

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK\*, Janusz MAZUREK\*\*

## Badania rtęci w wybranych złożach ropy naftowej regionu karpackiego

**STRESZCZENIE.** Występowanie rtęci w złożach węglowodorów, takich jak złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, jest zjawiskiem powszechnie znanym. Zawartość rtęci w ropie naftowej pochodzącej z różnych złóż światowych wynosi od wartości zbliżonych do zera do ponad 20 ppm. Rtęć występująca wraz z innymi domieszkami w ropie naftowej stanowi jeden z najbardziej niekorzystnych czynników obniżających jej jakość i jednocześnie wpływających na zanieczyszczenie środowiska. Rtęć związana w środowisku glebowym pochodzi w znacznym stopniu z przemysłowych ognisk zanieczyszczeń, wśród których dominują między innymi procesy spalania różnego rodzaju paliw konwencjonalnych, będących produktami destylacji ropy naftowej. W paliwach tych stwierdza się często podwyższony poziom rtęci. Wpływ spalania paliw ciekłych na podwyższenie zawartości rtęci w glebie stwierdzono między innymi w wyniku badań próbek gruntów pobranych z bezpośredniego otoczenia drogowych szlaków komunikacyjnych.

W artykule przedstawiono wyniki badań zanieczyszczenia rtęcią ropy naftowej, pochodzącej z kilku polskich złóż, eksploatowanych w regionie karpackim. Do badań wytypowano próbki ropy naftowej pochodzące ze złóż: Brzegi, Grabownica Wieś, Harkłowa, Krościenko, Wola Jasieniicka. Są to złoża ropy o różnej wydajności ale zbliżone genetycznie. Wyniki badań potwierdziły, że rtęć występuje w ropie naftowej w zróżnicowanych ilościach i często w próbkach pochodzących z podobnych genetycznie złóż. Zawartości rtęci w ropie mogą różnić się nawet o kilka rzędów wielkości. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono jednak ilości rtęci przekraczających 0,1 ppm. Może to oznaczać, że karpackie złoża ropy naftowej charakteryzują się względnie niską zawartością rtęci.

**SŁOWA KLUCZOWE:** region karpacki, złoża ropy naftowej, rtęć w ropie, spalanie paliw, emisja zanieczyszczeń

---

\* Dr inż., \*\* Mgr inż. – Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

## Wprowadzenie

Występowanie podwyższonych ilości rtęci w przypowierzchniowych warstwach gleby, związane jest zarówno z naturalną obecnością tego pierwiastka w litosferze i atmosferze, jak i z rozwojem przemysłu. Rozwój przemysłu i związane z tym emisje zanieczyszczeń do atmosfery są przyczyną istotnych zmian w naturalnym rozplywie strumienia rtęci w środowisku [4, 5, 6, 9, 11]. Jednym z głównych antropogenicznych źródeł rtęci jest przemysł paliwowy i energetyczny. Widocznym efektem zwiększonego zanieczyszczenia rtęcią są lokalnie podwyższone zawartości tego pierwiastka w glebach na terenach uprzemysłowionych i w ich sąsiedztwie, tam, gdzie znajdują się instalacje spalania paliw (w tym elektrownie o dużej mocy), zakłady przerobcze ropy naftowej oraz inne sektory przemysłu wykorzystujące paliwa kopalne stałe i płynne. Ropa naftowa wraz z gazem ziemnym, węglem brunatnym i kamiennym decyduje o gospodarce energetycznej Polski. Wielkość produkcji związanej z tym surowcem wykazuje przeważający charakter w odniesieniu do innych surowców mineralnych w obrocie międzynarodowym [1].

Przeprowadzone w latach wcześniejszych badania wykazały, że zagrożenie zanieczyszczeniem rtęcią związane jest także z emisją spalin samochodowych i występuje szczególnie intensywnie w dużych aglomeracjach miejskich oraz w pobliżu ciągów komunikacyjnych [4]. Zawartość rtęci w tych regionach często przewyższa poziom lokalnego tła geochemicznego i charakteryzuje się dużą zmiennością przestrzenną. Związane jest to z lokalizacją źródeł oraz ze zmiennymi warunkami rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w atmosferze. Rtęć zasorbowana w środowisku glebowym, może w sprzyjających warunkach przejść wraz z wodami opadowymi wsiąkającymi w glebę do wód powierzchniowych i podziemnych i stanowić tym samym wtórne ognisko zanieczyszczenia [4, 7, 12].

Zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego zależy w dużej mierze od parametrów fizykochemicznych roztworów wodnych krążących w środowisku. W sprzyjających warunkach może zachodzić uwalnianie metali z kompleksów glebowych i w konsekwencji migracja do wód podziemnych. Rtęć podlega również zjawisku akumulacji. W osadach dennych zbiorników i cieków powierzchniowych notuje się niekiedy znaczne koncentracje tego pierwiastka [5, 8, 12].

Występowanie rtęci w ropie naftowej jest powszechnie znane. Zawartość rtęci w próbkach ropy pochodzących z różnych złóż światowych wynosi od wartości zbliżonych do zera do ponad 20 ppm [3, 4, 11, 12]. Rtęć występuje w ropie naftowej wraz z innymi domieszkami, między innymi z metalami ciężkimi. W paliwach będących produktami destylacji ropy naftowej, stwierdza się często zwiększony poziom rtęci. Prawdopodobny wpływ spalania paliw ciekłych na podwyższenie zawartości rtęci w glebie stwierdzono między innymi w próbkach gruntów pobranych z bezpośredniego otoczenia drogowych szlaków komunikacyjnych [6].

Celem badań przedstawionych w prezentowanej pracy, jest określenie zawartości rtęci w polskich złożach ropy naftowej regionu karpackiego oraz przedstawienie wyników tych badań w odniesieniu do danych o zawartości tego pierwiastka w innych złożach światowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki analiz próbek ropy naftowej pochodzących z pięciu aktualnie eksploatowanych złóż karpackich. Próbki do badań zostały udostępnione przez Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A. w Warszawie – Oddział w Sanoku. Praca będzie kontynuowana.

## 1. Charakterystyka wybranych karpackich złóż ropy naftowej

Zasoby ropy naftowej na obszarze lądowym Polski rozpoznane i udokumentowane zostały w 84 złożach w Karpatach, Zapadlisku Przedkarpackim, monoklinie przed-sudeckiej oraz na Pomorzu. Zasoby udokumentowane (wg stanu na dzień 31.12. 2005) wynosiły 18,2 mln Mg. W roku 2005, wydobycie na obszarze lądowym pochodziło głównie ze złóż na Niżu Polskim (ok. 91,4%), natomiast w zdecydowanie mniejszych ilościach ze złóż karpackich (ok. 4,7%) oraz ze złóż zapadliska przedkarpackiego (ok. 3,9%) [1].

W obszarze karpackim złoża ropy naftowej i gazu występują w kilku jednostkach tektonicznych, jednakże większość złóż ropy związana jest z jednostką śląską. Są to głównie złoża strukturalne, rzadziej strukturalno-litologiczne, najczęściej typu warstwowego z wodą okalającą. Wydobycie następuje początkowo w wyniku ekspansji rozpuszczonego w ropie gazu, a później na skutek grawitacji. Karpacka ropa naftowa należy do typu metanowego. Jej gęstość waha się od 0,750 do 0,943 g/cm<sup>3</sup> i zalicza się ją do rop beziarkowych. Zawartości parafiny wahają się tu od 3,5 do 7 %. Zasoby złóż karpackich są niewielkie i uzależnione od wielkości i charakteru struktur, w których występują. W wyniku wieloletniej eksploatacji nastąpiło już znaczne wyczerpanie zasobów tego regionu [2].

W obszarze przedkarpackim złoża ropy naftowej występują w podłożu trzeciorzędu, w osadowych utworach mezozoicznych typu platformowego (głównie w węglanowych utworach jury, rzadziej w piaskowcach kredy). Zlokalizowane są przeważnie pod uszczelniającymi utworami ilastymi miocenu. Są to w większości złoża typu warstwowego, ekranowane stratygraficznie, litologicznie lub tektonicznie. Ropy tego regionu należą do lekkich i średnich (o gęstości 0,811–0,846 g/cm<sup>3</sup>). Zawartość parafiny waha się w nich od 2,3 do 9,4%, siarki natomiast średnio w granicach od 0,4 do około 0,9% [2].

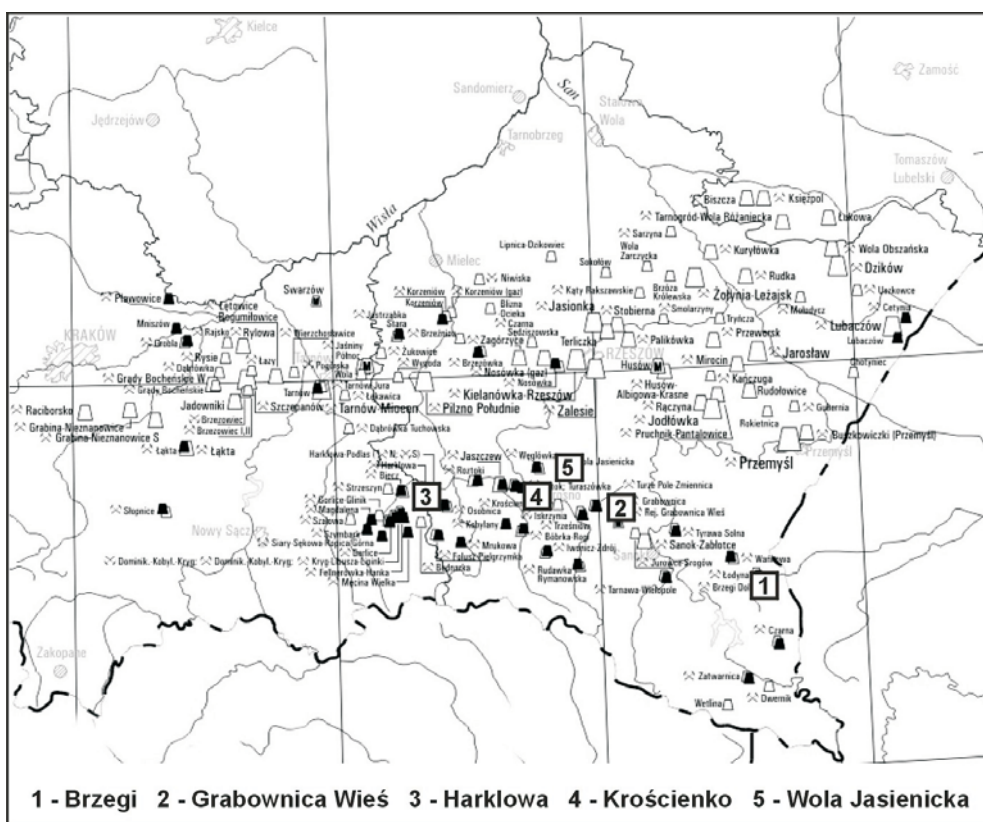
W ramach prezentowanej pracy, do badań zawartości rtęci wytypowano próbki ropy naftowej pochodzące ze złóż położonych w Karpatach: Brzegi, Grabownica Wieś, Harkłowa, Krościenko oraz Wola Jasienicka. W tabeli 1 zestawiono podstawowe informacje na temat powyższych złóż (stan dzień na 31.12.2006) [2].

Na rysunku 1 przedstawiono lokalizację złóż, z których pobrano próbki ropy naftowej wykorzystane do oznaczenia całkowitej zawartości rtęci, na tle mapy karpackich złóż ropy i gazu. Na tym etapie pracy, badaniom i analizie poddano próbki ropy naftowej z pięciu złóż charakterystycznych dla regionu karpackiego.

TABELA 1. Charakterystyka wybranych karpacckich złóż ropy naftowej (stan na 31.12.2006) [2]

TABLE 1. Characteristic in selected petroleum deposits of Carpathian region (31.12.2006) [2]

Nazwa złoża	Nr na mapie (rys. 1)	Powiat	Stan eksploatacji	Zasoby wydobywalne [tys. ton]	Zasoby przemysłowe [tys. ton]	Wydobycie [tys. ton]
Brzegi	1	Ustrzycki Dolne	eksploatacja	0,87	brak danych	brak danych
Grabownica Wieś	2	Brzozów	eksploatacja	22,68	22,68	2,72
Harkłowa	3	Jasło	eksploatacja	9,78	6,67	0,76
Krościenko	4	Krosno	eksploatacja	tylko pozabilansowe	brak danych	0,79
Wola Jasienicka	5	Brzozów Krosno	eksploatacja	tylko pozabilansowe	brak danych	0,09



Rys. 1. Lokalizacja złóż ropy naftowej wykorzystanych do badań zawartości rtęci

Źródło: [http://www.pgi.gov.pl/surowce\\_mineralne/mapy/ropa.htm](http://www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne/mapy/ropa.htm)

Fig. 1. Location of petroleum deposits which were sampled for mercury content

Source: [http://www.pgi.gov.pl/surowce\\_mineralne/mapy/ropa.htm](http://www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne/mapy/ropa.htm)

## 2. Przyjęta metodyka i analiza wyników badań

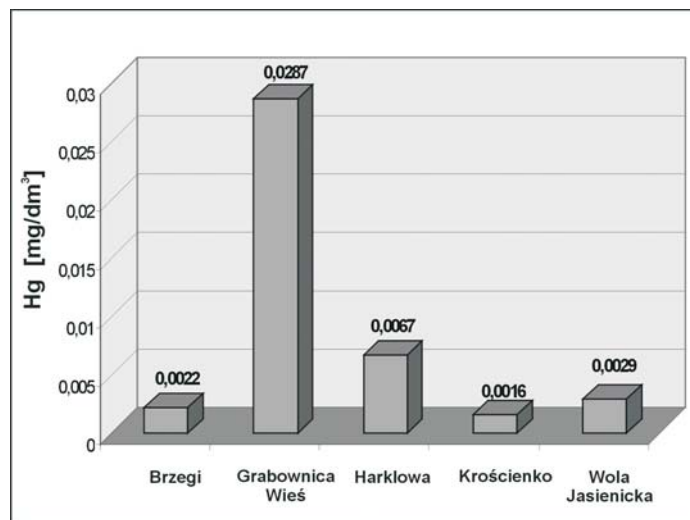
Efektom badań przeprowadzonych na tym etapie pracy jest określenie zawartości rtęci w polskich złożach ropy naftowej regionu karpackiego i analiza w odniesieniu do danych o zawartości tego pierwiastka w innych złożach światowych. Przedstawiono wstępne wyniki analiz próbek ropy naftowej pochodzących z pięciu aktualnie eksploatowanych złóż karpackich (rys. 1). Próbkę do badań zostały udostępnione przez Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A. w Warszawie – Oddział w Sanoku.

Dla wszystkich pobranych próbek oznaczono zawartość całkowitą rtęci. Autorzy wykorzystali metodę będącą modyfikacją klasycznej metody AAS, umożliwiającą pomiar progowych (rzędu nanogramów) ilości rtęci w próbkach stałych i ciekłych różnego pochodzenia. Zaletą zastosowanej metodyki jest możliwość eliminacji etapu wstępnego przygotowania próbki. Mineralizacja próbki odbywa się wewnątrz analizatora, bezpośrednio przed procesem detekcji. Pozwala to na zminimalizowanie strat rtęci, jakie występują zawsze w klasycznych metodach analitycznych. Do przeprowadzenia badań wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej AMA-254 firmy Altec [10].

W wyniku przeprowadzonych analiz chemicznych próbek ropy naftowej z wybranych pięciu złóż zlokalizowanych w regionie karpackim określono całkowitą zawartość rtęci w ropie naftowej z każdego z badanych złóż. Jako wynik ostateczny przyjmowano średnią arytmetyczną wszystkich wykonanych analiz próbek dla każdego złoża.

Analiza uzyskanych wyników prowadzi do wniosku, że w polskich złożach z regionu Karpat zawartość rtęci w ropie naftowej jest znacznie niższa od opisywanej w literaturze zagranicznej, która mieści się w granicach od wartości zbliżonych do zera do ponad 20 ppm [4, 11].

Uśrednione wyniki analiz zawartości rtęci w próbkach złożowych przedstawiono graficznie na rysunku 2. Najwyższe stężenie rtęci całkowitej pomierzono w próbkach ze złoża



Rys. 2. Wyniki oznaczeń zawartości rtęci w badanych próbkach ropy naftowej

Fig. 2. Mercury content determination results in the studied petroleum samples

Grabownica Wieś ( $0,0287 \text{ mg Hg/dm}^3$ ). Jest to złożo o największych zasobach oraz wydobyciu z wszystkich poddanych analizie. W pozostałych przypadkach zawartości rtęci w próbkach ropy naftowej zawierały się w przedziale od  $0,0016$  do  $0,0067 \text{ mg Hg/dm}^3$ . Są to wartości niższe niż np. ilości rtęci oznaczane w próbkach gleb czy wód narażonych na oddziaływanie przemysłu energetycznego [9]. Z otrzymanych wyników można wnioskować, że również w przypadku próbek ropy z pozostałych złóż karpackich, które będą przedmiotem następných analiz, należy oczekiwać podobnie niskiej zawartości rtęci.

## Podsumowanie i wnioski

W ramach prezentowanej pracy, do badań zawartości rtęci wytypowano próbki ropy naftowej pochodzące ze złóż położonych w Karpatach: Brzegi, Grabownica Wieś, Harkłowa, Krościenko oraz Wola Jasieniicka.

Wykonane analizy zawartości rtęci w próbkach ropy naftowej pochodzących z wybranych polskich złóż wykazały obecność rtęci we wszystkich badanych próbkach. Wyniki badań potwierdziły, że rtęć występuje w ropie naftowej w różnicowanych ilościach. Często, w próbkach pochodzących z podobnych genetycznie złóż, zawartości rtęci w ropie mogą różnić się nawet o kilka rzędów wielkości. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono jednak ilości rtęci przekraczających  $0,1 \text{ ppm}$ . Może to oznaczać, że karpackie złoża ropy naftowej charakteryzują się względnie niską zawartością rtęci.

Dla szerokiego zobrazowania zawartości rtęci w Polskich złożach ropy naftowej badania będą kontynuowane przez autorów pracy. Analizie poddane zostaną próbki ropy naftowej pochodzące z innych złóż karpackich oraz z innych krajowych złóż węglowodorów, zlokalizowanych w zapadlisku przedkarpackim oraz na Niżu Polskim.

## Literatura

- [1] Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2001–2005. Ministerstwo Środowiska, Polska Akademia Nauk, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków 2007.
- [2] Bilans Zasobów Kopalini Wód Podziemnych w Polsce. Wydawnictwo PIG, Warszawa 2007.
- [3] BOJAKOWSKA I., SZCZĘŚNIAK H., 1993 – Zagrożenie naturalnego środowiska w Polsce w wyniku spalania węgla. Przegląd Geologiczny nr 4, s. 252–257, Warszawa.
- [4] HINTELMANN H., HEMPEL M., WILKEN R., 1995 – Observation of unusual organic mercury species in soil and sediments of industrially contaminated sites. *Environmental Science & Technology* vol. 29, pp. 1845–1850.
- [5] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1993 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- [6] KŁOZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2005 – Rteć w strefie aeracji otoczenia drogi krajowej 79 na odcinku Chrzanów – Kraków. XII Sympozjum „Współczesne Problemy Hydrogeologii”. Toruń, tom XII, s. 337–344.

- [7] KŁOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2006 – Obieg rtęci w systemie biologiczno-mechanicznej oczyszczalni ścieków komunalnych. Wyd. IGSMiE PAN, Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 22, z. spec. 1, str. 139–148.
- [8] KŁOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2007 – Rtęć w osadach dennych rzeki w strefie zasilania poziomu triasowego. XIII Sympozjum „Współczesne Problemy Hydrogeologii”. Kraków-Krynica, tom XIII cz.3, s. 563–571.
- [9] KŁOJZY-KARCZMARCZYK B., MAZUREK J., 2007 – Zanieczyszczenie gleby związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. Polityka Energetyczna t. 10, z. spec. 2, s. 593–601.
- [10] MAZUREK J., 2001 – Występowanie rtęci w środowisku przyrodniczym oraz sposoby jej oznaczania. Czasopismo Techniczne, Kraków.
- [11] O'NEIL P., 1997 – Chemia środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław.
- [12] SZPADT R. 1994 – Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami. Biblioteka Monitoringu Środowiska PIOŚ, Warszawa.

Beata KŁOJZY-KARCZMARCZYK, Janusz MAZUREK

## Research on mercury content in selected petroleum deposits of Carpathian region (Poland)

### Abstract

The occurrence of mercury in hydrocarbon deposits such as petroleum and natural gas deposits is a well known phenomenon. Mercury content in petroleum from diverse deposits worldwide varies from around 0 to over 20 ppm. Mercury with other additions which occur in petroleum is one of the most unfavourable factors which decrease its quality and contaminate the environment. Mercury trapped in soil mostly originates from industrial pollution and predominantly combustion processes of conventional fuels which are the products of petroleum distillation. Such fuels frequently have a higher mercury content. The impact of liquid fuel combustion on an elevated concentration of mercury in soil was determined based on studies of soil samples collected in an immediate vicinity of road transportation routes.

This paper shows the results of studies on mercury contamination in petroleum from several Polish deposits in the Polish Carpathian mountains. Samples of petroleum from the following locations were collected: Brzegi Dolne, Grabownica, Harkłowa, Krościenko, Wola Jasienicka. The efficiency of these deposits varies but they are genetically related. Study results confirmed that mercury occurs in petroleum deposits in diverse quantities and frequently samples from genetically related deposits displayed mercury content which differed up to several times. However, in none of the studied samples did mercury exceed 0.1 ppm. This may imply that the Carpathian petroleum deposits contain a relatively low amount of mercury.

KEY WORDS: Carpathian region (Poland), petroleum deposits, mercury content in petroleum, fuel combustion, emission of pollutants

