

Anna Turkiewicz, Małgorzata Kania, Marek Janiga

Institut Nafty i Gazu

Badania mikrobiologiczne i analizy chemiczne zawartości związków siarki w mediach złożowych pochodzących z warstw solnych obiektu magazynowania gazu ziemnego

W artykule przedstawiono rezultaty badań mikrobiologicznych i chemicznych przeprowadzonych na materiale pochodzącym z kawernowego podziemnego magazynu gazu wytworzonego w warstwach solnych. Prace badawcze prowadzono w latach 2009–2012 i porównano ich wyniki z rezultatami pierwszych prac na omawianym obiekcie, zrealizowanych w 2005 roku. Materiał badawczy stanowiły solanki złożowe, próbki soli z osadem węglanym, gaz ziemny deponowany w kawernach oraz gaz zatłaczany do magazynu. Badania wykazały obecność siarkowodoru i siarczków w solankach, szczególnie w początkowym etapie monitoringu PMG (podziemnego magazynu gazu). Podwyższonej zawartości H_2S w solankach i magazynowanym gazie ziemnym towarzyszyła obecność bakterii beztlenowych. Należały do nich bakterie z grupy SRB (*sulfate-reducing bacteria*), wyizolowane w początkowym etapie badań, oraz bakterie redukujące siarczyny, z rodzaju *Clostridium*. Dokonano oceny ilościowej bakterii oraz zawartości poszczególnych związków siarki w badanych mediach.

Słowa kluczowe: siarkowódór, związki siarki, bakterie, gaz ziemny, solanka, złożo, podziemny magazyn gazu.

Microbiological tests and chemical analysis of contents of sulfur compounds in the samples collected from salt caverns of an underground gas storage

The paper reports on results of microbiological and chemical analyses of samples collected from a UGS. Samples of salines from the bottom of caverns, salts with sediments, stored gas, and natural gas before high pressure pumping, were examined. The studies were conducted between 2009–2012. The results of the monitored analyses were compared to the first works which took place during the exploitation of a UGS (underground gas storage) in 2005. Studies showed the presence of hydrogen sulfide and sulfides in brines, especially in the initial stage of monitoring. Increased amounts of H_2S in brines and natural gas were accompanied by the presence of anaerobic bacteria. Microbiological tests confirmed the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB) and sulfite-reducing *Clostridium* during the first analyses. The quantitative rating of bacteria and individual content of sulfur compounds in the examined reservoir media were evaluated.

Key words: hydrogen sulfide, sulfur compounds, bacteria, natural gas, saline, reservoir, underground gas storage.

Wprowadzenie

Głównym celem pracy było zbadanie, czy w środowisku złożowym obiektu magazynowania gazu występują procesy tworzenia się biogenego siarkowodoru, a także rozpoznanie, w jakim zakresie występują w tych ekstremalnych warun-

kach procesy mikrobiologiczne. Ponadto celem pracy było zbadanie i ilościowe przedstawienie zawartości siarkowodoru, siarczków oraz organicznych związków siarkowych w badanych mediach.

Zagadnienia związane bezpośrednio z procesami generowania biogenego siarkowodoru w środowiskach złóż gazu ziemnego i ropy naftowej, a także obiektów podziemnego magazynowania gazu należą do szczególnie ważnych aspektów eksploatacji. Siarkowodor, jako jeden z produktów reakcji i przemian mikrobiologicznych, a także produkt reakcji chemicznych w skałach, stanowi przedmiot zainteresowania światowych firm naftowych oraz licznych ośrodków naukowych i badawczo-rozwojowych [7, 10, 11, 15]. Na świecie prowadzono szereg badań nad czynnikami, jak również mechanizmami tworzenia się siarkowodoru w złożach węglowodorów. Część prac badawczych dotyczy nie tylko problemów genezy H_2S , ale skupia się na jego eliminacji z danego środowiska lub utrzymaniu kontroli nad procesami przemian związków siarki [17, 29]. Omawiana problematyka zagrożeń siarkowodorowych pojawia się w różnych dziedzinach przemysłu i dotyczy zróżnicowanych środowisk. Generalnie procesy tworzenia się tego toksycznego związku chemicznego w wyniku działania drobnoustrojów wymagają określonych, sprzyjających warunków, w tym dostępności siarczanów oraz innych związków organicznych i nieorganicznych, a także mikroelementów, które są wykorzystywane przez bakterie lub przyspieszają ich wzrost. Koniecznym wymogiem dla aktywnego przebiegu procesów o charakterze biologicznym jest przede wszystkim dostępność wody. Jednak wymagana dla procesów biogenych ilość wody nie musi być duża, gdyż bakteriom wystarcza nawet niewielka jej ilość zgromadzona w skalnej przestrzeni porowej lub np. woda kondensacyjna występująca w rurociągach. Wiele publikacji dokumentuje występowanie mikroorganizmów w solankach złożowych lub w zasolonych środowiskach [4, 5, 6, 18, 23, 27]. W złożach występują także bakterie termofilne zdolne do produkcji siarkowodoru, których aktywność metaboliczna zaznacza się w temperaturach powyżej $50^{\circ}C$ [13]. Należy również zwrócić uwagę, iż zagadnienia eliminacji siarkowodoru z gazu dotyczą nie tylko gazu ziemnego i złóż ropy naftowej [16], natomiast część publikacji koncentruje się obecnie także na metodach i sposobach usuwania tego związku z biogazu [25]. Oprócz negatywnych aspektów działalności drobnoustrojów w złożach, przejawiających się np. zasiarczeniem gazu ziemnego,

wiele z nich pełni korzystną funkcję w środowisku. Należą do nich przede wszystkim bakterie zdolne do usuwania odpadów powstałych po procesie wiercenia otworów [14]. W drodze mikrobiologicznej degradacji substancji ropopochodnych unieszkodliwiane są groźne dla gleby i wód toksyczne związki.

Procesy oparte na mikrobiologicznych przemianach związków siarkowych, w tym reakcje redukcyjne i towarzyszące im reakcje oksydacyjne, stanowią jeden z wielu rodzajów przemian chemicznych i biochemicznych [22, 30] zachodzących w środowiskach złożowych. Oprócz wielu czynników o charakterze chemicznym, za przebieg i intensywność tych reakcji odpowiedzialne są określone grupy mikroorganizmów, których działanie rozpoczyna się w strefie złożowej, jeszcze przed wytworzeniem magazynu gazu [8, 17]. Część stwierdzanych w tym środowisku procesów biogenych jest efektem działania mikroorganizmów wprowadzonych z zewnątrz, co w wielu przypadkach może być nawet groźniejsze niż obecność typowej mikroflory autochtonicznej [28, 29]. Omawiane prace dają możliwość rozpoznania intensywności procesów biogenych oraz składu chemicznego gazu w środowisku złożowym badanego magazynu gazu w ostatnich czterech latach – w porównaniu ze stanem tego obiektu w początkowej fazie badań, wykonanych w 2005 roku.

Utrzymanie stałej kontroli nad zjawiskami o podłożu mikrobiologicznym jest obecnie ważnym czynnikiem usprawniającym eksploatację obiektu PMG. Natomiast zagadnienie porównawczej analizy parametrów mediów złożowych z lat 2009–2012 oraz 2005 pokazuje przebieg procesów biochemicznych w strefie magazynowej w okresie bieżącej eksploatacji podziemnego magazynu gazu w stosunku do wartości stwierdzonych sprzed kilku lat pracy obiektu. Ze względu na dużą wagę zagadnienia zarówno w procesie podziemnego magazynowania gazu w kawernach solnych i szcerpanych złożach, jak i podczas eksploatacji złóż gazowych, poniżej przedstawiono i usystematyzowano dane związane z powstawaniem i toksycznością siarkowodoru. Informacje te zostały zamieszczone w niniejszym artykule w celu zwrócenia uwagi na bardzo istotne dla przebiegu eksploatacji procesy przemian związków siarki, które stanowią jeden z typowych składników węglowodorów ciekłych i gazowych.

Toksyczność, właściwości i źródła siarkowodoru

Siarkowodor jest gazem toksycznym oraz korozyjnym i ma następujące właściwości:

- jest cięższy od powietrza,
- ma charakterystyczny zapach przy koncentracji < 100 ppm,
- jest gazem palnym, spala się niebieskim płomieniem,
- w wyniku spalania H_2S powstaje dwutlenek siarki (SO_2).

Toksyczność i wyczuwalność siarkowodoru – koncentracja w powietrzu

- ok. 0,13 ppm – minimalnie wyczuwalny zapach,
- od 4,6 ppm – średnio wyczuwalny zapach,
- od 10 ppm – może wystąpić podrażnienie oczu,
- ok. 100 ppm – wywołuje objawy kaszlu,

- > 100 ppm – brak wyczuwalności H₂S przy wdychaniu przez 2÷5 min,
- 200÷300 ppm – podrażnienie oczu, zapalenie spojówek, podrażnienie dróg oddechowych,
- 500÷700 ppm – utrata przytomności, możliwe zatrucie śmiertelne w czasie od 1 do 30 godz. ekspozycji w ww. stężeniu,
- 700÷1000 ppm – szybka utrata przytomności, zatrucie śmiertelne.

Źródła siarkowodoru

- Naturalnie występuje w złożach ropy i gazu w zróżnicowanych ilościach, od niskich (1÷2 ppm) do wysokich (kilka procent lub w bardzo zasiarczonych złożach na świecie nawet do kilkudziesięciu procent).
- H₂S może powstawać w wyniku aktywności bakterii redukujących siarczany – SRB oraz w wyniku przemian chemicznych w złożach.
- W warunkach beztlenowych (anaerobowych) jon siarczanowy jest używany jako źródło tlenu w procesie oddychania bakterii SRB.
- Konieczna jest obecność fazy wodnej, np. wody złożowej, wody odpadowej, wody kondensacyjnej itp.

Wymagania dotyczące poziomu siarkowodoru w gazie ziemnym

- H₂S powinien być usuwany ze strumienia gazu ziemnego, stężenie tego toksycznego związku powinno wynosić poniżej wartości 5 ppm, ze względów bezpieczeństwa oraz w celu utrzymania minimalnego poziomu tworzenia się dwutlenku siarki (SO₂) podczas spalania gazu; dopuszczalna zawartość H₂S w gazie ziemnym wynosi 7 mg/Nm³.
- Gaz ziemny używany do celów petrochemicznych powinien charakteryzować się bardzo niską zawartością siarkowodoru, poniżej 1 ppm, ponieważ siarka jest czynnikiem niekorzystnym w procesach katalitycznych.

H₂S i inne związki siarki

- W ropie naftowej siarka pochodząca z siarkowodoru jest w rzeczywistości jedynie niewielką częścią siarki całkowitej.
- W gazie ziemnym eksploatowanym ze złoża H₂S jest bardzo często dominującym związkiem siarki.
- W paliwach (benzyna, olej napędowy) mogą występować inne związki siarki w koncentracjach od ok. 100 ppm do kilkuset ppm.
- Do związków tych należą głównie: tiofeny, merkaptany, siarczki oraz dwusiarczki [12, 23].

Materiał badawczy

Materiałem badawczym były solanki złożowe pochodzące z obiektu magazynowania gazu, próbki soli z dna komór magazynowych oraz próbki gazu ziemnego. Solanki złożowe i próbki soli z osadem przeanalizowano pod względem mikrobiologicznym oraz chemicznym. Badania obejmowały pięć etapów, w ramach których został przebadany następujący materiał:

⇒ Etap 2005

- seria I
 - solanki z trzech separatorów: Z-3, Z-1/Z-8, Z-2/Z-7,
 - solanki z dna dwóch komór magazynowych: Z-2, Z-8,
 - gaz pobrany z pięciu komór magazynowych: Z-2, Z-3, Z-4, Z-7, Z-8,
- seria II
 - solanki z dna dwóch komór magazynowych: Z-7, Z-8,
 - gaz uzyskany z degazacji solanek: Z-7, Z-8.

⇒ Etap 2009

- solanka z dna dwóch komór magazynowych: Z-2, Z-8,
- gaz pobrany z czterech komór magazynowych: Z-2, Z-3, Z-4, Z-7,
- gaz zatłaczany do magazynu,
- gaz uzyskany z degazacji solanek: Z-2, Z-8.

⇒ Etap 2010

- solanka z dna dwóch komór magazynowych: Z-3, Z-4,
- gaz pobrany z dwóch komór magazynowych: Z-3, Z-4,
- gaz zatłaczany do magazynu,
- gaz uzyskany z degazacji solanek: Z-3, Z-4.

⇒ Etap 2011

- solanka z dna trzech komór magazynowych: Z-5, Z-7, Z-11,
- gaz zatłaczany do magazynu,
- gaz uzyskany z degazacji solanek: Z-5, Z-7, Z-11.

⇒ Etap 2012

- sól z dna dwóch komór magazynowych: Z-6, Z-12.

Próbki gazu ziemnego były badane metodą chromatografii gazowej w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu. Generalnie w analizach chromatograficznych materiałem badawczym był:

- gaz eksploatowany z komór magazynowych,
- gaz zatłaczany do komór magazynowych,
- gaz pochodzący z degazacji solanek pobranych z dna komór.

Procedura poboru materiału do badań

Próbki solanek pobierano do sterylnych oranżowych, szczelnych (z doszlifowanymi korkami) szklanych pojemników o pojemności 250 ml, do pełnej objętości. Natomiast próbki soli z osadem wgłębnym były pobierane do jałowych szalek Petriego. Pojemniki z pobranym materiałem płynnym (lub stałym, np. próbka osadu) transportowano do laboratorium,

gdzie bezpośrednio po dostarczeniu zostały poddane badaniom mikrobiologicznym i chemicznym. Próbki gazu ziemnego zatłaczanego do komór magazynowych, jak również próbki gazu eksploatowanego z komór magazynowych pobierano do specjalnych worków tedlarowych, które wykonane są z materiału niewchodzącego w reakcję chemiczną ze związkami siarki.

Metodyka badań

Przed przystąpieniem do badań laboratoryjnych sporządzono odpowiednie podłoża mikrobiologiczne, przeznaczone do hodowli poszczególnych analizowanych grup drobnoustrojów [1, 2]. Z uwagi na specyfikę badanego środowiska, tj. warstwy o wysokiej koncentracji soli, do badań użyto nie tylko standardowych mediów, ale sporządzono również podłoża mikrobiologiczne charakteryzujące się zróżnicowanym zasoleniem – od 10% do 30%, przy czym do izolowanych drobnoustrojów (tolerujących pełne zasolenie lub podwyższoną zawartość soli w środowisku, tj. 20÷30%) włączono bakterie halofilne, m.in. z rodzaju *Halobacterium*, bakterie z grupy *sulphate-reducing bacteria* i bakterie utleniające związki siarki. Wykonano oznaczenia jakościowe i ilościowe w kierunku występowania bakterii anaerobowych produkujących siarkowodor (SRB), stosując w tym celu selektywne podłoże płynne i stałe, a także izolowano bakterie termofilne, m.in. z rodzaju *Thermoanaerobacter*, zdolne do produkcji siarkowodoru. Oznaczenia ilościowe wykonywano, określając liczebność komórek mikroorganizmów (tj. jtk – jednostki tworzące kolonie bakteryjne), przy zastosowaniu metody seryjnych rozcieńczeń próbki macierzystej. Oprócz ww. bakterii redukujących siarczany izolowano także bakterie redukujące siarczyny z rodzaju *Clostridium*. Próbki solanki poddawano filtracji membranowej, a inkubacja odbywała się na szalkach Petriego. Hodowle prowadzono w zależności od rodzaju izolowanych drobnoustrojów w warunkach aerobowych lub anaerobowych. Rozcieńczenia próbki macierzystej wykonywano od 10^{-1} do 10^{-6} w roztworze soli fizjologicznej. Wynik hodowli oznacza liczbę komórek bakteryjnych w 1 ml lub w 100 ml badanej próbki. W materiale stałym (sól z osadem) liczbę bakterii określano w 1 g próbki, po uprzednim rozpuszczeniu lub dokładnym wytrząsaniu próbki w roztworze soli fizjologicznej z użyciem wytrząsarki laboratoryjnej i przy wykorzystaniu ultradźwięków. Badania mikrobiologiczne każdej próbki solanki złożowej lub osadu wykonuje się w trzech powtórzeniach, w celu zminimalizowania błędów. Bakterie beztlenowe z grupy SRB inkubowano w sterylnych szklanych butelkach o pojemności

50 ml, szczelnie zamkniętych, z doszlifowanymi korkami. Oznaczenia jakościowe prowadzono na podstawie zmętnienia i zmiany barwy pożywki. Bakterie redukujące siarczany (z grupy SRB) inkubowano do 30 dni, a następnie w celach kontrolnych hodowle te przedłużano nawet do 60÷90 dni. Inkubację prowadzono równolegle w temperaturach 30°C i 40°C w inkubatorach firmy Memmert typ BE 800, o dokładności pomiaru temperatury 0,1°C. Oznaczenia ilościowe prowadzono na podłożu stałym w warunkach beztlenowych, których zachowanie zapewniają anaerostaty firmy Merck (ze wskaźnikiem kontrolnym anaerobowego środowiska hodowli). Mikroorganizmy reprezentujące grupę SRB, często spotykane w złożach gazu ziemnego i ropy naftowej, są przystosowane do życia w warstwach wgłębnym, w obecności węglowodorów [10, 15]. Każda badana próbka wody była starannie wymieszana bezpośrednio przed posiewem na określone podłoża mikrobiologiczne. Bakterie termofilne produkujące siarkowodor izolowano z zastosowaniem podłoża płynnego w temperaturach 50°C i 60°C.

Bakterie korzystające ze związków siarki w procesach metabolicznych uczestniczą w przemianach zachodzących w różnych środowiskach [22]. W niektórych z nich, jak na przykład w złożach lub podziemnych magazynach gazu, procesy bioredukcyjne mogą dominować i w tych warunkach może dojść do odczuwalnych ekonomicznie zaburzeń w funkcjonowaniu powyższych obiektów [17, 20]. Oprócz drobnoustrojów redukujących siarczany i siarczyny wykonano także badania ukierunkowane na określenie liczby bakterii halofilnych oraz termofilnych w badanych solankach i próbkach soli z osadem wgłębnym.

Dla wszystkich pobranych próbek wykonano badania zawartości siarkowodoru i siarczków w płynach złożowych metodą jodometryczną. Metoda ta polega na oznaczaniu zawartości jonów S^{2-} w roztworach poprzez miareczkowanie próbek tiosiarczanem sodowym w obecności jodu, a następnie skrobi [11, 21]. Jest to metoda oksydacyjno-redukcyjna, w której jod utlenia siarkowodor do siarki. Przed wykonaniem oznaczenia jony siarczkowe absorbują się z badanego roztworu, stosując zakwaszony roztwór octanu kadmu. Zawartość

H₂S oraz rozpuszczonych w wodzie siarczków oznacza się na podstawie ubytku jodu w określonej ilości wzorcowego roztworu jodu, zgodnie z następującą reakcją:



Jony siarczkowe absorbowano bezpośrednio podczas poboru próbek, a następnie po dostarczeniu do laboratorium miareczkowano 0,05-procentowym roztworem tiosiarczanu sodu (Na₂S₂O₃). Oznaczano również pH próbek materiału badawczego (solanek złożowych) przy użyciu elektronicznego pH-metru. Organizację poboru materiału do badań prowadzili pracownicy obiektu PMG, przy czym pobór próbek z dna komór magazynowych odbywał się podczas pomiarów węglębnych realizowanych przez firmę Halliburton.

Równoległe z omówionymi powyżej badaniami chemicznymi i mikrobiologicznymi wykonane zostały oznaczenia związków siarki metodą chromatografii gazowej [3, 9, 19, 26, 30]. Oznaczanie związków siarki w gazie ziemnym przy zastosowaniu metody GC wymaga zastosowania chromatografu wyposażonego w detektor płomieniowo-fotometryczny (ang. *flame photometric detector* – FPD). Detektor ten pozwala na oznaczenie związków siarki w próbce gazu z dokładnością 1 · 10⁻⁵% obj. (tj. 0,1 vppm). Do analizy chromatograficznej użyto chromatografu GC 8000, który jest wyposażony zarówno w detektor FPD, jak i w detektor płomieniowo-jonizacyjny (ang. *flame ionization detector* – FID)

oraz kapilarną kolumnę chromatograficzną HP-Plot/Q o długości 30 m i grubości filmu 40 μm. Przyjęto następujące warunki pracy układu chromatograficznego:

- temperatura dozownika – 170°C,
- temperatura detektora – 190°C,
- temperatura bazy detektora – 240°C,
- gaz nośny: H₂; przepływ – 8 ml/min,
- ilość dozowanej próbki – 500 μl,
- program temperaturowy:
 - ✓ 60°C – izoterma: 2 min,
 - ✓ 60÷120°C – narost temperatury: 8°C/min,
 - ✓ 120÷225°C – narost temperatury: 12°C/min,
 - ✓ 225°C – izoterma: 15 min.

Stabilność układu chromatograficznego stwierdzono na podstawie statystycznej oceny powtarzalności wyników analiz kontrolnych mieszanek wzorcowych. Przyjęto, że jeżeli dyspersja wyników wokół średniej arytmetycznej mieści się w obrębie dwukrotności odchylenia standardowego, to układ chromatograficzny jest stabilny, a wyniki analiz są powtarzalne. W tabelicy 1 zamieszczono zestawienie używanych mieszanek wzorcowych.

Następnie wyznaczono krzywe kalibracyjne dla poszczególnych związków siarki. Korzystając z nich, dokonano ilościowego oznaczenia zidentyfikowanych związków siarki w gazie ziemnym oraz w gazie uzyskanym z degazacji solanki pobranej ze spągowej strefy komór magazynowych.

Tablica 1. Skład mieszanek wzorcowych (mw) wykorzystanych w analizach gazu ziemnego oraz w analizach gazu pozyskanego w wyniku degazacji solanki

Składniki	mw nr 1 [vppm]	mw nr 2 [vppm]	mw nr 3 [vppm]	mw nr 4 [vppm]	mw nr 5 [vppm]	mw nr 6 [% obj.]
Siarkowódór	2,07	52,20	14,90	–	–	–
Tlenosiarczek węgla	–	–	–	2,14	–	–
Merkaptan metylowy	–	–	6,42	–	6,20	–
Merkaptan etylowy	–	–	15,30	2,48	4,80	–
Siarczek dimetylowy	–	–	8,03	–	–	–
Merkaptan i-propylowy	–	–	10,20	–	–	–
Merkaptan n-butyłowy	–	–	7,70	–	–	–
Metan	reszta	reszta	reszta	reszta	reszta	88,626
Etan	–	–	–	–	–	3,540
Propan	–	–	–	–	–	0,980
i-butan	–	–	–	–	–	0,400
n-butan	–	–	–	–	–	0,401
Neopentan	–	–	–	–	–	0,100
i-pentan	–	–	–	–	–	0,148
n-pentan	–	–	–	–	–	0,148
n-heksan	–	–	–	–	–	0,051
n-heptan	–	–	–	–	–	0,020
Ditlenek węgla	–	–	–	–	–	3,050
Azot	–	–	–	–	–	2,530

Wyniki i ich interpretacja

Spośród przebadanych 15 próbek tylko w jednej stwierdzono procesy bioredukcyjne zachodzące z udziałem bakterii redukujących siarczany. Natomiast bakterie redukujące siarczyny wyizolowano z pięciu próbek. Najwyższą liczebność omawianych bakterii zaobserwowano w solance z komory Z-7 w początkowym etapie analiz z 2005 roku. W następnych latach nie stwierdzono bakterii z grupy SRB, a liczba bakterii redukujących siarczyny w badanych solankach była bardzo niska (< 10 jtk/100 ml). W przebadanych solankach i próbkach soli nie występowały bakterie termofilne, a liczba bakterii halofilnych w solankach kształtowała się od 1 do 9 jtk/ml. Wyniki uzyskane w badaniach zostały zamieszczone w tablicy 2. Oprócz bakterii uczestniczących w przemianach związków siarki oznaczono ogólną liczbę bakterii aerobowych (tlenowców) i anaerobowych (beztlenowców). Bakterie aerobowe wystąpiły w 54,5% przebadanych próbek (wartość najwyższa: 100 jtk/g w analizach soli z osadem z komory Z-12). Bakterie anaerobowe wystąpiły w 63,6% próbek (wartość najwyższa: 300 jtk/ml – w analizach solanki z separatora Z-2/Z-7).

Zdecydowanie najwyższe zawartości siarkowodoru i siarczków odnotowano w początkowych seriach badań na obiekcie magazynowania gazu. Wyniki te bezpośrednio korelują z rezultatami analiz mikrobiologicznych, w wyniku których zostały wykryte bakterie zdolne do produkcji H_2S w warunkach zło-

żowych. W trzech solankach (spośród czterech przebadanych płynów złożowych pobranych z dna komór magazynowych) odnotowano podwyższone zawartości jonów siarczkowych, tj. w granicach od 13,84 mg/dm³ do 53,55 mg/dm³. W drugim etapie prac badawczych, które wykonano w 2009 roku, w analizach solanek pochodzących z dwóch komór magazynowych (Z-2 i Z-8) zakres wartości uzyskanych w analizach laboratoryjnych dotyczących poziomu siarkowodoru i siarczków kształtował się w granicach od 12,75 mg/dm³ do 31,88 mg/dm³. Wartość wynoszącą 12,75 mg/dm³ płynu złożowego otrzymano w analizach materiału z komory Z-2, natomiast wartość 31,24 mg/dm³ pochodzi z analiz solanki Z-8. W analizach dwóch ww. solanek odnotowane zawartości jonów siarczkowych są najprawdopodobniej efektem wytworzonego wcześniej w złożu siarkowodoru. Generalnie w trzecim etapie badań laboratoryjnych, zrealizowanych w 2010 roku, stwierdzono jeszcze niższą zawartość H_2S i siarczków w przeanalizowanych próbkach solanek złożowych niż w poprzednich seriach badawczych. Wartości uzyskane z analiz chemicznych solanek z komór magazynowych Z-3 i Z-4 wynosiły w granicach od 0,00 do 2,93 mg jonów S^{2-} w 1 dm³ próbki płynu. Całkowity brak siarkowodoru stwierdzono w przypadku komory Z-3. W analizach materiału pobranego z komory Z-4 uzyskano wartości w granicach od 2,85 mg do 2,93 mg, przy

Tablica 2. Wyniki badań mikrobiologicznych, badań zawartości siarkowodoru i siarczków oraz oznaczeń pH poszczególnych solanek i próbek soli z osadem węglowym, pochodzących z dna komór magazynowych

Oznaczenie solanki/soli z osadem węglowym	Bakterie redukujące siarczany [jtk/100 ml]	Bakterie redukujące siarczyny [jtk/100 ml]	Bakterie termofilne produkujące H_2S [jtk/ml]	Bakterie halofilne	Zawartość H_2S i siarczków	pH próbek badanych
Z-3/2005	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	3,87
Z-4/2005	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	13,84 mg/l	6,62
Z-7/2005	10 ⁴	10 ³	n.s.	n.s.	53,55 mg/l	5,20
Z-8/2005	n.s.	4	n.s.	2 jtk/ml	19,14 mg/l	5,00
Z-1/Z-8/2005	n.s.	n.s.	n.s.	2 jtk/ml	n.s.	6,58
Z-2/Z-7/2005	n.s.	n.s.	n.s.	2 jtk/ml	8,50 mg/l	6,95
Z-2/2009	n.s.	n.s.	n.s.	9 jtk/ml	12,75 mg/l	6,98
Z-8/2009	n.s.	2	n.s.	7 jtk/ml	31,24 mg/l	7,00
Z-3/2010	n.s.	n.s.	n.s.	1 jtk/ml	n.s.	7,88
Z-4/2010	n.s.	n.s.	n.s.	3 jtk/ml	2,90 mg/l	7,75
Z-5/2011	n.s.	5	n.s.	n.s.	6,31 mg/l	8,01
Z-7/2011	n.s.	4	n.s.	n.s.	8,20 mg/l	7,84
Z-11/2011	n.s.	n.s.	n.s.	2 jtk/ml	2,70 mg/l	8,78
Z-6/2012 sól z osadem	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	5,00 mg/g	–
Z-12/2012 sól z osadem	n.s.	n.s.	n.s.	8 jtk/g	5,04 mg/g	–

n.s. – nie stwierdzono obecności bakterii

czym wartość średnia dla trzech badanych próbek wyniosła 2,9 mg/dm³ płynu złożowego. Niskie zawartości lub brak H₂S w solankach z dwóch komór magazynowych w etapie 2010 są zbieżne z odpowiadającymi im wynikami badań mikrobiologicznych, ponieważ w badanych próbkach nie stwierdzono występowania beztlenowych bakterii zdolnych do wytwarzania siarkowodoru w warunkach złożowych. W czwartym etapie badań laboratoryjnych (2011) stwierdzono również dość niską zawartość siarkowodoru w przebadanych próbkach. Wartości uzyskane z analiz chemicznych próbek z komór Z-5, Z-7 i Z-11 wynosiły w granicach od 2,7 mg do 8,2 mg jonów S²⁻ w 1 dm³ próbki płynu. W przypadku próbki pochodzącej z komory Z-7 zawartość siarczków była najwyższa, natomiast najmniej jonów siarczkowych w ostatniej serii analiz odnotowano w przypadku próbki Z-11. Wartości otrzymane z analiz chemicznych metodą jodometryczną dają obraz poziomu siarkowodoru i siarczków w solankach złożowych. Wyniki zestawiono w tabelicy 2. Poziom pH próbek przebadanych w latach 2005–2011 kształtował się w granicach od 3,87 do 8,78. Ostatnie próbki poddane analizom w ramach niniejszej pracy (próbki soli z osadem wgłębnym – etap 2012) wykazały zawartość siarczków od 5,00 mg do 5,04 mg w 1 g pobranego materiału.

W dalszej części artykułu zostały omówione wyniki badań chromatograficznych gazu ziemnego. Na podstawie wyników analiz zawartości siarkowodoru w gazie eksploatowanym z komór magazynowych należy stwierdzić, że najwyższe jego zawartości stwierdzono w etapie 2005. Gaz pobrany z komory Z-8 zawierał aż 24,11 mg H₂S/Nm³, gaz z komory Z-4 zawierał 1,41 mg H₂S/Nm³, a w gazie z komory Z-3 stwierdzono 0,60 mg H₂S/Nm³. Zdecydowanie niższe zawartości siarkowodoru w porównaniu z wynikami pierwszego etapu badań wykryto w gazie ziemnym eksploatowanym z komór magazynowych w 2009 roku. W próbce Z-2 stwierdzono 0,07 mg H₂S/Nm³, natomiast w próbce Z-3: 0,13 mg/Nm³. Magazynowany gaz ziemny pobrany w etapie 2010 charakteryzował się śladowymi ilościami siarkowodoru (tj. próbka z komory Z-3 zawierała 0,01 mg H₂S/m³, a z komory Z-4: 0,07 mg/Nm³). Natomiast w etapie 2011 nie odnotowano obecności siarkowodoru w badanym gazie ziemnym. Powyższe wyniki ilustruje rysunek 1.

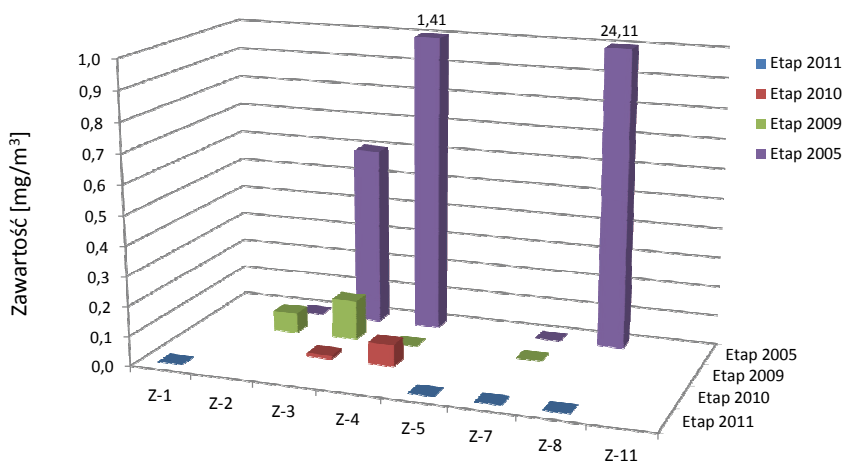
Dla porównania przedstawiono wyniki badań zawartości drugiego, bardzo często

spotykanego w gazie związku siarki, jakim jest merkaptan etylowy. Oznaczone zawartości tego związku w magazynowanym gazie ziemnym są znacznie niższe niż zawartości siarkowodoru i nie przekraczają 7 mg/Nm³ gazu. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

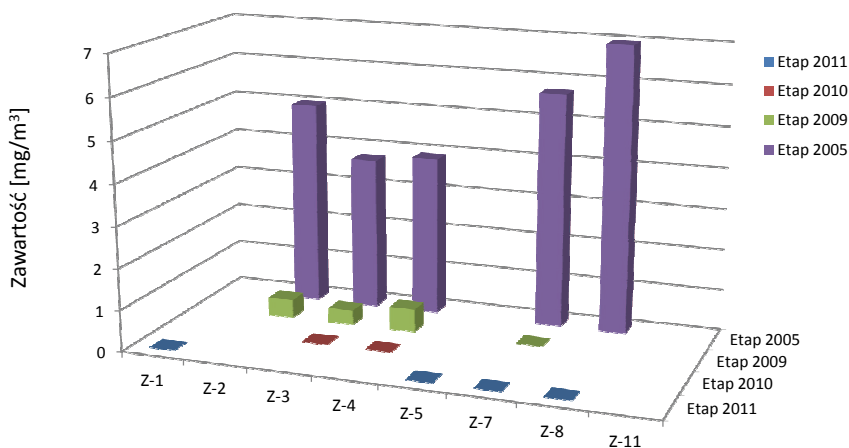
Zawartość merkaptanu metylowego w gazie ziemnym eksploatowanym z komór magazynowych podczas poszczególnych etapów pracy zmieniała się w następujący sposób:

- najwyższe zawartości merkaptanu metylowego stwierdzono w etapie 2005 (w zakresie od 3,73 mg/Nm³ do 6,96 mg/Nm³),
- zdecydowanie niższe zawartości tego związku wystąpiły w etapie 2009 (w zakresie od 0,34 mg/Nm³ do 0,55 mg/Nm³),
- odnotowano brak merkaptanu metylowego w próbkach pobranych w latach 2010 i 2011.

Zawartość następnego składnika gazu ziemnego (rysunek 3), tj. merkaptanu etylowego, w próbkach pobranych z komór magazynowych zmieniała się w poszczególnych etapach badań w następujący sposób:



Rys. 1. Zawartość H₂S w gazie eksploatowanym z komór magazynowych obiektu PMG w latach 2005–2011



Rys. 2. Zawartość CH₃SH w gazie eksploatowanym z komór magazynowych obiektu PMG w latach 2005–2011

- najwyższe zawartości merkaptanu etylowego stwierdzono w etapie 2005 (w zakresie od 0,62 mg/Nm³ do 4,47 mg/Nm³),
- stosunkowo wysokie ilości merkaptanu etylowego (w zakresie od 1,90 mg/Nm³ do 2,18 mg/Nm³) odnotowano w próbkach gazu ziemnego pobranego z komór w 2009 roku,
- w próbkach pobranych w latach 2010 i 2011 stwierdzono brak merkaptanu etylowego.

Merkaptan i-propylowy podczas realizacji pracy został wykryty tylko w jednej próbce gazu ziemnego, pobranej w 2005 roku z komory Z-3, a jego zawartość wyniosła 3,13 mg/Nm³. W następnych latach nie stwierdzono obecności merkaptanu i-propylowego w próbkach gazu eksploatowanego z komór na terenie obiektu magazynowego.

W dalszej części artykułu omówiono wyniki badań solanek poddanych procesowi degazacji. W latach 2005–2011 przed przystąpieniem do degazacji płynów złożowych pobierano próbki mieszanin gazowych znajdujących się ponad solanką pobraną z dna komór eksploatacyjnych (tzw. analiza *head space*).

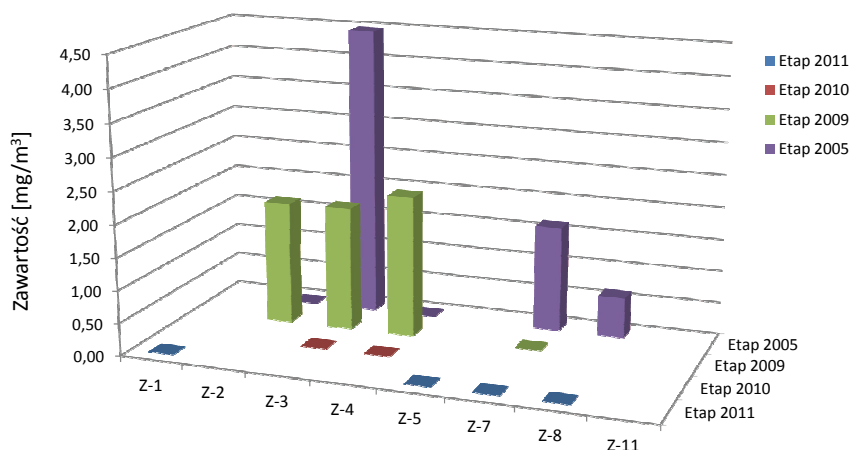
Następnie procedura badań solanek przebiegała dwuetapowo:

- najpierw wykonywano degazację – w celu pozyskania gazu rozpuszczonego w płynie złożowym,
- następnie pozyskany gaz analizowano chromatograficznie.

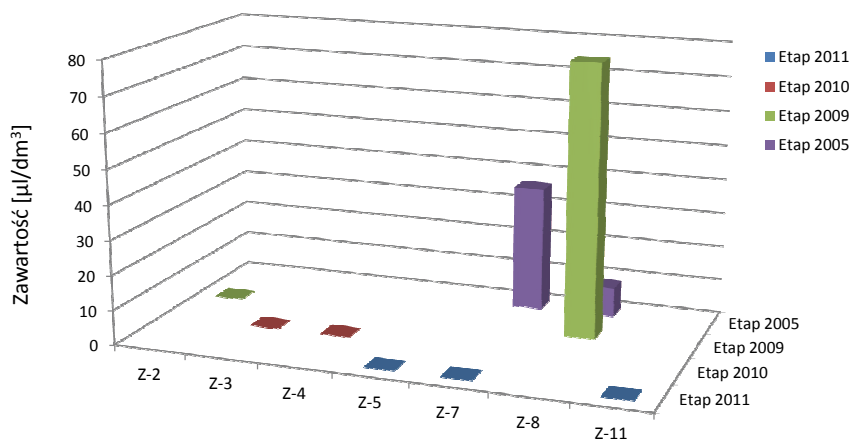
Zbiórce wyników analiz chromatograficznych z poszczególnych etapów pracy (począwszy od 2005 roku) zebrano w formie tabelarycznej (tablice 3–6), a wyniki zawartości siarkowodoru przedstawiono w formie wykresu (rysunek 4).

Na podstawie wyników oznaczeń chromatograficznych zawartości siarkowodoru w gazie pozyskanym z solanek nasuwają się następujące spostrzeżenia:

1. Stosunkowo wysokie zawartości siarkowodoru stwierdzono w etapie 2005.
2. Gaz pozyskany z degazacji płynu złożowego z komory:
 - Z-7 zawierał H₂S w ilości 36,1 µl/dm³,
 - Z-8 zawierał H₂S w ilości 8,4 µl/dm³.
3. Zdecydowanie najwyższą zawartość siarkowodoru wykryto w gazie pozyskanym z degazacji solanki z komory Z-8, pobranej w 2009 roku (78,24 µl/dm³).
4. Brak siarkowodoru odnotowano w próbkach pobranych w etapach 2010 i 2011.



Rys. 3. Zawartość C₂H₅SH w gazie eksploatacyjnym z komór magazynowych obiektu PMG w latach 2005–2011



Rys. 4. Zawartość H₂S w gazie pozyskanym z degazacji płynów złożowych pobranych na terenie obiektu podziemnego magazynowania gazu w latach 2005–2011

Najwyższe zawartości merkaptanu metylowego w gazie pozyskanym z degazacji solanek stwierdzono w 2009 roku. W analizach materiału z komory Z-2 odnotowano zawartość tego związku na poziomie 88,6 µl/dm³, natomiast w próbkach z komory Z-8 zawartość ta wyniosła 222,69 µl/dm³. Nie stwierdzono obecności merkaptanu metylowego w próbkach płynów złożowych pobranych w latach 2005, 2010 i 2011. Najwyższe zawartości merkaptanu etylowego stwierdzono w etapie 2005 (529,8 µl/dm³ dla solanki z komory Z-7 oraz 587,1 µl/dm³ dla solanki z komory Z-8). Bardzo wysokie zawartości tego związku (porównywalne z etapem 2005) zaobserwowano w próbkach pobranych w 2009 roku (tj. 420,42 µl/dm³ dla solanki z komory Z-2 oraz 575,91 µl/dm³ dla solanki z komory Z-8). Zdecydowanie niższe wartości otrzymano w etapie 2010 (w zakresie od 6,50 µl/dm³ do 15,48 µl/dm³). Natomiast śladowe ilości C₂H₅SH wykryto w próbce z komory Z-5 pobranej w 2011 roku. W pozostałych próbkach pobranych w tym etapie badań nie stwierdzono obecności tego związku.

Tablica 3. Wyniki analiz związków siarki w gazie pozyskanym z degazacji płynów złożowych pobranych na terenie obiektu podziemnego magazynowania gazu – etap 2005

Oznaczenie próbki	H ₂ S [μl/dm ³]	Merkaptan metylowy [μl/dm ³]	Merkaptan etylowy [μl/dm ³]	Siarczek dimetylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-propylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-butyłowy [μl/dm ³]
Z-7	36,1	n.s.	529,8	n.s.	n.s.	2,7
Z-8	8,4	n.s.	587,1	n.s.	n.s.	n.s.

n.s. – oznacza ilość poniżej granicy wykrywalności (ang. *limit of detection*, LOD)

Tablica 4. Wyniki analiz związków siarki w gazie pozyskanym z degazacji płynów złożowych pobranych na terenie obiektu podziemnego magazynowania gazu – etap 2009

Oznaczenie próbki	H ₂ S [μl/dm ³]	Merkaptan metylowy [μl/dm ³]	Merkaptan etylowy [μl/dm ³]	Siarczek dimetylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-propylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-butyłowy [μl/dm ³]
Z-2	n.s.	88,60	420,42	31,79	n.s.	n.s.
Z-8	78,24	222,69	575,91	59,92	n.s.	n.s.

Tablica 5. Wyniki analiz związków siarki w gazie pozyskanym z degazacji płynów złożowych pobranych na terenie obiektu podziemnego magazynowania gazu – etap 2010

Oznaczenie próbki	H ₂ S [μl/dm ³]	Merkaptan metylowy [μl/dm ³]	Merkaptan etylowy [μl/dm ³]	Siarczek dimetylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-propylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-butyłowy [μl/dm ³]
Z-3	n.s.	n.s.	6,50	0,31	n.s.	0,58
Z-4	n.s.	n.s.	15,48	0,38	6,95	1,77

Tablica 6. Wyniki analiz związków siarki w gazie pozyskanym z degazacji płynów złożowych pobranych na terenie obiektu podziemnego magazynowania gazu – etap 2011

Oznaczenie próbki	H ₂ S [μl/dm ³]	Merkaptan metylowy [μl/dm ³]	Merkaptan etylowy [μl/dm ³]	Siarczek dimetylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-propylowy [μl/dm ³]	Merkaptan n-butyłowy [μl/dm ³]
Z-5	n.s.	n.s.	0,03031	0,00714	n.s.	n.s.
Z-7	n.s.	n.s.	n.s.	0,04734	n.s.	n.s.
Z-11	n.s.	n.s.	n.s.	0,03380	n.s.	n.s.

Kolejny składnik gazu, tj. siarczek dimetylowy, był również oznaczany w ramach pracy i nie został wykryty w początkowej fazie badań w 2005 roku. Najwyższe zawartości tego związku siarki stwierdzono w etapie 2009 (31,79 μl/dm³ dla solanki z komory Z-2 oraz 59,92 μl/dm³ dla solanki z komory Z-8). Zdecydowanie niższe wartości zostały odnotowane w etapie 2010 (w zakresie od 0,31 μl/dm³ do 0,38 μl/dm³). Śladowe ilości siarczku di-

metylowego wykryto w próbkach pobranych w ostatnim etapie badań laboratoryjnych (w zakresie od 0,007 μl/dm³ do 0,047 μl/dm³). Merkaptan n-propylowy podczas trwania prac badawczych został wykryty w jednej próbce gazu pozyskanego z degazacji solanki pobranej z komory Z-4, a jego zawartość wyniosła ok. 7 μl/dm³. Nie stwierdzono obecności tej substancji w pozostałych próbkach poddanych procesowi degazacji.

Wnioski

1. Opracowana i zastosowana metodyka badawcza umożliwiła dokonanie oceny stanu mikrobiologicznego solanek, pobranych ze środowiska złożowego PMG, oraz analizę składu chemicznego magazynowanego gazu pod względem zawartości związków siarki.
2. W składzie mikroflory wyizolowanej z dwóch punktów pomiarowych – w ostatniej fazie badań zrealizowanych w 2012 roku – nie stwierdzono bakterii redukujących siarczany i siarczyny. W próbkach tych wystąpiły jedynie bakterie aerobowe, głównie w próbce Z-12, w tym

- nieliczne bakterie halofilne. Ponadto w próbce z komory Z-6 odnotowano słaby wzrost bakterii anaerobowych.
3. W ramach etapów 2009–2011 w badanych próbkach solanek nie stwierdzono występowania bakterii redukujących siarczany (SRB). Bakterie te wystąpiły jedynie w badaniach obejmujących początkowy etap monitoringu, tj. w solance z komory Z-7 w 2005 roku/seria II. Bakterie SRB są podstawowym źródłem biogenego siarkowodoru w warunkach złożowych. Pozytywnym aspektem eksploatacji kawernowego podziemnego magazynu gazu jest brak tych drobnoustrojów wśród uzyskanych wyników hodowli, prowadzonych w dalszych etapach pracy badawczej, zakończonej w 2012 roku. Wśród przebadanych próbek bakterie redukujące siarczynę (należące do rodzaju *Clostridium*) odnotowano w trzech próbkach solanek z komór Z-5, Z-7 i Z-8. W początkowym etapie badań zrealizowanych w 2005 roku dwie próbki solanek z komór Z-7 i Z-8 również wykazały obecność ww. bakterii.
 4. Oprócz bakterii uczestniczących w przemianach związków siarki oznaczano ogólną liczbę bakterii aerobowych (tlenowców), anaerobowych (beztlenowców) oraz bakterii halofilnych – typowych mikroorganizmów przystosowanych do środowisk solnych. Bakterie aerobowe wystąpiły w 54,5% próbek, a bakterie anaerobowe w 63,6% próbek. Najwyższa wartość w oznaczeniach beztlenowców wyniosła 300 jtk/ml płynu z komór Z-2/Z-7, a najwyższa wartość w oznaczeniach bakterii halofilnych – 9 jtk/ml płynu z komory Z-2.
 5. Należy zaznaczyć, że w porównaniu z próbkami z innych środowisk złożowych stwierdzone liczebności drobnoustrojów są niewielkie i świadczą one o bardzo ograniczonej, a często wręcz śladowej aktywności mikrobiologicznej w badanym środowisku. Jest to uzasadnione, gdyż w warstwach solnych lub solankach, a także w osadach eksploatacyjnych mogą egzystować jedynie mikroorganizmy o wysokim stopniu specjalizacji. Jak wiadomo, zdecydowana większość bakterii ginie w tak ekstremalnych warunkach.
 6. Zawartość siarkowodoru i siarczków w badanych solankach lub płynach pobranych z separatorów wyniosła dla większości próbek poniżej 10 mg/dm³. Natomiast najwyższe uzyskane wartości dotyczą próbek Z-8 (ok. 31 mg/dm³) oraz Z-7 (ok. 53,5 mg/dm³).
 7. Najwyższe wyniki w analizach zawartości związków siarki w gazie ziemnym wystąpiły w etapie 2005. Na drugim miejscu pod względem zawartości związków siarki w magazynowanym gazie ziemnym są wyniki etapu 2009. Generalnie rezultaty te wskazują w okresie ostatnich trzech lat (począwszy od stycznia 2010 r.) na znaczący, tj. kilkukrotny, spadek wartości analizowanych parametrów.
 8. W próbkach gazu ziemnego zatłaczanego do komór podczas kilkuletniego okresu monitoringu metodą analizy chromatograficznej nie stwierdzono obecności zarówno nieorganicznych (H₂S, COS), jak i organicznych związków siarki (takich jak merkaptany i siarczek dimetylowy).
 9. W gazie ziemnym eksploatowanym z komór magazynowych w trakcie czterech etapów badań zaobserwowano następujące zależności dotyczące zawartości siarkowodoru:
 - najwyższe zawartości siarkowodoru stwierdzono w początkowym etapie prac laboratoryjnych (w 2005 r.), czego przykładem jest wynik analizy próbki Z-8, zawierającej ok. 24 mg H₂S/Nm³,
 - zdecydowanie niższe zawartości siarkowodoru wykryto w gazie eksploatowanym z komór magazynowych w 2009 roku, w granicach 0,07÷0,13 mg/Nm³,
 - gaz pobrany w następnym roku charakteryzował się śladową zawartością H₂S (0,01÷0,07 mg/Nm³), a w etapie 2011 nie stwierdzono obecności H₂S w gazie.
 10. Pozostałe związki siarki (oprócz siarkowodoru) stwierdzono w etapach 2005, 2009 i 2010. Należał do nich merkaptan metylowy, etylowy oraz i-propylowy. Na uwagę zasługują wyniki oznaczeń merkaptanu metylowego w etapach 2009 i 2010 (szczególnie próbka z komory Z-7, w której stwierdzono 5,7 mg/Nm³, i Z-8, charakteryzująca się zawartością 6,96 mg/Nm³). Merkaptan etylowy wystąpił w analogicznym okresie badawczym w znacznie niższych zawartościach, tj. ok. 0,6÷2,2 mg/Nm³.
 11. Na podstawie wyników badań zawartości siarkowodoru w gazie pozyskanym z odgazowania solanek nasuwają się następujące spostrzeżenia:
 - stosunkowo wysokie zawartości siarkowodoru stwierdzono w etapie 2005, w ilościach od 8,4 µl/dm³ do 36,1 µl/dm³ dla komór magazynowych Z-7 i Z-8,
 - zdecydowanie najwyższy poziom H₂S w ramach całej pracy badawczej wykryto w próbce z komory Z-8 pobranej w 2009 roku (w ilości 78,24 µl/dm³),
 - nie odnotowano obecności H₂S w próbkach pobranych w etapach 2010 i 2011.
 12. Podsumowując wykonane badania metodą GC, stwierdza się, że w trakcie prowadzenia serii analiz przypadających na lata 2005–2011 zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się ilości siarkowodoru w badanych próbkach gazu eksploatowanego z obiektu PMG. Analizowane próbki nie zawierały innych nieorganicznych związków siarki. Podobną zależność jak w przypadku siarkowodoru – dotyczącą zmniejszenia się zawartości w gazie w kolejnych etapach prowadzenia analiz – zaobserwowano dla organicznych związków siarki (tj. merkaptanu metylowego, merkaptanu etylowego oraz merkaptanu i-propylowego).

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 8, s. 588–598

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej INiG, nr arch. DK-4100-193/09, nr zlecenia 406/SM/12.

Literatura

[1] Atlas R. M.: *Handbook of microbiological media*. Second Edition. USA, CRC Press Inc., 1997.

[2] *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. Ninth Ed. USA, Williams & Wilkins, 1993.

[3] Biber E., Demczak M., Iwaszk Z.: *Analiza związków siarki w gazie ziemnym*. Nafta-Gaz 2001, nr 7–8, s. 384–393.

[4] Brito E. M. et al.: *Bacterial biodiversity from anthropogenic extreme environments: a hyper-alkaline and hyper-saline industrial residue contaminated by chromium and iron*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013, vol. 97, issue 1, pp. 369–378.

[5] Chen Y. G. et al.: *Halobacillus salsuginis sp. nov., a moderately halophilic bacterium from a subterranean brine*. Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2009, vol. 59, issue 10, pp. 2505–2509.

[6] Chen Y. G. et al.: *Phylogenetic diversity of culturable bacteria in the ancient salt deposits of the Yipiglang Salt Mine, P.R. China*. Wei Sheng Wu Xue Bao 2007, vol. 47, issue 4, pp. 571–577.

[7] Cypionka H.: *Oxygen respiration by Desulfovibrio species*. Annu. Rev. Microbiol. 2000, vol. 54, pp. 827–848.

[8] Dudek J.: *Szczegółowa analiza warunków złożowych i dynamicznych PMG Swarzędów, zbilansowanie ilości gazu za dotychczasowy XX-letni okres eksploatacji oraz analiza i ocena procesu tworzenia się siarkowodoru*. Prace INiG 1999.

[9] Firor R. L., Quimby B. D.: *A comparison of sulphur selective detectors for low level analysis in gaseous streams*. Agilent Technologies Inc., 2001.

[10] Foti M. et al.: *Diversity, activity, and abundance of sulfate-reducing bacteria in saline and hypersaline lakes*. Appl. Environ. Microbiol. 2007, vol. 73, issue 7, pp. 2093–2100.

[11] Fugiel K., Geroń S., Wleklak A.: *Zasady neutralizacji siarkowodoru w płuczках wiertniczych*. Nafta 1979, nr 10.

[12] *Hydrogen Sulfide. Material Safety Data Sheet*. Iowa State University, Dep. of Chemistry, March 2009.

[13] Kaksonen A. H. et al.: *Desulfotomaculum thermosubterraneum sp. nov., a thermophilic sulfate-reducer isolated from an underground mine located in a geothermally active area*. Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2006, vol. 56, issue 11.

[14] Kluk D.: *Badania szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych w odpadach wiertniczych*. Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 27–33.

[15] MCGovern-Traa C. et al.: *Sulphate-reducing bacteria in live reservoir core and drilling muds*. World Expro, 1996.

[16] Myhr S. et al.: *Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column by nitrate injection*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002, vol. 54, issue 3, pp. 400–408.

[17] Niewiadomska A.: *Badania procesów mikrobiologicznych w PMG Swarzędów i metody zapobiegania powstawaniu biologicznego H₂S*. Nafta-Gaz 1994, nr 11.

[18] Orphan V. J. et al.: *Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulphate-reducing bacteria in anoxic marine sediments*. Appl. Environ. Microbiol. 2001, vol. 67, issue 4, pp. 414–434.

[19] Peck H. D.: *Some evolutionary aspects of inorganic sulphur metabolism*. Univ. of Michigan, 1996.

[20] Raczkowski J., Turkiewicz A., Kapusta P.: *Elimination of Biogenic Hydrogen Sulfide in Underground Gas Storage: A Case Study*. Houston, Texas, USA 2004, SPE ATCE 89906.

[21] Raczkowski J.: *Technologia płuczek wiertniczych*. Katowice, Wyd. Śląsk, 1981.

[22] Schlegel H. G.: *Mikrobiologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.

[23] Shi W., Takano T., Liu S.: *Isolation and characterization of novel bacterial taxa from extreme alkali-saline soil*. World J. Microbiol. Biotechnol. 2012, vol. 28, issue 5, pp. 2147–2157.

[24] Skrtic L.: *Hydrogen sulfide, oil and gas, and people's health*. Energy and Resources group. Univ. of California, May 2006.

[25] Soreanu G. et al.: *Laboratory pilot scale study for H₂S removal from biogas in an anoxic biotrickling filter*. Water Sci. Technol. 2008, vol. 57, issue 2, pp. 201–207.

[26] Steliga T., Jakubowicz P.: *Oznaczanie związków siarki w gazie ziemnym za pomocą chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-fotometrycznym FPD*. Nafta-Gaz 1999, nr 11.

[27] Tardy-Jacquenod C. et al.: *Desulfotomaculum halophilum sp. nov., a halophilic sulfate-reducing bacterium isolated from oil production facilities*. Int. J. Syst. Bacteriol. 1998, vol. 48, issue 2, pp. 333–338.

[28] Turkiewicz A.: *Bakterie siarkowe oraz produkty ich metabolizmu w środowisku złożowym PMG Wierzychowice*. Nafta-Gaz 2003, nr 3, s. 121–128.

[29] Turkiewicz A.: *The role of microorganisms in the oil and gas industry*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 2011, t. 13, s. 227–239.

[30] ZoBell E., Riviere J.: *Organic geochemistry of sulphur*. Geology Univ. of Texas, 1981.



Mgr Małgorzata KANIA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: kaniam@inig.pl



Dr Anna TURKIEWICZ
Adiunkt w Zakładzie Mikrobiologii.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: turkiewicz@inig.pl



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: janiga@inig.pl