

„NA DOLE BEZ ZMIAN”, CZYLI O KONIECZNOŚCI PODJĘCIA MULTIDYSCYPLINARNYCH BADAŃ INTERAKCJI W SYSTEMIE CIECZE SZCZELINUJĄCE – ŁUPKI GAZONOŚNE – WODY PODZIEMNE

“ALL QUIET AT THE BOTTOM”, THAT IS ABOUT THE NEED TO UNDERTAKE MULTIDISCIPLINARY RESEARCH OF INTERACTIONS IN THE FRACTURING FLUIDS – GAS-CONTAINING SHALE – GROUNDWATER SYSTEM

DARIUSZ DOBRZYŃSKI¹, DOROTA WOLICKA², ANNA POSZYTEK², ANDRZEJ BORKOWSKI³

Abstrakt. Po raz pierwszy w Polsce, przeprowadzono multidyscyplinarne badania cieczy szczelinujących i cieczy po szczelinowaniu hydraulicznym (cieczy zwrotnej) w celu oceny ich potencjału mikrobiologicznego oraz opisu interakcji ze skałami łupkowymi i wodami podziemnymi. W cieczy zwrotnej stwierdzono liczne mikroorganizmy tlenowe i beztlenowe mogące modyfikować jej skład i właściwości fizyczno-chemiczne. Wyniki wskazują, że podczas zabiegu szczelinowania ciecz szczelinująca szybko zmienia swój skład (wzrasta stężenie większości składników), co inicjuje różnorodne procesy geochemiczne, biogeochemiczne, minerałotwórcze. Zmieniający się skład cieczy wpływa na trwałość istniejących i tworzenie się nowych minerałów. Przedstawione wyniki badań mają między innymi znaczenie dla oceny żywotności otworów eksploatacyjnych i efektywności wydobycia gazu oraz oceny bezpieczeństwa wyżej ległych poziomów wodonośnych.

Słowa kluczowe: łupki gazonośne, geomikrobiologia, modelowanie geochemiczne, wody podziemne.

Abstract. The first in Poland, multidisciplinary research on fracturing and flow-back fluids were carried out to the purpose of characterization of their microbiological potential and understanding interactions with shale rock and groundwater. Flow-back fluids contain abundant aerobic and anaerobic microorganisms, which can modify their properties and chemical composition. Results show that during and after hydraulic fracturing fluids quickly change their chemistry (increase of most solutes), what initiate various geochemical, biogeochemical, and mineralogical processes. The changing chemistry of fracturing fluids affects the stability of present minerals and the formation of new ones. Presented research are also important in terms of the gas borehole lifespan and the recovery of gas resource, and the safety assessment for overlying aquifers.

Key words: gas-containing shales, geomicrobiology, geochemical modelling, groundwater.

WSTĘP

W Polsce obserwujemy rosnące zainteresowanie gazem pozyskiwanym niekonwencjonalnymi metodami ze skał łupkowych. Jednak, wiedza dotycząca warunków i konse-

kwencji wydobycia gazu jest niewystarczająca. Doświadczenia zagraniczne wskazują, że poszukiwanie i eksploatacja gazu generują wiele problemów, zarówno technologicznych,

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: d.r.dobrzynski@uw.edu.pl

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: anna.poszytek@uw.edu.pl

³ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Katedra Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: a.borkowski@uw.edu.pl

jak i środowiskowych. Do kluczowych kwestii związanych z wpływem szczelinowania hydraulicznego na zasoby wód pitnych należy m.in.: 1) intensywny/ okresowy pobór wód podziemnych i/lub powierzchniowych, 2) emisja cieczy szczelinujących w podłoże gruntowe wskutek awarii na terenie wiertni, 3) iniekcja cieczy szczelinujących i ich interakcje ze szczelinowanymi skałami, 4) brak metod oczyszczania dotyczących cieczy zwrotnych (CZ), 5) zagospodarowanie odpadów powiertniczych.

Skuteczne rozwiązanie tych zadań wymaga jak najbardziej pełnych, spójnych i wysokiej jakości danych o: stosowanych technologiach, strefie złożowej i elementach środowiska w rejonie wiertni. Większość prac prowadzonych obecnie w Polsce próbuje opisać skutki szczelinowania dla stanu środowisk przypowierzchniowych (gleby, wody gruntowe, powietrze, hałas).

Chemizm cieczy szczelinujących i cieczy zwrotnych, jak i ich charakterystyka mikrobiologiczna są coraz szerzej ba-

dane na świecie. W wykonanych badaniach skoncentrowano się na cieczach wykorzystywanych podczas szczelinowania i konsekwencjach ich potencjalnych geochemicznych oddziaływań ze skałami łupkowymi oraz wodami podziemnymi. Były to pierwsze tego rodzaju badania w Polsce, wykonane na zlecenie PGNiG S.A.

Głównymi celami badań były: 1) rozwój metodyki, 2) ocena warunków geochemicznych w systemie cieczy szczelinujące (CS) – łupki gazonośne (ŁG), 3) określenie efektów aktywności mikrobiologicznej w systemie CS–ŁG, 4) ocena trwałości faz mineralnych i prognoza kierunku transformacji minerałów w szczelinowanych łupkach.

W artykule skupiono się na przedstawieniu wybranych wyników badań, głównie dotyczących oceny potencjału mikrobiologicznego cieczy zwrotnych oraz modelowania geochemicznego. Szersze omówienie wyników badań zostanie przedstawione w przygotowywanych obecnie innych kompleksowych publikacjach.

ZAKRES BADAŃ

Badania dotyczyły cieczy pochodzących z zabiegu szczelinowania przeprowadzonego w 2011 r. w otworze Lubocino-1 (Wolicka i in., 2011), i obejmowały między innymi: analizy chemiczne i mikrobiologiczne CS i CZ, laboratoryjne eksperymenty nad interakcją między zespołami mikroorganizmów (ZM) a CS/CZ i ŁG w kontrolowanych warunkach temperaturowych, badania mineralogiczne ŁG i faz stałych powstałych w trakcie wyżej wymienionych eksperymentów, modelowanie geochemiczne efektów interakcji

CZ–ŁG. Wykonano analizę jednej próbki CS i dwóch próbek CZ, pobranych odpowiednio po 3 i 5 godzinach od rozpoczęcia zabiegu szczelinowania. Próbki do badań zostały pobrane i dostarczone przez inwestora. Oznaczenia szerokiego zespołu składników nieorganicznych i organicznych w CS/CZ przeprowadzono w akredytowanym laboratorium. Pozostałe badania (mikrobiologiczne, geochemiczne i mineralogiczne) wykonano w laboratoriach na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

WYNIKI I DISKUSJA

SKŁAD MINERALNY SKAŁ

Szczelinowaniu hydraulicznemu poddano skały syluru na głębokości 2894–2907 m p.p.t. Z ww. interwału przeanalizowano 10 próbek skał, zaliczonych do trzech litofacji: 1) iłołupki czarne, wykazujące wyraźną oddzielność łupkową z powszechną, rozproszoną mineralizacją pirytową i lokalnymi wzbogaceniami w węglan wapnia; 2) iłowce szare, masywne, nie wykazujące oddzielności łupkowej, bez mineralizacji siarczkowej i węglanowej; oraz 3) margle masywne z powszechną mineralizacją pirytową. Głównymi składnikami badanych skał jest kwarc i minerały ilaste (illit, chloryt), w dalszej kolejności kalcyt i plagioklasy, podrzędnie dolomit i piryt. Ziarna kwarcu są dobrze obtoczone i chaotycznie rozrzucone w matrycy skalnej. Przestrzeń pomiędzy ziarnami kwarcu wypełniają minerały ilaste – illity i chloryty. Rozpoznano detrytyczny illit charakteryzujący się większymi ziarnami oraz znacznie drobniejsze ziarna o składzie mieszanopakietowym (illit/ smektyt/ chloryt). Minerale węglanowe zazwyczaj występują w formie rozproszonego spoiwa

węglanowego, rzadziej tworzą automorficzne kryształy. Stosunkowo licznie są spotykane drobne skupienia pirytu. Powszechnym składnikiem skał jest także substancja organiczna występująca w formie lamin lub nieregularnych skupień. Większość (poza kwarcem) faz mineralnych budujących szczelinowane skały należy uznać za reaktywne, co ma istotne znaczenie przy ocenie ich trwałości w kontakcie z CS.

ZARYS CHARAKTERYSTYKI FIZYCZNO-CHEMICZNEJ CIECZY

Ciecz szczelinująca została przygotowana przez firmę Halliburton. Wyniki analiz pokazują znaczne różnice składu między CS a CZ, oraz szybkie, biorąc pod uwagę tylko dwugodzinny odstęp w opróbowaniu, zmiany składu cieczy zwrotnej (tab. 1).

Cechą charakterystyczną chemizmu cieczy zwrotnych jest dynamiczny wzrost stężeń wielu składników w pierwszym okresie po zabiegu szczelinowania (np. Hayes, 2009;

Tabela 1

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne cieczy szczelinującej i cieczy zwrotnej (wg Wolickiej i in., 2011)
Selected physico-chemical characteristics of fracturing and flow-back fluids (after Wolicka *et al.*, 2011)

Parameter	Ciecz szczelinująca	Ciecz zwrotna	
		po 3 godz.	po 5 godz.
PEW ₂₀ ¹ / SEC ₂₀ ¹ [mS/cm]	42,650	69,750	70,500
pH	7,9	6,3	6,4
Cl [mg/L]	21840	26900	27300
Na [mg/L]	5830	5230	5210
K [mg/L]	26600	19500	19100
Ca [mg/L]	61,1	1410	1300
Mg [mg/L]	31,1	110	113
Sr [mg/L]	0,34	138	137
Ba [mg/L]	0,08	31,1	31,4
BTEX suma [mg/L]	0,197	0,130	0,050
Suma benzyn Total hydrocarbons C ₆ -C ₁₂ [mg/L]	55,6	4,33	3,66

¹ PEW₂₀ – przewodność elektrolityczna właściwa, skompensowana do 20°C
SEC₂₀ – specific electric conductivity, compensated to 20°C

Haluszczak i in., 2013). Wzrost stężeń wynika z mieszania się z wodami formacyjnymi (solankami) oraz z reakcji cieczy szczelinujących z ośrodkiem skalnym. W badanym przypadku również stwierdzono wzrost stężeń większości składników. W analizowanych cieczach zwraca jednak uwagę znaczący spadek stężeń związków organicznych (np. BTEX, benzyn), na co ma wpływ prawdopodobnie metabolizm mikroorganizmów obecnych w cieczy zwrotnej.

CHARAKTERYSTYKA MIKROBIOLOGICZNA CIECZY

Określenie potencjału mikrobiologicznego cieczy zwrotnej jest niezbędne do oceny wpływu mikroflory autochtonicznej (pierwotnie występującej w CS), jak też mikroflory dostającej się do cieczy z wód porowych i łupków. Ma to różnorakie znaczenie. Mikroorganizmy występujące w cieczach mogą wpływać na zwiększenie wydobycia (mikroorganizmy produkujące metan) lub też pogarszać skład gazu w wyniku redukcji siarczanów do niepożądanego siarkowodoru (bakterie redukujące siarczany – BRS). Istnieje również możliwość, że mikroorganizmy występujące w złożu lub wprowadzone do niego wraz z CS będą wykorzystywały węglowodory jako źródło węgla, co wpłynie negatywnie na jakość surowca. Ciecze szczelinujące mogą zawierać substancje o charakterze biocydów, co nie wyklucza obecności w CZ mikroflory pochodzącej ze skał i może być przeszkodą w jej oczyszczaniu w typowych oczyszczalniach ścieków komunalnych.

W próbkach CZ (w temperaturze pokojowej) stwierdzono znaczną ilość bakterii tlenowych (10⁶ jtk; jtk – jednostki tworzące kolonię) i grzybów (10⁶ jtk) oraz obecność BRS. Oznacza to, że autochtoniczne mikroorganizmy występujące w CZ mogą posiadać zdolność do biodegradacji zanieczyszczających ją

związków organicznych i można by je wykorzystać w procesie jej utylizacji.

Po wyizolowaniu, uzyskane szczepy poddano analizie 16S rRNA. Na jej podstawie stwierdzono, że CZ jest środowiskiem występowania mikroorganizmów z rodzajów: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Desulfotribrio*, *Desulfotomaculum*, *Methanosarcina*, *Schewanella*. Wyniki badań laboratoryjnych wykazały obecność w CZ mikroorganizmów z różnych grup fizjologicznych: mikroorganizmów tlenowych, archeonów metanogennych oraz BRS. Mikroorganizmy te mogą produkować gazy (CO₂, H₂, CH₄) zwiększające ciśnienie złożowe, jak i H₂S pogarszający jakość produkowanego gazu i przyspieszający korozję urządzeń wiertniczych. Struchtemeyer i Elshahed (2012) w cieczy powracającej po szczelinowaniu dwóch nowych otworów w złożu Barnett Shale w Teksasie stwierdzili obecność genów m.in. dla rodzin Bacillaceae i Clostridiaceae oraz mikroorganizmów z gatunków *Pseudomonas* i *Mirino bacter*. Zauważali występowanie *Petrotoğa halophila* zdolnej do redukcji siarki do siarczków oraz *Thermotoga petrophila* zdolnej do redukcji siarczanów i tiosiarczanów do siarczków. Autorzy natomiast wyizolowali z cieczy powracającej typowych przedstawicieli BRS, których produktem końcowym reakcji metabolicznych w środowisku jest również H₂S.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że temperatura w złożu Barnett Shale wynosi 65–82°C, co daje możliwość wzrostu i rozwoju mikroorganizmów i jest podobna do panującej w szczelinowanej strefie w otworze Lubocino-1 (80°C), a część mikroorganizmów wyizolowanych z cieczy zwrotnych z otworu Lubocino-1 należy do tych

samych rodzin co z Barnett Shale. Przyczynami bioróżnorodności mikroorganizmów występujących w cieczach zwrotnych, mogą być przede wszystkim różnice w składzie wody używanej do przygotowania cieczy szczelinującej oraz skład i właściwości wód złożowych i skał łupkowych.

Z badań mikrobiologicznych wynika, że mikroorganizmy obecne w CZ z otworu Lubocino-1 mogą brać udział w biodegradacji zanieczyszczających je związków organicznych oraz produkować gazy biogeniczne w systemie ŁG-CS, co potwierdza sugestie płynące z wcześniejszych badań wykonanych przez autorów (dane nie publikowane).

MODELOWANIE GEOCHEMICZNE

Do modelowania geochemicznego i dyskusji jego wyników wykorzystano dane o składzie chemicznym CS i CZ oraz mineralnym skał złożowych i osadów powstałych podczas geomikrobiologicznych eksperymentów laboratoryjnych (Wolicka i in., 2011). W modelowaniu wykonanym przy użyciu programu PHREEQC wykorzystano bazę danych termodynamicznych z programu EQ3/EQ6, pomiary potencjału E_H skorygowane zgodnie z metodyką podaną w pracy (Dobrzyński, 2010), oraz gęstość cieczy obliczoną według zależności podanych przez McCutcheona i in. (1993).

Określono stan nasycenia cieczy (CS, CZ) względem minerałów wybranych na podstawie własnych badań mineralogicznych oraz przesłanek natury geochemicznej. Próbkę CS i CZ prezentują podobny obraz pod względem stanu nasycenia: wykazują one stan przesylenia względem tlenków/tleno-wodorotlenków Fe, minerałów ilastych, węglanów i skaleni potasowych; stan bliski równowadze z albitem i kwarcem, niewielkie niedosycenie względem chalcedonu, znaczne niedosycenie względem siarczanów, siarczków oraz fluorytu, smithsonitu i anortytu (fig. 1).

Różnice wartości wskaźnika nasycenia między próbką CS a dwoma próbkami CZ (CZ1, CZ2) wynikają z szybkich zmian składu chemicznego po zabiegu szczelinowania. Mimo, że badane próbki dokumentują tylko kilkugodzinny czas interakcji między cieczami a ośrodkiem skalnym, ujawniają się wyraźne zmiany w stopniu nasycenia. Obserwowano w tym czasie spadek niedosycenia względem siarczków i siarczanów idący w parze ze spadkiem przesylenia względem minerałów ilastych i faz żelazonośnych (goetyt, hematyt). W badanym systemie CS/CZ-ŁG preferowany jest rozkład siarczków (piryt, sfaleryt, galena), siarczanów (gips, celestyn, baryt), form krzemionki (chalcedon, kwarc?) oraz plagioklazów (szczególnie wapniowych). Informacje te mogą być pomocne między innymi przy prognozowaniu zmian składu cieczy podczas dalszych jej interakcji z ośrodkiem skalnym.

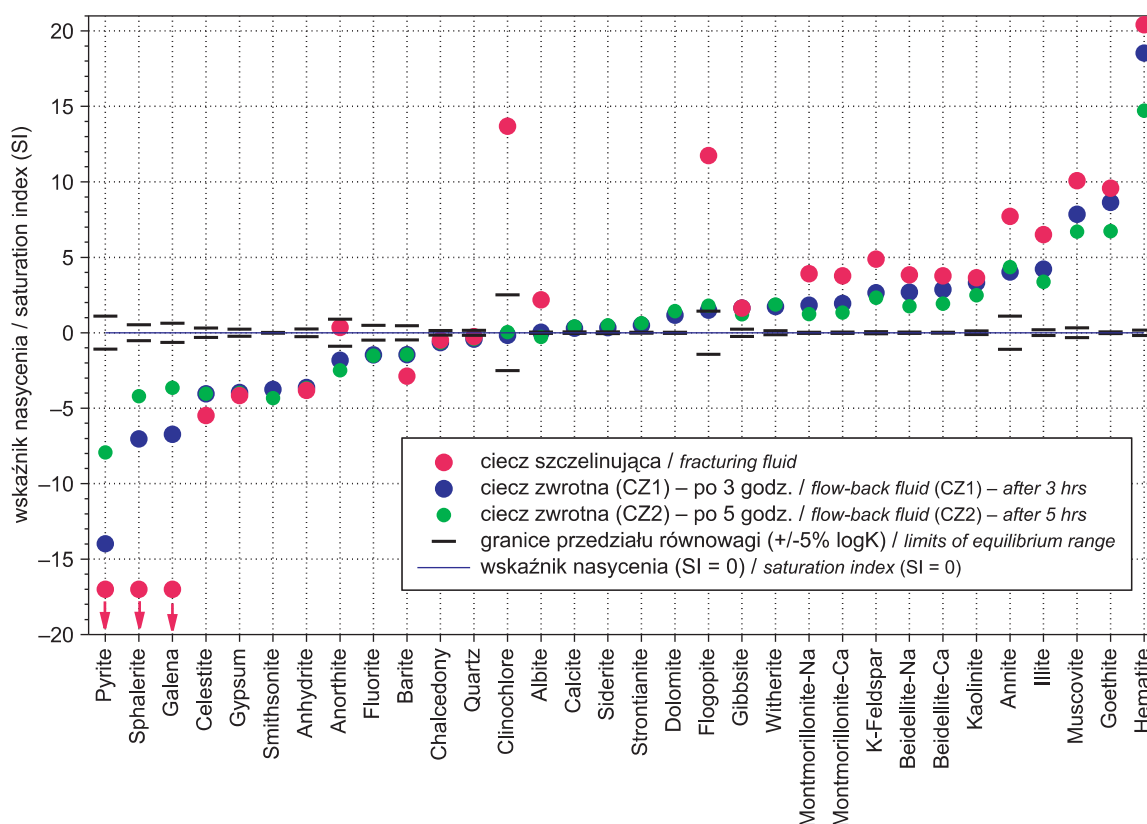


Fig. 1. Zmiany stopnia nasycenia cieczy szczelinującej względem faz mineralnych podczas szczelinowania hydraulicznego (według Wolickiej i in., 2011, zmodyfikowane)

Changes of fracturing fluid saturation with respect to minerals during hydraulic fracturing (after Wolicka *et al.*, 2011, modified)

Większość (zwykle około 60–80%) CS pozostaje w górotworze. Ciecz szczelinująca stanowi syntetyczny roztwór o składzie dalekim od równowagi chemicznej z ośrodkiem skalnym. Dysponując składem próbek CZ wskazano prawdopodobny kierunek zmian idących ku ustaleniu się nowej równowagi chemicznej. Spośród głównych minerałów badanych skał złożowych, najważniejsze znaczenie mają minerały, wobec których badana CZ jest niedosycona, tj.: plagioklasy, kwarc, piryt.

Ciecze są bardziej niedosycone względem plagioklazu wapniowego niż sodowego (fig. 1). Względem kwarcu, trudniej rozpuszczalnego od plagioklazów, ciecze są tylko lekko niedosycone. Rozkład pirytu prowadzić będzie do generowania niewielkiego ładunku kwasu siarkowego i wzrostu agresywności cieczy. Jednak, hydrolityczny rozkład plagioklazów (liczniejszych od pirytu) będzie zapewne w stanie zneutralizować ten ładunek.

Biorąc pod uwagę obliczenia wskaźnika nasycenia oraz fundamentalne zależności geochemiczne, przyjęto, że najważniejszymi reakcjami zachodzącymi na kontakcie cieczy – skały będą inkongruentny rozkład plagioklazów z utworzeniem się minerałów ilastych oraz kongruentne rozpuszczanie kwarcu. Przeprowadzono modelowanie geochemiczne dróg reakcji (*reaction path*) jakimi prawdopodobniej przebiegać będą zmiany chemizmu CS. W modelowaniu, skoncentrowano się na wyjaśnieniu stężeń Ca, Na i Si (pierwiastków pochodzących z rozkładu plagioklazów, a wchodzących w skład minerałów ilastych). Najpierw przeprowadzono modelowanie dla różnych wariantów osiągnięcia równowagi względem poszczególnych minerałów będących hipotetycznymi produktami rozkładu plagioklazów: smektytów (beidellitów Ca i Na), kaolinitu i gibbsytu. Dysponując tymi wynikami przeprowadzono zasadnicze obliczenia w celu skonstruowania zbiorczego diagramu pól trwałości uwzględniającego równocześnie stężenia Ca, Na i Si (fig. 2). Za punkt wyjścia do obliczeń przyjęto skład chemiczny wcześniej pobranej próbki CZ, następnie po zrównoważeniu go z kwarcem, obliczono położenie odpowiednich granic pól trwałości poszczególnych minerałów i końcowy skład cieczy. Uzyskany obraz (fig. 2) przedstawia prawdopodobny scenariusz ewolucji

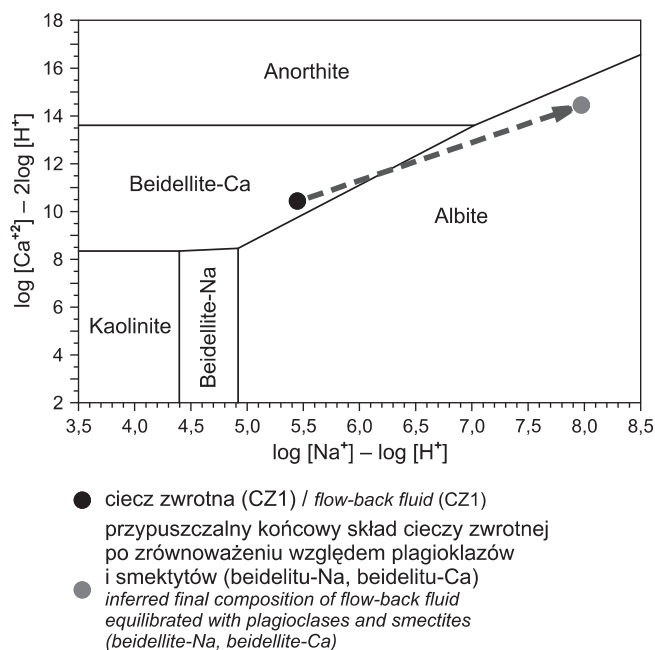


Fig. 2. Przypuszczalny kierunek ewolucji składu chemicznego cieczy w systemie $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (według Wolickiej i in., 2011, zmodyfikowane)

Inferred direction of fluid chemistry evolution in the $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system (after Wolicka *et al.*, 2011, modified)

chemizmu cieczy podczas reakcji z reaktywnymi minerałami. Doprecyzowanie tej prognozy wymaga częstszych i bardziej szczegółowych pomiarów fizyczno-chemicznych i analiz cieczy prowadzonych podczas całego zabiegu szczelinowania. Dane takie pozwoliłyby na obliczenie efektów rozpuszczania/ wytrącania minerałów (w tym kwarcu). Ocena trwałości i kinetyka ewentualnego rozpuszczania kwarcu (powszechnie wykorzystywanego jako propant) może mieć znaczenie dla efektywności wydobywania gazu i żywotności otworów eksploatacyjnych.

WNIOSKI

Wykonane badania dotyczą praktycznych aspektów ważnych dla oceny efektywności eksploatacji gazu, żywotności otworów eksploatacyjnych, jak i dla stanu środowiska, w tym chemizmu wód podziemnych.

Wtłaczane ciecze szczelinujące mają skład obcy naturalnym warunkom geochemicznym panującym w skałach łupkowych, co powoduje gwałtowne i znaczne wytrącenie systemu ze stanu równowagi chemicznej.

Dzięki zidentyfikowaniu zespołów mikroorganizmów w cieczy zwrotnej możliwym była ocena skutków ich metabolizmu dla jakości eksploatowanego gazu.

Zaobserwowane szybkie zmiany składu chemicznego cieczy mogą wynikać z mieszania się z wodami złożowymi (solankami) oraz interakcji z najbardziej reaktywnymi minerałami ośrodka skalnego. Z uwagi na ograniczony zakres oznaczeń, w badanym przypadku trudno jest wskazać, który z powyższych czynników ma większe znaczenie.

Zastosowanie modelowania geochemicznego pozwoliło ocenić zmiany trwałości minerałów podczas szczelinowania oraz określić najbardziej prawdopodobny kierunek transformacji całego systemu w kierunku ustalania się nowych równowag chemicznych. Rozkład pierwotnych minerałów

skafotwórczych w kontakcie z cieczami prowadzić będzie do tworzenia się minerałów ilastych co może zmniejszyć przepuszczalność ośrodka w szczelinowanej strefie. Stwierdzono, iż kwarc jest nietrwały w kontakcie z cieczami szczelinującymi. Oznaczać to może potrzebę zastąpienia w pewnych przypadkach kwarcowego propanu innymi jego rodzajami, na przykład kwarcem powlekanym żywicą lub propanami ceramicznymi.

Wyniki modelowania mogą być także przydatne dla oceny bezpieczeństwa wyżej leżących poziomów wodonośnych.

Przeprowadzone badania były pierwszymi tego rodzaju w Polsce i wykazały dotkliwą potrzebę dalszych profesjonalnych badań w tym zakresie. Koniecznym jest, aby badania te obejmowały szeroki, multidyscyplinarny zespół technik i metod. Protokół badań musi zapewniać zgromadzenie wysokiej (!) jakości danych hydrochemicznych, mikrobiologicznych i mineralogicznych, oraz przeprowadzanie chemicznego modelowania systemu CS/CZ-ŁG.

Z uwagi na różnice w składzie mineralnym i chemicznym skał łupkowych oraz w składzie dodatków stosowanych w CS, analogiczne badania należałoby wykonywać w większości rozpoznawanych stref potencjalnie złożowych.

Badania chemizmu cieczy należy prowadzić podczas całego zabiegu szczelinowania, a później podczas właściwej eksploatacji złoża. Kluczowe znaczenie dla jakości wyników i poprawności interpretacji ma to, żeby pomiary wrażliwych cech fizyczno-chemicznych i składników były prowadzone in-situ.

Zebrane doświadczenie pokazało również pilną potrzebę dotarcia z informacją do przedstawicieli różnych środowisk.

Podziękowania: Prezentowane badania były pierwszymi tego rodzaju w Polsce, a możliwe były do wykonania dzięki zainteresowaniu Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa S.A. tą tematyką, za co autorzy uprzejmie dziękują.

LITERATURA

- DOBRYŃSKI D., 2010 — Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych. *Prz. Geol.*, **58**, 1: 46–53.
- HALUSZCZAK L.O., ROSE A.W., KUMP L.R., 2013 — Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, **28**: 55–61.
- HAYES T., 2009 — Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. Final Report. Gas Technology Institute, Des Plaines, Illinois, USA.
- MCCUTCHEON S.C., MARTIN J.L., BARNWELL T.O., 1993 — Water Quality. *W*: Handbook of Hydrology (red. D.R. Maidment). Wyd. McGraw-Hill, New York.
- STRUCHTEMEYER C.G., ELSHAHED M.S., 2012 — Bacterial communities associated with hydraulic fracturing fluids in thermogenic natural gas wells in North Central Texas, USA. *FEMS Microbiology Ecology*, **81**, 1: 13–25.
- WOLICKA D., SAŁACIŃSKI R., POSZYTEK A., DOBRYŃSKI D., GAŚIŃSKI A., KAPROŃ G., BORKOWSKI A., ROŻEK A., 2011 — Wpływ składu chemicznego wód używanych do szczelinowania hydraulicznego złóż gazu łupkowego na mineralogię i geochemię skał łupkowych. *Arch. PGNiG*, Warszawa.

SUMMARY

The first in Poland, multidisciplinary research focused on interactions in the fracturing fluids – gas shale – groundwater system have been carried out, which covered chemistry of fracturing and flow-back fluids, mineralogy of fractured rocks, microbiological assays, geochemical modelling. The molecular analysis of 16S rRNA showed that microorganisms of the genera: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Methanosarcina*, *Schewanella* are present in the flow-back fluids. Found microorganisms might generate gases (like CO₂, H₂, CH₄ and H₂S) and change the composition of exploited gas.

The speciation-solubility geochemical modelling allowed to identify unstable shale-forming minerals and inferred neoformed minerals. Reaction path modelling helped define hypothetical direction of the fracturing fluid chemistry evolution. Changes in mineral solubility might affect the shale rock permeability and can influence proppant (quartz) stability. The research has also shown the severe need for developing methodology in this field. It is necessary to incorporate a wide, multidisciplinary set of techniques and methods. The study protocol must ensure the high quality of hydrochemical, geomicrobiological and mineralogical data, and performing bio-geochemical modeling.