

Grzegorz Zima

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Wykorzystanie metod bioindykacji do oceny toksyczności środków chemicznych stosowanych w składach płuczek wiertniczych

Wstęp

Podstawowym kryterium doboru środków chemicznych przy opracowywaniu składów płuczek wiertniczych jest ich wpływ na parametry technologiczne wiercenia i zapewnienie stabilności ścian otworu wiertniczego, często natomiast pomija się ich oddziaływanie na środowisko naturalne. Materiały i środki chemiczne występujące w składach płuczek wiertniczych powinny być dostosowane do ogólnych wymogów z zakresu ochrony środowiska – tak, aby w jak najmniejszym stopniu stanowiły dla niego zagrożenie. Jest to możliwe do osiągnięcia na drodze zastąpienia ich środkami o zmniejszonej toksyczności, a równocześnie spełniającymi równorzędne funkcje

w płuczkach wiertniczych. W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu na środowisko środków chemicznych stosowanych w składach płuczek wiertniczych według metody bioindykacyjnej z wykorzystaniem bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri*. Metoda ta pozwala na kompleksową ocenę stanu badanego środowiska na podstawie reakcji żywego organizmu, tzw. bioindykatora. Reakcja ta obejmuje nie tylko sumaryczne działanie wszystkich substancji pochodzenia antropogenicznego oraz toksyn naturalnych, ale daje także obraz interakcji pomiędzy substancjami toksycznymi a abiotycznymi i biotycznymi czynnikami środowiska.

Metoda badania toksyczności z wykorzystaniem bakterii luminescencyjnych

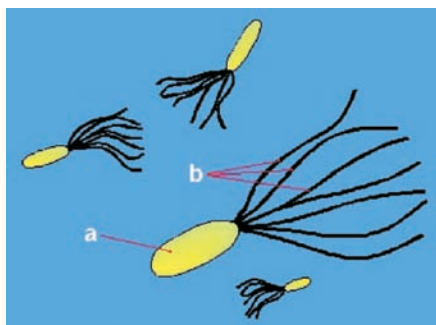
Od zastosowania w 1930 roku skrobi jako odczynnika obniżającego filtrację płuczek wiertniczych rozpoczął się nowy kierunek w technologii płuczek wiertniczych. Od tej pory sukcesywnie wprowadzano do składów płuczek pochodne skrobi, celulozy oraz polimery syntetyczne. Polimery, ze względu na swoją różnorodność w budowie i wielkości masy cząsteczkowej, znalazły szerokie zastosowanie w wiertnictwie [1]. Ciągły rozwój w zakresie dodatków chemicznych do płuczek wiertniczych stwarza konieczność zainteresowania się ich toksycznością, ze względu na ryzyko skażenia wód i gleby. Środki chemiczne stosowane w składach płuczek wiertniczych można podzielić na grupy ze względu na ich funkcję. W obrębie każdej grupy możliwe staje się wyróżnienie środków charakteryzujących się równorzędnym działa-

niem, a mogących potencjalnie różnić się toksycznością dla środowiska.

Zgodnie z literaturą [4, 6, 9], badania nad toksycznością płuczek dotyczą kilku metod bioindykacyjnych. Badania prowadzi się poprzez określenie wpływu płuczek wiertniczych na organizmy roślinne (fitotoksyczność), dżdżownice oraz na bakterie oceaniczne (*Vibrio fischeri*). Prowadzone badania skupiają się głównie na określeniu możliwości składowania odpadowych płuczek w środowisku, a polegają one na porównaniu efektu toksycznego przed i po bioremediacji odpadu. Przy tym znaczna część badań dotyczy płuczek olejowodispersyjnych zawierających w swoim składzie toksyczne związki organiczne, jak np. węglowodory aromatyczne.

Metoda z wykorzystaniem bakterii *Vibrio fischeri* jest jednym z zalecanych sposobów badania środków chemicz-

nych stosowanych w przemyśle naftowym na świecie. W Australii przyjęta jest ona natomiast jako podstawowa metoda [6] oceny toksyczności środków chemicznych stosowanych w technologii płuczek wiertniczych, zarówno wodno-, jak i olejowodyspersyjnych. System Microtox®, który jest testem oceny toksyczności ostrej, w roli bioindykatora wykorzystuje bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri* (rysunek 1).



Rys. 1. Bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*:
a – komórka bakteryjna, b – rzęski

Wynikiem reakcji bakterii *Vibrio fischeri* jest zmiana natężenia emisji światła w zależności od stopnia toksyczności próbki. Procentowa wartość zmniejszenia ilości wydzielanego światła oznacza obniżenie metabolizmu bakterii *Vibrio fischeri* i stanowi wskaźnik względnej toksyczności badanej próbki. Badane próbki mogą również stymulować metabolizm bakterii, powodując zwiększenie ilości wydzielanego światła. Istnieją dwa podstawowe rodzaje testów bioindykacyjnych:

- test skriningowy (przesiewowy),
- test główny.

Wykorzystywane w teście bakterie zużywają w normalnych warunkach około 10% metabolizmu na wytworzenie światła. Zakupione liofilizowane bakterie mogą być

przechowywane przez rok w temperaturze -20°C i użyte do testu w każdej chwili po zawieszeniu ich w płynie do rozcieńczeń (2-procentowy NaCl, który odpowiada ich naturalnemu środowisku). Po umieszczeniu ich w roztworze świecą ze stałą intensywnością przez okres od 1 godz. do 1,5 godz. Wrażliwość testu w większości przypadków jest zbliżona do wrażliwości organizmów wyższych (skorupiaki, ryby).

Reakcją testową (PE) w obecności substancji toksycznych jest obniżenie luminescencji (świecenia próbki). Test ten wykonuje się według standardowej procedury z użyciem analizatora DeltaTox, umożliwiającego w trybie TOX (badanie toksyczności) pomiar ilości światła produkowanego przez bakterie *Vibrio fischeri* po wystawieniu ich na działanie badanej próbki w odniesieniu do ilości światła wydzielanego w próbce kontrolnej. W metodzie tej istnieją dwa typy testu toksyczności:

- Q-TOX – szybki pomiar toksyczności ostrej – test skriningowy pozwalający na uzyskanie orientacyjnej informacji o poziomie toksyczności próbki,
- B-TOX – standardowa procedura przesiewowa z rozcieńczeniami dla próbek, które w pierwszym etapie wykazywały większy niż 50-procentowy efekt toksyczności:
 - 2% B-TOX – dla próbek silnie toksycznych,
 - 45% B-TOX – dla próbek średnio toksycznych,
 - 81,9% B-TOX – dla próbek słabo toksycznych.

Wynikiem jest wartość EC_{50} , czyli stężenie próbki powodujące obniżenie luminescencji o 50%.

Kryterium, jakie przyjmuje się przy klasyfikacji środków ze względu na ich toksyczność, przedstawiono na poniższym schemacie:

Nietoksyczne PE < 20%	Niskotoksyczne 20% ≤ PE < 50%	Toksyczne PE ≥ 50%
--------------------------	----------------------------------	-----------------------

Badania laboratoryjne

Badania toksyczności środków chemicznych stosowanych do sporządzania płuczek wiertniczych

Badania toksyczności wykonano w roztworach wodnych zawierających środki chemiczne (wybrane wodne roztwory soli, inhibitorów polimerowych, koloidów ochronnych, środków upłynniających i innych) używane do sporządzania płuczek wiertniczych, w stężeniach odpowiadających najczęściej stosowanym w warunkach przemysłowych przez serwisy płuczkowe na przedgórzu Karpat. Toksyczność płuczek wiertniczych badano przy użyciu ich filtratów, a płuczki sporządzano w warunkach

laboratoryjnych na podstawie składów stosowanych przez serwisy płuczkowe. Badanie toksyczności według procedury Q-TOX wykonane zostało dla wybranych do badań roztworów, natomiast według B-TOX – dla wszystkich próbek, dla których oznaczono toksyczność wyrażoną jako $PE \geq 50\%$. Do badań użyto analizatora DeltaTox (rysunek 2).

W pierwszym etapie badań przeprowadzono pomiary obniżenia luminescencji pod wpływem roztworów wybranych środków stosowanych w składach płuczek wiertniczych. Badania toksyczności tych roztworów prowadzono



Rys. 2. Analizator DeltaTox do oznaczania toksyczności środowiska

przez 60 dni – wykonano pomiary toksyczności początkowe oraz po czasie 30 dni i 60 dni. Przeprowadzone w ten sposób pomiary pozwoliły nie tylko ocenić toksyczność środków, ale również określić, jak się ona zmienia pod wpływem zachodzącej biodegradacji. W ostatnim etapie przeprowadzono badania płuczek zawierających wybrane środki, w celu określenia wpływu poszczególnych składników na ogólną toksyczność płuczki.

Składnikiem mającym główny udział procentowy w masie płuczek wodnodispersyjnych jest woda, zaś pozostałe składniki stanowią zazwyczaj niewiele ponad 30% ich masy. Duży udział w masie płuczki stanowi również zawieszona w niej faza stała – są to zwierciny oraz materiały obciążające, którymi są trudno rozpuszczalne związki, takie jak: siarczan baru (baryt, $BaSO_4$), węglan wapnia (blokator węglanowy, $CaCO_3$) lub rudy żelaza (hematyt). Natomiast około 10% masy płuczki

stanowią dodatki chemiczne mające największy udział w toksyczności płuczki.

Badania toksyczności wodnych roztworów polimerów naturalnych i ich modyfikacji

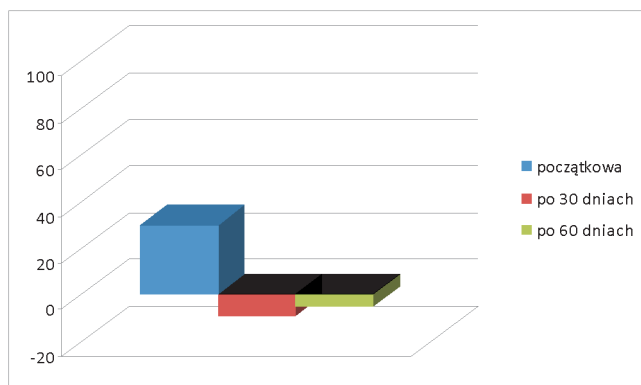
W celu przeprowadzenia badań polimerów stosowanych w składach płuczek wiertniczych sporządzono ich wodne roztwory, w stężeniach stosowanych w składach płuczek wiertniczych. Do badań wybrano: 3-procentowy roztwór skrobi kleikowanej, 2-procentowy roztwór karboksymetylocelulozy (KMC), 0,3-procentowy roztwór polianionowej celulozy, 0,15-procentowy roztwór żywicy ksantanowej. W przypadku roztworów polimerów, równoległe z badaniami toksyczności wykonano pomiary ich parametrów reologicznych, których zmiany w czasie obrazują zachodzącą biodegradację. Potwierdzają to uzyskane znaczne obniżenia ich parametrów reologicznych i pH. Pomiary toksyczności polimerów (tablica 1) wskazują na ich stosunkowo niską toksyczność w przypadku KMC i skrobi kleikowanej oraz jej brak w przypadku żywicy ksantanowej i polianionowej celulozy. Pomiary przeprowadzone po czasie 30 dni i 60 dni pokazują korzystny wpływ zachodzącej biodegradacji na obniżenie toksyczności roztworów KMC, natomiast w przypadku skrobi kleikowanej i żywicy ksantanowej po czasie uzyskano wyniki wskazujące na wzrost toksyczności (tablica 1). Zastosowanie filtracji i regulacji pH w tych próbkach pozwoliło uzyskać wyniki o PE < 20. W przypadku skrobi kleikowanej i żywicy ksantanowej uzyskane wysokie wartości PE mierzone po czasie 30 dni i 60 dni można tłumaczyć silnym zmętnieniem i obniżeniem pH pod wpływem zachodzącej biodegradacji. Zmiany wartości PE

w czasie w badanych roztworach polimerów przedstawiono dodatkowo na rysunkach 3–6.

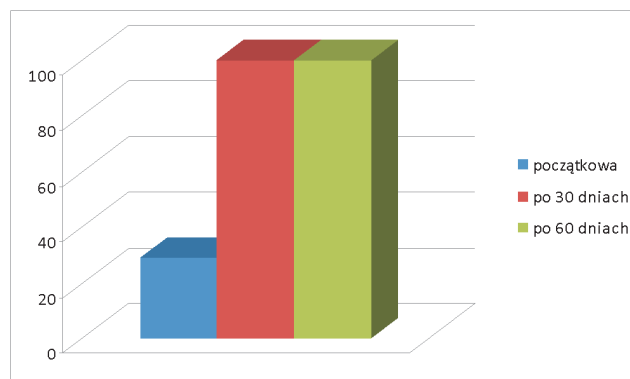
Dla zmierzonych wartości, w tablicach 1–4 oszacowano niepewności wyników pomiaru na poziomie: 0,1% dla pH i 10% dla PE. Niepewność związana z wynikiem EC 50 została oszacowana na poziomie porównywalnym z niepewnością pomiaru dla PE, tzn. 10%.

Tablica 1. Badania toksyczności koloidów ochronnych stosowanych w składach płuczek wiertniczych

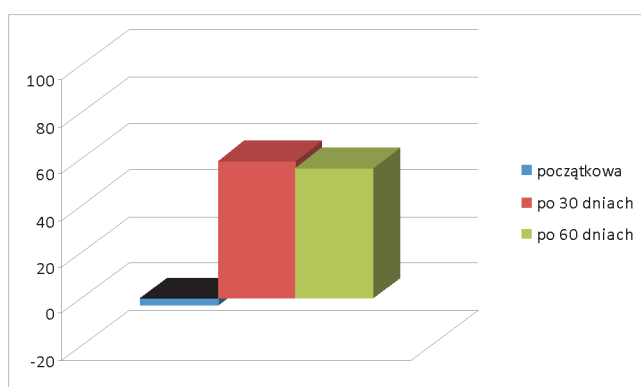
Skład płuczki [%]		pH	Wartość PE [%]	Wartość EC 50 [%]
KMC	2	7,8	30	-
KMC po 30 dniach	2	6,4	9 (wzrost)	-
KMC po 60 dniach	2	6,1	5 (wzrost)	-
Skrobia kleikowana	3	10,0	29	-
Skrobia kleikowana po 30 dniach	3	4,9	100	15
Skrobia kleikowana po 60 dniach	3	4,6	100	22
Żywica ksantanowa	0,15	7,4	3 (wzrost)	-
Żywica ksantanowa po 30 dniach	0,15	5,2	59	42
Żywica ksantanowa po 60 dniach	0,15	5,0	56	44
Polianionowa celuloza	0,3	7,8	5 (wzrost)	-
Polianionowa celuloza po 30 dniach	0,3	6,9	3 (wzrost)	-
Polianionowa celuloza po 60 dniach	0,3	6,6	6 (wzrost)	-



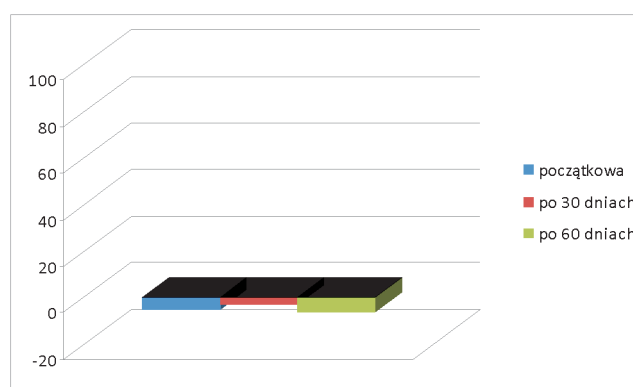
Rys. 3. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu KMC (2%)



Rys. 4. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu skrobi kleikowanej (3%)



Rys. 5. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu żywicy ksantanowej (0,15%)



Rys. 6. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu polianionowej celulozy (0,3%)

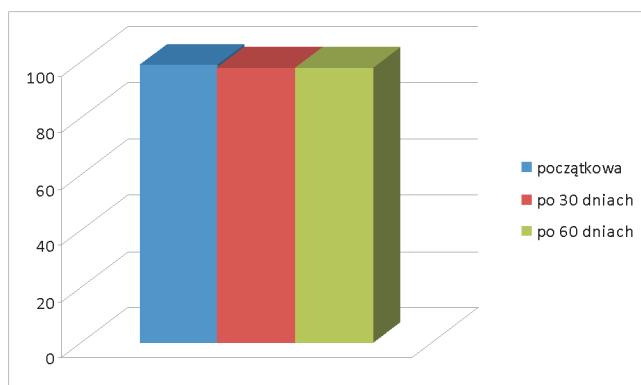
Badania laboratoryjne toksyczności polimerów kapsułujących stosowanych w płuczkach wiertniczych

Do badań toksyczności polimerów kapsułujących wybrano stosowany najczęściej polimer typu PHPA oraz dwa rodzaje poliglikolu: stosowany w płuczkach wiertniczych oraz drugi produkcji krajowej (tablica 2). W przypadku poliglikoli uzyskano wysokie wartości toksyczności – również

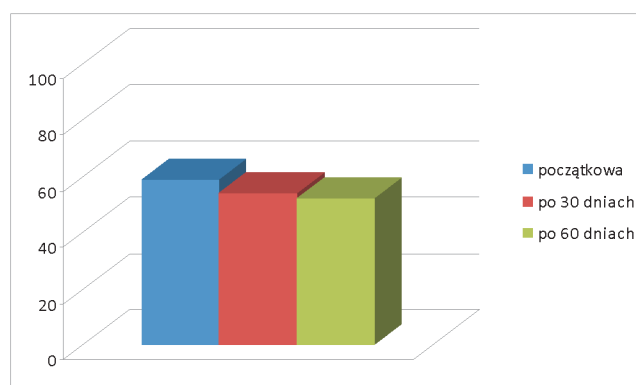
po czasie 30 dni i 60 dni. Polimer PHPA w porównaniu z poliglikolami wykazuje niższą toksyczność, która ulega obniżeniu w czasie. Regulowanie wartości pH do optymalnej nie ma znaczącego wpływu na obniżenie toksyczności badanych roztworów polimerów kapsułujących. Zmiany wartości PE w czasie dla badanych roztworów polimerów kapsułujących przedstawiono na wykresach 7–9.

Tablica 2. Badania toksyczności roztworów polimerów kapsułujących stosowanych w składach płuczek wiertniczych

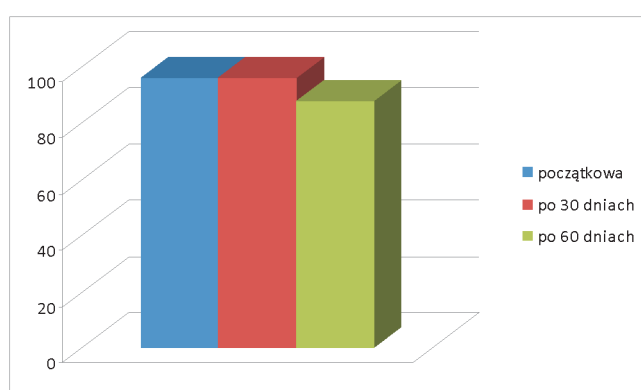
Skład płuczki [%]		pH	Wartość PE [%]	Wartość EC 50 [%]
Poliglikol 1	4	5,3	99	2,1
Poliglikol 1 po 30 dniach	4	5,5	98	4,0
Poliglikol 1 po 60 dniach	4	5,5	98	4,4
PHPA	0,3	6,6	59	44
PHPA po 30 dniach	0,3	6,7	54	40
PHPA po 60 dniach	0,3	6,9	52	33
Poliglikol 2	4	5,3	96	3,0
Poliglikol 2 po 30 dniach	4	5,5	96	3,6
Poliglikol 2 po 60 dniach	4	5,5	88	6,5



Rys. 7. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu poliglikolu 1 (4%)



Rys. 9. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu PHPA (0,3%)



Rys. 8. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu poliglikolu 2 (4%)

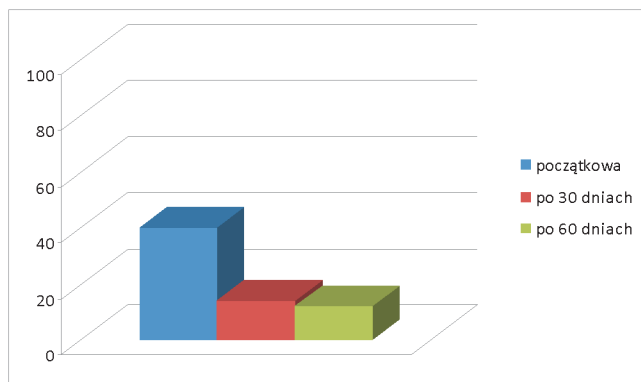
Badania laboratoryjne toksyczności inhibitorów jonowych stosowanych w płuczkach wiertniczych

Przeprowadzone badania skryningowe roztworów soli (tablica 3) wykazały, że sole te można zaliczyć do środków niskotoksycznych ($20\% \leq PE < 50\%$) i nietoksycznych w przypadku K_2SO_4 . W roztworach KCl i HCOOK po czasie 30 dni i 60 dni zaobserwowano obniżenie toksyczności, co jest szczególnie widoczne w przypadku roztworu HCOOK. Obniżenie toksyczności roztworu HCOOK tłu-

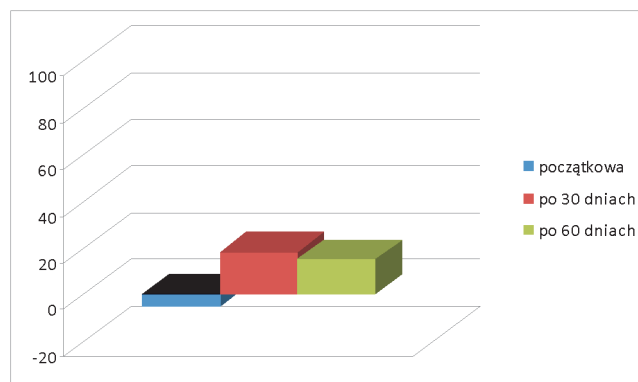
maczyć można biodegradacją tej soli, co zostało potwierdzone w badaniach przeprowadzonych wcześniej w INiG. W przypadku roztworów KCl i HCOOK przeprowadzono również badania dla roztworów, w których pH regulowano do wartości optymalnej, tj. 7,0 – po regulacji pH dla roztworów tych soli uzyskano niższe wartości toksyczności. Zmiany wartości PE w czasie 60 dni dla roztworów soli, w których nie regulowano pH przedstawiono dodatkowo na rysunkach 10–12.

Tablica 3. Badania toksyczności roztworów inhibitorów jonowych stosowanych w składach płuczek wiertniczych

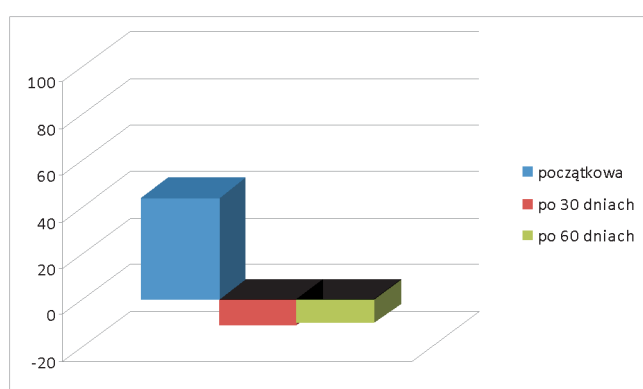
Skład płuczki [%]		pH	Wartość PE [%]	Wartość EC 50 [%]
KCl	5	9,8	40	-
KCl po 30 dniach	5	9,6	25	-
KCl po 60 dniach	5	9,5	22	-
K_2SO_4	5,84	7,2	5 (wzrost)	-
K_2SO_4 po 30 dniach	5,84	8,0	18	-
K_2SO_4 po 60 dniach	5,84	8,0	15	-
HCOOK	5,64	8,0	44	-
HCOOK po 30 dniach	5,64	7,7	11 (wzrost)	-
HCOOK po 60 dniach	5,64	7,5	10 (wzrost)	-



Rys. 10. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu KCl (5%)



Rys. 11. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu K₂SO₄ (5,84%)



Rys. 12. Zmiany wartości PE [%] w czasie dla roztworu HCOOK (5,64%)

Badania laboratoryjne toksyczności środków upłynniających stosowanych w płuczkach wiertniczych

Do badań toksyczności środków upłynniających wybrano te najczęściej stosowane, tj. taninowy oraz lignosulfonianowy. W przypadku tych środków uzyskano wysokie wartości toksyczności, zarówno początkowe, jak i po czasie. Ze względu na intensywne zabarwienie roztworów tych środków nie jesteśmy w stanie ocenić ich faktycznej toksyczności, ponieważ pomiar luminescencji w tak słabo przezroczystym roztworze jest znacznie zaburzony. Roztwory tych środków, pomimo przechowywania przez 60 dni, nie uległy odbarwieniu, w związku z tym wartości PE uzyskane po tym czasie również były wysokie.

Badania nad ograniczeniem toksyczności płuczek wiertniczych

W badaniach nad ograniczeniem toksyczności płuczek wiertniczych sporządzono płuczki zawierające w swoim składzie środki o tym samym działaniu, a różniące się toksycznością. Ze względu na procedury badawcze i wcześniejsze doświadczenia z roztworami o znacznej mętności badania toksyczności wykonane zostały przy użyciu filtratów z tych płuczek (tablica 4). Przeprowadzono badania płuczek zawierających różne inhibitory

jonowe (KCl, K₂SO₄ i HCOOK), w stężeniach odpowiadających koncentracji jonów K⁺ w 5-procentowym KCl w połączeniu z polimerem kapsułującym (PHPA), sporządzone na podstawie dwóch typów koloidów (celulozowego i skrobiowego). Dla porównania przeprowadzono również badania płuczki zawierającej w swoim składzie układ inhibitorów KCl – poliglikol 1, sporządzonej na podstawie koloidu typu skrobiowego. Badania toksyczności wykonano równolegle dla filtratów płuczek, które zabezpieczono biocydem, oraz dla płuczek bez dodatku biocydu. Po 30 dniach ponownie wykonano badania toksyczności tych płuczek, w celu określenia wpływu biodegradacji płuczek na ich toksyczność.

Dla wszystkich wybranych do badań płuczek uzyskano wartości PE pozwalające zakwalifikować je do słabo toksycznych (20% ≤ PE < 50%) – wyjątek stanowi jedynie płuczka zawierająca w swoim składzie poliglikol, którą należy zaliczyć do płuczek o wysokiej toksyczności. Po czasie biodegradacji 30 dni uzyskano obniżenie toksyczności badanych płuczek, przy czym toksyczność płuczki zawierającej poliglikol po 30 dniach nadal utrzymywała wysoką wartość (tablica 4).

Dodatek biocydu do płuczek spowodował znaczny wzrost ich toksyczności – wszystkie wartości PE (po-

Tablica 4. Wyniki badania toksyczności filtratów wybranych płuczek wiertniczych zawierających różne koloidy ochronne oraz układy inhibitorów hydratacji skał

Skład płuczki [%]		pH	Wartość PE [%]	Wartość EC 50 [%]
KMC	2	8,4	35	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
KCl	5			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 1 po 30 dniach		7,0	25	-
KMC	2	8,8	40	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
HCOOK	5,64			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 3 po 30 dniach		7,4	26	-
KMC	2	8,2	33	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
K ₂ SO ₄	5			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 5 po 30 dniach		6,9	24	-
Skrobia kleikowana	3	9,0	39	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
KCl	5			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 7 po 30 dniach		7,4	29	-
Skrobia kleikowana	3	9,0	38	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
HCOOK	5,64			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 9 po 30 dniach		7,4	26	-
Skrobia kleikowana	3	9,0	38	-
Żywica ksantanowa	0,15			
PHPA	0,1			
K ₂ SO ₄	5			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 11 po 30 dniach		7,4	25	-
Skrobia kleikowana	3	8,2	90	2,8
Żywica ksantanowa	0,15			
Poliglikol 1	4			
KCl	5			
Blokator węglanowy	10			
Płuczka 11 po 30 dniach		7,1	85	3,4

czątkowe i po czasie 30 dni) wynosiły 100%, natomiast wyznaczone wartości EC 50 były do siebie zbliżone i mieściły się w zakresie 2,2÷5,8%. W płuczках tych główny udział w toksyczności miał dodany biocyd, natomiast toksyczność pozostałych składników płuczki nie miała odzwierciedlenia w uzyskanych wynikach.

Zamiana KCl na K₂SO₄ i HCOOK w składach płuczek laboratoryjnych powoduje nieznaczne zmiany toksyczności, natomiast po 30 dniach największe obniżenie toksyczności następuje w płuczce zawierającej HCOOK. W związku z możliwością zamiany PHPA w składzie płuczki na poliglikol przeprowadzono badania porównaw-

cze z udziałem tego inhibitora polimerowego. Uzyskane wyniki potwierdziły znaczący wpływ poliglikolu na toksyczność płuczki, natomiast wybór koloidu ochronnego stosowanego w składzie płuczki nie ma znaczącego wpływu

na ogólną jej toksyczność. Zarówno płuczki na osnowie środków skrobiowych, jak i celulozowych wykazują podobną toksyczność po zastosowaniu tego samego układu inhibitorów hydratacji skał.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania toksyczności środków stosowanych do sporządzania płuczek wiertniczych z wykorzystaniem bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri* wskazują na znaczący wpływ pH środowiska na wynik pomiaru toksyczności danego środka. Przy stosowaniu do oceny toksyczności substancji metody DeltaTox należy zwrócić szczególną uwagę na mętność i barwę, które w znacznym stopniu zawyżają wartości pomiarów toksyczności. Należy sądzić, że intensywne zabarwienie próbki wyklucza zasadność stosowania metody DeltaTox do określania toksyczności, natomiast w przypadku mętności próbki pomocne może być przeprowadzenie filtracji. Jak pokazują wyniki pomiarów toksyczności po czasie 30 dni i 60 dni, w przypadku większości materiałów płuczkowych obserwuje się obniżenie ich toksyczności w czasie. Najniższą toksyczność spośród składników płuczki wykazują koloidy ochronne. Inhibitory jonowe wykazują słabą toksyczność, natomiast inhibitory polimerowe, takie jak poliglikole czy polimery typu PHPA, możemy zaliczyć do środków o wysokiej toksyczności.

Metoda DeltaTox powinna być stosowana jako pomocnicza przy ocenie toksyczności ogólnej płuczek wiertniczych na etapie ich sporządzania i utylizacji, a szczególnie przy porównywaniu toksyczności środków chemicznych stosowanych w składach płuczek wiertniczych. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie systemu Microtox® pozwala na szybki pomiar toksyczności zarówno płuczek wiertniczych, jak i środków stosowanych do ich sporządzania oraz obróbki w czasie wiercenia otworów, umożliwiając bieżące monitorowanie ich oddziaływania na środowisko. W ocenie wpływu danej płuczki na środowisko należy jednak uwzględniać wyniki testów bioindykacyjnych oraz analiz fizykochemicznych i biochemicznych.

Zastosowanie w składzie płuczki wiertniczej materiałów o niższej toksyczności stwarza możliwość sporządzania płuczek wykazujących niską toksyczność dla środowiska, przy czym toksyczność ogólna płuczek zależy głównie od zastosowania składników wykazujących najwyższą toksyczność.

Literatura

- [1] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH. Kraków 2000.
- [2] Gbadebo A. M., Taiwo A. M., Egehele U.: *Environmental aspect of oil and water-based drilling muds and cuttings from Dibi and Ewan off-shore wells in the Niger Delta, Nigeria*. „African Journal of Environmental Science and Technology”, May 2010, vol. 4(5), s. 284–292.
- [3] Gbadebo A. M., Taiwo A. M., Egehele U.: *Environmental impacts of drilling mud and cutting wastes from the Igbokoda onshore oil wells, Southwestern Nigeria*. „Indian Journal of Science and Technology”, May 2010, vol. 3, No. 5.
- [4] Lee B., Visser S., Fleece T., Krieger D.: *Bioremediation and Ecotoxicity of Drilling Fluids Used for Land-based Drilling*. AADE-02-DFWM-HO-15, 2002.
- [5] Nałęcz-Jawecki G.: *Badanie toksyczności środowiska wodnego metodą bioindykacji*. „Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego AM w Warszawie”. Warszawa 2003.
- [6] *Petroleum Guidelines. Drilling Fluids Managements. Environment Division*. Government of Western Australia. Perth 2006.
- [7] *Podręcznik inżynierii płuczek wiertniczych*. M-I Drilling Fluids L.L.C. 1996.
- [8] Raczkowski J., Półchłopek T.: *Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych*. Praca IGNiG nr 95. Kraków 1998.
- [9] *Saskatchewan Drilling Waste Management Guidelines, Part II. Information Guideline GL 99-01*. Petroleum Development Branch. December 1, 1999.
- [10] *World Oil's 2000 Drilling, Completion and Workover Fluids*. „World Oil” 2000, No. 6.



Dr inż. Grzegorz ZIMA – adiunkt w Zakładzie Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, Oddział Krosno. Zajmuje się głównie tematyką związaną z opracowaniem receptur płuczek wiertniczych. Autor wielu publikacji z tego zakresu. Członek SITPNiG.