

Katarzyna Steczko, Jerzy Rachwalski, Anna Krasieńska  
*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Skazenia gleby rtęcią w górnictwie nafty i gazu – ocena wielkości emisji rtęci do atmosfery i efektywności jej ograniczenia w wyniku stabilizacji siarką

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań wielkości emisji rtęci z miejsc skażonych na terenach kopalni gazu ziemnego oraz efektywności ograniczenia tej emisji, dzięki immobilizacji rtęci w glebie. Analiza uzyskanych wyników pozwala na stwierdzenie, że skażenia gleby rtęcią, występujące na terenie niektórych kopalń gazu ziemnego, powodują reemisję rtęci do atmosfery, ale skażenia te są lokalne, powierzchniowe i mają niewielki obszarowo zasięg. W wyniku zastosowania stabilizacji rtęci w glebie z wykorzystaniem pulpy siarkowej wartość emisji z powierzchni – wynosząca kilka tysięcy ng/m<sup>2</sup>h – spadła do poziomu zbliżonego do tego, jaki charakteryzuje tereny nieskażone. Zabieg jest prosty, nieszkodliwy, zapobiega kontaktowi pracowników kopalni z parami rtęci i może być przez nich wykonany nie powodując zakłóceń w normalnym funkcjonowaniu kopalni.

**Soil pollution with mercury on natural gas production site – assessment of mercury emission and results of mercury stabilization with sulfur**

In the paper studies of mercury emission from polluted soil on natural gas production sites have been presented and the field experiments of mercury immobilization due to reaction with sulfur have been described. It has been proved that the contamination of soil surface layer with mercury caused the emission even as high as a few thousand of nanograms per square meter and hour but the effects were only local as the polluted areas were small. Sulfur powder from gas desulfurization process mixed with soil lowered the emission to the level typical for not contaminated areas – this operation effectively preventing the worker contact with mercury vapor, was cheap and easy to perform.

### Wprowadzenie

Rtęć jest niezwykle cennym metalem, o unikatowych właściwościach fizycznych i chemicznych; dzięki swoim cechom znalazła szereg specyficznych zastosowań i ciągle duża jej ilość znajduje się w użyciu, powodując znaczące skażenie środowiska.

Rtęć i jej związki (z wyjątkiem siarczku rtęci II) zaliczane są do substancji niebezpiecznych, gdyż są silnie toksyczne dla ludzi. Szczególnie dużą toksyczność wykazują połączenia metaloorganiczne: metylortęć i etylortęć, których powstanie powodują mikroorganizmy.

Rtęć szkodliwie działa również na elementy środowiska przyrodniczego, jest silnie toksyczna dla gatunków dzikiej fauny, hamuje aktywność mikrobiologiczną gleby i jest priorytetową substancją niebezpieczną w wodach. Zaliczana jest do zanieczyszczeń transgranicznych, gdyż ze względu na wysoką prężność par „krąży w przyrodzie”, a procesy fizyczne i chemiczne powodują, że jest stale mobilizowana, odkładana i ponownie mobilizowana.

Skażenie rtęcią – występującą w środowisku na całym świecie, w różnych rodzajach podłoża i pożywienia, w ilościach szkodliwych dla ludzi, zwierząt i roślin – uznano

obecnie za problem globalny, powszechny i chroniczny. W związku z tym już od kilku lat trwa światowa kampania [15] na rzecz eliminacji emisji rtęci do powietrza i ograniczenia ilości rtęci stosowanej w różnych dziedzinach gospodarki. Lista obowiązujących regulacji prawnych, które ustanowiono w celu eliminacji skażenia elementów środowiska rtęcią oraz zapobiegania narażeniu ludzi na jej szkodliwe działanie, jest długa, a niskie dopuszczalne wartości graniczne świadczą o tym, że waga działań prewencyjnych jest duża. Wycofuje się z użycia urządzenia zawierające rtęć, unika się stosowania rtęci w dentyście, planuje się ograniczenie wydobycia rtęci oraz zaprzestanie produkcji wodorotlenków metali alkalicznych metodą rtęciową i bezpieczne zdeponowanie znaczących ilości rtęci, które w związku z tym staną się zbędne.

Polska w roku 2000 zajmowała piąte miejsce wśród dziesięciu europejskich krajów o największej emisji rtęci, więc działania na rzecz zmiany tej sytuacji uznano za szczególnie istotne. W 2002 roku przygotowano i wdrożono Krajową Strategię Ograniczenia Emisji Metali Ciężkich [6], której celem jest wywiązanie się z podpisanego w roku

1998 Protokołu z Aarhus. Dokument ten zawiera analizę źródeł i wielkości krajowej emisji rtęci oraz kadmu i ołowiu, i specyfikuje kierunki działań na rzecz ograniczenia krajowej emisji tych metali do powietrza. Jako główne źródło emisji rtęci strategia wymienia energetyczne spalanie paliw i odpadów, a jako działania zaradcze – m.in. zwiększenie zakresu monitoringu źródeł i stężeń metali ciężkich w elementach środowiska oraz wpisanie na listę priorytetów prac badawczych dotyczących wpływu obecności w środowisku metali ciężkich, a także metod ich eliminacji.

Wśród gałęzi przemysłu, które mogą powodować skażenia elementów środowiska rtęcią wymieniane jest również górnictwo naftowe. Przyczyną tych skażeń mogą być wycieki bądź emisje z elementów aparatury kontrolno-pomiarowej (np. manometrów) i armatury (zwłaszcza starej) oraz obecność rtęci w niektórych gazach ziemnych i wodach złożowych. Skażenia te nie są powszechne i są stosunkowo niewielkie w porównaniu do skażenia innych terenów przemysłowych. Nie zwalnia to jednak z obowiązku kontrolowania w sposób planowy stanu terenów, na których prowadzone jest wydobywanie ropy naftowej i/lub gazu ziemnego, i w razie stwierdzenia skażenia rtęcią podejmowania działań na rzecz ich likwidacji bądź neutralizacji, oraz wdrażania środków prewencji.

Otrzymane wyniki badań [7, 8, 9] wykazały, że zanieczyszczenie gleby rtęcią ma miejsce tylko na terenach niektórych kopalń na Niżu Polskim, przy czym nigdy nie dotyczy całego obszaru górniczego lecz występuje lokalnie, a miejscami newralgicznymi są obszary, gdzie znajdują się zespoły zaworowo-upustowe, urządzenia służące do oczyszczania gazu z rtęci, zbiorniki i oddzielacze wody złożowej oraz węzły redukcyjno-pomiarowe. W wymienionych miejscach zaobserwowano przeważnie kilku- lub kilkunastokrotne przekroczenia dopuszczalnych zawartości rtęci w glebie, określonych dla terenów przemysłowych (30 mg/kg suchej masy); większe zawartości zdarzają się rzadziej i tylko w okolicy zespołów zaworowo-upustowych i węzłów redukcyjnych. Zanieczyszczona jest głównie powierzchniowa warstwa gleby – do 0,3 m ppt, w znacząco mniejszym stopniu warstwa od 0,3 do 0,6 m ppt, a występowanie zanieczyszczeń w warstwach głębszych (do około 1 m ppt) jest sporadyczne. Wskazuje to, że przemieszczanie się rtęci z wodami opadowymi infiltrującymi glebę ma niewielki zasięg i nie powinno stwarzać istotnych zagrożeń dla wód podziemnych. Zanieczyszczone gleby z terenu kopalń gazu ziemnego zawierają niemal wyłącznie rtęć w postaci nierozpuszczalnej (rtęć metaliczna), natomiast zawartość rtęci w formie wymywanej wynosi zaledwie kilka mg/kg i jest znikoma w porównaniu do jej

całkowitego stężenia. W związku z tym zagrożenia powodowane skażeniem gleby wiążą się głównie z możliwością reemisji rtęci do atmosfery.

Obowiązujące w Polsce standardy jakości gleby i ziemi podają całkowite dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń metalicznych, co budzi wątpliwości, gdyż istotne zagrożenia środowiska powodują przede wszystkim mobilne formy zanieczyszczeń, które mogą łatwo przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych oraz być przyswajalne przez organizmy glebowe i rośliny. Ponadto zniechęca to do zastosowania w remediacji tanich i łatwych metod immobilizacji zanieczyszczeń – polegających na związaniu ich w trwałe, nierozpuszczalne, nieaktywne związki – i pozostawieniu w glebie, gdyż choć stabilizacja zdecydowanie zmniejsza szkodliwość dla środowiska (hamuje wymywanie do wód, przyswajanie przez rośliny i emisję do powietrza) to nie zmienia całkowitego stężenia metalu w glebie, a więc nie daje zadowalających rezultatów z punktu widzenia prawa ekologicznego.

Niestety nie ma prostej metody polowego oczyszczenia gleby z rtęci; aby procesy wymywania kwasami, desorpcji termicznej czy remediacji elektrokinetycznej były akceptowalne pod względem kosztów, musi się je prowadzić w dużych instalacjach. Nie wchodzi również w grę stosowanie fitoremediacji, ponieważ skażenia występują w bezpośrednim sąsiedztwie instalacji.

Glebę skażoną rtęcią i usuniętą z terenu działalności przemysłowej można potraktować jako odpad, którego szkodliwość jest oceniana na podstawie wyników badania wyciągu wodnego, a więc na podstawie zawartości rozpuszczalnych form zanieczyszczeń. Większość skażonych rtęcią gleb z terenów kopalń gazu ziemnego można umieścić bez neutralizacji skażenia na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne (zawartość Hg wymywanej do 0,2 mg/kg s.m.), około 20% na składowisku odpadów niebezpiecznych (zawartość Hg wymywanej do 2 mg/kg s.m.) a tylko około 25% gleb nie dałoby się bez neutralizacji zakwalifikować jako odpady do składowania. Tak więc usuwanie i składowanie gleby zanieczyszczonej może stanowić rozwiązanie problemu, lecz nie jest to rozwiązanie idealne, bowiem:

- tam, gdzie skażenie powstaje na skutek technologicznych wydmuchów gazu zawierającego rtęć lub wycieków wody złożowej – jest to tylko środek doraźny (usuwanie gleby zanieczyszczonej należałoby okresowo powtarzać),
- w razie konieczności neutralizacji skażenia w usuniętej glebie konieczny byłby jej transport do miejsca uzdatniania, a więc przypuszczalnie na dużą odległość,

- koszty usunięcia gleby, jej transportu i składowania oraz nawiezienia gleby nie zanieczyszczonej – mogą być znaczące.

Wobec tego wydaje się, że korzystnym rozwiązaniem byłoby związanie rtęci w nierozpuszczalny, nietoksyczny

związek i uniemożliwienie dzięki temu jej reemisji do atmosfery. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie wyników badań wielkości emisji rtęci z miejsc skażonych na terenach kopalni gazu ziemnego oraz efektywności ograniczenia tej emisji dzięki immobilizacji rtęci w glebie.

### Emisja rtęci z gleby do powietrza atmosferycznego na terenach kopalni gazu ziemnego

Badania emisji rtęci przeprowadzono na terenie kopalni gazu ziemnego, gdzie stwierdzono podwyższone i wysokie zawartości rtęci całkowitej w glebie. Punkty pomiarowe znajdowały się w okolicy:

- zbiornika wody złożowej (punkty: Z1 do Z7),
- zespołu separacji wody złożowej (punkty: S1 do S4),
- układu zaworowo-upustowego (punkty: U1 do U8) oraz na terenie, gdzie nie są usytuowane instalacje, a więc zanieczyszczenie nie powinno występować (punkty: T1 i T2).

Pierwsza seria pomiarów wykonana została w lecie, a więc w okresie, gdy temperatura była stosunkowo wysoka (około 20°C), a druga seria – w okresie jesiennym, gdy temperatura wynosiła około 10°C. Dodatkowo trzecią serię wykonano w okresie późnej jesieni, przy temperaturze około 5°C.

Do badania wielkości emisji z obszarów zanieczyszczonych zastosowano metodę dynamiczną, z użyciem komór dyfuzyjnych wyposażonych w specjalne czujniki. Komory były walczkami ze stali kwasoodpornej (materiału nie ulegającego amalgamacji), o średnicy 500 mm i wysokości 300 mm. Od góry komorę zamykała płaska dernica, w której znajdował się umieszczony centralnie otwór, o średnicy 10 mm. W otworze zainstalowano króciec przyłączeniowy, do którego od strony wnętrza komory dołączony był czujnik rtęci, a od strony zewnętrznej – przewód elastyczny do gazomierza i wentylatora, o regulowanej wydajności.

Idea konstrukcji czujnika rtęci została zaczerpnięta z normy PN-ISO 6978-2: *Gaz ziemny – Oznaczanie rtęci. Część 2: Pobieranie próbek rtęci metodą amalgamowania włókna ze stopu złoto/platyna*. Czujnik stanowiła rurka ze szkła borokrzemowego, zawierająca spiralnie zwinięte druty złote (stop złoto-platyna Au Pt 10%, średnica 0,1 mm), na których adsorbowana była rtęć, tworząca ze złotem amalgamat. Od dołu czujnik zamknięty był teflonową zaślepką przelotową, zapobiegającą wysunięciu się złotych spirali.

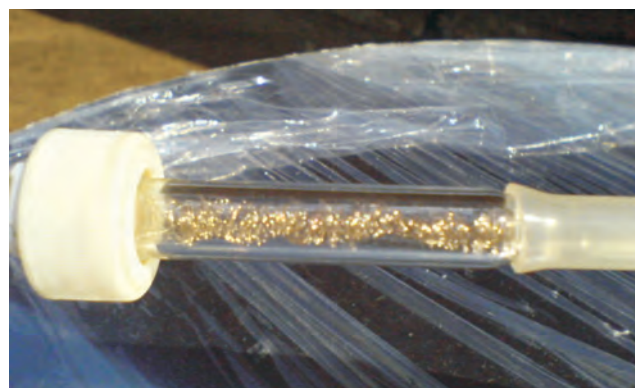
Komorę ustawiono na powierzchni badanego terenu i lekko dociskano tak, by zagłębiła się w nim na głębokość około 2 cm, co eliminowało samoczynne zasysanie

powietrza z otoczenia. Objętość powietrza zasysanego mierzona za pomocą gazomierza wynosiła około 100 l. Po zakończeniu pomiaru złote spirale z zaadsorbowaną rtęcią przenoszono do specjalnie przygotowanych, szczelnie zamykanych fiolek, w których dostarczono je do laboratorium. Masę zaadsorbowanej rtęci oznaczono za pomocą analizatora AMA 254.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono komory dyfuzyjne podczas pomiarów oraz wygląd czujnika. W tabelicy 1 zamieszczono dane uzyskane podczas pomiarów oraz obliczone na ich podstawie wielkości emisji. Jeżeli pomiary wykonywano w danym punkcie kilkakrotnie w ciągu jednego dnia; obliczano wartość emisji dla każdego pomiaru, a potem średnią wartość emisji, natomiast w przypadku,



Rys. 1. Pomiar emisji z powierzchni gleby



Rys. 2. Czujnik z drutem ze stopu Au Pt 10%

gdy pomiary wykonywano w tym samym punkcie, ale w różnych dniach, to wyniki pomiarów traktowano niezależnie.

Temperatura ma duży wpływ na wielkość emisji, ponieważ zależy od niej bardzo silnie prężność pary nasyconej rtęci w powietrzu. Dane dotyczące stężeń rtęci w powietrzu nasyconym jej parą podane są w wymienionej już normie PN-EN ISO 6978-2; w 10°C stężenie to wynosi 5,55 ng/ml, a w 20°C jest blisko trzykrotnie większe i ma wartość 13,8 ng/ml. Interpretując wyniki pomiarów emisji uwzględniono różnice temperatury w czasie prowadzenia pomiarów oraz doświadczenia płynące z opisanych w literaturze pomiarów emisji rtęci z powierzchni ziemi: wielkości emisji rtęci są na poziomie od kilku do kilkudziesięciu nanogramów na godzinę w przypadku, gdy teren nie jest skażony i sięgają kilkuset lub nawet tysiąca nanogramów na godzinę, jeśli mamy do czynienia z terenem zanieczyszczonym rtęcią. Emisje lokalne na terenach przemysłowych mogą być jeszcze znacznie wyższe.

Wyniki pomiarów emisji na terenie objętej badaniami kopalni gazu ziemnego podzielić można na trzy grupy:

- emisja poniżej 100 (110) ng/m<sup>2</sup>h – świadcząca o braku zanieczyszczenia (punkty: Z2, Z4, Z5, Z6, Z7, T1, T2),
- emisja na poziomie powyżej 150 ng/m<sup>2</sup>h, ale mniejsza niż 1000 ng/m<sup>2</sup>h, a więc wskazująca na skażenie umiarkowane (punkty: Z1, Z3, S2, S3, S4),
- emisja na poziomie powyżej 1000 ng/m<sup>2</sup>h – sygnalizująca duże zanieczyszczenie (punkty: S1, U1, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8).

**Tablica 1.** Wielkość emisji rtęci z powierzchni gleby w kopalni gazu ziemnego

Miejsce/Punkt pomiarowy	T	Masa zaabsorbowanej rtęci	Czas pomiaru	Emisja		
				wynik pomiaru	wartość średnia	
	[°C]	[ng]	[min]	[ng Hg/m <sup>2</sup> h]		
Przy zbiorniku wody złożowej	Z1	27,6	45	187	155	
		17,1		115		
		25,0		169		
		22,5		151		
	Z2	20	37,8	90	130	103
			22,0		76	
	Z3	20	224,9	90	763	918
			316,0		1 073	
	Z4	10	9,7	45	65	
	Z5	10	7,3	45	50	
Z6	10	16,0	45	108		
Z7	10	4,6	45	32		
Przy oddzielaczach wody złożowej	S1	5 190*	60	26 431	24 080	
		3 200*	45	21 730		
	S2	10	48,9	40	374	
	S3	10	67,4	50	410	
S4	10	40,0	45	270		
Przy zespołach zaworowo-upustowych	U1	237,3	60	1 210	1 598	
		390,4		1 987		
	U2	20	1 129	45	7 668	8 159
			1 274		8 651	
	U3	20	395,8	90	1 343	1 254
			343,5		1 166	
	U4	20	7 425*	90	25 211	17 244
			2 732		9 277	
	U5	10	699	40	5 339	
	U5	10	739	45	5 018	
	U6	10	1 288	40	9 839	
	U6	10	550	40	4 201	
U7	10	841	40	6 426		
U8	10	910	45	6 181		
„Tłó”	T1	20	19,3	90	65	
	T2	10	10,0	40	76	

\* – wynik na granicy zakresu pomiarowego, wartość rzeczywista może być większa

Wszystkie (oprócz jednego) miejsca charakteryzujące się dużą emisją znajdowały się przy zespołach zaworowo-upustowych, a więc na obszarze, w którym silne skażenie rtęcią stwierdzono także na podstawie pomiarów stężenia rtęci w glebie. Dobra korelacja świadczy o tym, że skażenie jest spowodowane przez rtęć metaliczną. Wyniki pomiarów emisji w okresie letnim (20°C) były około dwa razy wyższe niż w okresie jesiennym (10°).

Podobnie dobrą korelację wyników oznaczania stężenia rtęci w glebie i wielkości emisji z powierzchni stwierdzono w przypadku „tła”, czyli obszaru poza instalacjami – niskiej zawartości rtęci w glebie towarzyszy mała emisja, charakterystyczna dla terenów nieskażonych.

Przy zbiorniku wody złożowej emisja jest na ogół niska, podczas gdy stężenia rtęci w glebie są niskie lub umiarkowane (poniżej 150 mg/kg suchej masy). W obszarze przy oddzielaczach wody złożowej stwierdzono podwyższone

zawartości rtęci w glebie i obszar ten charakteryzował się emisją na poziomie kilkuset ng/m<sup>2</sup>h.

Generalnie pomiary emisji rtęci z powierzchni ziemi wskazują te same obszary zanieczyszczone, które wytypowano na podstawie pomiarów stężenia rtęci w glebie oraz świadczą o tym, że skażenie jest bardzo nierównomierne: zdarza się (np. w sąsiedztwie zbiornika i oddzielaczy wody złożowej), że miejsca o dużej emisji i dużej zawartości rtęci w glebie sąsiadują bezpośrednio z miejscami nieskażonymi.

### Immobilizacja rtęci w glebie

Efektywną metodą immobilizacji rtęci w glebie wydaje się związanie jej za pomocą rozdrobnionej siarki w nietlotny, nierozpuszczalny i nietoksyczny siarczek rtęci (II). Sposób ten wykorzystuje się do usuwania pozostałości po rozlewach rtęci w pomieszczeniach, a ponadto w literaturze znaleźć można zachęcające przykłady zastosowania tej metody do stabilizacji rtęci w glebie i odpadach [1, 3, 4, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17].

Do stabilizacji można wykorzystać łatwo dostępną i tanią pulpę siarkową, która jest produktem odsiarczenia gazu ziemnego. Badania pulpy siarkowej otrzymywanej w kopalniach gazu ziemnego na Niżu Polskim wykazały, że udział masowy siarki w pulpie wynosi od 64% do 70%, zawartość wody waha się w granicach 26-33%, a pozostałość (maksymalnie 6%) stanowią inne składniki. Ocena szkodliwości pulpy siarkowej przeprowadzona w oparciu o rozporządzenie dotyczące standardów jakości gleby i ziemi wykazała, że kilkuprocentowy dodatek pulpy do gleby nie będzie stwarzał zagrożeń dla elementów środowiska [8].

Wyniki laboratoryjnych testów stabilizacji rtęci w wyniku działania pulpy siarkowej wykazały [8], że jej dodatek do gleby zdecydowanie obniża emisję rtęci. Najlepsze efekty stabilizacji otrzymywano wtedy, gdy dodatek pulpy wynosił od 2% do 3%.

Wobec obiecujących wyników testów laboratoryjnych „unieruchomienia” rtęci w glebie za pomocą pulpy siarkowej, zdecydowano się zastosować tę metodę w próbie polowej. Miejscem doświadczalnym była kopalnia gazu ziemnego, gdzie wcześniej wykonywano pomiary emisji, a jako skażony rtęcią obszar, na którym przeprowadzono „*in situ*” zabieg neutralizacji zanieczyszczenia, wytypowano teren przy zespołach zaworowo-upustowych. Wybór był podyktowany tym, że:

- skażenie tego terenu jest duże i chociaż jest nierównomierne, to nie ma miejsc, w których zawartość rtęci w glebie nie przekraczałyby zawartości dopuszczalnej dla obszaru przemysłowego,

- są miejsca, gdzie skażona jest nie tylko warstwa wierzchnia (do 0,3 m ppt) lecz także warstwa głębsza (0,3-0,6 m ppt),

- wykonane dwukrotnie pomiary emisji rtęci z powierzchni gleby do powietrza atmosferycznego wykazały emisję od około 1500 ng/m<sup>2</sup>h, aż do ponad 17 200 ng/m<sup>2</sup>h.

Wytypowany obszar miał powierzchnię 20 m<sup>2</sup>, a więc w warstwie do 0,3 m ppt zawierał około 8,5 tony gleby. Dodatek pulpy siarkowej – niezbędny, by uzyskać około 3% ułamek wagowy siarki w glebie – wynosił w przybliżeniu 300 kg.

Efekty procesu stabilizacji rtęci w glebie oceniano na podstawie pomiarów emisji przeprowadzonych z wykorzystaniem komór dyfuzyjnych, a także w wyniku zastosowania czujników pasywnych, które umożliwiają szybszy i tańszy monitoring, i często są używane do oceny skażenia powietrza, wód lub stopnia narażenia pracowników na stanowiskach pracy [2, 11]. Czujnik, specjalnie zaprojektowany do monitoringu skażenia gleby w kopalniach gazu, stanowiła kwadratowa płytko o boku kilkunastu milimetrów i o grubości około 0,1 mm, wycięta ze złotej folii, zamocowana w obudowie i umieszczona wraz z nią w osłonie mającej zapewnić lepszy dopływ powietrza glebowego do czujnika i ochronę przed osuwaniem się gleby do otworu, w którym jest on umieszczony. Po upływie określonego czasu czujnik wyjmowano z obudowy i poddawano analizie na zawartość rtęci. Stwierdzono, że czas pomiaru nie może być zbyt krótki (poniżej 120 minut) i musi być tak dobrany, by ilość zaabsorbowanej rtęci mieściła się w zakresie pomiarowym jej analizatora (AMA 254).

Glebę na wybranym terenie starannie przekopano i przemieszczono tak, by można było stopniowo dozować pulpę, przesypany ją warstwami gleby i zwilżać silnym strumieniem wody. Po zakończeniu tych czynności górna warstwa gleby została lekko ubita i wyrównana. Zabieg trwał kilka godzin, nie spowodował zmiany wyglądu miejsca przy zespołach zaworowo-upustowych ani też żadnych uciążli-

wości (np. przykrego zapachu) na terenie kopalni.

Pomiary zawartości rtęci w gazie glebowym – przeprowadzone z zastosowaniem komór dyfuzyjnych i czujników tuż po zabiegu immobilizacji – miały posłużyć jako „tło” do interpretacji wyników pomiarów późniejszych, wykonanych w celu kontroli efektów ograniczenia emisji przez „unieruchomienie” rtęci w glebie. Należy zaznaczyć, że wyniki pomiaru emisji z powierzchni za pomocą komór dyfuzyjnych i wyniki pomiaru emisji czujnikami pasywnymi nie mogą być porównane bezpośrednio, natomiast ich interpretacja powinna prowadzić do takich samych wniosków.

Wyniki wszystkich przeprowadzonych pomiarów i obliczonych na ich podstawie wartości emisji zamieszczono w tabelicy 2, a dane pozwalające ocenić efektywność zabiegu zestawiono w tabelicy 3.

**Tabela 2.** Wyniki pomiarów emisji rtęci z gleby przed i po zabiegu immobilizacji

Punkt/Metoda	Pomiar	Masa zaabsorbowanej rtęci [ng]	Czas pomiaru [min]	Emisja			
				wynik pomiaru	wartość średnia	wynik pomiaru	wartość średnia
				[ng Hg/h]		[ng Hg/m <sup>3</sup> h]	
1	Czujnik pasywny	1	24,6	195	7,56		
		2	3,7	900	0,26	0,40	
		3	4,0	450	0,54		
	Komora dyfuzyjna	1	739	45			5 018
		2	43,7	40			335
2	Czujnik pasywny	1	19,8	195	6,08		
		2	2,7	900	0,18	0,15	
		3	0,7	450	0,11		
	Komora dyfuzyjna	1	550	40			4 201
		2	14,3	40			93,6
3	Komora dyfuzyjna	1	841	40			6 462
		2	21,7	50			133
		3	15,9	45			108
4	Czujnik pasywny	1	1,3	195	0,40		
		2	2,2	900	0,14	0,14	
		3	1,2	450	0,14		
5	Czujnik pasywny	1	3,4	195	1,04		
		2	3,6	900	0,25	0,16	
		3	0,6	450	0,07		
Tło	Czujnik pasywny	1	0,9	195	0,29		
		2	6,0	900	0,40	0,29	
		3	1,3	450	0,18		

Pomiar: 1 – wykonany bezpośrednio po zabiegu immobilizacji, 2 – wykonany 42 dni po zabiegu immobilizacji, 3 – wykonany 43 dni po zabiegu immobilizacji

**Tabela 3.** Ocena efektywności zabiegu immobilizacji rtęci w glebie

Punkt/Metoda	Emisja przed immobilizacją	Emisja po 6 tygodniach od zabiegu immobilizacji	Krotność obniżenia emisji	
1	Czujnik pasywny	7,56 ng Hg/h	0,40 ng Hg/h	19
	Komora dyfuzyjna	5018 ng Hg/m <sup>3</sup> h	335 ng Hg/m <sup>3</sup> h	15
2	Czujnik pasywny	6,08 ng Hg/h	0,15 ng Hg/h	41
	Komora dyfuzyjna	4201 ng Hg/m <sup>3</sup> h	93,6 ng Hg/m <sup>3</sup> h	45
3	Komora dyfuzyjna	6462 ng Hg/m <sup>3</sup> h	121 ng Hg/m <sup>3</sup> h	53
4	Czujnik pasywny	0,40 ng Hg/h	0,14 ng Hg/h	3
5	Czujnik pasywny	1,04 ng Hg/h	0,16 ng Hg/h	7
Tło	Czujnik pasywny	0,29 ng Hg/h	0,29 ng Hg/h	—

### Podsumowanie

Analiza uzyskanych wyników pozwala na wysunięcie następujących wniosków:

- lokalne, powierzchniowe skażenia gleby rtęcią, występujące na terenie niektórych kopalń gazu ziemnego,

powodują reemisję rtęci do atmosfery, ale ze względu na niewielki obszarowo zasięg nie stwarzają istotnych zagrożeń dla środowiska,

- zarówno komory dyfuzyjne jak i czujniki pasywne można

- z powodzeniem wykorzystać w praktyce do monitoringu skażenia gleby rtęcią w kopalniach gazu ziemnego,
- w wyniku zastosowania pulpy siarkowej wartość emisji rtęci z powierzchni gleby, wynosząca kilka tysięcy ng/m<sup>2</sup>h, spadła do poziomu od 100 ng/m<sup>2</sup>h do 350 ng/m<sup>2</sup>h, a więc do poziomu zbliżonego do tego, jaki charakteryzuje tereny nieskażone,
- immobilizacja rtęci zawartej w glebie za pomocą pulpy

siarkowej, powstałej podczas oczyszczania zasiarczonego gazu ziemnego, jest celowa, gdyż efektywność zabiegu jest duża (krotność obniżenia emisji z miejsc silnie zanieczyszczonych po zabiegu wynosi od 15 do około 50), zabieg jest prosty, niekosztowny, zapobiega kontaktowi pracowników kopalni z parami rtęci i może być wykonany nie powodując zakłóceń w normalnym rytmie funkcjonowania kopalni.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

## Literatura

- [1] Ader M., Glod E., Fochtman E.: *Stabilization of mercury – containing waste*. United States Patent 4844815, 1989.
- [2] Aguilar-Martinez R., Gomez-Gomez M., Greenwood R., Mills G., Vrana B., Palacios-Corvillo M.: *Application of Chemcatcher passive sampler for monitoring levels of mercury in contaminated river water*. Talanta, vol. 77, Issue 4, pages 1483-1489, 2009.
- [3] Fuhrmann M., Melamed P., Kalb D., Adams W., Milian L.: *Sulfur Polymer Solidification/Stabilization of elemental mercury waste*. Waste Management, vol. 22, Issue 3, pages 327-333, 2002.
- [4] *Innovative approaches to mercury contamination in soil*, Raport WSRC-RP-2002-00142.
- [5] Kalb P., Adams J., Milian L.: *Sulfur Polymer Stabilization/Solidification (SPSS) Treatment of Mixed-Waste Mercury Recovered from Environmental Restoration Activities at BNL*. Brookhaven National Laboratory, Formal Report BNL-52614, 2001.
- [6] *Krajowa Strategia Ograniczenia Emisji Metali Ciężkich*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2002 (dokument przyjęty przez Radę Ministrów dnia 10.12.2002 roku).
- [7] Krasieńska A., Dobrzańska M.: *Rtęć jako zanieczyszczenie gleby – diagnostyka skażenia i możliwości jego neutralizacji*. Materiały konferencji Naukowo-Technicznej GEOPETROL 2006 nt.: *Problemy techniczne i technologiczne pozyskiwania węglowodorów a zrównoważony rozwój gospodarki*, Zakopane, 18-21.09.2006.
- [8] Krasieńska A., Szlęk M.: *Problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska glebowego rtęcią na terenie działalności branży górnictwa naftowego i gazownictwa*. Nafta-Gaz nr 5, 2008.
- [9] Krasieńska A., Szlęk M.: *Zarządzanie skażeniem rtęcią w górnictwie naftowym w świetle strategii WE*. Materiały konferencji Naukowo-Technicznej GEOPETROL 2008 nt.: *Nauka, technika i technologia w rozwoju poszukiwań i wydobycia węglowodorów w warunkach lądowych i morskich*, Zakopane, 15-18.09.2008.
- [10] Lopez F., Alguacil F., Roman C., Tayibi H., Lopez-Delgado A.: *Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling*. 1st International Conference on Hazardous Waste Management, Greece, 1-3 Octobre 2008.
- [11] Masataka N., Hiroaki S., Ryuji Y., Koji T.: *Examination of an Improved Passive Sampler for Gaseous Mercury on the Landfill Site*. Journal of Environmental Chemistry, vol. 9, no. 3, page. 681-684, 1999.
- [12] *Mercury treatment*, www.sakab.se
- [13] Mniszek W., Kundzicz M.: *Passive sampling method of mercury vapour from the air*. Chemia analityczna, vol. 44, no. 5, s. 885-892, 1999.
- [14] Piao H., Bishop P.: *Stabilization of Mercury containing wastes using sulfide*. Environmental Pollution, vol. 139, Issue 3, pages 498-506, 2006.
- [15] *Strategia Wspólnoty w zakresie rtęci*, Komisja Wspólnot Europejskich, Komunikat dla Rady i Parlamentu Europejskiego, SEC (2005) 101, COM (2005)20 końcowy.
- [16] Zhang J., Bishop P.: *Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing waters using reactivated carbon and Portland cement*. Journal of Hazardous Materials, vol. 92, Issue 2, pages 199-212, 2002.
- [17] Zielonka U., Sas-Nowosielska A., Kucharski R., Kuperberg J.: *Site characterization of mercury polluted area priori to soil remediation activities*. www.containment.fsu.edu



Mgr Jerzy Rachwański – kierownik Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Nafty i Gazu. Specjalista w zakresie analityki paliw gazowych, gospodarki gazem wysypiskowym oraz emisji metanu z systemu gazowniczego. Reprezentuje Polskę w pracach Komitetów Technicznych ISO a także bierze udział w wielu projektach Unii Europejskiej.



Katarzyna STECZKO – Doktor chemii, w latach 1965-1979 pracownik naukowy Uniwersytetu Jagiellońskiego, od roku 1980 adiunkt w Instytucie Nafty i Gazu. Zajmuje się problematyką zrównoważonego rozwoju w górnictwie naftowym i gazownictwie oraz zagadnieniami dotyczącymi jakości gazów ziemnych.



Mgr Anna KRASIŃSKA – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska INiG. Brała udział w wielu pracach badawczych na rzecz ochrony środowiska, posiada duże doświadczenie w badaniach i ocenie stanu środowiska na terenach działalności branży górnictwa nafty i gazu.