaniu hydraulicznym. Choć skażenie wykryto w niektórych studniach przydomowych proksymalnych do głębokich studni monitoringowych, podkreślając potencjalne zagrożenie w przyszłości, istniejące dane na teraz (2011 r.) nie stwierdzają jednoznacznie powiązań między głębokim i płytkim zanieczyszczeniem warstw wodonośnych. Zwiększona liczba punktów pomiarowych (studni monitoringowych) z pionowym profilowaniem w lokalizacjach docelowych jest niezbędna dla lepszego zdefiniowania migracji i przemian zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w systemie wodonośnym oraz wpływu na studnie przydomowe.

#### Migracja gazu ziemnego

Przegląd badań geofizycznych otworowych uzyskanych z rejestrów na stronie internetowej WOGCC wskazuje na występowanie porowatości wypełnionej gazem w trzech miejscach na głębokościach 198, 208 i 252 m w latach 1965-1973 wskazując na obecność gazu ziemnego w wodach podziemnych na głębokościach wykorzystywanych do zaopatrywania w wodę przed rozległym rozwojem komercyjnym. Jednak przegląd 10 badań gazu i zwiercin przeprowadzonych w połowie lat 1970-tych i na początku 1980-tych uzyskanych on-line z WOGCC, nie wykazał w żadnej z lokalizacji pojawów gazu do głębokości 300 m od powierzchni. Analiza wodna lekkich węglowodorów, analizy

gazowe i zapachowe lekkich węglowodorów i dane izotopowe rozpuszczonej fazy gazowej podano w tabelach A3A, A3b i A3c odpowiednio (wszystkie badane fazy). Podwyższony poziom rozpuszczonego metanu w studniach przydomowych zwiększa się w studniach położonych w sąsiedztwie odwiertu produkcyjnego gazu (Ryc. 18c). Metanu nie wykryto w płytkich studniach przydomowych (np. do 50 m), niezależnie od odległości od odwiertów gazowych (Ryc. 18c).

*Ryc. 18. (A) Proporcje stabilnych izotopów węgla w metanie względem stosunku metanu ( $C_1$ ) do etanu ( $C_2$ ) i propanu ( $C_3$ ) w gazie z otworów produkcyjnych, studni monitoringowych i studni przydomowych. Wartości 100000 są używane dla określenia braku wykrycia etanu i propanu w próbkach. (B) Proporcje stabilnych izotopów węgla względem wodoru w metanie w gazie z odwiertów produkcyjnych (zarówno dane z literatury jak i wartości zmierzone), studni monitoringowych i studni przydomowych.  $\delta D$  nie został określony dla PGDW32. Zilustrowano szlak utleniania (wzbogacanie w  $^{13}C$  pozostałego  $CH_4$  z biodegradacji). (C) stężenie metanu w studniach przydomowych (czerwone kółka i czarne kwadraty) i w studniach monitoringowych (zielone kwadraty) w funkcji odległości od odwiertów produkcyjnych i AMSL. Wartości 1,0 użyto jako niewykryte (granica wykrywalności  $5 \mu g / l$ ).*

Z wyjątkiem dwóch studni przydomowych, gdzie metan wykryto w stężeniu mniejszym niż  $22 \mu g / l$ , metanu nie wykryto w studniach przydomowych które znajdowały się w odległości do 600 m od 2 lub mniej odwiertów produkcyjnych gazu (Ryc. 18c).

Wszystkie studnie przydomowe z wyjątkiem PGDW25 z 2 lub mniej odwiertami gazowymi w promieniu 600 m znajdują się na obrzeżach złoża gazu (Ryc. 5). PGDW25 znajduje się w odległości 1600 m od 15 produkcyjnych odwiertów gazowych. Obszar szczególnego zainteresowania obejmuje MW01, PGDW30 i PGDW05 (Ryc. 19). Wody podziemne są nasycone metanem w MW01 która jest zafiltrowana na głębokości 239 m; typowej dla głębszych studni przydomowych w okolicy. Metan został wykryty w PGDW30 w stężeniu  $808 \mu g / L$  na głębokości zaledwie 80 m; najwyższe dla studni przydomowych. Erupcja gazu miała miejsce podczas wiercenia na głębokości zaledwie 159 m w grudniu 2005 r. w sąsiedztwie PGDW05. Gaz ziemny uchodził z odwiertu przez trzy dni, dopóki podmiotowi eksploatującemu złożę gazu nakazano zacopowanie odwiertu zagęszczoną płuczką wiertniczą. Właściciel PGDW05 próbował w tym czasie zastąpić tą studnię ze względu na smak i zapach wody oraz spadek wydajności co, jak oświadczył, wystąpiło po szczelinowaniu hydraulicznym w pobliskich odwiertach produkcyjnych. Badania zwiercin i gazu przeprowadzono 16. 11. 1980 w Tribal Pavillion 14-2 (zilustrowane na Ryc. 19 jako 14-2), który znajduje się tylko 300 metrów od miejsca niekontrolowanej erupcji nie wykazało pojawów gazu (charakterystycznych pików na chromatografie gazowym) do głębokości 300 m. Właściciel PGDW05 skarżył się, że wydajność studni zmniejszyła się po szczelinowaniu hydraulicznym w pobliskich odwiertach produkcyjnych. Dane uzyskane z biura Inżyniera Stanu Wyoming ze stycznia 1973 podają wydajność 30 - 38 l / min przy depresji 1,2 m po 10 godzinach pompowania. W trakcie pobierania próbek w kwietniu 2005 r. , PGDW05 została osuszona po 14 minutach pompowania o wydajności 21,6 l / min. Ten przykład ograniczonej wydajności studni wymaga dalszych badań. Podobieństwo  $\delta$  wartości  $^{13}C$  dla metanu, etanu, propanu, butanu i izobutanu między odwiertami gazowymi, a studniami monitoringowymi i wykresy  $\delta^{13}C-CH_4$  względem z  $\delta D-CH_4$  (Ryc. 18b) i  $\delta^{13}C-CH_4$  względem z  $C_1 / (C_2 + C_3)$  (Ryc. 18a), wskazują, że lekkie węglowodory w obudowie studni i gaz rozpuszczony w studniach monitoringowych jest podobny do produkowanego gazu i że węglowodory te przeszły w niewielkim stopniu utlenianie lub biodegradację. Obserwacje te w połączeniu z analizą radiowęglową  $CH_4$  (<0,2% procent współczesnego węgla) uzyskanego z gazu w obudowie zarówno MW01 i MW02 wskazują, że metan w głębokich studniach monitoringowych ma pochodzenie termogeniczne. Gaz z formacji Fort Union i niższych partii formacji Wind River jest

izotopowo ciężki ( $\delta_{13}\text{C-CH}_4$  od do -40,24 do - 38,04 ‰) i jak już wspomniano, suchy (Johnson i Rice 1993, Johnson i Keighin 1998). Wartości  $\delta_{13}\text{C-CH}_4$  i  $\delta_{\text{D-CH}_4}$  bardziej ujemne niż -64 ‰ i - 175 ‰, odpowiednio, są wskaźnikiem pochodzenia mikrobiologicznego (Schoell 1980). Brak etanu i propanu w trzech z czterech studni przydomowych w których stwierdzono dostateczną ilość metanu aby przeprowadzić analizy izotopowe i przesunięcia wartości  $\delta_{13}\text{C-CH}_4$  i  $\delta_{\text{D-CH}_4}$  w kierunku dodatnim w stosunku do gazu produkowanego sugeruje obecność w studniach przydomowych gazu o termogenicznym pochodzeniu, poddawanemu biodegradacji oraz stopniowemu wzbogaceniu w  $\delta_{13}\text{C}$  i  $\delta_{\text{D}}$ . Obserwacja ta jest zgodna ze wzorem degradacji i dyspersji przy migracji ku górze obserwowanej dla związków organicznych.

Wartości  $\delta_{13}\text{C-CH}_4$ , które są wyższe niż wskaźniki -64 ‰ i  $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3)$  powyżej 1000 są często interpretowane w celu wskazania gazu o pochodzeniu mieszanym biogeniczno-termogenicznym lub gazu pochodzenia biogenicznego poddawanego biodegradacji (Whiticar 1999, Whiticar i Faber 1986), ponieważ ani etan, ani propan nie są wytwarzane biogenicznie w znacznych ilościach. Jednakże, preferowane zubożenie etanu i propanu w stosunku do metanu w termogenezie gazu ziemnego daje podobne wyniki (Valentine 2010 Kinnaman i in. 2007).

Ocena badań cementacji (CBL/VDL) wzdłuż transektu

CBL, VDL i litologię badano wzdłuż transektu (Ryc. 19), który obejmował głębokie studnie monitoringowe i trzy studnie przydomowe gdzie wykryto podwyższone stężenie metanu. W Pavillion Fee 34-03B, przeprowadzono badania 22. 10. 2004, które wykazały brak cementacji poniżej obudowy przypowierzchniowej do 802 m (Ryc. 20) i sporadyczne łączenia do 604 m (nie pokazano). Raport z oddania do użytku dla tej odwiertu produkcyjnego wskazuje, że szczelinowanie hydrauliczne przeprowadzono 09. 11. 2004. na głębokości 601 m Prace cementacyjne zostały następnie przeprowadzone na 802 m 01. 04. 2005 (bez CBL / VDL), a po nich nastąpiło szczelinowanie hydrauliczne na 689 m 19. 04. 2005. W Pavillion Fee 34-03R, badania CBL i VDL wskazują brak cementacji poniżej przypowierzchniowej obudowy do 968 m (Ryc. 20). W Tribal Pavillion 41-10 i 41-10B, badania CBL i VDL wskazują sporadyczne łączenia na długich odcinkach. Badanie CBL i VDL, które przeprowadzono 20. 04. 2005 w Tribal Pavillion 24-02 po perforacji u podstawy obudowy przypowierzchniowej, wskazuje na słabe wiązanie poza obudową produkcyjną poniżej obudowy przypowierzchniowej do pierwszego odcinka perforowanego (Ryc. 20). W Tribal Pavillion 11-11B, badanie CBL i VDL wskazuje na słabe lub sporadyczne wiązania do 991 m i brak cementacji od 675 - 857 m. Zatem, przegląd sprawozdań z oddania odwiertów do użytku i badań CBL i VDLs wskazuje przypadki sporadycznego łączenia bezpośrednio powyżej stref w których prowadzono szczelinowanie hydrauliczne. Ten przegląd wskazuje również przypadki, w których brakuje cementacji poza obudową odwiertów produkcyjnych na dużych odcinkach w których istnieje potencjalna możliwość migracji do płynów do głębokości płytszych niż 300 m od powierzchni. Jak graficznie przedstawiono na rysunku 20, odwierty produkcyjne niemające cementacji lub posiadające ją sporadyczne poza obudową znajdują się w sąsiedztwie głębinowych studni monitoringowych, w których wykryto substancje używane przy szczelinowaniu hydraulicznym, a metan wydzieliał się z próbki wody podczas pobierania, oraz w sąsiedztwie studni przydomowych, w których wykryto podwyższone poziomy metanu, a także tam gdzie doszło do niekontrolowanej erupcji gazu.

*Rysunek 19. Mapa ilustrująca transekt wykorzystany do opracowania przekroju litologicznego i oceny badań CBL i VDL.*

*Rysunek 20. Przekrój litologiczny wzdłuż transektu obrazującego odwierty produkcyjne (z oceną badań CBL i VDL), studnie przydomowe i lokalizację erupcji gazu. Czerwone strzałki oznaczają głębokości szczelinowania hydraulicznego o nieznanym*

*rozprzestrzenieniu powierzchniowym. Piaskowce nie są zróżnicowane na drobno-, średnio- i gruboziarniste.*

Potencjalne drogi migracji

Dalsze badania są konieczne, aby zbadać mechanizmy migracji fazy ciekłej i gazowej na obszarze badań. Jednakże, co najmniej trzy mechanizmy można już podać.

Pierwszy mechanizm to migracja wód lub gazu poprzez odwierty ze względu na niewystarczającą lub nieadekwatną cementację poza obudową odwiertów. Migracje ku górze modelowano zarówno dla fazy wodnej (solanki) jak i gazowej w odwiertach o zmniejszonej średnicy (Nordbotten et al. 2004, 2005a, 2005b) i wskazano na zmniejszenie przepływu mas w kierunku powierzchni wraz ze wzrostem ilości przepuszczalnych utworów napotkanych po drodze. Tak więc, nasilenie zanieczyszczenia wód gruntowych zwiększa się wraz z głębokością. Migracja gazu przez odwierty jest dobrze udokumentowana w literaturze (np., Harrison 1983, Harrison 1985, Van Stempvoort i in. 2005, Taylor i in. 2000). W Bainbridge w stanie Ohio, podmiot eksploatujący rozpoczął szczelinowanie hydrauliczne pomimo tego, że było mu wiadomo, że tylko 24-metrowy był zacementowany odcinek perforowanego (Bair et al. 2010, ODNR 2008). Płyn szczelinujący płynął ku powierzchni przez pierścień obudowy przypowierzchniowej, który pod ciśnieniem uległ zaciśnięciu. Gaz następnie przemieścił się przez naturalne szczeliny do studni przydomowych ostatecznie powodując wybuch w jednym z domów. W północno-wschodniej Pensylwanii, dwa podmioty eksploatujące zostały ukarane za zwiększoną migrację gazu do studni przydomowych, którą przypisano niekompletnej lub niewystarczającej cementacji poza produkcyjną obudową w odwiertach w których przeprowadzono szczelinowanie hydrauliczne (PADEP 2009a, 2009b, 2010). Drugim mechanizmem jest ucieczka płynu szczelinującego z cienkich nieciągłych jednostek zwięzłych piaskowców do jednostek piaskowca o większej przepuszczalności. To będzie towarzyszyć fizycznemu przemieszczeniu gazu z nasyconych gazem roztworów zarówno do zwięzłych jak i bardziej przepuszczalnych formacji piaskowców. Jak pokazano na rysunku 20, jest niewielka lateralna i pionowa ciągłość szczelinowanych zwięzłych piaskowców i brak litologicznej bariery (ciągłych warstw łupków) dla pionowej migracji substancji używanych do szczelinowania hydraulicznego w przypadku ucieczki ze szczelin. Trzeci mechanizm, to powstawanie nowych szczelin lub powiększenie istniejących powyżej warstwy eksploatowanej na skutek szczelinowania hydraulicznego, zwiększając przepuszczalność systemu szczelin. We wszystkich trzech drogach migracji, ogólna zależność (relacje przestrzenne ostatecznie określone przez system uskoków i szczelin oraz litologię) będzie istnieć między odległością odwiertu produkcyjnego gazu i stężeniem składników fazy wodnej i gazowej w wodach podziemnych. Na przykład Osborn i in. (2011) zaobserwowali związek między stężeniami metanu i bliskością do odwiertów, w których prowadzono szczelinowanie hydrauliczne w miejscach powyżej formacji Marcellus i Utica w stanach Pensylwania i Nowy Jork. Dane izotopowe i inne pomiary metanu w wodzie pitnej odpowiadały gazowi z głębokich złóż, takich jak łupki Marcellus i Utica w miejscach aktywnych i o pasującej geochemii gazu z odwiertów opróbowanych w pobliżu. Ponadto, we wszystkich trzech drogach migracji, transport adwekcyjno-dyspersyjny towarzyszyłby degradacji, powodując powstawanie pionowego gradientu chemicznego zaobserwowanego w czasie pobierania próbek w MW01 i MW02. Zmniejszony strumień masy do środowiska przypowierzchniowego, oraz stopniowy rozkład w trakcie pionowej i lateralnej migracji wyjaśniałby niewykrycie w studniach przydomowych związków występujących w MW02.

## 4,0

## Wnioski

Celem tego badania było ustalenie zanieczyszczenia wód gruntowych, w formacji Wind River nad złożem gazu Pavillion i, w miarę możliwości, zidentyfikowania źródła zanieczyszczenia. Łączne wykorzystanie płytkich i głębokich studni pozwoliło na rozróżnienie płytkich źródeł zanieczyszczenia (osadniki) i głębokich źródeł zanieczyszczeń (odwierty gazowe). Dalsze badania są konieczne aby ustalić zasięg powierzchniowy i pionowy płytkiego i głębokiego zanieczyszczenia wód podziemnych. Wykrycie wysokiego stężenia benzenu i ksylenów, pochodnych oleju napędowego i benzyny i usuwalnych węglowodorów w próbkach wód podziemnych z płytkich studni monitoringowych w pobliżu osadników wskazują, że są one źródłem zanieczyszczenia płytkich wód gruntowych na obszarze badań. Osadniki były wykorzystywane do składowania zwiercin, zużytej płuczki i ścieków. Istnieją co najmniej 33 osadniki na obszarze badań. Jeśli rozpatrywać oddzielnie, osadniki stanowią potencjalne źródła zlokalizowanych plam zanieczyszczenia wody podziemnej o nieznanym stopniu rozprzestrzenienia. Jeśli traktować je jako całość, reprezentują one potencjalne większe zanieczyszczenie płytkich wód podziemnych. Znaczna część studni przydomowych i gospodarskich na obszarze badań jest dość płytka (<30 m) i stanowi potencjalny receptor zanieczyszczeń. EPA jest członkiem grupy interesariuszy współpracującej z podmiotem eksploatującym odwierty w celu ustalenia zasięgu powierzchniowego i pionowego płytkiego zanieczyszczenia wód podziemnych, spowodowanego przez te osadniki. Operator odwiertów jest obecnie zaangażowany w badania i rekultywację kilku obszarów po osadnikach. Wykrycie zanieczyszczeń w wodach gruntowych z głębokich ognisk zanieczyszczeń (odwierty produkcyjne, szczelinowanie hydrauliczne) było znacznie bardziej skomplikowane niż wykrycie zanieczyszczeń z osadników, i wymagało wielopłaszczyznowego rozumowania typowego dla złożonych badań naukowych. W tym podejściu, poszczególne zestawy danych i obserwacji zostały zintegrowane aby sformułować wyjaśnienia zgodne z każdym zestawem danych i obserwacji. Podczas gdy każdy zestaw danych lub obserwacji stanowi ważną płaszczyznę rozumowania, pojmowany jako całość, spójne zestawy danych i obserwacji dostarczają niezbitych dowodów na poparcie wyjaśnienia danych. Stosując to podejście, wyjaśnieniem najlepiej dopasowanym do danych z głębokich studni monitoringowych jest to, że składniki związane ze szczelinowaniem hydraulicznym zostały uwolnione do warstw wodonośnych wód pitnych formacji Wind River na głębokościach powyżej strefy produkcyjnej gazu. Argumentacja popierająca to wyjaśnienie składa się z następujących elementów.

1. Wartości pH w MW01 i MW02 są silnie alkaliczne (11. 2-12. 0) i powyżej zakresu pH obserwowanego w studniach przydomowych (6. 9-10) i powyżej pH zgłaszanego podawanego wcześniej dla formacji Wind River z całkowitą zasadowością do 94% spowodowaną przez anion wodorotlenkowy. Obecność alkaliczności wodorotlenkowej sugeruje dodatek zasady jako czynnika sprawczego podwyższonego pH w studniach głębinowych monitoringowych. Ścieżka modelowania reakcji wskazuje, że sodowo-siarczanowy skład wody podziemnej jest typowy dla głębszych partii formacji Wind River i wykazuje małą odporność na podwyższenie pH niewielkim dodatkiem wodorotlenku potasu. Z wyjątkiem węglanu sodu pH dodatków stosowanych przy wierceniu studni w skoncentrowanych roztworach było znacznie poniżej zaobserwowanego w głębokich studniach monitoringowych. Węglanu sodu dodawano do płuczki wiertniczej, której pH było w zakresie 8 - 9. Możliwość wniknięcia cementu lub zaprawy do odcinków zafiltrowanych była brana pod uwagę jako podwyższenie pH w obu studniach monitoringowych. Jednak wniknięcie cementu zazwyczaj prowadzi do podwyższenia wartości pH między 10 a 11 - poniżej zaobserwowanego w głębokich studniach monitoringowych. Długotrwałe pompowanie oczyszczające nie wykazało tendencji spadkowej pH. Wyniki badań

składu chemicznego wskazują, że wody podziemne ze studni były wysoko nienasycone w odniesieniu do faz pochodzących od cementu (np. portlandyt). Karty charakterystyk (MSDS) wskazują, że wodorotlenku potasu użyto do sieciowania (<5%) i w rozpuszczalniku.

2. Podwyższone stężenia potasu i chlorków. Geochemia nieorganiczna wód podziemnych z głębokich studni monitoringowych jest inna od tej w studniach przydomowych oraz od przewidywanego składu chemicznego wód w formacji Wind River. Stężenia potasu w MW02 (43,6 mg / l) i MW01 (54,9 mg / l) są pomiędzy 14,5 i 18,3 razy wyższe od średnich wartości ze studni przydomowych (3 mg / l, 99% wartości <10 mg / l). Podwyższone stężenia chlorków w MW02 (466 mg / l) jest 18 razy wyższe od średnich stężeń chlorków (25,6 mg / l) w wodach podziemnych ze studni przydomowych. Stężenie chlorków w tej studni jest znaczące, ponieważ regionalne tendencje anionowe wykazują zmniejszanie się stężeń chlorków wraz z głębokością. Ponadto, studnie monitoringowe wykazują niskie stężenia wapnia, sodu, i siarczanów w porównaniu z ogólną tendencją w wodach ze studni przydomowych. Poziomy potasu w stężonych roztworach dodatków do płuczki były poniżej 2 mg / l. Jeden dodatek (Aqua Clear stosowany przy budowie studni) zawierał 230 mg / l chlorków w stężonym roztworze. Informacje z raportów ukończenia studni i karty charakterystyk substancji (MSDS) wskazują, że formułacja płynu szczelinującego stosowanego do spieniania zazwyczaj zawierała 6% chlorku potasu. Metaboran potasu używany był w sieciowaniu (5-10%, 30-60%). Wodorotlenek potasu był używany w sieciowaniu (<5%) i w roztworze. Chlorek amonu był stosowany w środku sieciującym (1-27%). Alternatywne wyjaśnienia nieorganicznych anomalii geochemicznych występujących w głębokich studniach monitoringowych zostały przedstawione i rozważone. Te alternatywne wyjaśnienia obejmują zanieczyszczenie z płuczek wiertniczych i dodatków oraz materiałów używanych do zakończenia studni, z gleby z powierzchni, zanieczyszczeń z tych wszystkich źródeł pogłębianymi wadliwym założeniem studni. Skażenie przez płuczkę wiertniczą i dodatki, jest niespójne z analizami stężonych roztworów bentonitu i dodatków. Materiały do budowy studni (filtr i sekcje obudowy) zbudowane są się z nierdzewnej stali i były myte bez detergentów pod ciśnieniem na miejscu przed użyciem. Sekcje rury stosowane do wstrzykiwania cementu wyżej odcinków zafiltrowanych przemyto także wodą pod ciśnieniem bez detergentu przed użyciem. Zbudowane ze stali nierdzewnej filtry, sekcje obudowy i rury do cementowania znajdowały się powyżej poziomu gruntu (bez dotykania gleby) przed użyciem. Obie monitoringowe studnie głębinowe zostały celowo ulokowane z dala od bezpośredniego sąsiedztwa odwiertów produkcyjnych gazu, znanych lokalizacji osadników, i obszarów z odpadami komunalnymi (porzucone maszyny), aby zminimalizować ryzyko zanieczyszczenia gleby. Rura przewodząca zainstalowana na pierwszych 30,5 m (100 stóp) odwiertu w obu studniach głębinowych monitoringowych wyeliminowała możliwość wejścia gleby do odwiertu. Pomiar mętności w MW01 podczas pobierania próbek wahały się między 7,5, a 7,9 nefelometrycznych jednostek mętności (NTU). Pomiar mętności w MW02 podczas pobierania próbek wahały się od 24,0 do 28,0 NTU, nieco powyżej ustalonej wartości docelowej 10,0 NTU niemniej jednak woda była czysta jak w studniach przydomowych podczas pobierania próbek. Niski wskaźnik dopływu do studni MW02 wymagał dłuższego okresu budowy studni, który był prawdopodobnie po części z powodu dopływu gazu (obniżającego przepuszczalność względną dla wody) do studni w czasie jej rozwoju.

3. Wykrycie syntetycznych związków organicznych izopropanolu wykryto odpowiednio w MW01 i w MW02 w 212 i 581 µg / L. Glikol dietylenowy wykryto w

MW01 i w MW02 w 226 i 1570  $\mu\text{g} / \text{L}$ , odpowiednio. Glikol trietylenowy wykryto w MW01 i w MW02 w 46 i 310  $\mu\text{g} / \text{L}$ , odpowiednio. Innym syntetyczny związek, alkohol *tert-butylowy*, wykryto w MW02 w stężeniu 4470  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Alkohol *tert-butylowy* jest znanym produktem rozpadu eteru metylo *tert* butylowego (dodatek do paliwa) i wodoronadtlenku *tert-butylu* (związek opóźniający rozpad żelu wykorzystywany w szczelinowaniu hydraulicznym). Metody EPA były wykorzystywane do analizy, tam gdzie miały zastosowanie dla związków lub klas związków. Wykrywanie związków organicznych syntetycznych w MW01 i w MW02 dokonano po części dzięki dostępnym niekomercyjnym zmodyfikowanym metodom analitycznym EPA. Na przykład, wysokosprawna chromatografia cieczowa, spektrometria mas, spektrometria masowa została wykorzystana do analizy glikolu dietylenowego, trietylenowego i tetraetylenowego. Glikol etylenowy, który także był powszechnie używany do stymulacji, wymagał dodatkowych modyfikacji metody oznaczania i nie był analizowany w tym badaniu. Izopropanol wykryto w stężonych roztworach dodatków wiertniczych w maksymalnym stężeniu 87  $\mu\text{g} / \text{L}$ , znacznie poniżej poziomów na których był wykryty w monitoringowych studniach głębinowych. Glikoli nie wykryto w stężonych roztworach dodatków wiertniczych. Karty charakterystyk substancji (MSDS) wskazują, że izopropanol był użyty w biocydach (20-40%), środkach powierzchniowo-czynnych w (30-60%), w substancjach opóźniających rozpad żelu (<1%, 10-30%), i w środkach spieniających (<3% , 1-5%, 10-30%). Glikol dietylenowy zastosowano w środku spieniającym w (5-10%) oraz w rozpuszczalniku (0, 1-5%). Glikolu trietylenowego użyto w rozpuszczalniku (95-100%). Karty charakterystyk substancji nie wskazują, że wodoronadtlenek *tert-butylu* był stosowany w złożu gazu Pavillion. Źródło pochodzenia tego związku pozostaje nieznane. Jednakże, alkohol *tert-butylowy*, nie występuje naturalnie w wodach podziemnych. Karty charakterystyk substancji nie zawierają informacji o informacjach zastrzeżonych i o składnikach chemicznych wielu dodatków. Alternatywne wyjaśnienia przedstawione aktualnie i rozpatrywane przez EPA do wykrywania syntetycznych związków organicznych w głębokich studniach monitoringowych obejmują opisane wyżej propozycje.

4. Wykrycie węglowodorów ropy naftowej, benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów (BTEX) wykryto w MW02 w stężeniach 246, 617, 67 i 750  $\mu\text{g} / \text{L}$ , odpowiednio. Trimetylobenzenów w MW02 wykryto w 105  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Pochodne benzyny wykryto w MW01 i MW02 w 592 i 3710  $\mu\text{g} / \text{L}$ , odpowiednio. Pochodne oleju napędowego wykryto w MW01 i MW02 w 924 i 4050  $\mu\text{g} / \text{L}$ , odpowiednio. Naftalen wykryto w MW02 w 6  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Metody EPA były wykorzystywane do analizy. BTEX trimetylobenzeny nie zostały wykryte w stężonych roztworach dodatków wiertniczych. Karty charakterystyk substancji wskazują, że rozpuszczalnik aromatyczny (zazwyczaj mieszanina BTEX) użyto w substancji opóźniającej rozpad żelu (<75%). Olej napędowy (mieszanina nasyconych i aromatycznych węglowodorów, w tym naftalenów alkilobenzenów) był użyty w koncentratkach zawiesin polimeru guar i żelu płynnym (30-60%) i w rozpuszczalniku, (60 - 100%). Rafinaty naftowe (mieszanina węglowodorów: cykloalkanów, parafinowych, olefinowych i aromatycznych) użyto w substancji opóźniającej rozpad żelu (<30-60%). Ciężką aromatyczną ropę naftową (mieszaniny węglowodorów parafinowych, cykloalkanów i aromatycznych) zastosowano w środkach powierzchniowo czynnych, (5-10%, 10-30%, 30-60%) i w rozpuszczalniku (10-50%). Toluen był stosowany w substancji ułatwiającej przepływ (3-7%). Ksyleny stosowano w substancji ułatwiającej przepływ (40-70%) i opóźniającej rozpad żelu (informacja o zawartości zastrzeżona). Związki organiczne z zakresu benzyny odpowiadają zakresowi węglowodorów  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ .

Zawierają one wiele związków organicznych: ketony, etery, benzynę lakową oraz spirytus mineralny. Wykrywanie pochodnych benzyny nie pozwala wywnioskować, czy benzyna była stosowana do szczelinowania hydraulicznego. Alternatywne wyjaśnienia aktualnie przedstawione i uznawane przez EPA do wykrywania związków ropopochodnych w głębokich studniach monitoringowych obejmują wyżej wymienione argumenty i rozwiązania. Dodatkowe alternatywne wyjaśnienie wykrycia związków ropopochodnych obejmuje stosowanie smarów do przedłużeń wiertła i obudowy studni, użycie taśmy izolacyjnej do pomp głębinowych, i ich elementów. Jet Lube Well Guard, smar nie zawierający węglowodorów zaprojektowany specjalnie do instalacji studni monitoringowych został użyty do łączy przedłużeń wiertła. Nie użyto żadnych smarów do mocowania sekcji obudowy lub rury do cementowania. Użyto zacisków zamiast taśmy izolacyjnej do łączenia przewodów elektrycznych do pomp głębinowych. Woda opróbowana podczas dopływu do studni MW01 i MW02 miała krótki kontakt z elementami pomp głębinowych. Gdyby elementy pomp głębinowych miały być czynnikiem sprawczym wysokich stężeń węglowodorów ropopochodnych obserwowanych w MW01 i MW02, elementy pomp głębinowych musiałyby zawierać wysoki poziom ekstrahowalnych wodą związków ropopochodnych i składały się z matrycy umożliwiającej szybki transfer masy, a żadna z tych możliwości nie jest wiarygodna. Innym alternatywnym wyjaśnieniem jest to, że wykrywanie węglowodorów ropy naftowej w wodzie podziemnej jest spodziewane powyżej złóż gazu. Gaz z formacji Fort Union i Wind River jest suchy i mało prawdopodobne jest aby uwalniał ciekłe kondensaty przy takim ciśnieniu wody podziemnej i temperaturze. Ponadto, dla powstawanie kondensatu z ropopochodnych węglowodorów w wodach gruntowych jest wątpliwe, ponieważ skład rozpuszczonych węglowodorów i stężenia są podobne w obu głębinowych studniach monitoringowych i dlatego powinny dawać podobne kondensaty płynne, ale skład i stężenia związków organicznych, wykrytych w obu studniach różni się od siebie.

5. Produkty rozkładu związków organicznych. Wykrycia związków organicznych były liczniejsze i w wyższych stężeniach w głębszej z dwóch studni monitoringowych. Naturalne produkty rozkładu zanieczyszczeń organicznych takich jak glikole i BTEX obejmują kwas octowy i benzoesowy. Te produkty rozpadu pojawiają się w wyższych stężeniach w płytszej z dwóch studni monitoringowych, sugerując w migrację ku górze i lateralną wraz z naturalną degradacją i akumulacją produktów pochodnych. Gradienty hydrauliczne nie są obecnie określone na obszarze badań. Jednak są artezyjskie studnie gospodarskie (np. PGDW44 - jedna z najgłębszych studni o głębokości na 229 m poniżej powierzchni terenu), co wskazuje, że gradienty ku górze mogą istnieć na obszarze badań. W sprawozdaniu Agencji w sprawie oceny wpływu na USDW przez szczelinowanie hydrauliczne złóż metanu z pokładów węgla (EPA, 2004), hipotetyczne modele koncepcyjne były prezentowane dla migracji zanieczyszczeń w USDW podczas iniekcji płynów szczelinujących do USDW. W tych modelach pojawiły się obszary silnie stężonych zanieczyszczeń w strefie iniekcji, z obszarem dyspersji o niższych stężeniach na obszarach odległych pionowo i w poziomie od tej strefy. Dane z głębokich studni monitoringowych sugerują, że ten model koncepcyjny może mieć zastosowanie w tym miejscu.

6. Sporadyczne łączenie poza obudową bezpośrednio po epizodach szczelinowania hydraulicznego. Jest możliwe, że konstrukcja odwiertu oraz kwestie integralności były jednym z czynników sprawczych zanieczyszczenia głębokich wód podziemnych w tym miejscu (obudowa przypowierzchniowa odwiertów produkcyjnych nie sięga poniżej najgłębszych studni przydomowych,



niewielka separacja pionowa między strefami w których było prowadzone szczelinowanie, a studniami przydomowymi, brak cementacji odwiertów lub sporadyczne łączenie poza obudową). Przegląd sprawozdań z ukończenia odwiertów i badań cementacji (CBL/VDL) w okolicach MW01 i MW02 wskazuje na przypadki sporadycznych nieszczelności poza obudową bezpośrednio nad strefami szczelinowania hydraulicznego. Na przykład, dla Pavillion Fee 03B 34, badania cementacji przeprowadzone 22. 10. 2004 nie wykazały cementacji aż do 838 m (2750 stóp) i wykazały sporadycznie łączenie do 1036 m (3400 stóp) poniżej powierzchni terenu. Raport z ukończenia dla tego odwiertu produkcyjnego wskazuje, że szczelinowanie hydrauliczne przeprowadzono na głębokości 1039 m (3409 stóp) poniżej powierzchni terenu 09. 11. 2004 przed pracami cementacyjnymi na 823 m (2700 stóp) i 256 m (840 stóp) poniżej powierzchni ziemi, w kwietniu 2005 roku. Badania cementacji odwiertu Tribal Pavillion 41-10 wskazują na sporadyczne łączenie bezpośrednio nad strefą szczelinowania hydraulicznego na 493 m (1618 stóp) poniżej powierzchni terenu. Badania cementacji (CBL/VDL) odwiertu Tribal Pavillion 24-02 po pracach cementacyjnych (squeeze job) u podstawy obudowy przypowierzchniowej wskazują na sporadyczne łączenie poza obudową poniżej przypowierzchniowej obudowy do strefy szczelinowania hydraulicznego na 469 m (1538 stóp) poniżej powierzchni terenu. Badania cementacji (CBL/VDL) odwiertu Tribal Pavillion 11-11B wykazują sporadyczne łączenie od 305 do 503 m (1000/1650 stóp) poniżej powierzchni terenu z szczelinowaniem hydraulicznym prowadzonym na głębokości 463 m (1516 stóp).

7. Szczelinowanie hydrauliczne w cienkich, nieciągłych warstwach piaskowca. Jest mała rozciągłość pionowa i pozioma szczelinowanych hydraulicznie zwięzłych piaskowców. Brakuje bariery litologicznej (ciągłe warstwy łupków), aby zatrzymać pionową migrację wodnych składników szczelinowania hydraulicznego w przypadku wycieku ze szczelin. Poszczególne jednostki piaskowca mają różnej wielkość ziarna i przepuszczalność, wskazując potencjalnie skomplikowaną ścieżkę migracji pionowej. W przypadku wycieku płynów ze szczelinowanych jednostek piaskowca, migracja pionowa może również wystąpić przez studnie znajdujące się w pobliżu. Na przykład w odwiercie Pavillion Fee 34-03R, badania cementacji wykazały brak cementu aż do 671 m (2200 stóp) poniżej powierzchni terenu. Szczelinowanie hydrauliczne nastąpiło powyżej tej głębokości w pobliskich odwiertach produkcyjnych. Chociaż naturalnej migracji gazu należy się spodziewać powyżej złoża gazu takim jak Pavillion, dane wskazują, że miała miejsce zwiększona migracja gazu do wód podziemnych na głębokości wykorzystywanej do zaopatrywania w wodę i do studni przydomowych. Argumentacja potwierdzająca to składa się z następujących wyjaśnień. 1. Podobieństwo składu chemicznego i izotopowego węglowodorów ziemnego gazu. Podobieństwo wartości  $\delta_{13}\text{C}$  dla metanu, etanu, propanu, izobutanu i butanu między odwiertami produkcyjnymi gazu i studniami monitoringowymi i wykresy zależności  $\delta_{13}\text{C}-\text{CH}_4$  od  $\delta\text{D}-\text{CH}_4$  i  $\delta_{13}\text{CCH}_4$  i od metanu lub (sumy etanu i propanu) wskazują, że lekkie węglowodory w obudowie i w gazie rozpuszczonym w monitoringowych studniach głębinowych są podobne do produkowanego gazu i przeszły w niewielkim stopniu utlenianie lub biodegradację, wskazując na transport adwekcyjny. Brak etanu i propanu w trzech z czterech studni przydomowych zawierających wystarczającą ilość metanu aby przeprowadzić analizę izotopową i przesunięcie wartości  $\delta_{13}\text{C}-\text{CH}_4$  od  $\delta\text{D}-\text{CH}_4$  w pozytywnym kierunku w stosunku do produkowanego gazu, sugeruje obecność w studniach przydomowych gazu o pochodzeniu termogenicznym przechodzącego biodegradację. Obserwacja ta jest zgodna ze

wzorem degradacji i dyspersji pionowej migracji obserwowanej dla związków organicznych. Podwyższone stężenia rozpuszczonego metanu w sąsiedztwie odwiertów produkcyjnych. Poziomy rozpuszczonego metanu w studniach przydomowych zwiększają się w tych studniach które znajdują się w sąsiedztwie odwiertów produkcyjnych gazu. Z wyjątkiem 2 studni przydomowych, gdzie wykryto metan w stężeniu mniejszym niż 22  $\mu\text{g} / \text{l}$ , metanu nie wykryto w przydomowych studniach gdy 2 lub mniej odwierty produkcyjne znajdowały się odległości do 600 m. 3. Anomalia przestrzenna w pobliżu PGDW05 stężeń metanu w wodach gruntowych jest najwyższa w obszarze obejmującym MW01, PGDW30 i PGDW05. Woda podziemna jest nasycona metanem w studni MW01, która jest zafiltrowana na głębokości typowej dla głębszych studni przydomowych w okolicy (239 m). Metan został wykryty w PGDW30 na 808  $\mu\text{g} / \text{L}$  na głębokości zaledwie 80 m, najpłytszy poziom ze studni przydomowej. Podczas wiercenia miała miejsce eksplozja na głębokości zaledwie 159 metrów w grudniu 2005 r. w sąsiedztwie PGDW05. Innym wyjaśnieniem wysokiego stężenia metanu na tym obszarze jest to, że jest on w pobliżu szczytu kopuły obejmującej złożę gazu Pavillion, co może ułatwiać naturalną migrację gazu w kierunku powierzchni terenu. Jednakże, ta cecha geologiczna ułatwiałaby również migrację gazu. Także badanie gazu z płuczki przeprowadzone 16. 11. 1980 (przed intensywną instalacją odwiertów gazowych) w odwiercie Tribal Pavillion 14-2 znajdującego się tylko 300 metrów od miejsca niekontrolowanego uwolnienia gazu nie wykazuje występowania gazu (charakterystyczne piki na chromatografie gazowym) w obrębie 300 m. 4. Płytki obudowy przypowierzchniowej i brak cementacji lub sporadyczne łączenie poza obudową odwiertów produkcyjnych, z wyjątkiem dwóch odwiertów, obudowy przypowierzchniowej otworów produkcyjnych gazu nie sięga poniżej maksymalnej głębokości studni przydomowych na obszarze badań. Płytki obudowy przypowierzchniowej w połączeniu z brakiem cementacji lub sporadycznym łączeniem cementem poza obudową ułatwia migrację gazu do studni przydomowych. Dyskusja na temat migracji płynów związanych ze szczelinowaniem hydraulicznym jest istotna dla migracji gazu i nie jest tutaj powtarzane ze względu na objętość raportu. Przedmiotem szczególnych obaw są odwierty nie mające cementacji lub niewielką cementację na dużych odcinkach pionowych. Na przykład w odwiercie Pavillion Fee 34-03R, badania cementacji (CBL/VDL) wykazało brak cementacji aż do 671 m (2200 stóp) poniżej powierzchni terenu. W odwiercie Pavillion Fee 34-03B, badania cementacji (CBL/VDL) przeprowadzone 22. 10. 2004 nie wykazały cementacji aż do 838 m (2750 stóp) poniżej powierzchni terenu. Migracja gazu przez otwory wiertnicze nie mające cementacji lub o słabym łączeniu poza obudową produkcji jest dobrze udokumentowane w literaturze. Alternatywnym wyjaśnieniem migracji gazu z odwiertów wykazane i rozpatrywane przez EPA jest fakt, że przydomowe studnie są słabo uszczelnione i stanowią potencjalną ścieżkę migracji gazu. Jednak brak cementacji i sporadyczne łączenie obudowy zewnętrznej w odwiertach produkcyjnych stanowi istotną potencjalną drogę migracji gazu do głębokości studni monitoringowych i przydomowych. Możliwe jest, że studnie przydomowe mogą następnie ułatwiać migrację gazu ku powierzchni. Wreszcie obywateli skargi obywatelskie na smak i zapach wody pojawiające się jednocześnie lub po szczelinowaniu hydraulicznym są wewnętrznie spójne. Skargi często są pierwszym wskazaniem skażenia podpowierzchniowego i nie mogą być zignorowane, bez dalszej szczegółowej oceny, zwłaszcza w przypadku braku rutynowych badań wody gruntowej przed i podczas produkcji gazu. Alternatywnym wyjaśnieniem dostarczonym i rozpatrzonym przez EPA jest fakt, że inni mieszkańcy w rejonie Pavillion zawsze

mieli gaz w swoich studniach. Niestety, nie istnieją dane wyjściowe pozwalające sprawdzić dotychczasowe poziomy dopływ gazu do powierzchni terenu lub studni przydomowych. Argumentacja wykorzystywana w tym miejscu najlepiej popiera wyjaśnienie, że nieorganiczne i organiczne składniki związane ze szczelinowaniem hydraulicznym zanieczyściły wody podziemne na głębokości wykorzystywanej do zaopatrywania w wodę i poniżej. Jednak dalsze badania będą potrzebne do ustalenia, czy związki organiczne związane ze szczelinowaniem hydraulicznym migrowały do studni przydomowych na obszarze badań. Argumentacja dowodowa wskazuje również, że produkcja gazu prawdopodobnie zwiększyła migrację gazu na głębokości wykorzystywanej do zaopatrywania w wodę i studni przydomowych poniżej na obszarze badań. Szczelinowanie hydrauliczne złoża gazu Pavillion miało miejsce w strefie w której powstaje gaz, a znajdującej się w obrębie podziemnych zasobów wody pitnej (USDW). Szczelinowanie hydrauliczne złóż metanu z pokładów węgla jest często płytkie i ma miejsce bezpośrednio w obrębie USDW (EPA 2004). TDS mniejsze niż 10.000 mg / L wody zużytej jest powszechne w Rocky Mountain w Stanach Zjednoczonych (USGS 2011; Dahm et al. 2011). Zanieczyszczenie wód gruntowych substancjami, takimi jak te wykryte w Pavillion jest zazwyczaj niemożliwe lub zbyt kosztowne, aby je usunąć i przywrócić do stanu pierwotnego (GAO 1989). Zbieranie danych wyjściowych przed szczelinowaniem hydraulicznym konieczne, aby zmniejszyć koszty badań w celu weryfikacji lub odrzucenia danego oddziaływania na wody podziemne. Wreszcie, to dochodzenie wspiera zalecenia amerykańskiego panelu Departamentu Energii (DOE - Department of Energy Panel 2011a, b) dotyczące potrzeby zbierania danych wyjściowych, zwiększenie przejrzystości w zakresie informacji o składzie chemicznym płynów wykorzystywanych do szczelinowania hydraulicznego, a także większy nacisk na wymagania dotyczące budowy i szczelności odwiertów. Jak stwierdzono w panelu, wdrożenie tych zaleceń zmniejszy prawdopodobieństwo wpływu oddziaływania na wody podziemne i zwiększy zaufanie obywateli do tej technologii.