

Daria Pakulska

## ZAGROŻENIA CHEMICZNE ZWIĄZANE Z EKSPLOATACJĄ GAZU ŁUPKOWEGO

CHEMICAL HAZARDS ARISING FROM SHALE GAS EXTRACTION

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland  
Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego / Department of Chemical Safety

### STRESZCZENIE

Rozwój przemysłu łupkowego nabiera tempa, w związku z czym analiza związanych z nim zagrożeń dla środowiska i zdrowia ludzi jest niezwykle aktualna i istotna. Zagrożenia chemiczne powstają podczas eksploatacji złóż wszystkich kopalni, jednak w przypadku eksploatacji złóż gazu łupkowego jest znacznie więcej niewiadomych co do skutków stosowania nowych technologii. Doświadczenia amerykańskie wskazują na narastające ryzyko skażenia środowiska naturalnego, głównie wód gruntowych. Największy niepokój budzi niepełna znajomość składu płynów służących do szczelinowania skał łupkowych oraz nieprzewidywalność odległych skutków szczelinowania hydraulicznego dla środowiska naturalnego i zdrowia mieszkańców. Duża gęstość zaludnienia na starym kontynencie powoduje, że skala zagrożeń jest w Europie znacznie większa niż w USA. Mimo rosnącego niezadowolenia społecznego dane na ten temat są ograniczone. Przede wszystkim brakuje badań epidemiologicznych mających na celu ocenę zależności między czynnikami ryzyka, takimi jak zanieczyszczenie powietrza i wody, a skutkami zdrowotnymi w populacjach żyjących w bliskim sąsiedztwie odwiertów gazowych. Celem artykułu jest wskazanie i omówienie istniejących koncepcji na temat źródeł skażenia środowiska, wskazanie elementów środowiska najbardziej podlegających zmianom w wyniku eksploatacji gazu łupkowego i potencjalnych zagrożeń zdrowotnych. Med. Pr. 2015;66(1):99–117

**Słowa kluczowe:** powietrze, wody gruntowe, gaz łupkowy, szczelinowanie hydrauliczne, zagrożenia zdrowotne

### ABSTRACT

The development of the shale industry is gaining momentum and hence the analysis of chemical hazards to the environment and health of the local population is extremely timely and important. Chemical hazards are created during the exploitation of all minerals, but in the case of shale gas production, there is much more uncertainty as regards to the effects of new technologies application. American experience suggests the increasing risk of environmental contamination, mainly groundwater. The greatest concern is the incomplete knowledge of the composition of fluids used for fracturing shale rock and unpredictability of long-term effects of hydraulic fracturing for the environment and health of residents. High population density in the old continent causes the problem of chemical hazards which is much larger than in the USA. Despite the growing public discontent data on this subject are limited. First of all, there is no epidemiological studies to assess the relationship between risk factors, such as air and water pollution, and health effects in populations living in close proximity to gas wells. The aim of this article is to identify and discuss existing concepts on the sources of environmental contamination, an indication of the environment elements under pressure and potential health risks arising from shale gas extraction. Med Pr 2015;66(1):99–117

**Key words:** air, groundwater, shale gas, hydraulic fracturing, health hazard

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Daria Pakulska, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: pakdar@imp.lodz.pl  
Nadesłano: 24 października 2014, zatwierdzono: 16 grudnia 2014

### WSTĘP

Eksploatacja gazu łupkowego stała się możliwa dzięki rozwojowi nowoczesnych technologii wydobywania gazu, tj. wierceniom poziomym i szczelinowaniu hydraulicznemu. Przemysł łupkowy jest ciągle jeszcze w fazie intensywnego rozwoju. Zagrożenia chemicz-

ne powstają podczas eksploatacji złóż wszystkich kopalni, jednak w przypadku eksploatacji złóż gazu łupkowego jest znacznie więcej niewiadomych, wynikających głównie ze stosowania nowych technologii, których skutki dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi i zwierząt nie zostały jeszcze dokładnie poznane.

### Technologia wydobycia gazu łupkowego

Proces poszukiwania, rozpoznania i eksploatacji złóż gazu łupkowego jest bardziej czasochłonny niż złóż konwencjonalnych. Do czasu ukończenia wierceń pionowych metody poszukiwania i eksploatacji gazu są prawie identyczne jak w przypadku złóż konwencjonalnych. Główną różnicę stanowią dalsze etapy – wiercenia poziome i szczelinowanie hydrauliczne skał. W celu uwolnienia gazu uwięzionego w zbitych skałach łupkowych do odwiertu wtłaczany jest płyn szczelinujący pod bardzo wysokim ciśnieniem (480–850 bar), wskutek czego następuje rozsadzenie skał, pogłębienie wytworzonych szczelin i wypływ gazu.

Najbardziej typowy płyn szczelinujący zawiera 95–99% objętości wody, 3–4,5% proppantów stosowanych

w celu podparcia powstających szczelin i 0,5–2,5% dodatków chemicznych. Zastosowanie dodatków chemicznych jest konieczne ze względów technologicznych (tab. 1). Ich skład może się różnić w zależności od zastosowanej technologii wydobycia i charakterystyki złóż. Oszacowano, że do pojedynczego zabiegu szczelinowania zużywanych jest około 2000 m<sup>3</sup> wody [1], czyli przy 5–10 zabiegach szczelinujących przypadających na 1 odwiert zużywanych jest 10 000–20 000 m<sup>3</sup> wody i około 500 m<sup>3</sup> roztworów chemikaliów.

Część (40–60%) zatłoczonego płynu szczelinującego, tzw. płynu poreakcyjnego (flowback water), wraca na powierzchnię ziemi w ciągu 3–4 tygodni po szczelinowaniu – najintensywniej podczas pierwszych 7–10 dni [2]. Płyn wypływający w mniejszych

**Tabela 1.** Składniki chemiczne płynów szczelinujących i cel ich stosowania  
**Table 1.** Chemical additives used in fracturing fluids and their purpose

Rodzaj składnika Additive class	Przykład Example	Cel stosowania Purpose
Kwas / Acid	kwasy solny / hydrochloric acid	rozpuszcza minerały i ułatwia powstawanie pęknięć w skale / dissolves minerals and facilitates the formation of cracks in the rock
Biocyd / Biocide	aldehid glutarowy / / glutaraldehyde	eliminuje z wody bakterie, które wytwarzają korozyjne produkty uboczne / / eliminates bacteria in the water that can produce corrosive by-products
Breaker / Rozrywacz	nadsiarczan amonu / / ammonium persulfate	rozbija łańcuchy polimerowe, co zmniejsza lepkość płynu szczelinującego / breaks the polymer to reduce the viscosity of the fracturing fluid
Inhibitor korozji / Corrosion inhibitor	N-dimetyloformamid / / N-dimethylformamide	zapobiega korozji rur / prevents the corrosion of the pipe
Cross linker / Crosslinker	sole boranowe / borate salts	utrzymuje lepkość płynów wraz ze wzrostem temperatury / maintains fluid viscosity as temperature increases
Czynnik zmniejszający tarcie / Friction reducer	poliacrylamid / polyacrylamide olej mineralny / mineral oil	minimalizuje tarcie między płynami a rurami / minimizes friction between fluid and pipe
Czynnik żelujący / Gelling agent	guma guar / guar gum	zwiększa lepkość płynu szczelinującego, ułatwiając przenoszenie większej ilości proppantu do pęknięć / increases fracturing fluid viscosity, allowing the fluid to carry more proppant into the fractures
Regulacja żelaza / Iron Control	kwasy cytrynowy / citric acid	zapobiega wytrącaniu się tlenków metali / prevents precipitation of metal oxides
Inhibitor hydratacji skał ilastych (łupków) / Clay inhibitor	chlorek potasu / potassium chloride	zapewnia przepuszczalność dla płynu szczelinującego, zapobiegając pęcznieniu łupków / provide permeability of fracturing fluid, prevents shale swelling
Utylizator tlenu / Oxygen scavenger	disiarczyn amonu / ammonium bisulfite	usuwa tlen z wody, co chroni rury przed korozją / removes oxygen from the water to protect the pipe from corrosion
Czynnik regulujący pH / / pH adjusting agent	węglan sodu lub potasu / sodium or potassium carbonate	reguluje pH płynu szczelinującego, co zwiększa skuteczność innych składników / / adjusts the pH of fluid to initiate the effectiveness of other components
Proppant / Proppant	krzemionka, piasek kwarcowy, proppanty ceramiczne / silica, quartz sand, ceramic proppants	proppant o odpowiedniej granulacji wciska się w wytworzone szczeliny i uniemożliwia ich zamknięcie, tworząc jednocześnie drogę dla przepływu gazu / / proppant of a suitable grain size is pressed into the created fissures preventing its closure and providing a path for gas flow
Odkamieniacz / Scale inhibitor	glikol etylenowy / ethylene glycol	zapobiega osadzaniu się kamienia na rurach / prevents scale build-up on pipes
Środek powierzchniowo czynny / Surfactant	alkohol izopropylowy / izopropyl alcohol	zmniejsza napięcie powierzchniowe płynu szczelinującego, wspomagając w ten sposób odzyskiwanie tego płynu / reduces fracturing fluid surface tension thereby aiding fluid recovery

ilościach podczas procesu wydobycia gazu to woda złożowa (produkcyjna).

Faza eksploatacji gazu łupkowego z jednego odwiertu może trwać od kilkunastu do nawet 40 lat, natomiast faza rekultywacji środowiska – 1–2 lata.

## METODY PRZEGLĄDU

Materiałami źródłowymi do przygotowania niniejszej publikacji były oryginalne prace badawcze, prace przeglądowe, raporty naukowe, raporty przedsiębiorstw wydobywczych, organizacji rządowych, unijnych i ekologicznych oraz informacje zawarte na portalach internetowych poświęconych tematyce gazu łupkowego.

Ponieważ problem zagrożeń chemicznych występujących podczas eksploatacji złóż łupkowych jest nowym zagadnieniem, przegląd materiałów źródłowych ograniczono do wydanych w języku polskim i angielskim, głównie w latach 2010–2014.

Ze względu na stosunkowo niewielką liczbę znalezionych publikacji naukowych ukierunkowanych ściśle na problem zagrożeń chemicznych dla ludzi podczas eksploatacji gazu łupkowego w opracowaniu uwzględniono kilka opracowań, które dotyczyły zagrożeń występujących podczas eksploatacji złóż konwencjonalnych gazu ziemnego.

Piśmiennictwo wyszukiwano, stosując słowa kluczowe (i ich kombinacje) w języku angielskim (shale gas, methane, hydraulic fracturing, gas drilling, contamination, groundwater, surface water, air, produced water, flowback water, occupational exposure, health hazard) i polskim (gaz łupkowy, metan, szczelinowanie hydrauliczne, odwierty gazowe, zanieczyszczenie, powietrze, wody gruntowe, wody powierzchniowe, woda produkcyjna, płyn poreakcyjny (płyn zwrotny), narażenie zawodowe, zagrożenia zdrowotne).

Przeszukano głównie następujące bazy danych: PubMed [3], Web of Science [4] i ScienceDirect [5]. Wyszukiwanie uzupełniano z wykorzystaniem Google [6] i Google Scholar [7].

## WYNIKI PRZEGLĄDU

### Charakterystyka źródeł zagrożeń chemicznych w procesie eksploatacji formacji łupkowych

Tylko część potencjalnych zagrożeń chemicznych ma bezpośredni związek z niekonwencjonalnym charakterem złóż łupkowych. W piśmiennictwie wśród zagrożeń chemicznych najczęściej wymienia się niewłaściwą gospodarkę odpadami wiertniczymi i płynami

poreakcyjnymi, zrzuty niedostatecznie oczyszczonych ścieków wydobywczych do wód powierzchniowych, kumulację substancji toksycznych i radioaktywnych w glebie i osadach rzecznych, wady konstrukcyjne odwiertów, nieszczelności odwiertów gazowych, wycieki z nieczynnych już odwiertów gazowych, wycieki z odwiertów utylizacyjnych i zbiorników magazynowych. Poniżej omówiono wybrane z nich.

### Niewłaściwa gospodarka odpadami wiertniczymi i płynami poreakcyjnymi

W trakcie prac wiertniczych i szczelinowania hydraulicznego skał powstają różnorodne odpady ciekłe i stałe, z których część jest kwalifikowana jako odpady niebezpieczne. Niewłaściwe postępowanie z odpadami wydobywczymi jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia środowiska podczas eksploatacji złóż gazu ziemnego, jednak w przypadku eksploatacji złóż łupkowych istnieje dodatkowy problem – zagospodarowania tzw. płynów poreakcyjnych (zwrotnych). Oprócz składników płynów szczelinujących zawierają one szkodliwe substancje wypłukane z górotworu.

Im dłużej płyn szczelinujący pozostaje w formacji łupkowej, tym bardziej zmienia się jego skład chemiczny. Wypływający płyn poreakcyjny i woda produkcyjna zawierają rozpuszczone związki stałe (total dissolved solids – TDS), w tym chlorki i inne sole pochodzące z kontaktu płynu szczelinującego z wodami złożowymi [8]. Stężenie TDS może osiągnąć wartość nawet 5-krotnie wyższą niż w wodzie morskiej. Płyny poreakcyjne mogą zawierać także liczne toksyczne substancje wypłukane z warstw skalnych w strefie szczelinowania, w tym metale ciężkie (arsen, ołów, bar, kadm, chrom, miedź, rtęć, nikiel, antymon, selen, cynk, cynę, kobalt), substancje radioaktywne (uran, tor, rad) i substancje organiczne (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen) [9–11]. Skład chemiczny płynów poreakcyjnych i wód produkcyjnych zależy od miejscowych warunków geologicznych [8].

Zagospodarowanie płynów poreakcyjnych i wód produkcyjnych nastręcza wiele trudności ze względu na ich ilość i skład chemiczny. Powszechnie stosowaną praktyką utylizacji płynów poreakcyjnych jest ich przewożenie do miejskich lub przemysłowych oczyszczalni ścieków, a następnie odprowadzanie do wód powierzchniowych. Taka praktyka sprawia, że wody stają się niezdatne do celów konsumpcyjnych i gospodarczych. Ponadto prowadzi to do degradacji środowiska przyrodniczego, w tym siedlisk lokalnej fauny i flory. Płyny poreakcyjne i wody produkcyjne mogą zawierać podwyższone stężenie bromków (ok. 1 g/l) [12].

Ozonowanie i chlorowanie wody zawierającej bromki może spowodować utworzenie bromianów, które są związkami kancerogennymi [13]. W badaniach Uniwersytetu Duke'a (Duke University, Durham, USA) stwierdzono, że zrzuty płynów poreakcyjnych (mimo ich wcześniejszego oczyszczenia) do cieków wodnych Zachodniej Pensylwanii spowodowały wysokie zasolenie i radioaktywność wód powierzchniowych i osadów rzecznych [11]. Stężenie radu  $^{226}\text{Ra}$  w osadach rzecznych w punkcie zrzutu było 200-krotnie wyższe niż w górze rzeki i osadzie referencyjnym, co stwarzało potencjalne zagrożenie związane ze zdolnością radu do bioakumulacji [11]. W badaniach Olmsteada i wsp. [14] zrzuty oczyszczonych już ścieków powstałych podczas eksploatacji złóż łupkowych do wód powierzchniowych spowodowały wzrost stężenia jonów chlorkowych w dole rzeki.

Możliwość oczyszczania płynu poreakcyjnego przed odprowadzeniem go do wód powierzchniowych jest ograniczona ze względu na jego ogromne ilości i brak efektywnych ekonomicznie metod jego oczyszczenia. Najbardziej proekologicznym sposobem utylizacji płynów poreakcyjnych jest ich ponowne użycie przy sporządzaniu kolejnego płynu szczelinującego [8]. Płyny poreakcyjne o wysokim zasoleniu są najczęściej zatłaczane do odwiertów utylizacyjnych lub zbiorników ziemnych. Rozszczelnienie takich zbiorników stwarza zagrożenie zanieczyszczenia wód powierzchniowych i ich infiltracji do wód gruntowych. Skala zagrożenia wzrasta wraz z liczbą odwiertów utylizacyjnych, które nieodpowiednio zabezpieczone mogą stwarzać ryzyko dla środowiska naturalnego i ludzi. W Stanach Zjednoczonych istnieje już ponad 172 tys. odwiertów utylizacyjnych [15].

Wyzwaniem dla inżynierii utylizacji odpadów wydobywczych, które powstają podczas eksploatacji złóż łupkowych, jest także ich ilość. Oceniono, że do 2013 r. podczas wydobycia gazu z łupków w stanie Pensylwania zostało wytworzonych ponad 6 mln  $\text{m}^3$  odpadów ciekłych [16]. Do 2009 r. odpady te były utylizowane w publicznych oczyszczalniach ścieków. Obecnie odnotowuje się stopniowy wzrost (do ponad 80% w 2011 r.) objętości ścieków, które po przemysłowym oczyszczeniu przeznacza się do ponownego użytku lub które są wstrzykiwane do odwiertów utylizacyjnych [16]. Zagospodarowanie odpadów powstających podczas wydobycia gazu łupkowego wymaga szczególnych regulacji prawnych.

#### Wady konstrukcyjne odwiertów gazowych

Odwierty gazowe zabezpieczane są przez stalowe orurowanie i płaszcz cementowy. W założeniu taka izolacja powinna uniemożliwić przedostawanie się gazu i szko-

dliwych substancji z odwiertu do skał i ze skał do odwiertu. Praktyka wskazuje jednak, że bardzo wysokie ciśnienie wywierane na obudowę rur stalowych i korozja stali prowadzą do rozszczelnienia złączy, naruszenia konstrukcji i w konsekwencji wycieku gazu i płynu szczelinującego do formacji skalnych. Eksperci Environmental Protection Agency (EPA, Agencja Ochrony Środowiska, USA) uważają, że zarówno metan, jak i płyn szczelinujący mogą wydostawać się z odwiertów poprzez nieszczelności orurowania lub płaszcz cementowego i migrować poziomo, a następnie pionowo ku warstwom wodonośnym. Dodatkowym uwarunkowaniem umożliwiającym migrację gazu może być brak bariery litologicznej [17].

Zjawisko rozszczelnienia obudowy odwiertów gazowych jest znanym problemem przemysłu wydobywczego zarówno w przypadku złóż konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych [18]. W przypadku eksploatacji gazu łupkowego wytrzymałość elementów stalowych i płaszcz cementowego może być dodatkowo osłabiana w wyniku szczelinowania hydraulicznego [19]. Powszechnym zjawiskiem jest również powstawanie nieszczelności w obudowie cementowej odwiertów gazowych na skutek obniżenia jakości cementu [20]. Environmental Protection Agency zwraca uwagę, że niewystarczająca długość płaszcz cementowego lub orurowania, zbyt wąskie pionowe oddzielenie odwiertu od warstwy wodonośnej, a także brak ciągłości płaszcz cementowego w odwiertach produkcyjnych mogą być potencjalną przyczyną zanieczyszczenia wód gruntowych [17]. Badania przeprowadzone przez EPA w pobliżu miejscowości Pavillion w stanie Wyoming wykazały, że formacje łupkowe były eksploatowane na głębokości formowania miejscowej rzeki Wind, przy czym obudowa odwiertów była niewystarczająco głęboka, a ujęcia wody pitnej nie były chronione. Co więcej, w przypadku wielu odwiertów nie przeprowadzono pomiaru akustycznego stanu zacementowania (cement bond logs – CBL).

Niedostatecznie głęboka obudowa zwiększa ryzyko wycieku gazu i szkodliwych substancji do formacji skalnych i skażenia warstw wodonośnych. Wydział Ochrony Środowiska (Department of Environmental Protection – DEP) w stanie Pensylwania uznał, że rozwój przemysłu wydobywczego gazu ziemnego był przyczyną zanieczyszczenia wody pitnej w co najmniej 161 domach w latach 2008–2012, głównie ze względu na nieszczelności w obudowie odwiertów gazowych [21].

Davies i wsp. [18] przeanalizowali dane literaturowe dotyczące szczelności cementacji i orurowania odwier-

tów gazowych w regionie złóż formacji Marcellus shale w Pensylwanii. W 6,3% odwiertów z 8030 poddanych inspekcji w latach 2005–2013 stwierdzono naruszenie przepisów dotyczących ich budowy lub brak szczelności. Wśród 3533 odwiertów monitorowanych w latach 2008–2011 stwierdzono 85 przypadków uszkodzeń stalowego orurowania lub płaszcza cementowego, 4 przypadki wybuchu gazu i 2 przypadki wycieku gazu. Z kolei Inspektorzy DEP stanu Nowy Jork tylko w ciągu pierwszego półrocza 2010 r. stwierdzili ponad 420 naruszeń przepisów ochrony środowiska przez firmy wydobywające gaz łupkowy, w tym ponad 50 wycieków niebezpiecznych płynów do gleby i wody [8].

### Nieczynne odwierty produkcyjne

Zagrożeniem dla środowiska mogą być nieczynne już odwierty gazowe, szczególnie te, których eksploatację zakończono przed całkowitym wydobywaniem ich zasobów. Likwidacja odwiertu poprzez zacementowanie korkiem cementowym powoduje stopniowy wzrost ciśnienia w złożu. W wyniku korozyjnego oddziaływania solanek złożowych na orurowanie może dojść do uszkodzenia obudowy i wyposażenia odwiertu. W takich przypadkach może dojść do niekontrolowanego samowypływu gazu ziemnego do wód gruntowych [22]. Szacuje się, że odwierty tracą swą integralność po 50 latach [18].

Poza tym opuszczanie odwiertów prawie natychmiast po ich eksploatacji bez ich uprzedniego zlikwidowania stwarza potencjalne ryzyko wystąpienia niekontrolowanych wycieków mieszaniny chemikaliów i gazu, a w konsekwencji – skażenia gleby, wód powierzchniowych i infiltracji zanieczyszczeń do wód gruntowych [18].

W Stanach Zjednoczonych zjawisko opuszczania odwiertów o małej wydajności jest powszechne. Liczba opuszczonych i niezacementowanych odwiertów w stanie Nowy Jork stale rośnie [23]. Pomocny w tym zakresie mógłby być długoterminowy monitoring odwiertu po zakończeniu jego eksploatacji oraz nowe restrykcyjne uregulowania prawne [23].

### Identyfikacja elementów środowiska podlegających presji

Najbardziej zauważalną konsekwencją eksploatacji formacji łupkowych jest zajęcie dużych połaci ziemi pod wiertnię i niezbędną infrastrukturę. Powierzchnia zajmowana przez pole wiertnicze i tereny do niego przyległe na długo zostają wykluczone z dotychczasowego użytkowania. Skala zmian w środowisku naturalnym zależy od intensywności prac wydobywczych. W Sta-

nach Zjednoczonych zagęszczenie odwiertów w niekonwencjonalnych złożach gazu ziemnego wzrosło do 6 wiertni na 1 km<sup>2</sup> [24].

### Wody gruntowe – skażenie metanem

Doświadczenia amerykańskie wskazują, że źródłem skażenia płytkich wód gruntowych metanem mogą być nieszczelności obudowy zarówno czynnych, jak i nieczynnych odwiertów gazowych [25–27]. Istnieje podejrzenie, że metan wyciekający z odwiertów może migrować w kierunku płytkich warstw wodonośnych szczelinami, które powstają w wyniku szczelinowania hydraulicznego [26,28]. Zasięg propagacji szczelin, oszacowany przy pomocy badań mikrosejsmicznych, wynosi około 600 m, a więc może być wystarczający do osiągnięcia poziomu płytkich warstw wodonośnych [29]. Migrację gazu może ułatwić też sieć naturalnych hydraulicznych połączeń, które występują w niektórych formacjach skalnych [10].

Analiza danych dotycząca długości propagacji szczelin [30] wykazała, że naturalne szczeliny – powstające w wyniku np. aktywności wulkanicznej czy ucieczki wody z głębokich skał – mają większy potencjał pionowej propagacji niż antropogeniczne powstające np. w wyniku szczelinowania hydraulicznego. Dane pochodzące z Norwegii, Zachodniej Afryki i Namibii [30] wskazują, że długość propagacji naturalnych szczelin wynosiła maksymalnie 1106 m na 1170 m analizowanych przypadków, natomiast szczelin powstałych w wyniku szczelinowania hydraulicznego była znacznie krótsza i wynosiła maksymalnie 588 m na 1000 m analizowanych przypadków. Prawdopodobieństwo propagacji pionowej naturalnych szczelin powyżej 350 m wynosiło 33%, a w przypadku szczelin powstałych w wyniku szczelinowania hydraulicznego skał łupkowych – poniżej 1%.

Wynika z tego, że naturalne szczeliny mają większy potencjał propagacji niż szczeliny antropogeniczne. Davies i wsp. [30] zwrócili jednak uwagę, że firmy wydobywcze powinny zachowywać ostrożność i nie szczelinować skał łupkowych w odległości mniejszej niż 600 m od warstwy wodonośnej.

W badaniach Uniwersytetu Duke'a [26,31], prowadzonych w regionie formacji Marcellus shale i Utica shale w północno-wschodniej Pensylwanii i północnej części stanu Nowy Jork, stwierdzono podwyższony poziom metanu w studniach położonych w pobliżu odwiertów gazowych. Średnie stężenie metanu w studniach zlokalizowanych w odległości mniejszej niż 1 km było aż 19-krotnie wyższe niż w studniach

położonych powyżej 1 km [26]. Badania izotopowe wykazały, że metan w studniach położonych w strefach „aktywnych” (poniżej 1 km od odwiertu gazowego) ma pochodzenie termogeniczne, co może wskazywać na jego pochodzenie ze strefy produkcyjnej. Z kolei gaz w studniach usytuowanych w strefach „nieaktywnych” (powyżej 1 km od odwiertu gazowego) ma pochodzenie mieszane termo- i biogeniczne [26]. W badaniach Jackson i wsp. [31] w domach położonych w strefach „aktywnych” średnie stężenie metanu i etanu było znacznie wyższe niż w studniach położonych w strefach „nieaktywnych”. W 12 próbkach wody stężenie metanu wynosiło powyżej 28 mg/l (w USA jest to wartość graniczna). Analiza izotopowa metanu z ujęć wodnych położonych bliżej niż 1 km od odwiertów wykazała jego biogeniczne i termogeniczne pochodzenie. Metan występujący w stężeniu powyżej 10 mg/l miał pochodzenie termogeniczne. Postawiono roboczą tezę, że gazy z górnego Dewonu mogły przedostawać się do płytkich warstw ziemi w wyniku naturalnych procesów, które zachodzą w strukturach geologicznych wskutek wycieku przez nieszczelności w obudowie odwiertu, a także podczas prac wiertniczych, wykończeniowych i podczas eksploatacji odwiertu [31].

Obecność metanu w głębokich wodach gruntowych była także stwierdzona w badaniach EPA w okolicach miejscowości Pavillion w stanie Wyoming [32] i w badaniach Earthworks – amerykańskiej organizacji non-profit, działającej na rzecz ochrony środowiska i społeczności przed skutkami nieodpowiedzialnych działań przy poszukiwaniu źródeł energii, na obszarze intensywnego wydobycia gazu łupkowego w stanie Pensylwania. W badaniach Earthworks ponad połowa z 9 próbek wody zawierała metan [33].

Z kolei w badaniach Warnera i wsp. [11], prowadzonych w regionie złóż Fayetteville shale w północno-centralnym Arkansas, nie stwierdzono metanu termogenicznego w płytkich wodach gruntowych w pobliżu odwiertów, co zdaniem autorów mogło wynikać z innej niż np. w Pensylwanii budowy geologicznej, braku sieci połączeń hydraulicznych między głębokimi formacjami gazowymi a płytkimi warstwami wodonośnymi, a także ze szczelnej obudowy odwiertów gazowych oraz mniejszej aktywności wydobywczej w regionie złóż Fayetteville shale [11].

Również badania Li i Carlsona [34], prowadzone w regionie formacji Wattenberg shale w północnym Kolorado, nie wykazały zależności między szczelinowaniem hydraulicznym skał a obecnością metanu w wodach gruntowych. Chociaż metan był obecny w 78%

badanych studni głębinowych (średnie stężenie: 4 mg/l, zakres: 0–37,1 mg/l), to ponad 95% metanu miało pochodzenie mikrobiologiczne. Termogeniczny metan wykryto jedynie w 2 studniach, co zdaniem autorów może wskazywać na jego pochodzenie z odwiertów produkcyjnych. Gaz pochodzenia mikrobiologicznego był zdecydowanie dominującym źródłem rozpuszczonego metanu w wodach gruntowych. Ani zagęszczenie odwiertów gazowych, ani ich odległość od studni nie miały wpływu na stężenie metanu w wodzie.

Z kolei Molofsky i wsp. [35] zwrócili uwagę, że ważnym czynnikiem wpływającym na poziom metanu w studniach głębinowych jest ukształtowanie terenu. Badania przeprowadzone w północno-wschodniej Pensylwanii wykazały, że metan jest wszechobecny w wodach gruntowych, przy czym w wyższych stężeniach występuje w studniach położonych na obniżeniach terenowych. Badania wykazały, że w skali regionalnej, stężenie metanu jest bardziej skorelowane z cechami topograficznymi i hydrogeologicznymi niż z wydobyciem gazu łupkowego. Ponadto przeprowadzone oceny – izotopowa i molekularna – gazów węglowodorowych wykazały, że metan termogeniczny pochodzi prawdopodobnie z formacji górnego dewonu położonej nad skałami złożowymi Marcellus shale, a gaz biogeniczny powstał na niewielkich głębokościach w wyniku rozkładu materii organicznej.

#### Wody gruntowe – skażenie składnikami płynów szczelinujących

Korfmacher i wsp. [36] oszacowali, że w trakcie funkcjonowania odwiertu produkcyjnego zużywanych jest około 380 m<sup>3</sup> roztworów dodatków chemicznych. W 2011 r. w Stanach Zjednoczonych opublikowano pierwszą dotyczącą ich analizę pt. „Chemicals used in hydraulic fracturing” (Chemikalia stosowane w procesie szczelinowania hydraulicznego) [37]. Z opracowania wynika, że w latach 2005–2009 w 14 przedsiębiorstwach naftowo-gazowych wykorzystano ponad 2500 produktów zawierających 750 chemikaliów i innych składników do szczelinowania hydraulicznego. Ogółem w ww. okresie przedsiębiorstwa te użyły do szczelinowania hydraulicznego ok. 3 mln m<sup>3</sup> roztworów substancji chemicznych [37], wśród których są substancje stwarzające zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska naturalnego. Szczegółowe dane dotyczące szkodliwości wybranych składników płynów szczelinujących, zgodne z tabelą 3.1. załącznika VI do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 [38], przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zagrożenia powodowane przez wybrane substancje stosowane w szczelinowaniu hydraulicznym\*  
**Table 2.** Hazards caused by selected substances used in hydraulic fracturing\*

Substancja Substance	Zagrożenie Hazard	Hasło ostrzegawcze Signal word code
Metanol / Methanol	wysoce łatwopalna ciecz i pary / highly flammable liquid and vapour działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled działa toksycznie w kontakcie ze skórą / toxic in contact with skin działa toksycznie po połknięciu / toxic if swallowed powoduje uszkodzenie narządów / causes damage to organs	niebezpieczeństwo / / danger
Naftalen / Naphthalene	podjeżewa się, że powoduje raka / suspected of causing cancer działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed działa bardzo toksycznie na organizmy wodne / very toxic to aquatic life działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki / very toxic to aquatic life with long lasting effects	uwaga / warning
Ksylen / Xylene	łatwopalna ciecz i pary / flammable liquid and vapour działa szkodliwie w następstwie wdychania / harmful if inhaled działa szkodliwie w kontakcie ze skórą / harmful in contact with skin działa drażniaco na skórę / causes skin irritation	uwaga / warning
Chlorowódor / / Hydrogen chloride	działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu / causes severe skin burns and eye damage	niebezpieczeństwo / / danger
Toluen / Toluene	wysoce łatwopalna ciecz i pary / highly flammable liquid and vapour podjeżewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki / suspected of damaging the unborn child połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią / may be fatal if swallowed and enters airways może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane / may cause damage to organs through prolonged or repeated exposure działa drażniaco na skórę / causes skin irritation może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy / may cause drowsiness or dizziness	niebezpieczeństwo / / danger
Etylobenzen / / Ethylbenzene	wysoce łatwopalna ciecz i pary / highly flammable liquid and vapour działa szkodliwie w następstwie wdychania / harmful if inhaled	niebezpieczeństwo / / danger
Dietanoloamina / / Diethanolamine	działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane / may cause damage to organs through prolonged or repeated exposure działa drażniaco na skórę / causes skin irritation powoduje poważne uszkodzenie oczu / causes serious eye damage	niebezpieczeństwo / / danger
Formaldehyd / / Formaldehyde	podjeżewa się, że powoduje raka / suspected of causing cancer działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled działa toksycznie w kontakcie ze skórą / toxic in contact with skin działa toksycznie po połknięciu / toxic if swallowed powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu / causes severe skin burns and eye damage może powodować reakcję alergiczną skóry / may cause an allergic skin reaction	niebezpieczeństwo / / danger
Kwas siarkowy / / Sulfuric acid	powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu / causes severe skin burns and eye damage	niebezpieczeństwo / / danger
Tiomocznik / Thiourea	podjeżewa się, że powoduje raka / suspected of causing cancer podjeżewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki / suspected of damaging the unborn child działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki / toxic to aquatic life with long lasting effects	uwaga / warning
Chlorek benzylu / / Benzyl chloride	może powodować raka / may cause cancer działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane / may cause damage to organs through prolonged or repeated exposure może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation działa drażniaco na skórę / causes skin irritation powoduje poważne uszkodzenie oczu / causes serious eye damage	niebezpieczeństwo / / danger

**Tabela 2.** Zagrożenia powodowane przez wybrane substancje stosowane w szczelinowaniu hydraulicznym\* – cd.  
**Table 2.** Hazards caused by selected substances used in hydraulic fracturing\* – cont.

Substancja Substance	Zagrożenie Hazard	Hasło ostrzegawcze Signal word code
Kumen / Cumene	łatwopalna ciecz i pary / flammable liquid and vapour połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią / may be fatal if swallowed and enters airways może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki / toxic to aquatic life with long lasting effects	niebezpieczeństwo / / danger
Dimetyloformamid / / Dimethylformamide	może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki / may damage the unborn child działa szkodliwie w następstwie wdychania / harmful if inhaled działa szkodliwie w kontakcie ze skórą / harmful in contact with skin działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation	niebezpieczeństwo / / danger
Fenol / Phenol	podjeżewa się, że powoduje wady genetyczne / suspected of causing genetic defects działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled działa toksycznie w kontakcie ze skórą / toxic in contact with skin działa toksycznie po połknięciu / toxic if swallowed może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane / may cause damage to organs through prolonged or repeated exposure powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu / causes severe skin burns and eye damage	niebezpieczeństwo / / danger
Benzen / Benzene	wysoce łatwopalna ciecz i pary / highly flammable liquid and vapour może powodować raka / may cause cancer może powodować wady genetyczne / may cause genetic defects powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie / causes damage to organs through prolonged or repeated exposure połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią / may be fatal if swallowed and enters airways działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation działa drażniąco na skórę / causes skin irritation	niebezpieczeństwo / / danger
Ftalan di-2-etyloheksylu / / Di-(2-etyloheksylo)ftalan	może działać szkodliwie na płodność / may damage fertility może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki / may damage the unborn child	niebezpieczeństwo / / danger
Akryloamid / Acrylamide	może powodować raka / may cause cancer może powodować wady genetyczne / may cause genetic defects podjeżewa się, że działa szkodliwie na płodność / suspected of damaging fertility działa toksycznie po połknięciu / toxic if swallowed powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie / causes damage to organs through prolonged or repeated exposure działa szkodliwie w następstwie wdychania / harmful if inhaled działa szkodliwie w kontakcie ze skórą / harmful in contact with skin działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation działa drażniąco na skórę / causes skin irritation może powodować reakcję alergiczną skóry / may cause an allergic skin reaction	niebezpieczeństwo / / danger
Fluorowodór / Hydrogen fluoride	wdychanie grozi śmiercią / fatal if inhaled grozi śmiercią w kontakcie ze skórą / fatal in contact with skin połknięcie grozi śmiercią / fatal if swallowed powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu / causes severe skin burns and eye damage	niebezpieczeństwo / / danger
Bezwodnik ftalowy / / Phthalic anhydride	działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation działa drażniąco na skórę / causes skin irritation powoduje poważne uszkodzenie oczu / causes serious eye damage może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania / / may cause allergy or asthma symptoms of breathing difficulties if inhaled może powodować reakcję alergiczną skóry / may cause an allergic skin reaction	niebezpieczeństwo / / danger
Aldehyd octowy / / Acetaldehyde	skrajnie łatwopalna ciecz i pary / extremely flammable liquid and vapour podjeżewa się, że powoduje raka / suspected of causing cancer działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation	niebezpieczeństwo / / danger



**Tabela 2.** Zagrożenia powodowane przez wybrane substancje stosowane w szczelinowaniu hydraulicznym\* – cd.  
**Table 2.** Hazards caused by selected substances used in hydraulic fracturing\* – cont.

Substancja Substance	Zagrożenie Hazard	Hasło ostrzegawcze Signal word code
Tlenek etylenu / / Ethylene oxide	skrajnie łatwopalny gaz / extremely flammable gas może powodować raka / may cause cancer może powodować wady genetyczne / may cause genetic defects działa toksycznie w następstwie wdychania / toxic if inhaled działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation działa drażniąco na skórę / causes skin irritation	niebezpieczeństwo / / danger
Tlenek propylenu / / Propylene oxide	skrajnie łatwopalna ciecz i pary / extremely flammable liquid and vapour może powodować raka / may cause cancer może powodować wady genetyczne / may cause genetic defects działa szkodliwie w następstwie wdychania / harmful if inhaled działa szkodliwie w kontakcie ze skórą / harmful in contact with skin działa szkodliwie po połknięciu / harmful if swallowed działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation może powodować podrażnienie dróg oddechowych / may cause respiratory irritation działa drażniąco na skórę / causes skin irritation	niebezpieczeństwo / / danger
Izopropanol / / Isopropanol	wysoce łatwopalna ciecz i pary / highly flammable liquid and vapour działa drażniąco na oczy / causes serious eye irritation może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy / may cause drowsiness or dizziness	niebezpieczeństwo / / danger

\* W oparciu o: Waxman H. i wsp.: Chemicals used in hydraulic fracturing [37] i tabelę 3.1. z załącznika VI do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 [38] / Based on: Waxman H. et al. Chemicals used in hydraulic fracturing [37] and Table 3.1. from Annex VI to Regulation of the European Parliament and of the Council EC No. 1272/2008 [38].

Powstaje zasadnicze pytanie, czy możliwe jest zanieczyszczenie wód gruntowych dodatkami chemicznymi stosowanymi w płynach szczelinujących. Na taką możliwość wskazują niektórzy badacze tego zagadnienia [17,26,33]. Amerykańska agencja EPA [17,32] przeprowadziła badania w regionie wydobywczym w okolicach miejscowości Pavillion w stanie Wyoming, gdzie od rozpoczęcia eksploatacji gazu łupkowego odnotowano pogorszenie się jakości wód gruntowych. Badania EPA wykazały obecność w nich dodatków chemicznych, stosowanych w płynach szczelinujących, w tym syntetycznych związków organicznych (takich jak izopropanol, glikole tri- i dietylowe, alkohol tert-butyłowy, glikol tertetylenowy, substancje ropopochodne, BTEX (benzen, toluen, ksylen, etylobenzen), naftalen, olej napędowy i inne), podwyższony poziom chlorków, potasu oraz zasadowe pH.

W wyjaśnieniu podano, że prawdopodobnym źródłem skażenia głębokich poziomów wodonośnych były wady konstrukcyjne odwiertów gazowych (ich niepełna lub wadliwa cementacja), natomiast płytkich wód gruntowych – odwierty utylizacyjne, a także substancje stosowane przy budowie odwiertów oraz inne zanieczyszczenia pochodzące z powierzchni ziemi. Jako dodatkowy czynnik wymieniono słabe uszczelnienie studni przydomowych [17].

Amerykański Instytut Naftowy (American Petroleum Institute) podważył wiarygodność badań EPA, wskazując na błędy metodologiczne i brak danych referencyjnych dotyczących składu chemicznego wody przed rozpoczęciem prac wiertniczych [39]. Instytut przeprowadził własne badania wód gruntowych i stwierdził brak kluczowych związków chemicznych (w tym glikoli i 2-butoksyetanolu) w 2 studniach głębinowych monitorowanych wcześniej przez EPA. Inne związki były obecne w znacznie niższych stężeniach niż zarejestrowane przez EPA [40].

W badaniach w stanie Pensylwania, przeprowadzonych przez organizację Earthworks, w próbkach wody pobranych bezpośrednio z przydomowych ujęć wodnych stwierdzono podwyższone wartości pH, podwyższoną zawartość żelaza, manganu, arsenu i ołowiu. W badaniach wód gruntowych prowadzonych przez Uniwersytet Stanowy Stanu Pensylwania (na głębokości ok. 900 m) w pobliżu odwiertu gazowego stwierdzono 3 przypadki wzrostu zawartości manganu, żelaza i osadów w stosunku do okresu przed rozpoczęciem prac wydobywczych [33].

Potencjalne ryzyko skażenia środowiska dodatkami chemicznymi stosowanymi w szczelinowaniu i presja opinii publicznej sprawiają, że stopniowo wzrasta wiedza na temat składu chemicznego płynów szczeli-

nujących. W Stanach Zjednoczonych trwają prace legislacyjne nad wprowadzeniem prawnego obowiązku wykazywania przez operatorów składu i procentowej zawartości wszystkich substancji stosowanych w płynach szczelinujących. Kwestie związane z zastosowaniem substancji chemicznych w procesie szczelinowania hydraulicznego są także przedmiotem działań legislacyjnych Unii Europejskiej. Zgodnie z Rozporządzeniem WE nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. z późniejszymi zmianami (rozporządzenie REACH) [41] istnieje prawny obowiązek rejestrowania wprowadzanych na rynek substancji chemicznych z uwzględnieniem wszystkich realistycznych scenariuszy narażenia, czyli w tym przypadku szczelinowania hydraulicznego.

Autorzy raportu pt. „Assessment of the use of substances in hydraulic fracturing of shale gas reservoirs under REACH” [42], zleconego przez Komisję Europejską, wskazali, że w systemach deskryptorów znajdujących się na dostępnej liście [43] Kategorii Procesu (Process Category – PROC) i Kategorii Uwolnienia do Środowiska (Environmental Release Category – ERC) brakuje takich, które odnosiłyby się do specyfiki procesu związanego z wydobywaniem surowców ze złóż niekonwencjonalnych, a przede wszystkim ze złóż gazu łupkowego. Obecne Kategorie Procesu nie rozdzielają wydobywania ze złóż konwencjonalnych i niekonwencjonalnych, a między tymi procesami zachodzą znaczące różnice. Autorzy ww. raportu [42] wskazali, że brakuje ERC dotyczącej substancji, które są celowo wtłaczane do odwiertu, co stanowi istotę procesu szczelinowania hydraulicznego.

#### Wody gruntowe – skażenie solankami złożowymi

Badania prowadzone w stanie Pensylwania [44] wykazały, że skład geochemiczny i izotopowy płytkich wód gruntowych (podwyższony iloraz wagowy jonów bromkowych i chlorkowych (Br/CL) oraz stosunek izotopowy strontu ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )) odpowiadał składowi solanek złożowych. Postawiono tezę, że podczas przeobrażania się materii organicznej w węglowodory następowała migracja solanek złożowych i gazu do wyżej położonych formacji górnego dewonu dzięki istnieniu w strukturach geologicznych połączeń hydraulicznych między formacjami środkowego a górnego dewonu. Analiza danych nasunęła przypuszczenie, że szczeliny powstające w strefie szczelinowania hydraulicznego zwiększają prawdopodobieństwo migracji nie tylko gazu, ale również solanek złożowych i płynów szczelinujących do formacji górnego dewonu [44].

Engelder [45] nie zgodził się z tą tezą, twierdząc, że nie jest możliwy przepływ płynów szczelinujących i solanek złożowych do wyżej położonych formacji, ponieważ są one wchłaniane i szczelnie zamykane w szczelinach. Zaznaczył przy tym, że prawdopodobna jest migracja metanu ze względu na jego wysoką prężność (w złożach Marcellus: > 0,85 psi/ft). Ponadto nie przychylił się do tezy [44] o istnieniu naturalnych połączeń hydrologicznych między formacją Marcellus shale a płytkimi warstwami wodonośnymi.

Zgodnie z opinią Myersa [46] migracja płynów szczelinujących jest możliwa 2 potencjalnymi drogami transportu – poprzez bierny transport adwekcyjny substancji rozpuszczonych w wodzie porowej i transport wykorzystujący szczeliny istniejące w strukturach geologicznych. Na podstawie modelu matematycznego autor prognozuje, że migracja zanieczyszczeń do poziomu warstwy wodonośnej poprzez transport adwekcyjny może trwać nawet dziesiątki tysięcy lat, ale proces szczelinowania może skrócić ten czas do setek, a nawet dziesiątek lat. Czas transportu może być dodatkowo skrócony na skutek istnienia w formacjach skalnych naturalnych szczelin i spękań, służących jako przewody migracji gazu.

Wstrzyknięcie płynu szczelinującego w głąb ziemi w ilości około 15 mln litrów generuje wysokie ciśnienie w odwiercie, które zmniejsza się wraz ze zwiększeniem czasu i odległości od miejsca wstrzyknięcia. Ciśnienie powraca do poziomu sprzed wstrzyknięcia płynu po około 300 dniach. Osiągnięcie nowej równowagi po szczelinowaniu wymaga 3–6 lat. W tym czasie możliwy jest transport adwekcyjny płynów, głównie solanek do warstwy wodonośnej. Myers [46] podkreśla, że wyniki modelowania są trudne do zweryfikowania. Dla potwierdzenia transportu zanieczyszczeń należałoby przeprowadzić płytki i głęboki monitoring odwiertów oraz zainstalować piezometry na obszarach planowanego rozwoju przemysłu łupkowego.

W badaniach Osborna i wsp. [26] nie stwierdzono zanieczyszczenia wody pitnej solankami złożowymi ani płynami szczelinującymi. W 236 studniach przydomowych w stanach Pensylwania i Nowy Jork, gdzie prowadzone są intensywne prace wydobywcze, nie stwierdzono powtarzalnych różnic w zawartościach chlorków baru, chromu, boru i związków arsenu w studniach zlokalizowanych w strefach „aktywnych” (< 1 km) i „nieaktywnych” (> 1 km). Wysokie zasolenie na badanym terenie rejestrowano jeszcze przed rozpoczęciem prac wydobywczych. Badania Warnera i wsp. [11], prowadzone w regionie Fayetteville shale w północno-cen-

tralnej części Arkansas, także nie wykazały skażenia płytkich wód gruntowych solanką złożową.

Jak wynika z powyższych danych, migracja zanieczyszczeń z głębokich formacji skalnych ku warstwom wodonośnym jest prawdopodobnie możliwa jedynie w przypadku niektórych formacji geologicznych.

#### Wody powierzchniowe i gleba

Wycieki ze zbiorników magazynujących chemikalia i odwiertów utylizacyjnych, wpływ zanieczyszczonej wody w wyniku obfitych opadów z powierzchni terenu wiertni, niewłaściwa gospodarka odpadami, w tym zrzuty płynów poreakcyjnych do rzek, powodują zanieczyszczenie wód powierzchniowych i gruntów rolnych (patrz akapit „Niewłaściwa gospodarka odpadami wiertniczymi i płynami poreakcyjnymi”). Skażenie gleby płynami poreakcyjnymi o dużym zasoleniu wpływa nie tylko na obniżenie uzyskiwanych plonów, ale może przełożyć się na zdrowie mieszkańców [47]. W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych dotyczących wpływu rozwoju przemysłu łupkowego na obszary rolnicze.

#### Powietrze – emisja metanu

Podczas spalania metanu wydziela się mniej ditlenku węgla niż podczas spalania innych paliw kopalnych. Znacznie zredukowana jest także emisja innych substancji, w tym rtęci, ditlenku siarki i ditlenku azotu. Z tego powodu metan uznaje się za paliwo ekologiczne. Zgodnie natomiast z protokołem z Kioto sam metan emitowany do atmosfery może mieć istotny wpływ na globalne ocieplenie klimatu ze względu na wysoki potencjał tworzenia efektu cieplarnianego – 21 razy większy niż ditlenku węgla.

W oparciu o analizę danych z inwentaryzacji emisji gazów cieplarnianych [48] Howarth i wsp. zakwestionowali twierdzenie, że gaz ziemny jest najbardziej proekologicznym ze wszystkich paliw kopalnych. Oszacowali, że przy produkcji gazu z łupków 3,6–7,9% metanu przedostaje się do atmosfery. Największą emisję metanu stwierdzono głównie podczas zabiegów stymulacji złoża (w tym szczelinowania hydraulicznego) i z płynów poreakcyjnych. Zwrócono uwagę na istotny udział emisji z nieszczelności sprzętu, pomp pneumatycznych, urządzeń odwadniających, a także podczas sprężania, odpowietrzania, przetwarzania, transportu, magazynowania i przesyłania gazu oraz w czasie sytuacji awaryjnych [48]. Autorzy badań [48,49] podkreślają, że korzyści płynące z zastąpienia węgla gazem naturalnym będą widoczne dopiero za co najmniej 100 lat.

W przypadku krótszej skali czasowej korzyści klimatyczne będą mniejsze lub nawet negatywne.

Allen i wsp. [49] na podstawie 190 pomiarów przeprowadzonych w całych Stanach Zjednoczonych bezpośrednio po szczelinowaniu hydraulicznym stwierdzili, że zastosowanie technologii do wychwytywania mieszaniny węglowodorów i kontrolowanie poziomu emisji w czasie wypływu płynów poreakcyjnych może w znacznym stopniu zredukować emisję metanu. Tollefson [50] zauważył, że chociaż nowoczesne technologie umożliwiają wychwytywanie metanu podczas szczelinowania hydraulicznego, to ze względu na wysoki koszt nie zawsze są wdrażane. W Stanach Zjednoczonych od 2012 r. emisję różnych zanieczyszczeń przy wydobyciu gazu ziemnego regulują przepisy EPA.

#### Powietrze – emisja niemetanowych zanieczyszczeń

W badaniach prowadzonych na terenie złóż Burnett shale (północno-centralny Teksas) [51] nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych stężeń 105 lotnych związków organicznych w powietrzu. Tylko w przypadku 1,2-dibromoetanu stwierdzono przekroczenie stężeń referencyjnych dla populacji generalnej USA [51].

Monitoring powietrza prowadzony w latach 2008–2010 w stanie Kolorado w hrabstwie Garfield – regionie intensywnie rozwijającego się przemysłu łupkowego – wykazał obecność w powietrzu licznych węglowodorów ropopochodnych, w tym benzenu, etylobenzenu, toluenu, ksyleny oraz heptanu, oktanu i dietylobenzenu, których stężenia malały wraz ze zwiększaniem się odległości od odwiertów [52]. Wynik testu Wilcoxon-Mann-Whitney wykazał, że stężenia węglowodorów bliżej odwiertów ( $\leq 0,5$  mili od odwiertu) były istotnie wyższe niż na terenach bardziej oddalonych ( $> 0,5$  mili od odwiertu) z wyjątkiem 1,2,3-trimetylobenzenu, n-pentanu, 1,3-butadienu, izopropylobenzenu, n-propylobenzenu, propylenu i styrenu. Mediany stężeń benzenu, etylobenzenu, toluenu i ksyleny (m- i p-) były odpowiednio 2,7, 4,5, 4,3 i 9 razy wyższe w strefie przylegającej do odwiertu w stosunku do ich stężeń w bardziej oddalonej strefie [52].

W innych badaniach [53] w Zachodnim Kolorado monitoring powietrza prowadzono od listopada 2010 r. do października 2011 z punktu stacjonarnego położonego ok. 1,1 km od pola wydobywczego. W tym czasie na badanym terenie wykonano 17 odwiertów, szczelinowanie hydrauliczne i rozpoczęto produkcję gazu. Próbkę powietrza pobierano cotygodniowo i badano je pod kątem występowania 125 lotnych związków organicznych. W każdej z pobranych próbek stwierdzono obecność metanu, etanu, propanu i toluenu.

Do substancji o najwyższej średniej wartości stężenia w całym okresie badań należały: metan, chlorek metylenu, etan, metanol, etanol, aceton i propan. Chlorek metylenu – toksyczny rozpuszczalnik niewymieniony przez przedsiębiorstwo wydobywcze wśród produktów stosowanych do prac wiertniczych i szczelinowania hydraulicznego – stwierdzono w 73% badanych próbkach, kilka razy w wysokich stężeniach. Liczba węglowodorów niemetanowych i ich stężenia były najwyższe w początkowej fazie wierceń i nie zwiększały się w czasie szczelinowania hydraulicznego [53].

Z kolei w badaniach prowadzonych na zamieszkałych terenach wokół terenów wydobywczych gazu łupkowego w stanie Pensylwania [33] w badanych próbkach powietrza stwierdzono obecność wielu lotnych związków organicznych. Wśród nich znalazły się: 2-butanon (w 16/17 badanych), aceton (w 15/17), chlorometan (w 27/34), 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan (w 26/34), tetrachlorek węgla (w 26/34), trichlorofluorometan (w 26/34), toluen (w 22/34), dichlorodifluorometan (w 9/17), n-heksan (w 3/8), benzen (w 11/34), chlorek metylenu (w 10/34), tetrachloroetylen (w 8/34), 1,2,4-trimetylobenzen (w 4/17), etylobenzen (w 6/34), trichloroetylen (w 6/34), ksylen (m- i p-) (w 5/34), ksylen (o-) (w 5/34) oraz 1,2-dichloroetan (w 1/34). Próbki powietrza nie były badane pod kątem innych substancji, w tym formaldehydu, który jest powszechnie emitowany ze stacji kompresorowych [33].

Litovitz i wsp. [54] przeanalizowali rozmiary emisji szkodliwych zanieczyszczeń podczas konstrukcji odwiertów, szczelinowania hydraulicznego i sprężania gazu oraz z silników Diesla i pyłu drogowego powstającego na skutek wzmożonego ruchu ciężkich pojazdów. Autorzy stwierdzili, że szkodliwe emisje występowały głównie podczas samego wydobycia i sprężania gazu i nie były związane z niekonwencjonalnym charakterem złóż gazowych. Duży udział w zanieczyszczeniu powietrza miał natężony ruch drogowy.

Bai [2] oszacował, że do obsługi jednego odwiertu gazowego w Pensylwanii potrzebnych jest około 370 kursów cystern do transportu wody, a kolejne 183 do transportu ścieków. W sumie do szczelinowania hydraulicznego jednego odwiertu potrzebnych jest około 550 kursów beczkowozów. Z kolei do przeprowadzenia jednego odwiertu poziomego w złożach Marcellus shale niezbędnych jest około 960 kursów przewozowych wody i ścieków, a w zagłębiu Wittenberg shale w Kolorado do szczelinowania hydraulicznego – około 825 kursów beczkowozów.

## Zagrożenia zdrowotne

### Narażenie zawodowe

Większość szkodliwych emisji nie ma związku z niekonwencjonalnym charakterem złóż gazowych i występuje także podczas eksploatacji złóż konwencjonalnych gazu ziemnego. W dostępnym piśmiennictwie znaleziono tylko jedno badanie [48] dotyczące narażenia zawodowego pracowników zatrudnionych przy wydobyciu gazu łupkowego. Wyniki badań prowadzonych przez federalną Agencję USA The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy) w latach 2010–2011 na 11 obszarach wydobywczych w 5 stanach w różnych porach roku wykazały, że krystaliczna krzemionka jest głównym potencjalnym czynnikiem narażenia zawodowego podczas szczelinowania hydraulicznego [55].

Respirabilna frakcja krystalicznej krzemionki, stosowana w płynie szczelinującym jako proppant, może powodować zwłóknienie płuc, które następnie może być czynnikiem ryzyka rozwoju raka płuca. Postępująca krzemica jest nieuleczalną, nieodwracalną i progresywną chorobą. The National Institute for Occupational Safety and Health ocenił, że krystaliczna krzemionka stanowi większe zagrożenie zawodowe niż substancje chemiczne stosowane w płynie szczelinującym [55]. Narażenie występuje głównie podczas transportu i przesypywania piasku stosowanego w płynach szczelinujących. Wyniki badań NIOSH wykazały częste przekroczenia dopuszczalnych wartości stężenia respirabilnej frakcji krystalicznej krzemionki w środowisku pracy.

Z uwagi na brak innych danych potencjalne zagrożenia zdrowotne można przeanalizować w oparciu o właściwości toksykologiczne substancji chemicznych, które uwalniane są podczas wydobycia gazu łupkowego. Sam metan jest względnie nietoksyczny dla ludzi, ale uwolniony w zamkniętym pomieszczeniu może wypierać tlen z powietrza i w wysokich stężeniach doprowadzić do śmierci przez uduszenie. Obecność metanu w powietrzu i jego nagromadzenie w studniach wody stwarza niebezpieczeństwo, głównie ze względu na jego właściwości palne i wybuchowe. Jego mieszanina z powietrzem w stężeniu objętościowym 5–15% ma właściwości wybuchowe [56].

Zagrożenia zdrowotne dla pracowników mogą wynikać z emisji zanieczyszczeń gazu, wśród których benzen jest jedną z najgroźniejszych trucizn przemysłowych ze względu na dużą lotność i możliwość tworzenia dużych stężeń w powietrzu. Długotrwałe dzia-

łanie par benzenu o małych stężeniach oddziałuje na krew i narządy krwiotwórcze. Narażenie na benzen może wywołać anemię, zaburzenia immunologiczne, ostrą białaczkę szpikową, przewlekłą białaczkę szpikową i limfatyczną, szpiczaka mnogiego, chłoniaka nieziarniczego i inne [24]. Zawodowa ekspozycja na związki ropopochodne zwiększa ryzyko podrażnienia oczu, bólu głowy, astmy, szpiczaka mnogiego i chłoniaka nieziarniczego [24]. Wśród niewęglowodorowych zanieczyszczeń gazu należy wymienić siarkowodor ( $H_2S$ ), który powoduje nie tylko zagrożenie wybuchowe, ale w przypadku ostrego narażenia na wysokie stężenia może być także przyczyną natychmiastowej śmierci. Tkankami najbardziej wrażliwymi na działanie siarkowodoru są błony śluzowe i tkanki o dużym zapotrzebowaniu na tlen (tkanka nerwowa i mięsień sercowy).

Dodatkowe zagrożenie stwarzają substancje wydostające się na powierzchnię ziemi na skutek szczelinowania hydraulicznego skał wraz z płynami poreakcyjnymi i produkcyjnymi, w tym metale ciężkie i substancje promieniotwórcze [57,11].

Wśród potencjalnych źródeł narażenia należy wymienić także emisje zanieczyszczeń z maszyn i urządzeń, w tym formaldehydu emitowanego ze stacji kompresorowych i spalin z silników Diesla wydzielanych w znacznych ilościach m.in. na skutek intensywnego ruchu ciężkich pojazdów, pracy urządzeń, systemów kompresorowych, pomp i agregatów prądotwórczych. Zgodnie z kryteriami Rozporządzenia (WE) nr 1272/2008 formaldehyd jest obecnie zaklasyfikowany do 3. kategorii rakotwórczości, czyli do substancji o możliwym działaniu rakotwórczym dla człowieka [38].

Najnowsze wyniki badań epidemiologicznych potwierdziły, że formaldehyd u osób zawodowo narażonych na jego działanie może powodować oprócz raka nosogardła także białaczkę [58]. W warunkach narażenia inhalacyjnego powoduje podrażnienie oczu, nosa i gardła. Spaliny z silników Diesla zostały uznane przez ekspertów Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) za czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2A). Najwięcej danych potwierdza zależność między występowaniem nowotworów złośliwych płuc a narażeniem na te spaliny [59]. Ich przyczyną są prawdopodobnie submikronowe cząstki stałe spalin, na których powierzchni są zaadsorbowane substancje chemiczne, w tym mutagenne i rakotwórcze, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich nitrowe pochodne [59].

### Narażenie ludności

Mimo że stężenia szkodliwych substancji na terenach zamieszkałych są na ogół znacznie niższe niż w miejscach ich emisji, to opublikowane dane potwierdzają ich obecność w powietrzu i wodzie w regionach intensywnie rozwijającego się przemysłu łupkowego (patrz akapity „Wody gruntowe – skażenie składnikami płynów szczelinujących”, „Wody gruntowe – skażenie solankami żłozowymi” oraz „Powietrze – emisja niemetanowych zanieczyszczeń”).

Coons i Walker [60] w oparciu o stwierdzone poziomy ekspozycji substancji szkodliwych na terenach wydobywczych gazu łupkowego w hrabstwie Garfield (Kolorado) i ich właściwości toksykologiczne sugerują istnienie zwiększonego ryzyka zachorowania na choroby nowotworowe, a także ostre i przewlekłe choroby nienowotworowe w badanym regionie.

Także McKenzie i wsp. [52] w oparciu o dane z monitoringu powietrza prowadzonego w hrabstwie Garfield od stycznia 2008 r. do listopada 2010 wykazali obecność wielu substancji szkodliwych, których stężenie wzrastało wraz ze zmniejszaniem się odległości od wiertni. Wśród związków chemicznych stwierdzonych w strefie „aktywnej” (w odległości  $\leq 0,5$  mili od wiertni) autorzy wskazują na obecność w powietrzu m.in. trimetylobenzenu, węglowodorów alifatycznych i ksyłenu, a w większej odległości ( $> 0,5$  mili) – węglowodorów alifatycznych, trimetylobenzenu i benzenu. Największe ryzyko zdrowotne było skorelowane z podprzewlekłą ekspozycją na wysokie stężenia zanieczyszczeń powietrza podczas prac wykończeniowych przy odwiercie gazowym, w tym podczas szczelinowania hydraulicznego i wypływu płynów poreakcyjnych.

Ze względu na profil toksykologiczny stwierdzonych substancji, McKenzie i wsp. [52] przewidują wystąpienie skutków ze strony układu oddechowego u osób mieszkających w odległości  $> 0,5$  mili od wiertni, a u osób mieszkających bliżej wiertni – wystąpienie także skutków neurologicznych, hematologicznych i rozwojowych. Autorzy wyliczyli stosunkowo niskie ryzyko zachorowania na choroby nowotworowe, jednak różniące się w zależności od odległości od wiertni (10 przypadków na milion dla mieszkańców żyjących w odległości  $\leq 0,5$  mili od wiertni i 6 przypadków na milion przy  $> 0,5$  mili). Narażenie na benzen i 1,3-butadien uznano za główny czynnik ryzyka wystąpienia chorób nowotworowych dla mieszkańców żyjących w odległości powyżej 0,5 mili, a na benzen i etylobenzen dla mieszkańców żyjących w odległości 0,5 mili i mniejszej.

W badaniach kliniczno-kontrolnych Lupo i wsp. [61] stwierdzono korelację między stężeniem benzenu w powietrzu wdychanym przez matki a częstością występowania wrodzonych wad serca i wad cewy nerwowej u płodu. Z kolei Kassotis i wsp. [62] w badaniach prowadzonych w hrabstwie Garfield stwierdzili w wodach powierzchniowych i gruntowych podwyższony poziom substancji o potencjalnym działaniu na układ hormonalny, które były stosowane w płynach szczelinujących.

Analiza danych ankietowych zebranych przez organizację Earthworks [33] w regionie złóż formacji Marcellus shale w stanie Pensylwania wykazała narastające problemy zdrowotne mieszkańców od momentu rozpoczęcia prac wydobywczych, w tym podrażnienie nosa (61%) i gardła (60%), problemy związane z zatokami (58%), podrażnienie oczu (53%), duszności (52%), bóle stawów (52%), silne bóle głowy (52%), zaburzenia snu (52%) i inne. Odsetek respondentów zgłaszających powyższe objawy wzrastał wraz ze zmniejszaniem się odległości od urządzeń wiertniczych. Niektóre objawy (podrażnienie gardła, podrażnienie nosa, problemy związane z zatokami, pieczenie oczu i bóle stawów) nasilały się u mieszkańców z dalej położonych gospodarstw domowych, co zdaniem autorów mogło wynikać z migracji lotnych substancji chemicznych. W 22 z 55 gospodarstwach domowych obserwowano „trudne do wyjaśnienia” objawy u zwierząt domowych i gospodarskich, takie jak drgawki i wypadanie sierści, a także przypadki śmiertelne wśród zwierząt, mające miejsce w czasie rozpoczęcia prac wydobywczych [33].

W innych badaniach ankietowych prowadzonych na terenie stanów Kolorado, Luizjana, Nowy Jork, Ohio, Pensylwania i Teksas [47] w regionach intensywnej eksploatacji złóż gazu łupkowego stwierdzono wystąpienie u ludzi i zwierząt objawów ze strony układu pokarmowego, oddechowego, a także zaburzenia rozrodcze, problemy dermatologiczne i podrażnienia oczu. Dziesięć na 24 ankietowanych zgłosiło przypadki śmiertelne wśród zwierząt. Jako przyczynę skażenia wód powierzchniowych i gruntowych wymieniono m.in. nieszczelność obudowy odwiertów gazowych, uszkodzenia głowic przeciwerupcyjnych i wyciek płynów wiertniczych.

Lauver [63] zwróciła uwagę na szczególne zagrożenia dla dzieci z regionów wydobycia gazu łupkowego. Wysokie tempo oddychania i przemiany materii u dzieci sprawia, że są one bardziej narażone na zanieczyszczenia środowiska niż osoby dorosłe. Ponadto ze względu na niepełne rozwinięcie powłok skórnych, układu oddechowego i układu odpornościowego, dzie-

ci są bardziej wrażliwe na większość substancji toksycznych niż osoby dorosłe. Badania McKenzie i wsp. [64] rzuciły światło na możliwy związek między rozwojem przemysłu łupkowego a wadami rozwojowymi dzieci w stanie Kolorado. W przeprowadzonej analizie danych retrospektywnej kohorty – obejmującej 124 842 urodzenia w latach 1996–2009 (okres boomu wydobywczego gazu łupkowego) w promieniu 10 mil od odwiertów gazowych obserwowano związek między gęstością odwiertów i ich odległością od miejsc zamieszkania matek a częstością występowania wrodzonych wad serca i prawdopodobnie wad cewy nerwowej u dzieci. Wiarogodność tych badań obniża niekompletność analizowanych danych. W celu zweryfikowania otrzymanych wyników należałoby je potwierdzić kompleksowymi badaniami epidemiologicznymi.

Z kolei Colborn i wsp. [65] przeprowadzili analizę właściwości toksykologicznych 353 substancji stosowanych w szczelinowaniu hydraulicznym i ujawnili, że ponad 75% z nich może mieć wpływ na skórę, oczy, układ oddechowy i przewód pokarmowy, ok. 40–50% na ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy, układ odpornościowy, układ sercowo-naczyniowy i nerki, 37% na układ hormonalny, a 25% może powodować raka i mutacje [63].

Przy obecnym stanie wiedzy nie jest jasne, w jakim stopniu substancje stosowane w płynie szczelinującym zwiększają szkodliwe emisje. Szczególny niepokój budzą substancje stwarzające zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi, w tym mogące powodować raka i wady genetyczne, działające szkodliwie na płodność i na dziecko w łonie matki, a także szkodliwie na środowisko naturalne (tab. 2).

## WNIOSKI

Tylko część potencjalnych zagrożeń chemicznych dla środowiska naturalnego ma bezpośredni związek z niekonwencjonalnym charakterem złóż i stosowanymi technologiami przy ich eksploatacji. Na obecnym etapie wiedzy nie jest jasne, w jakim stopniu zagrożenia zdrowotne i środowiskowe są większe od występujących podczas eksploatacji złóż konwencjonalnych. Największy niepokój opinii publicznej i środowisk akademickich budzi niepełna znajomość składu chemicznego płynów szczelinujących, a także nieprzewidywalność odległych skutków szczelinowania hydraulicznego.

Niewłaściwe postępowanie z odpadami wydobywczymi stwarza zagrożenie dla środowiska podczas eksploatacji wszystkich złóż gazu ziemnego. W przy-

padku eksploatacji złóż łupkowych istnieje dodatkowy problem związany z zagospodarowaniem ogromnej ilości wytwarzanych płynów poreakcyjnych i produkcyjnych, które zawierają m.in. szkodliwe dodatki chemiczne stosowane w płynach szczelinujących oraz liczne toksyczne substancje wypłukane z warstw skalnych w strefie szczelinowania (w tym sole, metale ciężkie i substancje radioaktywne).

Zrzuty płynów poreakcyjnych (mimo ich wcześniejszego oczyszczenia) do cieków wodnych powodują wysokie zasolenie i radioaktywność wód powierzchniowych i osadów rzecznych. Taka praktyka w konsekwencji prowadzi do niezdatności wód do celów konsumpcyjnych i gospodarczych, powoduje także degradację siedlisk fauny i flory. Ponadto nieczynne odwierty gazowe, które służą do utylizacji płynów poreakcyjnych i wód złożowych, mogą przyczynić się do zanieczyszczenia płytkich warstw wodonośnych.

Zagrożeniem dla czystości wód gruntowych są nieuszczelnienia i wady konstrukcyjne odwiertów gazowych. Zjawisko rozszczelnienia obudowy odwiertów gazowych jest znanym problemem przemysłu wydobywczego. W przypadku eksploatacji gazu łupkowego wytrzymałość elementów stalowych i płaszcz cementowego może być dodatkowo osłabiana w wyniku szczelinowania hydraulicznego. Ważnym źródłem zagrożeń chemicznych dla wód gruntowych są wady konstrukcyjne odwiertów gazowych, takie jak niewystarczająca długość płaszcz cementowego i orurowania, zbyt wąskie oddzielenie odwiertu od warstwy wodonośnej i brak ciągłości płaszcz cementowego.

Ponadto zagrożeniem dla środowiska są niewłaściwie zlikwidowane, nieczynne już odwierty gazowe – szczególnie te, których eksploatację zakończono przed całkowitym wydobyciem ich zasobów. Poza tym opuszczanie odwiertów prawie natychmiast po ich eksploatacji, bez uprzedniego ich zabezpieczenia, stwarza ryzyko wystąpienia niekontrolowanych wycieków mieszaniny chemikaliów i gazu, skażenia gleby, wód powierzchniowych i infiltracji zanieczyszczeń do wód gruntowych.

Najmniej prawdopodobnym źródłem skażenia wód gruntowych jest migracja składników płynów szczelinujących i wód produkcyjnych z poziomu skał złożowych do warstw wodonośnych na skutek szczelinowania hydraulicznego. Prawdopodobna jest migracja metanu z uwagi na jego wysoką prężność, natomiast migracja innych zanieczyszczeń jest kontrowersyjna. Wykrycie w wodach gruntowych śladów solanek złożowych, które pochodzą ze stref szczelinowania,

zwiększa prawdopodobieństwo migracji zanieczyszczeń z poziomu szczelinowania ku warstwom wodonośnym. Istnieje przypuszczenie, że występująca w niektórych strukturach geologicznych sieć naturalnych połączeń hydraulicznych i szczelin, które powstały w wyniku szczelinowania hydraulicznego, mogłaby ułatwić tę migrację.

Zwiększoną emisję metanu, zaliczanego do gazów cieplarnianych, odnotowano głównie podczas zabiegów stymulacji złoża (w tym szczelinowania hydraulicznego) oraz podczas wypływu płynów poreakcyjnych. Nie jest jasne, w jakim stopniu emisje innych zanieczyszczeń do atmosfery różnią się od tych występujących podczas eksploatacji złóż konwencjonalnych.

Dane dotyczące skutków zdrowotnych są ograniczone zarówno co do narażenia zawodowego, jak i lokalnych społeczności. Zgodnie z wynikami badań NIOSH zagrożenia w środowisku pracy powoduje głównie respirabilna frakcja krystalicznej krzemionki, stosowanej jako proppant w płynach szczelinujących. Zagrożenia zdrowotne dla okolicznych mieszkańców wzrastają wraz ze zmniejszeniem się odległości od terenu wiertni. Ryzyko zachorowania na raka wśród mieszkańców wynika głównie z narażenia na benzen, a zachorowania na choroby nienowotworowe (zaburzenia neurologiczne, podrażnienia oczu, bóle głowy, gardła i trudności w oddychaniu) – z wdychania lotnych związków organicznych (m.in. trimetylobenzenu, ksylenu i węglowodorów alifatycznych).

Dane z badań ankietowych wskazują na narastające problemy zdrowotne u ludzi i zwierząt od czasu rozpoczęcia prac wydobywczych, w tym choroby układu oddechowego, nerwowego, pokarmowego, rozrodczego, hormonalnego oraz choroby wynikające z działania drażniącego substancji. Niekompletność danych i niedociągnięcia metodologiczne istniejących badań obniżają ich wiarygodność. Na obecnym etapie wiedzy nie jest jasne, w jakim stopniu substancje stosowane w szczelinowaniu hydraulicznym (w tym substancje rakotwórcze, genotoksyczne, teratogenne i zaburzające równowagę hormonalną) stwarzają ryzyko zdrowotne dla pracowników i okolicznej ludności. Niepokój budzi wzrost zawartości w wodach powierzchniowych i gruntowych chemikaliów stosowanych w płynach szczelinujących, w tym obecność w wodach powierzchniowych substancji o potencjalnym działaniu na układ hormonalny. Wiarygodność wielu badań jest ograniczona, ponieważ brakuje w nich danych referencyjnych dotyczących składu chemicznego wód z okresu poprzedzającego prace wydobywcze.

W celu stworzenia bezpiecznego środowiska życia w regionach eksploatacji gazu łupkowego wszystkie substancje stosowane w szczelinowaniu (bez względu na ich stężenie) powinny być ujawniane i podawane do wiadomości zainteresowanych stron w celu oceny ryzyka zdrowotnego i środowiskowego oraz wdrożenia odpowiednich środków kontroli ryzyka. Przed rozpoczęciem prac wydobywczych konieczne byłyby pomiary stężeń kluczowych substancji chemicznych w wodach, glebie i powietrzu. W celu ustalenia związków przyczynowo-skutkowych powinny być przeprowadzone kompleksowe badania epidemiologiczne z uwzględnieniem wszystkich środowiskowych źródeł narażenia, w tym w wyniku spożywania produktów rolnych i wody ze skażonego środowiska.

Tylko twarde dowody naukowe mogą wskazać rozmiar zagrożeń chemicznych, które wynikają z rozwoju przemysłu łupkowego. Potrzebna byłaby również ocena stanu gotowości służb ratownictwa chemicznego i stanu przygotowania niezbędnej infrastruktury do ochrony zdrowia publicznego i pracowników w środowisku pracy.

## PIŚMIENNICTWO

- Cohen K.: Facts on the hydraulic fracturing. 17 czerwca 2011 [cytowany 1 września 2014]. Blog ExxonMobil Perspectives. Adres: <http://www.exxonmobilperspectives.com/2011/06/17/facts-hydraulic-fracturing-process>
- Bai B.: Thesis: Development of framework for predicting water production from oil and gas wells in Wattenberg field, Colorado [praca magisterska]. Colorado State University, Fort Collins (Colorado) 2012 [cytowany 1 września 2014]. Adres: [http://digitool.library.colostate.edu/exlibris/dtl/d3\\_1/apache\\_media/L2V4bGlicmlzL2R0bC9k-M18xL2FwYWNoZV9tZWRpYS8xODY2NTc=.pdf](http://digitool.library.colostate.edu/exlibris/dtl/d3_1/apache_media/L2V4bGlicmlzL2R0bC9k-M18xL2FwYWNoZV9tZWRpYS8xODY2NTc=.pdf)
- PubMed [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>
- Web of Science [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://www.webofknowledge.com>
- ScienceDirect [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://www.sciencedirect.com>
- Google [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://www.google.pl>
- Google Scholar [cytowany 1 września 2014]. Adres: <https://scholar.google.pl>
- Steliga T., Elias M.: Wybrane zagadnienia środowiskowe podczas poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych. *Nafta-Gaz* 2012;5: 273–283 [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://www.archiwum.inig.pl/INST/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2012-05-01.pdf>
- Haluszczak L.O., Rose A.W., Kump L.R.: Geochemical evaluation of flowback brine from Marcellus gas wells in Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.* 2013;28:55–61, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.002>
- Warner N.R., Jackson R.B., Darrah T.H., Osborn S.G., Down A. i wsp.: Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012;109(30):11961–11966, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1121181109>
- Warner N.R., Kresse T.M., Hays P.D., Down A., Karr J.D., Jackson R.B. i wsp.: Geochemical and isotopic variations in shallow groundwater in areas of Fayetteville Shale development, north-central Arkansas. *Appl. Geochem.* 2013;35:207–220, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.04.013>
- Sun M., Lowry G.V., Gregory K.B.: Selective oxidation of bromide in wastewater brines from hydraulic fracturing. *Water Res.* 2013;47(11):3723–3731, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.041>
- Winid B.: Brom jako potencjalne zagrożenie jakości środowiska wodnego w rejonach eksploatacji górniczej. *Gosp. Sur. Miner.* 2013 [cytowany 1 września 2014];29(2):135–153. Adres: <http://www.min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/GSM292/wind.pdf>
- Olmstead S.M., Muehlenbachs L.A., Shih J.-S., Chu Z., Krupnick A.J.: Shale gas development impacts on surface water quality in Pennsylvania. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2013;110(13):4962–4967, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1213871110>
- United States Environmental Protection Agency: Water: Underground injection control. Classes of wells. Agency, Washington D.C. 2 sierpnia 2012 [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://water.epa.gov/type/groundwater/uic/wells.cfm>
- Rahm B.G., Bates J.T., Bertoia L.R., Galford A.E., Yoxthimer D.A., Riha S.J.: Wastewater management and Marcellus Shale gas development: Trends, drivers, and planning implications. *J. Environ. Manage.* 2013;120:105–113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.029>
- United States Environmental Protection Agency: Study of the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources: Progress report. USEPA, Washington D.C. 2012 [cytowany 1 września 2014]. Raport nr EPA/601/R-12/011. Adres: <http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/hf-report20121214.pdf>
- Davies R.J., Almond S., Ward R.S., Jackson R.B., Adams C., Worrall F. i wsp.: Oil and gas wells and their



- integrity: Implications for shale and unconventional resource exploitation. *Mar. Petrol. Geol.* 2014;56:239–254, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.03.001>
19. Durand M.: Potencjalne zagrożenia związane z eksploatacją gazu i oleju łupkowego – analiza aspektów geologicznych i geotechnicznych. Symposium Rady Regionalnej Île-de-France; 7 lutego 2012, Paryż [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://expresskaszubski.pl/pictures/2012-11/marc-durand-raport-polska-wersja.pdf>
20. Vidic R.D., Brantley S.L., Vandenbossche J.M., Yoxheimer D., Abad J.D.: Impact of shale gas development on regional water quality. *Science* 2013;340(6134):826–840, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1235009>
21. Legere L.: DEP drilling records reveal water damage. *Citizenvoice.com*. 20 maja 2013 [cytowany 1 września 2014]. Adres: <http://citizensvoice.com/news/dep-drilling-records-reveal-water-damage-1.1491985>
22. Bujok P., Damec J., Drabkova S., Jancik P., Rado R.: Modelowanie stref zagrożenia dla odwiertów gazowych. *Wiertn. Nafta Gaz* 2005;22(1):97–103
23. Bishop R.E.: Historical analysis of oil and gas well plugging in New York: Is the regulatory system working? *New Solut.* 2013;23(1):103–116, <http://dx.doi.org/10.2190/NS.23.1.g>
24. Adgate J.L., Goldstein B.D., McKenzie L.M.: Potential public health hazards, exposures and health effects from unconventional natural gas development. *Environ Sci Technol.* 2014 Aug 5;48(15):8307–8320, <http://dx.doi.org/10.1021/es404621d>
25. Jackson R.B., Osborn S.G., Vengosh A., Warner N.R.: Reply to Davis: Hydraulic fracturing remains a possible mechanism for observed methane contamination of drinking water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011; 108(43):E872, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1113768108>
26. Osborn S.G., Vengosh A., Warner N.R., Jackson R.B.: Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011;108(20):8172–8176, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1100682108>
27. Osborn S.G., Vengosh A., Warner N.R., Jackson R.: Reply to Saba and Orzechowski and Schon: Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011;108(37):E665–E666, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1109270108>
28. Kissinger A., Helmig R., Ebigbo A., Class H., Lange T., Sauter M. i wsp.: Hydraulic fracturing in unconventional gas reservoirs: Risks in the geological system, part 2. *Environ. Earth Sci.* 2013;70(8):3855–3873, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2578-6>
29. Flewelling S.A., Sharma M.: Constraints on upward migration of hydraulic fracturing fluid and brine. *Groundwater* 2014;52(1):9–19, <http://dx.doi.org/10.1111/gwat.12095>
30. Davies R.J., Mathias S.A., Moss J., Hustoft S., Newport L.: Hydraulic fractures: How far can they go? *Mar. Petrol. Geol.* 2012;37(1):1–6, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.04.001>
31. Jackson R.B., Vengosh A., Darrah T.H., Warner N.R., Down A., Poreda R.J. i wsp.: Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America (PNAS)* 2013 [cytowany 1 września 2014];110(28):11250–11255. Adres: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1221635110>
32. DiGiulio D.C., Wilkin R.T., Miller C., Oberley G.: Draft: Investigation of ground water contamination near Pavilion, Wyoming. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Ada (Ok) 2011. Report no. EPA 600/R-00/000 [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/EPA\\_ReportOnPavillion\\_Dec-8-2011.pdf](http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/EPA_ReportOnPavillion_Dec-8-2011.pdf)
33. Steinzor N., Subra W., Sumi L.: Gas patch roulette: How shale gas development risks public health in Pennsylvania. *Earthworks' Oil & Gas Accountability Project*. Earthworks, Washington D.C. październik 2012 [cytowany 1 października 2014]. Adres: <http://www.earthworksaction.org/files/publications/Health-Report-Full-FINAL-sm.pdf>
34. Li H., Carlson K.H.: Distribution and origin of groundwater methane in the wattenberg oil and gas field of northern Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 2014;48(3): 1484–1491, <http://dx.doi.org/10.1021/es404668b>
35. Molofsky L.J., Connor J.A., Wylie A.S., Wagner T., Farhat S.K.: Evaluation of methane sources in groundwater in northeastern Pennsylvania. *Groundwater* 2013;51(3): 333–349 [cytowany 1 października 2014]. Adres: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gwat.12056/pdf>
36. Korfmacher K.S., Jones W.A., Malone S.L., Vinci L.F.: Public health and high volume hydraulic fracturing. *New Solut.* 2013;23(1):13–31, <http://dx.doi.org/10.2190/NS.23.1.c>
37. Waxman H., Markey E., DeGette D.: Chemicals used in hydraulic fracturing. United States House of Representatives Committee on Energy and Commerce, Washington D.C. kwiecień 2011 [cytowany 1 października 2014]. Adres: <http://democrats.energycommerce.house.gov/sites/default/files/documents/Hydraulic-Fracturing-Chemicals-2011-4-18.pdf>

38. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. DzUrz UE L 353 z 31 grudnia 2008 r., s. 1, z późn. zm.
39. American Petroleum Institute: API's review of recent USGS Pavillion, Wyoming reports show USGS groundwater sampling results differ from EPA's results in 2011 draft report [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://www.api.org/~media/Files/News/2012/12-October/Pavilion\\_Review\\_v4.pdf](http://www.api.org/~media/Files/News/2012/12-October/Pavilion_Review_v4.pdf)
40. Wright P.R., McMahon P.B., Mueller D.K., Clark M.L.: Groundwater-quality and quality-control data for two monitoring wells near Pavillion, Wyoming, April and May 2012. U.S. Geological Survey Data Series 718 [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://pubs.usgs.gov/ds/718/DS718\\_508.pdf](http://pubs.usgs.gov/ds/718/DS718_508.pdf)
41. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE. DzUrz UE L 136 z 29 maja 2007 r., s. 3, z późn. zm.
42. Gottardo S., Amenta V., Mech A., Sokull-Klüttgen B.: Assessment of the use of substances in hydraulic fracturing of shale gas reservoirs under REACH. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection. Publications Office of the European Union, Luxembourg 2013 [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/29386/1/req\\_jrc83512\\_assessment\\_use\\_substances\\_hydraulic\\_fracturing\\_shale\\_gas\\_reach.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/29386/1/req_jrc83512_assessment_use_substances_hydraulic_fracturing_shale_gas_reach.pdf)
43. Europejska Agencja Chemikaliów. Wskazówki dotyczące wymagań w zakresie informacji oraz oceny bezpieczeństwa chemicznego Rozdział R.12: System deskryptorów dla zastosowań. Agencja, Helsinki 2010 [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information\\_requirements\\_r12\\_pl.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r12_pl.pdf)
44. Warner N.R., Jackson R.B., Darrah T.H., Osborn S.G., Down A., Zhao K. i wsp.: Reply to Engelder: Potential for fluid migration from the Marcellus Formation remains possible. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012;109(52):E3626, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1217974110>
45. Engelder T.: Capillary tension and imbibition sequester frack fluid in Marcellus gas shale. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012;109(52):E3625, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1216133110>
46. Myers T.: Potential contaminant pathways from hydraulically fractured shale to aquifers. *Groundwater* 2012;50(6):872–882, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2012.00933.x>
47. Bamberger M., Oswald R.E.: Impacts of gas drilling on human and animal health. *New Solut.* 2012;22(1):51–77, <http://dx.doi.org/10.2190/NS.22.1.e>
48. Howarth R.W., Santoro R., Ingraffea A.: Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. *Clim. Change* 2011 [cytowany 1 października 2014]. Adres: <http://www.eeb.cornell.edu/howarth/Howarth%20et%20al%20%202011.pdf>
49. Allen D.T., Torres V.M., Thomas J., Sullivan D.W., Harrison M., Hendler A. i wsp.: Measurements of methane emissions at natural gas production sites in the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2013;110(44):17768–17773, <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1304880110>
50. Tollefson J.: Air sampling reveals high emissions from gas field. Methane leaks during production may offset climate benefits of natural gas. *Nature* 2012;482(7384):139–140, <http://dx.doi.org/10.1038/482139a>
51. Bunch A.G., Perry C.S., Abraham L., Wikoff D.S., Tachovsky J.A.: Evaluation of impact of shale gas operations in the Barnett Shale region on volatile organic compounds in air and potential human health risks. *Sci. Total Environ.* 2014;468–469:832–842, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.080>
52. McKenzie L.M., Witter R.Z., Newman L.S., Adgate J.L.: Human health risk assessment of air emissions from development of unconventional natural gas resources. *Sci. Total Environ.* 2012;424:79–87, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.018>
53. Colborn T., Schultz K., Herrick L., Kwiatkowski C.: An exploratory study of air quality near natural gas operations. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 2013;20:86–105
54. Litovitz A., Curtright A., Abramzon S., Burger N., Samaras C.: Estimation of regional air-quality damages from Marcellus Shale natural gas extraction in Pennsylvania. *Environ. Res. Lett.* 2013;8:014017, <http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014017>
55. Esswein E.J., Breitenstein M., Snawder J., Kiefer M.W., Sieber K.: Occupational exposures to respirable crystalline silica during hydraulic fracturing. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2013;10(7):347–356

56. ICSC 0291-Methane. International Chemical Safety Cards [cytowany 1 października 2014] Adres: [http://www.ilo.org/dyn/icscadmin/showcard.display?p\\_lang=en&p\\_card\\_id=0291](http://www.ilo.org/dyn/icscadmin/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0291)
57. Fontenot B.E., Hunt L.R., Hildenbrand Z.L., Carlton D.D., Oka H., Walton J.L. i wsp.: An evaluation of water quality in private drinking water wells near natural gas extraction sites in the Barnett Shale Formation. *Environ. Sci. Technol.* 2013 [cytowany 1 października 2014];47(17):10032–10040. Adres: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4011724>
58. Skowroń J.: Zagrożenia dla zdrowia stwarzane przez formaldehyd. *Przem. Chem.* 2013;92(2):181–185
59. Jankowska E., Pośniak M.: Stężenie i rozkład wymiarowy cząstek spalin silników Diesla w powietrzu w garażu. *Bezpiecz. Pr.* 2010;460(1):23–27
60. Coons T., Walker R.: Community Health Risk Analysis of Oil and Gas Industry in Garfield County. Saccomanno Research Institute, Grand Junction (CO) 2008 [cytowany 1 października 2014]. Adres: [http://www.garfield-county-aq.net/default\\_new.aspx](http://www.garfield-county-aq.net/default_new.aspx)
61. Lupo P.J., Symanski E., Waller D.K., Chan W., Langlois P.H., Canfield M.A. i wsp.: Maternal exposure to ambient levels of benzene and neural tube defects among offspring: Texas, 1999–2004. *Environ. Health Perspect.* 2011;119(3):397–402, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1002212>
62. Kassotis C.D., Tillitt D.E., Davis J.W., Hormann A.M., Nagel S.C.: Estrogen and androgen receptor activities of hydraulic fracturing chemicals and surface and ground water in a drilling-dense region. *Endocrinology* 2013;155(3):897–907, <http://dx.doi.org/10.1210/en.2013-1697>
63. Lauver L.S.: Environmental health advocacy: An overview of natural gas drilling in northeast Pennsylvania and implications for pediatric nursing. *J. Pediatr. Nurs.* 2012;27(4):383–389, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pedn.2011.07.012>
64. McKenzie L.M., Guo R., Witter R.Z., Savitz D.A., Newman L.S., Adgate J.L.: Birth outcomes and maternal residential proximity to natural gas development in rural Colorado. *Environ. Health Perspect.* 2014;122(4):412–417, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1306722>
65. Colborn T., Kwiatkowski C., Schultz K., Bachran M.: Natural gas operations from a public health perspective. *Hum. Ecol. Risk. Asses. Int. J.* 2011;17(5):1039–1056, <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2011.605662>