



BARBARA ULIASZ-MISIAK*

Wody towarzyszące złożom węglowodorów jako potencjalne źródło jodu, litu i strontu

Wprowadzenie

Funkcjonowanie gospodarki i jej rozwój opiera się na wykorzystaniu zasobów naturalnych, społecznych i kapitałowych. Jednym z ważnych czynników warunkujących działanie gospodarki jest dostępność surowców naturalnych. Należą do nich surowce pierwotne wydobywane z ziemi lub pozyskiwane przez uprawę i gospodarkę leśną. Zalicza się do nich: surowce energetyczne, metaliczne, chemiczne, skalne, drzewne i rolnicze oraz wodne. Należące do tej grupy surowce mineralne są zasobami naturalnymi nieodnawialnymi. Ich baza zasobowa jest ograniczona, a zasoby zmniejszają się w zależności od szybkości i sposobu eksploatacji. Stały wzrost gospodarczy przyczynia się do szybkiego szczywania zasobów naturalnych, w tym surowców mineralnych (Górka 2014).

Surowce mineralne służą zaspokajaniu różnych potrzeb i są stosowane w różnorodnych dziedzinach gospodarki: energetyce, budownictwie, różnych gałęziach przemysłu m.in.: chemicznym, farmaceutycznym, elektronicznym lub kosmicznym. Dwudziesty wiek był okresem dużego rozwoju społeczno-gospodarczego, w którym populacja światowa wzrosła z 1,7 mld ludzi w 1900 do około 7 mld w 2000 roku. Wiązało się to nie tylko z postępem naukowym i technologicznym, ale również ogromnym zużyciem surowców. Zużycie to w skali globalnej wzrosło 8-krotnie, z około 7 Gt w 1900 do 55 Gt w 2000 roku. Dostęp do źródeł surowców mineralnych (bezpieczeństwo surowcowe) jest ściśle powiązany z gospodarką krajową i międzynarodową (Zieliński 2014; Blaschke i in. 2015).

* Dr hab. inż., prof AGH, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: uliasz@agh.edu.pl

Jednym ze źródeł surowców stosowanych w różnych gałęziach przemysłu mogą być solanki występujące w poziomach wodonośnych w basenach sedymentacyjnych, w tym wody towarzyszące złożom węglowodorów. Eksploatacja tych wód jest integralną częścią procesu wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego. Stanowi również problem dla przemysłu naftowego ze względu na jej wpływ na ekonomikę procesu produkcji węglowodorów. Pozyskiwanie z wód złożowych pierwiastków takich jak jod, lit czy stront przyczyniłoby się do poprawy bezpieczeństwa surowcowego Polski, poprawy efektywności ekonomicznej eksploatacji węglowodorów. Umożliwiłoby również wykorzystanie odwiertów eksploatacyjnych po zakończeniu wydobycia ropy i gazu.

1. Skład wód towarzyszących złożom węglowodorów

Wody podziemne w basenach sedymentacyjnych mogą być różnego pochodzenia: paleoinfiltracyjne, uwięzione w osadach podczas sedymentacji lub stanowiące mieszaninę różnych typów wód. Procesy hydrochemiczne, które w największym stopniu wpływają na zmianę składu chemicznego wód podziemnych, to: wymiana jonowa, mieszanie z wodami infiltracyjnymi i wodami morskimi, rozpuszczanie soli, ewaporacja/wytrącanie rozpuszczonych minerałów solnych, redukcja siarczanów. Wody towarzyszące złożom węglowodorów nie powstały w wyniku prostej ewaporacji lub rozcieńczenia wody morskiej, a na kształtowanie ich chemizmu miały wpływ wymienione wyżej procesy. Ilości rozpuszczonych w tych wodach substancji są zależne od pochodzenia wód i procesów, którym były one poddawane (Collins 1975; Carpenter 1978; Appelo i Postma 1996).

Wody towarzyszące złożom ropy naftowej i gazu ziemnego są wodami wgłębnymi o różnym pochodzeniu, poddane w trakcie ich ewolucji różnym procesom. Wspólną cechą tych wód jest wzbogacenie w Ca i Cl oraz zubożenie w Na, K, Mg i SO₄ (tab. 1) (Davidson i Criss 1996). W wodach basenów sedymentacyjnych ilości Ca, Na i Cl wzrastają wraz z głębokością, w związku z tym wody związane ze złożami węglowodorów mają typ Cl-Ca lub Cl-Ca-Na (Pazdro i Kozerski 1990). Część wód ma podwyższone zawartości bromu i jodu. Ich mineralizacja waha się od 10 do powyżej 350 g/dm³. Stwierdzono w nich również występowanie licznych mikroskładników (rubidu, cezu, litu, strontu, baru, boru, miedzi), a także składników organicznych, np. kwasów organicznych (Collins 1975).

Rittenhouse i inni (1969) przebadali 823 próbki wód pobranych ze złóż węglowodorów zlokalizowanych na obszarze USA i Kanady. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzili, że jony chlorkowy i sodowy mają zawartości rzędu procentów na dm³, jon wapniowy i siarczanowy zawartości rzędu procentów lub milionowych części na decymetr sześcienny. Pozostałe jony występują w mniejszych ilościach: potas i stront powyżej 100 ppm. W ilości od 1 do 100 ppm w wodach złożowych występuje glin, bor, bar, żelazo i lit. W stężeniu miliardowych części (ppb) w większości złóż występuje chrom, miedź, mangan, nikiel, cyna, tytan i cyrkon. W niektórych wodach złożowych w ilościach rzędu ppb stwierdzono następujące mikroskładniki: beryl, kobalt, galman, german, ołów, wanad, wolfram i cynk.

Tabela 1. Składy chemiczne wód z wybranych basenów sedymentacyjnych zawierających złoża węglowodorów
 Table 1. Chemical compositions of waters from selected sedimentary basins containing hydrocarbons deposits

Składniki chemiczne [mg/dm ³]	Woda morska	Morze Północne ¹	Mahakam Centralna Indonezja	Basen Mississippi	Marun Iran	Basen Alberta (f. Ledue)	Formacja Smaekover	Karpaty zewnętrzne ²	Zapadlisko przed-karpackie ³	Niz Polski (czerwony spagowiec) ⁴	Niz Polski (dolomit główny) ⁵
Li ⁺	0,17	no	no	63	12	19–50	174	no	no	no	no
Na ⁺	10 760	8 165–70 360	2 328,9	66 700	66 725	5 000–31 100	66 975	2 016	no	95 800	71 620
K ⁺	399	121–9 020	43,1	7 860	1 600	842–3 640	2 841		6–93		
Mg ⁺	1 290	68–3 560	86,0	2 840	1 977,5	1 583–5 035	3 465	10	9–87	1 500	6 200
Ca ²⁺	411	1 050–10 860	131,5	47 200	16 300	4 260–30 000	34 534	20	16–641	18 370	49 700
Si ²⁺	8,1	390	no	2 190	1 092,75	168–1 190	1 924	no	no	no	no
Ba ²⁺	0,021	41–1 030	no	80	6,875	1–7	23	no	16–22	no	no
Fe ²⁺	0,034	10–160	no	414	36,425	0,27–17,48	41	5	32–540	260	400 ⁶
Zn ²⁺	0,005	no	no	19	3,275	no	no	no	no	no	no
Cl ⁻	19 350	14 286–14 5630	2 816,8	207 400	137 925	63 100–144 000	171 686	1 627	175–15 792	183 600	216 600
SO ₄ ²⁻	2 700	7–1 500	190,3	36	no	294–1 280	2 690	154	<30–159	no	360
HCO ₃ ⁻	142	70–2 070	2 934,7	no	no	no	no	1 981	183–1 055	310	350

¹ – złoża: Miller; Statford; Thames; ² – złoża Osobnica; ³ – złoża Przemyski; ⁴ – złoża Kłęka; ⁵ – złoża Sulęcim; ⁶ – Al³⁺+Fe³⁺; no – nie oznaczono
 Na podstawie: Collins 1975; Connolly i in. 1990; Karmkowski 1993; Stueber i in. 1993; Garrett 2004; Dresel i Rose 2010; Kluk 2011; Mirmejad i in. 2011.

W Polsce wody towarzyszące złożom węglowodorów nie są dobrze rozpoznane pod kątem składu chemicznego. Dotychczas, w ograniczonym zakresie, przebadano chemizm wód złożowych występujących na Niziu Polskim w utworach dolomitu głównego, czerwonego spągowca (tylko w niecce pomorskiej) i miocenu w zapadlisku przedkarpackim. W ramach tych prac wykonano badania genezy wód dolomitu głównego na Niziu Polskim. Przeanalizowano również skład chemiczny wód występujących w utworach miocenu zapadliska przedkarpackiego w złożu Przemyśl i w jego otoczeniu (Zubrzycki 2003, 2004).

Wody dolomitu głównego są typowymi solankami towarzyszącymi złożom węglowodorów. W ich składzie dominują aniony chlorkowe i kationy wapnia, zubożone są w sód, potas, magnez i siarczany (por. tab. 1). Są to solanki o mineralizacji rzędu 180–400 g/dm³, o podwyższonych zawartościach jodu i bromu (0–4300 mg/dm³). Wody te zaliczane są do typu chlorkowo-wapniowego (klasyfikacja Sulina), klasy od I do IV (klasyfikacja Bojarskiego) (Zubrzycki 2003).

Wody występujące w złożach zakumulowanych w utworach czerwonego spągowca (perm dolny) w większości reprezentują Cl-Ca, część Cl-Na-Ca, a tylko nieliczne Cl-Na. Mineralizacja tych wód jest rzędu 180–380 g/dm³. Część wód jest wzbogacona w magnez (Karnkowski 1993).

Wody towarzyszące złożom węglowodorów w utworach fliszowych Karpat zewnętrznych charakteryzują się odmiennym składem chemicznym od wód występujących na Niziu Polskim. Dominują w nich jony wodorowęglanowe, chlorkowe i sodowe. Większość wód ma typ chemiczny HCO₃-Na, HCO₃-Na-Cl lub Cl-HCO₃-Na (por. tab. 1). Ich mineralizacja waha się od około 3g/dm³ do kilkunastu g/dm³. Jedynie wody występujące w głębszych poziomach zbiornikowych mają typ Cl-Ca i mineralizację powyżej 43 g/dm³ (Karnkowski 1993).

W złożach zapadliska przedkarpackiego występują wody o zróżnicowanym składzie, typu Cl-Ca, Cl-Ca-Mg, SO₄-Na oraz HCO₃-Ca lub HCO₃-Cl-Ca. Najczęściej są spotykane wody zawierające w przewodzie jony chlorkowe i wapniowe (występują one w kilkunastu złożach). Drugie co do rozpowszechnienia są wody wodorowęglanowo-wapniowe, najmniej licznie reprezentowane są wody siarczanowo-sodowe. Wody złożowe charakteryzują się zróżnicowaną mineralizacją od kilku do ponad 100 g/dm³. Wody w utworach zapadliska przedkarpackiego charakteryzują się normalną strefowością hydrogeochemiczną. W niektórych złożach w profilu pionowym występują 3–4 typy chemiczne wód (Karnkowski 1993).

2. Możliwości odzysku jodu, litu i strontu z wód towarzyszących złożom węglowodorów

Niektóre pierwiastki (jod, brom, bor, stront, lit, potas), mogą występować w wodach zmineralizowanych w większych koncentracjach, dzięki czemu wody te mogą być rozpatrywane jako potencjalne źródło surowców chemicznych. Przemysłowe znaczenie mogą mieć wody zawierające przynajmniej jeden z wymienionych pierwiastków w ilościach przekraczają-

cych następujące zawartości: lit – 10, jod – 15, bor – 100, brom – 200, magnez – 2000, potas – 1000, stront – 500, cez – 0,5 i rubid – 3 mg/dm³ (Bukowski i Czapowski).

Wody złożowe występujące w akumulacjach ropy naftowej i gazu ziemnego są wodami zmineralizowanymi, zawierającymi szereg mikroelementów, spośród których część może być pozyskiwana. Pierwiastkiem odzyskiwanym z solanek złożowych jest jod (Japonia, USA). W przypadku litu i strontu w Chinach i Kanadzie trwają prace nad wytworzeniem instalacji do odzysku tych pierwiastków z wód złożowych.

2.1. Jod

Jod jest pierwiastkiem niezbędnym do poprawnego wzrostu i funkcjonowania organizmów żywych, w tym ludzi. Jod i jego preparaty stosowane są w przemyśle farmaceutycznym (produkcja środków odkażających), w medycynie (izotopy promieniotwórcze), produkcji barwników, fotografice. Oprócz tradycyjnych zastosowań w ostatnich latach pierwiastek ten jest stosowany przy produkcji półprzewodników organicznych oraz w komputerowych technikach tworzenia obrazów cyfrowych. To ostatnie zastosowanie spowodowało znaczny wzrost zapotrzebowania na jod (Smakowski i in. red. 2014).

Pierwiastek ten obecnie jest produkowany w dziewięciu państwach, głównymi producentami są: Chile (67% światowej produkcji), Japonia (25%) i USA (5%). Roczna produkcja jodu w 2015 roku była na poziomie 30 tys. ton. Główne źródła jodu to osady caliche w Chile, wody towarzyszące płytce zalegającym złożom gazu ziemnego oraz solanki z głęboko zalegających poziomów wodonośnych (Rebary i in. 2014; Iodine 2016).

Jod produkowany w Japonii jest odzyskiwany z wód towarzyszących złożom gazu. Złoża te zlokalizowane są w pięciu obszarach: Chiba, Niigata, Sadowara, Okinawa i Oshamambe. Największa ilość jodu produkowana jest w rejonie Chiba (80% produkcji Japonii) ze złóż gazu rozpuszczonego w wodach złożowych. Zawartość jodu w solankach ze złóż gazu w tym obszarze wynosi około 80–100 mg/dm³. Największym złożem w tym rejonie jest złożo gazu Southern-Kanto, dostarczające 30% rocznej światowej produkcji jodu (Rebary i in. 2014; Nakagawai in. 2015). Jod jest pozyskiwany również z solanek wzbogaconych w ten składnik oraz wód towarzyszących złożom węglowodorów w USA. W 2015 roku w USA działały trzy zakłady odzyskujące jod z solanek zlokalizowane w Oklahomie (w północnym skrzydle basenu Andarko) oraz Teksasie, Kaliforni i Wyoming (tab. 2). Jeden z zakładów, zlokalizowany w pobliżu Dover, bazuje na wodach wydobywanych z 50 odwiertów eksploatujących ropę naftową i gaz ziemny z różnych formacji zbiornikowych północno-zachodniej Oklahomy. Zawartość jodu w tych wodach waha się w zakresie od 100 do ponad 1000 ppm (Johson i Geber 1999; Mirnejad i in. 2011). Odzysk jodu z wód towarzyszących złożom węglowodorów prowadzony jest również w Turkmenistanie, Azerbejdżanie i Rosji (Krukowski 2015).

W Polsce wody z podwyższoną zawartością jodu (powyżej 1 mg/dm³) to zazwyczaj silnie zmineralizowane solanki. Występują one powszechnie na obszarze większości jed-

Tabela 2. Wody o podwyższonych zawartościach jodu, litu i strontu towarzyszące złożom węglowodorów

Table 2. Oilfield brine with a high iodine, lithium and strontium content

Basen sedimentacyjny	Zawartość [mg/dm ³]		
	jod	lit	stront
Michigan	40	60	1 500
Utah	40	10	3 000
Północna Dakota	20	100	2 000
Arkansas	10	100	–
Pensylwania	30	10	1 000
Oklahoma	1 000	5	1 000
Basen niemiecki (Altmark)	10	263	1 280
Basen niemiecki (Schneeren)	–	47	1 127
Albeta (fm. Leduc)	16	125	670
Albeta (fm. Swan Hills)	11	122	675

Na podstawie: Garrett 2004; Lüders i in. 2010; Eccles i Dufresne 2016

nostek geologicznych Polski (platformie wschodnioeuropejskiej i paleozoicznej, Karpatach i zapadlisku przedkarpackim); jedynym rejonem w którym wody te praktycznie nie występują są Sudety (Paczyński i Sadurski red. 2007).

Na terenie Polski wykonano kilka tysięcy głębokich otworów wiertniczych, które miały na celu rozpoznanie ropo- i gazonośności, jednak w większości nie wykonywano szczegółowych badań hydrogeologicznych. Dane hydrogeologiczne dotyczące większości wód towarzyszących złożom węglowodorów są niepełne, zwłaszcza w zakresie ich wydajności. Również skład chemiczny omawianych wód był badany w ograniczonym zakresie (analizy techniczne skrócone). W większości przypadków nie wykonano analiz chemicznych uwzględniających mikroskładniki w tych wodach.

Wody towarzyszące złożom węglowodorów w Polsce mają średnią ważoną zawartość jodu na poziomie 8,5 mg/dm³. Natomiast wody bezpośrednio kontaktujące się z ropą naftową lub gazem ziemnym mają większe koncentracje jodu rzędu 18,5 mg/dm³. Analizując ilości tego składnika w wodach zakumulowanych w zróżnicowanych wiekowo poziomach wodonośnych na terenie poszczególnych jednostek geologicznych Polski można stwierdzić, że na większości obszaru ilości tego pierwiastka są rzędu od poniżej 1 do 10 mg/dm³. Obszary o podwyższonych zawartościach korelują z rejonami występowania złóż węglowodorów, zarówno na Niżu Polskim jak i w zapadlisku przedkarpackim. W zapadlisku przedkarpackim występują rejon, gdzie stwierdzono podwyższone ilości jodu powyżej 30 mg/dm³. Są to między innymi rejon Tarnowa i obszary na wschód od tego miasta oraz rejon Grobli. W rejonie Tarnowa (Pogórska Wola) w wodach złożowych stwierdzono ilości jodu docho-

dzące do 143 mg/dm³. W wodach Niżu Polskiego, na obszarze monokliny przedsudeckiej i niecki pomorskiej, zawartości jodu w solankach przekraczają lokalnie 20 mg/dm³ (Schoeneich 1972; Zamojcin 2012, 2014).

Badania zawartości jodu w wodach towarzyszących złożom węglowodorów wskazują, że wody wapniowo-chlorkowe zawierają mniej jodu (poniżej 20 ppm) niż wody sodowo-chlorkowe (powyżej 100 ppm). Stwierdzono również, że większe zawartości jodu występują w utworach zalegających względnie płytko; w większości basenów naftowych strefa ta leży powyżej strefy ropnej (Motojima 1971).

Solanki jodobromowe o potencjalnym znaczeniu gospodarczym występują na znacznym obszarze Polski. W wodach w utworach cechsztynu i starszego paleozoiku zawartość bromu sięga 2–3 g/dm³. Łączne udokumentowane zasoby solanek jodowo-bromowych wynoszą 32,20 mln m³ (Smakowski i in. red. 2014).

W Polsce jod obecnie nie jest produkowany. W latach pięćdziesiątych XX wieku odzysk jodu był prowadzony w skali eksperymentalnej z solanek z rejonu Bochni (Dębowiec). Na bazie tej metody opracowano instalację w skali półprzemysłowej, która została wdrożona w latach siedemdziesiątych XX wieku przez Zjednoczenie Kopalnictwa Surowców Chemicznych w zakładzie w Łapczycy koło Bochni (zasoby statyczne około 32 mln m³). Jod odzyskiwano z solanek ze złoża Bochnia-Łapczyca-Gdów o średniej zawartości około 100 mg/dm³ jodu (<http://mineralne.pgi.gov.pl/inne-wykorzystanie.html>).

2.2. Lit

Lit to metal mający bardzo szerokie spektrum zastosowań, od medycyny, przez przemysł szklarski i ceramiczny, hutnictwo aluminium, do produkcji elementów do odbiorników telewizyjnych. Ostatnie lata to znaczący wzrost popytu na ten pierwiastek ze względu na wykorzystywanie litu do produkcji baterii i akumulatorów, włókien szklanych oraz szkieł specjalnych (Smakowski i in. red. 2014).

Zawartości litu o znaczeniu ekonomicznym występują w pegmatytach granitowych, wodach słonych jezior oraz skałach osadowych (iłach). Również niektóre wody podziemne, w tym geotermalne i towarzyszące złożom węglowodorów, zawierają średnie do wysokich zawartości litu (por. tab. 2) (Lithium 2016).

Pod koniec lat dziewięćdziesiątych XX wieku solanki stały się dominującym źródłem litu ze względu na niższe koszty produkcji w porównaniu do innych metod pozyskiwania tego pierwiastka. W 2015 roku światowa produkcja litu była na poziomie 32,5 tys. ton. Głównymi jego producentami są Australia (41% światowej produkcji), Chile (36%) i Argentyna (16%) (Lithium 2016).

Znaczące ilości litu stwierdzono w wodach występujących w basenach sedymentacyjnych na terenie USA, w których zlokalizowane są złoża węglowodorów. Pierwiastek ten występuje w wodach w utworach dewonu w basenie Williston (Północna Dakota), w jurajskiej formacji Smackover w Zatoce Meksykańskiej (Teksas i Arkansas) i utworach wieku

kredowego w Teksasie (por. tab. 2) (Collins 1976; Garrett 2004). Wody towarzyszące złożom z formacji Smackover, to solanki sodowo-wapniowo-chlorkowe, o zawartości litu rzędu 50–572 ppm. Średnio wody z tej formacji zawierają: 386 ppm litu w Teksasie i 365 ppm litu w Arkansas. Formację Smackover budują wapienie oolitowe, zalega ona na głębokości 1800–4800 m, ma miąższość do 213 m i porowatość około 5%. Zasoby litu oszacowano na 1 mln ton. Z solanek z tej formacji prowadzi się odzysk bromu na skalę przemysłową. Inne formacje i obszary o wodach z dużą zawartością litu to: utwory wieku kredy w Teksasie, zawierające od 132 do 333 ppm litu oraz utwory dewońskie w Północnej Dakocie, 100–288 ppm litu (Garrett 2004).

Wody wzbogacone w takie składniki jak lit, bor czy brom występują również w złożach węglowodorów w Albercie (Kanada). Zapoczątkowane w latach dziewięćdziesiątych XX wieku badania tych wód, pozwoliły na wskazanie obszarów i formacji zawierających solanki z dużą zawartością litu. Za najbardziej interesujące uznano wody występujące w utworach dewonu na obszarze Fox Creek w formacji Leduc (Woodbend Group) i formacji Swan Hills (Beaverhill Lake Group) w zachodniej Albercie. Solanki o podwyższonej zawartości: litu, bromu, boru i potasu występują w utworach węglanowych (rafowych) na głębokości około 2500–3900 metrów. Są to wody typu Na-Ca-Cl, w których zawartość litu dochodzi do ponad 220 mg/dm³. Dla wymienionych formacji zasoby litu zawarte w solankach oszacowano na 515 000 ton tego pierwiastka (ocenę przeprowadzono dla powierzchni około 4000 km²). Kilka firm jest zainteresowanych odzyskiwaniem litu i innych pierwiastków z wód występujących w utworach dewonu w rejonie Fox Creek. Prowadzone są prace związane z dalszym rozpoznaniem tych wód. Kanadyjska firma MGX Minerals Inc. opracowuje pilotową instalację odzysku litu, potasu i magnezu z solanek dewońskich z formacji Swan Hills. Instalacja ta ma produkować rocznie do 500 ton węglanu litu rocznie i dostarczyć podstaw do opracowania instalacji w skali przemysłowej (Eccles i in. 2012; Eccles i Dufresne 2016; <http://www.mgxminerals.com/news/153-mgx-minerals-outlines-17-000-barrels-per-day-of-past-production-at-alberta-lithium-project-initiates-pilot-plant-design.html>).

Wody towarzyszące złożom węglowodorów wzbogacone w lit występują również w utworach kambru na Platformie Syberyjskiej (Rosja), utworach dewonu w basenie Michigan, utworach karbonu górnego (namur-westfal) w basenie Illinois, utworach namuru B i C oraz westfalu w basenie Paradox, Utah oraz w utworach triasu w basenie paryskim (Stueber i in. 1993; Garrett 2004; Eccles i Dufresne 2012).

Podwyższone zawartości litu stwierdzono również w wodach w utworach permu dolnego (czerwonego spągowca) i karbonu górnego towarzyszących złożom gazu ziemnego w basenie niemieckim. Są to w większości wody typu Cl-Na-Ca, które powstały w wyniku ewaporacji, a ich chemizm został ukształtowany w efekcie oddziaływań pomiędzy wodami i skałami. W złożu gazu ziemnego Altmark, w utworach czerwonego spągowca, stwierdzono zawartości litu od 52 do 375 mg/dm³. W złożu gazu ziemnego Schneeren zakumulowanym w utworach karbonu górnego ilości litu są mniejsze rzędu 9–78 mg/dm³ (Lüders i in. 2010).

Wody złóż ropy naftowej i gazu ziemnego na terenie Polski nie były szczegółowo badane pod kątem zawartości litu, podobnie jak innych mikroskładników, z wyjątkiem jodu

i bromu, które były oznaczane w niektórych przypadkach. Pierwiastek ten w podwyższonych ilościach występuje w wodach leczniczych na terenie Karpat zewnętrznych (krynickie zubery do 26,5 mg/dm³, rejon Wysowej 10 mg/dm³), Sudetów (Szczawno rzędu 20 mg/dm³) i w uzdrowiskach wybrzeża Bałtyku (Kołobrzeg i Świnoujście rzędu 10 mg/dm³) (Macioszczyk 1987).

2.3. Stront

Związki strontu były wykorzystywane na szeroką skalę od drugiej połowy XX wieku do końca pierwszej dekady XXI wieku. Stosowano je do produkcji kineskopów kolorowych, magnezów ferrytowo-ceramicznych, farb i pigmentów oraz leków, w pirotechnice, elektrolizie cynku, ceramice i inne. Obecnie w związku z rozwojem wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (*Liquid Crystal Display* – LCD) podaż na ten pierwiastek obniża się (Smakowski i in. red. 2014).

Aktualnie o światowej podaży strontu decydują Chiny (55–65% światowej produkcji), Hiszpania oraz Meksyk, na które łącznie przypada ponad 95% produkcji. Rocznie na świecie produkowane jest 320 000 tys. ton strontu. Obecnie największe ilości koncentratów celstynu pozyskiwane są w prowincji Sichuan, gdzie stront odzyskiwany jest także z solanek (rejon w Zigong) (Smakowski i in. red. 2014; Strontium 2016).

Stront jest jednym ze składników, który w wodach towarzyszących złożom węglowodórów występuje zazwyczaj w ilościach powyżej 10 mg/dm³ (Collins 1976). Podwyższone zawartości strontu rzędu 500–715 mg/dm³ występują w solankach dewońskich w rejonie Fox Creek (Alberta, Kanada) (por. tab. 2). W wodach złożowych w basenach sedimentacyjnych USA zawartości strontu wynoszą od 800 mg/dm³ (Ohio) do 3000 mg/dm³ (Utah) (Garrett 2004; Eccles i Dufresne 2016). Również wody towarzyszące złożom gazu ziemnego w basenie niemieckim mają podwyższone ilości strontu, w wodach utworów permu dolnego (złożo Altmark) wahają się w zakresie od 270 do 2010 mg/dm³, w solankach utworów karbonu górnego (złożo Schneeren) od 75 do 2295 mg/dm³ (Lüders i in. 2010).

Obecnie na świecie nie pozyskuje się strontu z wód towarzyszących złożom węglowodórów. Prace nad wykorzystaniem wód złożowych prowadzone są w Chinach. Wody złożowe z basenu Qaidam zawierają podwyższone zawartości potasu, wapnia, litu, boru, bromu, jodu, strontu, rubidu i cezu. Solanki te mają duży potencjał do zagospodarowania pod kątem odzysku z nich surowców mineralnych. Jedno ze złóż Nanyishan jest obecnie analizowane jako miejsce lokalizacji instalacji do pozyskiwania strontu z wód złożowych, średnia koncentracja tego pierwiastka dochodzi tam do 5364 mg/dm³ (Dong i in. 2009).

W Polsce stront jest mikroskładnikiem rzadko oznaczanym w wodach podziemnych. W wodach leczniczych dość często występuje w podwyższonych ilościach (ponad 100 mg/dm³ w solankach w Kołobrzegu i Świnoujściu). Wody Karpat i zapadliska przedkarpackiego zawierają zwykle od kilku do kilkunastu mg strontu na decymetr sześcienny (Macioszczyk 1989). W trakcie poszukiwań naftowych w wodach występujących w utworach

cechsztynu (monokliny przedsudeckiej) stwierdzono obecność różnych mikroskładników w tym strontu, który może mieć potencjalne znaczenie przemysłowe (Paczyński i Sadurski red. 2007).

Podsumowanie

W Polsce solanki towarzyszące złożom ropy naftowej i gazu ziemnego nie były nigdy kompleksowo badane pod kątem zawartości pierwiastków użytecznych, takich jak lit lub stront. Złóż tych surowców Polska nie posiada i bazuje na imporcie. Jedynie zawartość jodu była przedmiotem badań w wodach złożowych na obszarze zapadliska przedkarpackiego (Zamojcin 2012, 2014). We wczesnych latach siedemdziesiątych XX wieku wykonano analizy koncentracji jodu w wodach podziemnych w basenach naftowych Polski (Schoeneich 1972).

Analizy zawartości jodu w solankach na terenie Polski przeprowadzono przed odkryciem większości złóż ropy naftowej i gazu ziemnego na obszarze monokliny przedsudeckiej i bloku Gorzowa. Rezultaty tych badań wskazują na możliwości występowania podwyższonych zawartości tego pierwiastka w wodach w tych obszarach. Jednak podczas prac związanych z poszukiwaniem i udostępnianiem złóż węglowodorów w Polsce zachodniej i północno-zachodniej nie prowadzono pełnych badań hydrogeochemicznych wód złożowych. Podwyższonych zawartości jodu można się również spodziewać w złożach węglowodorów w Karpatkach zewnętrznych. Świadczy o tym podwyższona zawartość jodu w wodach leczniczych uzdrowisk karpackich, takich jak Iwonicz Zdrój czy Rymanów, które leżą na obszarze występowania akumulacji węglowodorów (Porowski 2001).

Bazując na danych światowych dotyczących składu chemicznego wód złożowych ze złóż węglowodorów oraz biorąc pod uwagę wyniki badań wód leczniczych występujących na tych terenach, można wnioskować, że również w polskich basenach naftowych występują prawdopodobnie solanki o podwyższonych zawartościach litu lub strontu. Wód podziemnych o podwyższonej zawartości litu i strontu można spodziewać się np. w złożach zakumulowanych w utworach czerwonego spągowca lub dolomitu głównego. Występujące w nich wody to silnie stężone reliktywne solanki wapniowo-chlorkowe, w których stwierdzono zawartości litu powyżej 1 mg/dm^3 (Macioszczyk 1987). Również na obszarze karpackiej prowincji naftowej (Karpat zewnętrznych) można spodziewać się wód o podwyższonych zawartościach strontu i litu.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.190.555.

LITERATURA

- Appelo, C.A.J. i Postma, D. 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam: Balkema, 526 s.
- Bachu S. i in. 1995 – Bachu, S., Yuan, L.P. i Brulotte, M. 1995. *Resource Estimates of Industrial Minerals in Alberta Formation Waters*. Alberta Research Council, Alberta Geological Survey, Open File Report 1995-01, 65 s. [Online] Dostępne w: http://ags.aer.ca/document/OFR/OFR_1995_01.PDF [Dostęp: 8.03.2016].
- Blaschke i in. 2015 – Blaschke, W., Witkowska-Kita, B. i Biel, K. 2015. Analiza możliwości pozyskiwania krytycznych surowców mineralnych. *Rocznik Ochrona Środowiska* 17, s. 792–813.
- Bukowski, K. i Czapowski, G. *Wody mineralne jako źródło surowców chemicznych*. [Online] Dostępne w: http://surowce-chemiczne.pgi.gov.pl/wody_min.htm [Dostęp: 11.02.2016].
- Carpenter, A.B. 1978. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geol. Surv. Circ.* 79, s. 60–77.
- Collins, A.G. 1975. *Geochemistry of oilfield waters*. Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 496 s.
- Collins, A.G. 1976. Lithium Abundance in Oilfield Waters. [W:] Vine, J.D. red. *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*. USGS Professional Paper 1005, s.116–123.
- Connolly i in. 1990 – Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H. i Longstaffe, F.J. Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin. I Chemistry. *Applied Geochemistry* 5, s. 375–395.
- Davidsson, M.L. i Criss, R.E. 1996. Na-Ca-Cl relations in basinal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 15, s. 2743–2752.
- Dong i in. 2009 – Dong, Y.P., Meng, Q.F., Feng, H.T., Cui, X.M., Xu, B., Wu, W., Gao, D.D. i Li W. 2009. Separation and economic recovery of strontium from Nanyishan oil-field water, China. *Natural Resources and Environmental Issues* 15(42), s. 203–208.
- Dresel, P.E. i Rose, A.W. 2010. *Chemistry and origin of oil and gas well brines in western Pennsylvania*. Pennsylvania Geological Survey, 4thser., Open-File Report OFOG 10–01.0, 48 s. [Online] Dostępne w: <http://www.marcellus.psu.edu/resources/PDFs/brines.pdf> [Dostęp: 9.03.2016].
- Eccles i in. 2012 – Eccles, R., Dufresne, M., McMillan, K., Touw, J. i Clissold, R.J. 2012. *Maiden Li-K-B-Br-Ca-Mg-Na Resource Estimate Report on Lithium-Enriched Formation Water, Fox Creek Property, Swan Hills Area, West-Central Alberta*. Technical Report, January 2016, s. 202. [Online] Dostępne w: <http://cdn.ceo.ca.s3-us-west-2.amazonaws.com/1bavac1-channel+resources+2012+resource+estimate+fox+creek+NTS+83K1,+2%3B+83F15,+16.pdf> [Dostęp: 6.03.2016].
- Eccles, R. i Dufresne, M. 2016. *Sturgeon Lake Li-K-B-Br-Ca-Mg-Na Oilfield Brine Inferred Mineral Resource, Leduc Property, West-Central Alberta*. NI 43-101 Technical Report, March 2012 s. 74. [Online] Dostępne w: http://www.cin-v.com/uploads/2/6/3/2/26321930/cin_43101_leduc_2016jan25_final.pdf [Dostęp: 7.03.2016].
- Fontes, J-C. i Matray, J.M. 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. *Chemical Geology* 109, s. 149–175.
- Garrett, D.E. 2004. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Their Deposits, Processing, Uses and Properties*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 476 s.
- Górka, K., 2014. Zasoby naturalne jako czynnik rozwoju społeczno-gospodarczego. *Gospodarka w Praktyce i Teorii* 3(36), s. 34–50.
- Hitchon i in. 1993 – Hitchon, B., Underschultz, J.R. i Bachu, S. 1993. *Industrial Mineral Potential of Alberta Formation Waters*. Alberta Research Council, Alberta Geological Survey, Open File Report 1993-15, 77 s. [Online] Dostępne w: http://ags.aer.ca/document/OFR/OFR_1993_15.PDF [Dostęp: 6.03.2016].
- Iodine 2016. [W:] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2016, [Online] Dostępne w: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iodine/mcs-2016-iodin.pdf> [Dostęp: 7.03.2016].
- Johnson, K.S. i Geber, W.R. 1999. Iodine geology and extraction in northwestern Oklahoma. [W:] Johnson K.S. red. *Proceedings of 34th forum on the geology of industrial minerals*, 1998. Oklahoma Geological Survey Circular 102, s. 73–79.
- Karnkowski, P. 1993. *Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. Tom 2 – Karpaty i zapadlisko przedkarpackie*. Kraków: Wyd. Towarzystwo Geosynoptyków „Geos” AGH, 256 s.

- Kluk, D. 2011. Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zróżnicowanych potencjałach elektrochemicznych. *Nafta-Gaz* 2, s. 98–106.
- Krukowski, S.T. 2014. Iodine Production from Oilfield Brine. [W:] Kaiho, T. red. *Iodine Chemistry and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., s. 221–231.
- Lithium 2016. [W:] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2016, [Online] Dostępne w: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2013-stron.pdf> [Dostęp: 6.03.2016].
- Lüders V. i in. 2010 – Lüders, V., Plessen, B., Romer, R.L., Weise, S.M., Banks, D.A., Hoth, P., Dulski, P. i Schettler, G. 2010. Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from the North German Basin. *Chemical Geology* 276(3–4), s. 198–208.
- Macioszczyk, A. 1987. *Hydrogeochemia*. Warszawa: Wyd. Geol., 475 s.
- Mirnejad i in. 2011 – Mirnejad, H., Sisakht, V., Mohammadzadeh, H., Amini, A.H., Rostron, B.J. i Haghparast, G. 2011. Major, minor element chemistry and oxygen and hydrogen isotopic compositions of Marun oil-field brines, SW Iran: Source history and economic potential. *Geological Journal* 46, s. 1–9.
- Motojima, K. 1971. Iodine in Oil and Gas Fields—Especially on the Geochemical Consideration of the Prospecting for Iodine Deposits. *Bull. Geol. Surv. Japan* 22(10), s. 25–40.
- Nakagawa T. i in. 2015 – Nakagawa, T., Matsuyama, R., Adachi, M., Kuroshima, S., Ogatsu, T. i Adachi, R. 2015. Modifying the dissolved-in-water type natural gas field simulation model based on the distribution of estimated Young's modulus for the Kujukuri region, Japan. *Proc. IAHS* 372, s. 417–419.
- Paczyński, B. i Sadurski, A. red. 2007. *Hydrogeologia regionalna Polski. T. 2, Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane*. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny, 204 s.
- Pazdro, Z. i Kozerski, B. 1990. *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa: Wyd. Geologiczne, 623 s.
- Porowski, A. 2001. Charakterystyka czasoprzestrzennej zmienności chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej. *Przegląd Geologiczny* 49(4), s. 317–325.
- Rebary B. i in. 2014 – Rebary, B., Raichura, M., Mangukia, S.R. i Patidar, R. 2014. Mapping of Iodine, Lithium and Strontium in Oilfield Water of Cambay Basin, Gujarat. *Journal Geological Society of India* 83, s. 669–675.
- Rittenhouse G. i in. 1969 – Rittenhouse, G., Fulton, R.B.III, Grabowski, R.J. i Bernard, J.L. 1969. Minor Elements In Oil-Field Waters. *Chem. Geol.* 4, s. 189–209.
- Schoeneich, K. 1972. Jod i brom w polskich wodach naftowych. *Nafta* 28 (1), s. 10–15.
- Shouakar-Stash i in. 2007 – Shouakar-Stash, O., Alexeev, S.V., Frape, S.K., Alexeeva, L.P. i Drimmie, R.J. 2007. Geochemistry and stable isotopic signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the Siberian Platform, Russia. *Applied Geochemistry* 22, s. 589–605.
- Smakowski i in. red. 2014 – Smakowski, T., Ney, R. i Galos, K. red. 2014. *Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2012*. 2014. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN, 1172 s.
- Strontium 2016. [W:] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2016, s. 160-161 [Online] Dostępne w: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/strontium/mcs-2016-stron.pdf> [Dostęp: 6 marca 2016].
- Stueber i in. 1993 – Stueber, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J. i Pushkar, P. 1993. Formation waters from Mississippian-Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: chemical and isotopic constraints on evolution and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, s. 763–784.
- Wilson, T.P. i Long, D.T. 1993. Geochemistry and isotope chemistry of Ca-Na-Cl brines in Silurian strata, Michigan Basin, USA. *Applied Geochemistry* 8(5), s. 507–524.
- Zamojcin, J. 2012. Analiza możliwości wykorzystania solanek jodkowo-bromkowych towarzyszących złożom ropno-gazowym. *Nafta-Gaz* 12, s. 976–981.
- Zamojcin, J. 2014. Możliwość wykorzystania istniejących odwiertów do produkcji jodu z solanek jodkowo-bromkowych. *Nafta-Gaz* 5, s. 283–292.
- Zieliński, S. 2014. Surowce mineralne. *Chemik* 68(5), s. 429–446.
- Zubrzycki, A. 2004. Miocenne wody formacyjne strefy złoża gazu ziemnego „Przemysł” (SE część zapadliska przedkarpackiego) – wstępna interpretacja ich genezy i ewolucji. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 21(1), s. 493–503.
- Zubrzycki, A. 2003. Genetyczna interpretacja zależności jonowych Na-Ca-Cl w wodach formacyjnych dolomitu górnego cechsztynu na Niziu Polskim. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* 20(1), s. 291–296.

**WODY TOWARZYSZĄCE ZŁOŻOM WĘGLOWODORÓW
JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO JODU, LITU I STRONTU**

Słowa kluczowe

wody złożowe, złoża węglowodorów, jod, lit, stront, odzysk

Streszczenie

Złożom ropy naftowej i gazu ziemnego towarzyszą wody złożowe. Zazwyczaj są to solanki o wysokiej mineralizacji, zawierające w swoim składzie szereg mikroelementów. Badania wykonane w różnych basenach sedymentacyjnych na świecie wskazują, że wody te często są wzbogacone w takie pierwiastki jak jod, lit czy stront. Są to mikroelementy znajdujące obecnie coraz szersze zastosowanie, np. lit stosowany jest do produkcji akumulatorów litowo-jonowych oraz baterii litowych, jod wykorzystywany jest przez przemysł farmaceutyczny i elektroniczny oraz w medycynie. Ze względu na rozwój produkcji wyświetlaczy LCD oraz baterii i akumulatorów (np. do samochodów elektrycznych) przewiduje się wzrost zapotrzebowania na jod w skali rocznej rzędu 2% i na lit około 1,5%.

Zasoby tych pierwiastków są ograniczone i nierównomiernie rozmieszczone. Jod produkowany jest obecnie w trzech krajach Chile (65% produkcji światowej), Japonii i USA; lit w Argentynie, Australii i Chile, natomiast stront w Chinach (50% światowej produkcji), Hiszpanii i Meksyku. W Polsce jod, lit ani stront nie są produkowane, całe zapotrzebowanie pokrywane jest przez ich import.

Solanki o podwyższonej zawartości jodu występujące w złożach węglowodorów stwierdzono w basenach naftowych USA, Kanady i Niemiec. W USA z wód złożowych prowadzony jest odzysk tego pierwiastka. Lit zidentyfikowany w licznych wodach złożowych w USA, Kanadzie, Japonii i Niemczech nie jest jeszcze odzyskiwany, prowadzone są natomiast prace nad instalacją pilotową w Kanadzie. Podwyższone zawartości strontu występują w wodach towarzyszących złożom węglowodorów w Ameryce Północnej i Chinach, jak dotąd nie jest jednak z nich odzyskiwany.

W Polsce solanki złożowe nie były nigdy badane pod kątem możliwości wykorzystania składników chemicznych w nich rozpuszczonych, z wyjątkiem jodu. Pierwiastek ten był odzyskiwany z solanek w rejonie Bochni (zapadlisko przedkarpackie) i tylko dla tej jednostki geologicznej wykonano w ostatnich latach analizy jego zawartości w wodach złożowych. Nie badano pod kątem przydatności surowcowej zawartości w wodach złożowych takich pierwiastków jak lit czy stront.

**WATER ACCOMPANYING HYDROCARBON DEPOSITS AS A POTENTIAL
SOURCE OF IODINE, LITHIUM AND STRONTIUM**

Key words

oilfield waters, hydrocarbon deposits, iodine, lithium, strontium, recovery

Abstract

Oil and natural gas fields are accompanied by formation waters, usually highly mineralized brines containing a variety of trace elements. Analyses carried out in various sedimentary basins around the world indicate that these waters are often enriched in elements such as iodine, lithium and strontium. Currently, these micronutrients are finding increasing application in the production of lithium-ion batteries and lithium batteries (lithium) and in the pharmaceutical, medical and pharmaceutical industry (iodine). Due to the development of production of LCD displays and batteries (e.g. for electric cars), the expected increase in demand for iodine and lithium is 2% and 1.5%, respectively.

The reserves of these elements are limited and unevenly distributed. Iodine is currently produced in the three countries: Chile (65% of the world production), Japan and the US. Lithium is produced in Argentina, Australia and Chile, while strontium is produced in China (50% of the global production), Spain and Mexico. Iodine, lithium and strontium are not produced in Poland and the total demand is met by imports.

Brines with high iodine content, occurring in the hydrocarbon deposits, have been found in oil basins in the United States, Canada and Germany. In the United States, this element is recovered from formation water. Lithium found in numerous formation waters in the US, Canada, Japan and Germany has not yet been recovered, while the construction of the pilot plant in Canada is underway. The increased strontium content has been found in waters accompanying hydrocarbon deposits in North America and China. However, strontium has not yet been recovered from the aforementioned deposits.

In Poland, the question of possible use of chemical elements dissolved in reservoir brines, with the exception of iodine, has not yet been studied. The above mentioned element (iodine) was recovered from brines in the area of Bochnia (Carpathian Foredeep), the only geological unit where an analysis of iodine content in the formation waters has been carried out in the recent years. The lithium and strontium content in the formation waters, as well as the question of their possible use, have not yet been studied.