



Ryzyko środowiskowe związane z eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór

Barbara Uliasz-Misiak
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

Gaz ziemny jest paliwem kopalnym, które w swoim składzie oprócz składników węglowodorowych (głównym jest metan) posiada szereg różnych domieszek. Jedną z nich jest siarkowodór, który jest wytwarzany naturalnie przez bakterie beztlenowe redukujące siarczany i związki zawierające siarkę organiczną. Powstaje on również w wyniku przemian substancji organicznej zawartej w skałach osadowych, redukcji siarczanów w obecności materii organicznej, rozpuszczania siarczanów w wodach podziemnych lub z siarki elementarnej [13].

Gaz ziemny zawierający siarkowodór i/lub dwutlenek węgla jest zaliczany do gazów kwaśnych (*sour gases*). Około 1/3 światowych zasobów konwencjonalnego gazu ziemnego zawiera znaczne ilości CO₂ i H₂S. Według danych literaturowych 10 tys. mld m³ gazu ziemnego w złożach światowych zawiera 10% H₂S lub więcej, a 20 tys. mld m³ ma w swoim składzie powyżej 10% CO₂. Większość złóż gazu zawierającego dużą ilość siarkowodoru znajduje się na Bliskim Wschodzie, Morzu Kaspijskim i w Chinach [10, 15].

Występowanie w gazie ziemnym gazów kwaśnych powoduje znaczące utrudnienia w jego eksploatacji, ze względu na korozyjny charakter obu gazów w stosunku do stali i cementu oraz toksyczność siarkowodoru. Wydobycie ze złóż zawierających gazy kwaśne rozpoczęto w latach 50-tych XX wieku, pierwsze eksploatowane złoża to Jumping Pound w Kanadzie (5–10% H₂S) oraz Lacq we Francji (16% H₂S i 10% CO₂) [15].

2. Występowanie siarkowodoru w złożach gazu ziemnego w Polsce

Siarkowódór występujący w atmosferze pochodzi ze źródeł naturalnych (90%) oraz procesów antropogenicznych. Naturalnie gaz ten występuje w gazach: wulkanicznych, bagiennych, złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, źródeł siarkowych. Przemysłowe źródła siarkowodoru to m.in. rafinerie ropy naftowej, instalacje oczyszczania gazu, zakłady petrochemiczne, koksownie, zakłady przetwórstwa żywności i garbarnie [2, 13].

Gaz ten występuje prawie wyłącznie w złożach węglowodorów zakumulowanych w skałach węglanowych (wapieniach i dolomitach). Zawartość siarkowodoru w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego jest bardzo zróżnicowana, waha się od 0 do kilkudziesięciu procent, w złożu Irkutsk (Rosja) – dochodzi do 42% [15].

W Polsce siarkowódór stwierdzono w 40 złożach gazu ziemnego oraz w złożach ropy naftowej z towarzyszącym gazem ziemnym. W zapadlisku przedkarpackim siarkowódór występuje w 5 złożach węglowodorów. W czterech złożach zakumulowanych w skałach węglanowych wieku jury lub kredy w podłożu zapadliska przedkarpackiego – Cetynia, Grobla, Lubaczów i Tarnów, w jednym – Rokietnica w anhydrytach wieku miocenu (rys. 1).



Rys. 1. Złoża węglowodorów zawierające H_2S w Polsce południowej i wschodniej na tle jednostek geologicznych (na podst. [8])

Fig. 1. Deposits of hydrocarbons containing H_2S in Southern and Eastern Poland against geological unit (based on [8])

Ilości siarkowodoru stwierdzone w tych złożach są rzędu 0,06–1,5% obj., na złożu Grobla zawartości H_2S mogą dochodzić do 37% objętościowych [7].

Większość złóż węglowodorów (30) zawierających siarkowodor występuje w utworach permu górnego (dolomicie głównym, wapieniu cechsztyńskim i saksonie) na Niżu Polskim (rys. 2). Trzy złoża ropy naftowej zawierające siarkowodor występują w utworach kambru (Pomorze Zachodnie), dwa złoża zakumulowane są w utworach dewonu górnego (Lubelszczyzna).



Rys. 2. Złoża węglowodorów zawierające H_2S w Polsce zachodniej na tle jednostek geologicznych (na podst. [8])

Fig. 2. Deposits of hydrocarbons containing H_2S in Western Poland against geological unit (based on [8])

Zawartości siarkowodoru w złożach w utworach dolomitu głównego są zróżnicowane. Najniższe stężenia stwierdzono w gazie ziemnym na obszarze przedsuddeckim i monokliny przedsuddeckiej, wynoszą one od około 0,01% obj. w złożu Uników do 1,75% w złożu Żakowo. W złożach na bloku Gorzowa i Pomorzu koncentracje siarkowodoru są dużo wyż-

sze: wahają się od około 2% obj. (złoża Lubiszyn i Międzychód) do 12–13% obj. (złoża Różańsko i Kamień Pomorski oraz odwiert Obrzycko). W złożach zakumulowanych w utworach wapienia cechsztyńskiego na bloku Gorzowa, saksону w okolicach Poznania i dewonu górnego w obszarze lubelskim stężenia H_2S w gazie ziemny nie przekraczają 0,3% objętościowego [3, 7]. Zawartość siarkowodoru w złożach w utworach kambru waha się od 0,4 (złoża Żarnowiec W i Żarnowiec-Dębki) do 1 mg/l (złoże Białogóra).

3. Oddziaływanie siarkowodoru na ludzi, organizmy żywe i środowisko naturalne

Siarkowódór jest palnym, bezbarwnym gazem o słodkawym smaku i charakterystycznym zapachu zgniłych jaj (próg zapachowy $0,18 \text{ mg/m}^3$) [19, 24].

Ludzie mogą być narażeni na działanie siarkowodoru pochodzącego zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Gaz ten łatwo wchłania się do organizmu przez płuca i w małym stopniu przez skórę. Przy niższych stężeniach występuje podrażnienie i zapalenie oczu oraz dróg oddechowych, przy zawartości $1400\text{--}2800 \text{ mg/m}^3$ porażenie ośrodka oddechowego i zatrzymanie oddechu. Przy koncentracji około 7000 mg/m^3 śmierć następuje w czasie od kilku do kilkunastu sekund [19].

U zwierząt narażonych na kontakt z siarkowodorem stwierdzono podobne efekty do tych, które są obserwowane u ludzi. Przy niskich stężeniach problemy z układem oddechowym i nerwowym, przy wyższych śmierć [2].

Stężenie siarkowodoru w powietrzu obszarów niezanieczyszczonych jest bardzo niskie, rzędu $0,046\text{--}0,15 \text{ ppb}$, w obszarach miejskich stężeniach są zwykle poniżej 1 ppb. Znacznie wyższe koncentracje H_2S (często przekraczające 90 ppb) stwierdza się w pobliżu jego źródeł naturalnych lub przemysłowych [2].

H_2S jest jednym z gazów odpowiedzialnych za kwaśne deszcze, oddziałujące negatywnie na organizmy żywe, gleby i wody. Zanieczyszczanie gleb i wód, emitowanymi do atmosfery, związkami siarki powoduje obniżenie odczynu pH. Spadek pH w glebie poniżej 4 powoduje zmiany w strukturach sorpcyjnych, niszczenie koloidów glebowych, uwalnianie toksycznych jonów (ołów, miedź, glin, nikiel, kadm, rtęć, arsen), hamowanie aktywności mikrobiologicznej, wymywanie pier-

wiastków takich jak np. potas, magnez, fosfor. Uwolnione w wyniku obniżenia pH kationy metali ciężkich dostają się do wód. Włączają się w cykl pokarmowy i stanowią zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Siarkowodor może być również adsorbowany przez minerały ilaste i materię organiczną, w glebie i wodach, a także tworzyć nierozpuszczalne sole siarczkowe z różnymi metalami (np. Zn, Ni i Fe) [2, 6, 14].

Siarkowodor jest rozpuszczalny w wodzie. Po dostaniu się do wód powierzchniowych i podziemnych może przemieszczać się w nich na duże odległości. W wodach podziemnych H_2S jest wskaźnikiem warunków redukcyjnych oraz czynnikiem wpływającym na procesy hydrogeochemiczne. Obecność siarkowodoru w wodach wykorzystywanych do celów pitnych i przemysłowych nie jest pożądana, a jego stężenie w wodach pitnych powinno być niższe od progu wyczuwalnego zapachu [2, 11, 12].

4. Zagrożenia związane z wydobyciem ze złóż węglowodorów zawierających siarkowodor

Ze względu na toksyczność siarkowodoru i jego właściwości korozyjne w stosunku do stali i cementu poszukiwanie, rozpoznanie i eksploatacja złóż węglowodorów zawierających H_2S może stanowić poważne zagrożenie dla ludzi, organizmów żywych i poszczególnych elementów środowiska naturalnego. Zagrożenie siarkowodorowe jest jednym z najpoważniejszych zagrożeń naturalnych występujących w górnictwie otworowym, zarówno na etapie wykonywania prac wiertniczych, jak również podczas eksploatacji złóż węglowodorów.

4.1. Zagrożenie siarkowodorowe w trakcie prac wiertniczych

W trakcie wykonywania otworów wiertniczych zagrożenia dla środowiska naturalnego występują zazwyczaj na niedużym obszarze, przez krótki czas i na ogół w niewielkiej skali. Negatywne zjawiska związane z wierceniem nie powodują większych szkód ekologicznych, nawet w przypadku prowadzeniach ich w formacjach skalnych zawierających siarkowodor. Zagrożenia są minimalizowane poprzez odpowiednie lokalizowanie wiertni, stosowanie specjalnych materiałów, konstrukcji otworu i uzbrojenia jego wylotu oraz odpowiednich procedur podczas przewiercania skał zbiornikowych zawierających H_2S [17, 20].

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku wystąpienia sytuacji awaryjnych, związanych z erupcjami lub uszkodzeniami urządzeń i narzędzi

wiertniczych. Szczególnie erupcje otwarte (niekontrolowane wypływy z otworu) płuczki lub płynów złożowych zawierających siarkowodór, podczas których gaz ten przedostaje się do atmosfery, stanowią poważne zagrożenie dla ludzi, organizmów żywych oraz środowiska. Erupcje podziemne (niekontrolowane przepływy płynu złożowego między skałami) płynów wiertniczych lub złożowych mogą prowadzić do wnikania siarkowodoru do wód podziemnych, skał lub gleb.

Zagrożenie siarkowodorowe może być również związane z oddziaływaniem korozyjnym H_2S na elementy uzbrojenia węgelnego oraz napowierzchniowego otworu, a także przewodu wiertniczego. Powstałe uszkodzenia wyposażenia i urządzeń wiertniczych mogą skutkować wpływem H_2S na powierzchnię.

Największe zagrożenie wystąpienia sytuacji awaryjnych (w tym erupcji) istnieje na etapie rozpoznania (przewiercania i opróbowania skał zbiornikowych) złóż zawierających siarkowodór.

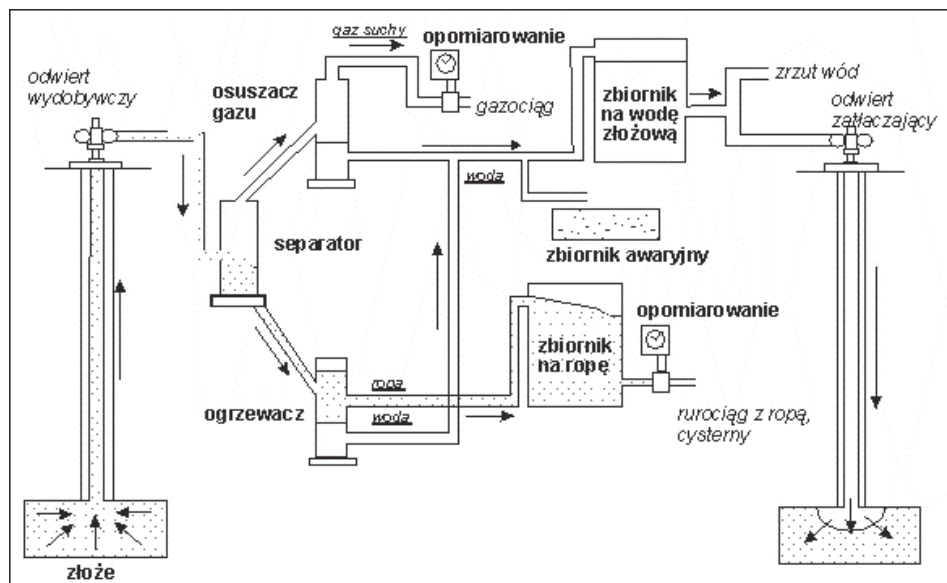
W Polsce największe zagrożenie siarkowodorowe stwarzają złoża zlokalizowane na obszarze monokliny przedsudeckiej oraz bloku Gorzowa [18, 22].

4.2. Zagrożenia siarkowodorowe podczas eksploatacji złóż węglowodorów

Budowa i funkcjonowanie kopalni ropy naftowej lub gazu ziemnego mogą spowodować wystąpienie różnorodnych zagrożeń dla środowiska naturalnego. Okres prowadzenia eksploatacji złóż węglowodorów jest kilkudziesięcioletni, stąd oddziaływanie na poszczególne składniki środowiska naturalnego może wywołać bardzo poważne negatywne skutki, zwłaszcza w przypadku gdy eksploatowane płyny złożowe zawierają siarkowodór.

W trakcie eksploatacji złóż węglowodorów emisja siarkowodoru zawartego w gazie ziemnym może nastąpić z następujących urządzeń: głowic eksploatacyjnych, orurowania, pomp, zaworów, rurociągów, w przypadku złóż ropy naftowej mogą to być także pochodnie, separatory i zbiorniki ropy (rys. 3).

Źródła emisji można podzielić na dwojakiego rodzaju: związane z rutynowymi pracami wydobywczymi prowadzonymi na złożu oraz z sytuacjami awaryjnymi (uszkodzeniami urządzeń).



Rys. 3. Schemat instalacji wydobycia węglowodorów (na podst. [21])

Fig. 3. Scheme of hydrocarbon extraction installation (based on [21])

Podczas rutynowych prac wydobywczych, siarkowodor może ulatniać się z układów wentylacyjnych, pochodni (w których spalany jest gaz towarzyszący ropie naftowej) i zaworów. Emisja H_2S z pochodni może również być spowodowana niepełnym spalaniem tego gazu. Nieduże ilości siarkowodoru mogą dostać się do atmosfery w trakcie przedmuchiwania układów spalania lub odpowietrzania zbiorników. Podczas napełniania i opróżniania urządzeń transportujących oraz zbiorników ropy naftowej może dochodzić do parowania siarkowodoru. Potencjalnymi źródłami emisji mogą być również zbiorniki na wodę złożową, w których H_2S wydziela się z wody wydobytej na powierzchnię lub jest w nich wytwarzany w wyniku działalności bakterii beztlenowych. Siarkowodor może być również emitowany z odwiertu poprzez nieszczelne orurowanie, kamień lub korek cementowy [5, 20, 21].

Źródła emisji H_2S o charakterze awaryjnym to, jak wspomniano, głównie uszkodzenia urządzeń pracujących na złożu oraz rurociągów. Urządzenia, które mają styczność z siarkowodorem, nawet w przypadku, gdy są wykonane ze specjalnych materiałów, są bardziej narażone na uszkodzenia ze względu na korozyjność tego gazu w obecności wody.

Zalicza się do nich rury, separatory, zawory, kołnierze i inne. W trakcie wydobywania węglowodorów zawierających siarkowodór może nastąpić rozszczelnienie niektórych elementów wyposażenia węgłowego odwiertu głównie pomp, zaworów i rur skutkujące wyciekami tego gazu. Nagły wypływ siarkowodoru może być również związany z uszkodzeniami np. ogrzewaczy spowodowanymi nagłymi zmianami ciśnienia lub zbyt wysokim ciśnieniem roboczym [5, 21].

5. Ocena ryzyka środowiskowego związanego z wydobywaniem węglowodorów zawierających siarkowodór

Ryzyko środowiskowe można zdefiniować jako prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia powodującego degradację środowiska naturalnego i związane z tym skutki. Zdarzenia te charakteryzują się niepowtarzalnością, losowością, wieloprzyczynowością oraz różnorodnością skutków. Czynniki wpływające na znaczenie szkody ekologicznej to: wielkość, rozległość, czas trwania oraz rodzaj szkodliwego działania zanieczyszczenia. Prawdopodobieństwo wystąpienia szkody w środowisku zależy między innymi od: charakteru czynnika zagrażającego środowisku, ilości lub intensywności tego czynnika, sposobów jego użycia i wykorzystania [4, 23].

Ocena ryzyka w zarządzaniu środowiskowym obejmuje cztery etapy: określenie zakresu analizy, identyfikację zagrożeń, identyfikację konsekwencji oraz ocenę prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzeń o zdefiniowanych konsekwencjach [23]. Do oceny ryzyka stosowane są metody jakościowe i ilościowe, dobór konkretnej metody zależy między innymi od dostępności i zakresu informacji, znajomości metod analizy ryzyka oraz wiedzy i doświadczenia osób dokonujących analizę.

W przypadku oceny ryzyka związanego z eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór zaproponowano metodę jakościową – wstępnej analizy zagrożeń. Polega ona na klasyfikacji ryzyka pod kątem ustalenia, które z nich mogą zostać zaakceptowane ze względu na znikome prawdopodobieństwo wystąpienia oraz potencjalne zagrożenia. Metoda ta pozwala na wybór tych rodzajów ryzyka, które powinny być przedmiotem dalszej analizy [1, 9, 23].

W celu oceny ryzyka środowiskowego analizie poddano prace związane z poszukiwaniem i eksploatacją ropy naftowej i gazu ziemnego zawierających siarkowodór. Ryzyko oszacowane zostało jako iloczyn

wag prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzeń niepożądanych i wag konsekwencji [9, 16].

Biorąc pod uwagę statystyki [18] oraz analizy ryzyka [5] dla zdarzeń niepożądanych, które mogą wystąpić podczas udostępniania i wydobycia węglowodorów zawierających siarkowodór Autor zaproponował prawdopodobieństwo ich wystąpienia wraz z następującymi wagami:

- bardzo nieprawdopodobne – występuje raz na 10–20 lat – waga – 1;
- nieprawdopodobne – występuje raz na 5–10 lat – waga – 2;
- mało prawdopodobne – występuje raz na 1–5 lat – waga 3;
- prawdopodobne – występuje raz lub wielokrotnie w ciągu roku – waga 4.

Na podstawie analizy oddziaływań siarkowodoru na ludzi, organizmy żywe i środowisko naturalne określono następujące kategorie konsekwencji wystąpienia zdarzeń niepożądanych:

- małe – uciążliwość nie wywołująca reakcji organizmu ludzkiego, brak oddziaływania na komponenty środowiska naturalnego (stężenie w powietrzu atmosferycznym poniżej 1 mg/m^3) – waga 1;
- zauważalne – zwiększona liczba podrażnień oczu i górnych dróg oddechowych u ludzi, niewielkie oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenie w powietrzu do 5 mg/m^3) – waga 2;
- znaczące – u ludzi podrażnienia oczu, zapalenie dróg oddechowych, znaczące oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu atmosferycznym do 10 mg/m^3 , możliwość wystąpienia kwaśnych deszczy) – waga 3;
- poważne – u ludzi zmiany neurologiczne, neuropsychologiczne oraz upośledzenie ośrodka oddechowego, duże oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu do 1400 mg/m^3 , kwaśne deszcze, zakwaszenie wód podziemnych i gleb) – waga 4;
- katastrofalne – u ludzi porażenie ośrodka oddechowego i zatrzymanie oddechu, letalne dla organizmów żywych, katastrofalne oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu powyżej 1400 mg/m^3 , kwaśne deszcze, zmiany w składzie chemicznym wód podziemnych i gleb, niszczenie roślin) – waga 5.

Ryzyko wystąpienia zdarzeń niepożądanych podczas wiercenia i eksploatacji złóż węglowodorów zawierających siarkowodór oszacowano wyznaczając jego wartość liczbową (tab. 1).

Tabela 1. Kategorie prawdopodobieństwa i skutków oraz wartość ryzyka zdarzeń niepożądanych przy poszukiwaniu i eksploatacji węglowodorów zawierających siarkowodór

Table 1. Probability and effects categories, risk values for outcomes arising in the course of exploration and exploitation of hydrocarbon containing hydrogen sulfide

Lp.	Zagrożenia	Kategoria prawdopodobieństwa	Kategoria skutku	Wartość liczbową ryzyka
1.	erupcje płynu złożowego zawierającego siarkowodór	2	5	10
2.	uszkodzenia urządzeń wiertniczych i wydobywczych oraz rurociągów spowodowane korozją siarkowodorową	3	3	9
3.	uszkodzenia urządzeń spowodowane zbyt wysokim ciśnieniem roboczym	2	3	6
4.	parowanie ze zbiorników ropy lub wody złożowej	4	2	8
5.	migracja poprzez płaszcz cementowy lub korki cementowe	2	1	2

Do wartościowania ryzyka, dla większej dokładności, zaproponowano cztery poziomy ryzyka (tab. 2).

Tabela 2. Kategorie i wartości liczbowe ryzyka

Table 2. Risk categories and values of risk

Opis ryzyka	Wartość liczbową	Kategoria akceptacji ryzyka
Małe	do 5	Tolerowane
Średnie	5–10	Kontrolowane
Duże	10–15	Nieakceptowane
Bardzo duże	>15	Nieakceptowane

6. Podsumowanie

Spośród przeanalizowanych zagrożeń związanych z poszukiwaniem i eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór większość może powodować ryzyko kontrolowane. Zagrożenia te, to uszkodzenia urządzeń oraz parowanie ze zbiorników. Przypisano im kategorie prawdopodobieństwa wystąpienia rzędu 2–3 w przypadkach awarii oraz 4 dla parowania. Mogą one spowodować w przypadku wycieku związanego z uszkodzeniem urządzeń skutki znaczące, przy parowaniu – zauważalne dla ludzi i środowiska.

Tolerowane ryzyko wiąże się z migracją siarkowodoru poprzez płaszcz cementowy, ze względu na niewielkie prawdopodobieństwo wystąpienia, brak uciążliwości dla ludzi oraz brak oddziaływania na środowisko naturalne.

Największe (nieakceptowalne) ryzyko występuje w przypadku erupcji płynu złożowego zawierającego siarkowodór. Jest to zagrożenie, które jak wynika ze statystyk może występować raz na kilkanaście lat, a jego skutki dla ludzi i środowiska mogą być bardzo groźne. Niska kategoria prawdopodobieństwa wystąpienia przyjęta dla tego zagrożenia wynika z wysokich standardów bezpieczeństwa stosowanych w przemyśle naftowym i gazowniczym, które ograniczają możliwość takich zdarzeń.

W przypadku wystąpienia ryzyka nieakceptowanego należy podjąć działania zmierzające do jego zmniejszenia. Ryzyko związane z pracami wiertniczymi i wydobywczymi na złożach węglowodorów zawierających siarkowodór może być zmniejszane poprzez: stosowanie odpowiednich procedur podczas przewiercania kompleksów skalnych zawierających H₂S, materiałów odpornych na korozję siarkowodorową, wykonywanie badań kamienia cementowego. Ryzyko siarkowodorowe związane z pracami wydobywczymi węglowodorów można ograniczyć stosując odpowiednie procedury, materiały, konstrukcje urządzeń wiertniczych oraz użytkowanie ich zgodnie ze specyfikacją.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.190.555.

Literatura

1. **Andraka D., Dzieńis L.:** *Modelowanie ryzyka w eksploatacji oczyszczalni ścieków*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1111–1125 (2013).
2. **Chou C. H. S. J.:** *Hydrogen sulfide: human health aspects*. World Health Organization. Geneva, <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad53.pdf>. s. 41, 2003.
3. **Chylarecki R., Krępulec P., Lenart J., Mamczur S., Mundry D.:** *Od Rybaków do LMG. Postęp technologiczny w poszukiwaniach i wydobywaniu pół wieku górnictwa naftowego na zachodzie Polski*. Wiadomości Naftowe i Gazownicze. 5(109), 9–18 (2007).
4. **Dołęga M., Biernat K.:** *Procesy zarządzania ryzykiem ekologicznym*. Studia Ecologiae et Bioethicae. 7, 157–164 (2009).

5. **Fischer F.:** *Methods and Results of Risk Assessment for Sour Gas Production Systems*. Paper SPE 25038. European Petroleum Conference, Cannes, France 1992.
6. **Gąsiewicz A., Jasionowski M., Poberzhskyy A.:** *Wpływ eksploatacji siarki na cechy geochemiczne środowiska powierzchniowego złóż siarki z pogranicza Polsko-Ukraińskiego*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. 449, 5–40 (2012).
7. **Karnkowski P.:** *Oil and gas deposits in Poland*. Wyd. Geos, Kraków 1999.
8. **Karnkowski P.:** *Regionalizacja tektoniczna Polski – Niż Polski*. Przegląd Geologiczny. 10, 895–903 (2008).
9. **Królikowska J.:** *Zastosowanie metody PHA do oceny ryzyka uszkodzeń sieci kanalizacyjnej na przykładzie systemu kanalizacyjnego miasta Krakowa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 693–710 (2011).
10. **Lepoutre M.:** *Technical challenges for tight & sour gas*. 19th World Petroleum Congress, Spain 2008; Forum 04: Unconventional petroleum resources 2008.
11. **Macioszczyk A. (red.):** *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
12. **Macioszczyk A.:** *Hydrogeochemia*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987.
13. **Molenda J.:** *Gaz ziemny paliwo i surowiec*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
14. **Pouliquen F., Blanc C., Arretz E., et al.:** *Hydrogen sulfide*. W: Elvers B, Hawkins S, Revencroft M. i in., eds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Volume A13: High-performance fibers to imidazole and derivatives. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers. 467–485 (1989).
15. **Puik E.J., Braithwaite C.:** *Contaminated Gas—Past, Present and Future*. Presented at the International Petroleum Technology Conference held in Dubai, U.A.E. 6 (2007).
16. **Rak J.:** *Metoda szacowania ryzyka zagrożenia systemu zaopatrzenia w wodę*. Ochrona Środowiska. 25(2), 33–36, 2003.
17. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz.U. 2014 poz. 812).
18. *Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie w 2010 roku*. WUG, Katowice, 2011, s. 107, 2010. Dostępne w Internecie: www.wug.gov.pl/index.php?download/. [dostęp 4 maja 2013].

19. **Stetkiewicz J.:** *Siarkowodór. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy.* 4(70), 97–117 (2011).
20. **Surygała J., Raczkowski J., Steczko K.:** *Zagrożenia ekologiczne i ochrona środowiska podczas poszukiwań i wydobywania ropy naftowej.* W: *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze* pod red. Surygały J. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. 47–83 (2001).
21. **US EPA:** *Report to Congress on hydrogen sulfide air emissions associated with the extraction of oil and natural gas.* Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (EPA/453/R93045; NTIS Publication No. PB941312240), 1993.
22. *Zagrożenia naturalne w zakładach górnictwa otworowego, 2006.* Wyższy Urząd Górniczy, Katowice. Dostępne w Internecie: www.wug.gov.pl/index.php?download/. [dostęp 4 lipca 2014].
23. *Zarządzanie ryzykiem w sektorze publicznym. Podręcznik wdrożenia systemu zarządzania ryzykiem w administracji publicznej w Polsce.* Wyd. Bentley Jennison, Warszawa 2004.
24. **Zdeb M., Pawłowska M.:** *Wpływ temperatury na mikrobiologiczne usuwanie siarkowodoru z biogazu.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection).* 11, 1235–1243 (2009).

Environmental Risk Associated with Exploitation of Hydrocarbon Deposits Containing Hydrogen Sulfide

Abstract

Hydrogen sulfide is a non-hydrocarbon component of natural gas. Natural gas containing hydrogen sulfide and / or carbon dioxide is classified as acid gas, which accounts for about one third of global conventional natural gas resources.

Hydrogen sulfide in Polish hydrocarbon deposits has been found in the deposits of natural gas and oil fields with accompanying natural gas located in the Polish Lowland and in the Carpathian Foredeep.

Most of the deposits containing hydrogen sulfide are located in Permian and Upper Devonian formations of the Polish Lowland. Concentrations of hydrogen sulfide are ranging from about 0.01% to 12–13% by volume. In the Carpathian Foredeep, H₂S is present in hydrocarbon deposits accumulated in the Jurassic and Miocene formations, where its content ranges from 0.06% to 1.5% by volume.

Hydrogen sulfide is a highly toxic gas; concentrations in a range of 7000 mg/m³ are lethal for living organisms. It is one of the gases responsible for acid rains, which have a negative impact on living organisms, soil and water.

Environmental risk associated with the hydrogen sulfide is one of the most serious natural hazards occurring in the borehole mining, during both drilling and exploitation of the hydrocarbon deposits.

During drilling, the greatest risk is associated with emergency situations (uncontrolled outflows or damage to the equipment). It should be noted that uncontrolled outflows of reservoir fluids or drilling fluids containing hydrogen sulfide, when H₂S is released into the atmosphere, are especially dangerous to humans, living organisms and the environment.

Hydrogen sulfide emissions during the exploitation can be associated with both mining and emergency situations. Hydrogen sulfide leak may occur in the following devices: production trees, pipework, pumps, valves, pipelines; in case of oil deposits these devices include gas flares, separators and oil tanks.

Environmental risk was estimated for emergency situations that may arise in the course of drilling and mining of hydrocarbon deposits containing hydrogen sulfide. Based on the analysis of the impact of hydrogen sulfide on humans, living organisms and the environment, five categories of consequences of adverse outcomes, considering the impact on living organisms and the environment, have been defined.

Słowa kluczowe:

ryzyko środowiskowe, siarkowodór, złoża ropy i gazu

Keywords:

environmental risk, hydrogen sulfide, oil and gas deposit