

Zdzisław Herman*, Małgorzata Uliasz*

OCHRONA ZŁÓŻ ROPY NAFTOWEJ I GAZU ZIEMNEGO PODCZAS UDOSTĘPNIANIA I PRAC REKONSTRUKCYJNYCH POPRAZ UŻYCIEM CIECZY WIERTNICZYCH ZAWIERAJĄCYCH NISKOTOKSYCZNE SOLE MRÓWCZANOWE

1. WPROWADZENIE

Możliwość zastosowania soli mrówczanowych, zwanych solami organicznymi, w wiertnictwie i górnictwie naftowym, poprzedzone zostało badaniami laboratoryjnymi, a następnie testami otworowymi przeprowadzonymi m.in. przez firmy Shell, Statoil, Cabot [1, 4]. Na wzrost zainteresowania przemysłu naftowego tymi solami wpłynęły przede wszystkim ich właściwości fizykochemiczne, głównie dobra rozpuszczalność w wodzie, pozwalająca na uzyskiwanie roztworów tych soli o gęstościach w przedziale od 1010 do 2300 kg/m³. Są to gęstości alternatywne do gęstości roztworów soli chlorkowych i bromkowych. Drugą istotną zaletą jest zmniejszona szkodliwość oddziaływania na środowisko przyrodnicze w okresie dowiercania, opróbowania i rekonstrukcji z uwagi na brak toksyczności i całkowitą biodegradowalność tych soli. Znacznie wyższe ceny tych soli w porównaniu z solami nieorganicznymi sprawia, że stosowane są głównie w składach cieczy wiertniczych wykorzystywanych do dowiercania horyzontów produktywnych i pracach rekonstrukcyjnych w warunkach występowania wysokich gradientów ciśnień złożowych i temperatur jak i na obszarach szczególnie chronionych ekologicznie [2].

Pomimo braku przykładów wykorzystania soli organicznych w krajowym przemyśle naftowym, od kilkunastu lat w INiG prowadzone są badania laboratoryjne pod kątem zastąpienia w składach cieczy wiertniczych soli nieorganicznych (sole chlorkowe i bromkowe), pełniących często funkcję materiału obciążającego i inhibitora hydratacji skał ilasto-lupowych, solami metali alkalicznych kwasu mrówkowego, czyli mrówczanu potasu – HCOOK, cezu – HCOOCs *H₂O i sodu – HCOONa, celem poprawy właściwości reologiczno-strukturalnych i inhibitacyjnych tych cieczy oraz ograniczenia uszkodzenia właściwości hydraulicznych

* Instytut Nafty i Gazu, Kraków

skał zbiornikowych [6, 7, 8]. W wyniku tych badań, dla obszaru Niżu Polskiego oraz Karpat i przedgórze Karpat, opracowane zostały receptury beziłowych płuczek wiertniczych, cieczy roboczych oraz cieczy nadpakerowych o wymaganych warunkami geologiczno-złożowymi właściwościami technologicznymi, określono ich wpływ na strefę przyodwiertową oraz interakcję z solankami złożowymi.

2. SOLE MRÓWCZANOWE SKŁADNIKAMI CIECZY WIERTNICZYCH

Roztwory różnych soli nieorganicznych i organicznych, solanki z dodatkiem polimeru a także beziłowe płuczki wiertnicze zalecane są m.in. do dowiercania poziomów skał produkcyjnych, ich opróbowania oraz rekonstrukcji odwiertów ropnych i gazowych. Rodzaj oraz koncentracja soli w sporządzonej cieczy uzależnione są głównie od gradientu ciśnienia złożowego, rodzaju skał zbiornikowych oraz ich wpływu na zmiany przepuszczalności tych skał.

Na przestrzeni lat receptury cieczy wiertniczych ulegały modyfikacjom w celu poprawy ich właściwości i oddziaływania na strefę przyodwiertową poprzez zapobieganie:

- zatykaniu kanałów porowych skał zbiornikowych cząstkami stałymi;
- blokowaniu kanałów porowych na skutek pęcznienia substancji ilastej występującej w skale;
- odkładaniu się w kanałach porowych osadów powstałych w wyniku wymiany jonowej pomiędzy cieczą wiertniczą a solanką złożową.

Badania oraz testy otworowe wskazywały, że ciecze na bazie soli mrówczanowych posiadają znacznie korzystniejsze właściwości w porównaniu do konwencjonalnych systemów roztworów soli nieorganicznych (chlorkowych i bromkowych).

Sole metali alkalicznych kwasu mrówkowego są to silnie higroskopijne związki chemiczne o dobrej rozpuszczalności w wodzie tworzące ciężkie roztwory alkaliczne, których właściwości przy pełnym nasyceniu daną solą przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Właściwości reologiczne roztworów soli organicznych otrzymane na podstawie badań laboratoryjnych [5]

Lp	Rodzaj roztworu soli	Stężenie soli [g do 1 dm ³]	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [mPa s]		Granica płynięcia [Pa]	pH
			ρ	η_{pl}	η_s	τ_y	
1.	HCOOK	2700÷3000*	1560	12	13	0,96	11,2
2.	HCOONa	690	1290	6	7	0,96	10,5
3.	HCOOC _s * H ₂ O	4000	2010	2	2,5	0,48	10,0
4.	HCOONa HCOOK	600 1570	1520	14	13,5	0,48	10,2

* w zależności od stopnia czystości soli

Solanki organiczne tworzą środowisko, w którym zjawiska korozji wykazują znikomy wpływ na osprzęt wiertniczy, ponieważ ich współczynnik korozji wynosi od 0,005 do 0,011kg/m²/rok w porównaniu do wody – 0,175kg/m²/rok lub alkalicznego roztworu K₂CO₃ o gęstości 1580kg/m³ – 0,02kg/m²/rok. Doświadczalnie wykazano, że solanki o wysokim stężeniu danej soli mrówczanowej posiadają zdolność rozpuszczania dużych ilości rdzy siarczanowej metali ziem alkalicznych. Ponadto w czasie pomiaru temperatury krystalizacji roztworów soli organicznych, podczas ich schładzania do –20°C nie stwierdzono wytrącania się kryształków tych soli, co świadczy o możliwości ich wykorzystania w różnych zakresach temperatur.

Jako silne antyutleniacze są zdolne zapobiegać procesom degradacji termicznej zagęstników i koloidów ochronnych podwyższając ich odporność termiczną. Na takie działanie soli mrówczanowych wskazywały wyniki badań laboratoryjnych, które dowodziły, że destrukcyjny wpływ temperatury 120°C nie powodował istotnych zmian właściwości reologiczno-strukturalnych i filtracji cieczy wiertniczych o pełnym zasoleniu HCOOK, HCOONa i HCOOCs * H₂O z dodatkiem środka skrobiowego lub celulozowego i biopolimeru (tab. 2). W roztworach soli nieorganicznych o dużych gęstościach (bromek wapnia, cynku) zmianom tym towarzyszy znaczne obniżanie lepkości solanek i zmniejszenie hydratacji polimeru.

Tabela 2

Właściwości roztworów soli organicznych obrobionych polimerami otrzymane na podstawie badań laboratoryjnych [7]

Lp	Skład cieczy wiertniczej [g]		Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [mPa s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]		Filtracja [cm ³]	pH
				ρ	η_{pl}		η_s	τ_y		
1.	Środek skrobiowy Biopolimer HCOONa	20 2 690	1290	29	39	9,6	0,96	–	2,0	9,3
2.	Ciecz 1 Temperatura 120°C		1310	31	36	4,8	0,96	–	2,8	7,9
3.	Środek skrobiowy Biopolimer HCOOK	20 2 2700	1550	31	36,5	5,3	1,4	1,4	2,0	11,3
4.	Ciecz 3 Temperatura 120°C		1550	27	32	4,8	1,4	1,4	1,6	10,9
5.	Środek celulozowy HCOOCs · H ₂ O Blokator	10 4000 40	2011	11	13,5	2,4	0,48	–	5,6	11,0
6.	Ciecz 5 Temperatura 120°C		2011	10	12,5	2,4	0,48	–	5,6	10,9

Zdolność tych soli do stabilizowania polimerów polega na podwyższaniu ich tzw. temperatury przemiany (transition temperature) czyli temperatury, w której następuje zmiana konformacji molekularnej polimeru, za którą odpowiedzialne są jony mrówczanowe [3, 4]. Stabilność systemów cieczy roboczych lub płuczek wiertniczych na osnowie soli organicznych, w podwyższonej temperaturze wpływa na ograniczenie zużycia polimeru, utrzymanie odpowiednich parametrów reologicznych, a także ułatwia prowadzenie prac wiertniczych i rekonstrukcyjnych w odwiercie.

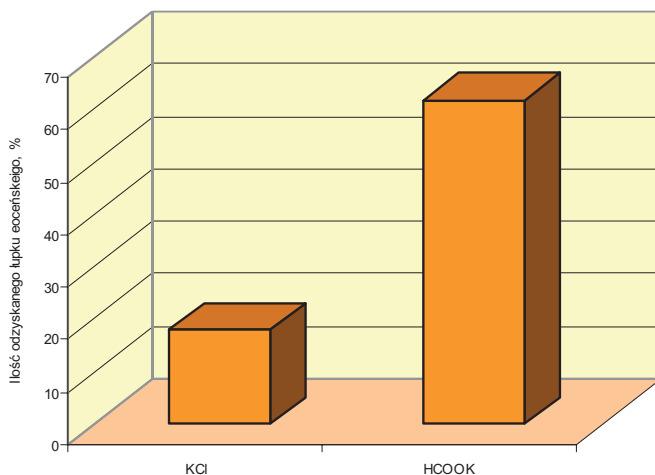
Jak wynika z badań laboratoryjnych kompatybilność solanek organicznych z powszechnie stosowanymi koloidami ochronnymi znacznie ułatwia technologię sporządzania oraz regulowania lepkości i filtracji cieczy wiertniczych w żądanym zakresie wartości parametrów i wielkości temperatury. Innym aspektem kompatybilności solanek organicznych jest zapobieganie powstawaniu w kanałach porowych skał zbiornikowych trudno rozpuszczalnych osadów w wyniku zmieszania się ich z solanką złożową zanieczyszczoną związkami chemicznymi w składzie, której mogą występować np. aniony HCO_3^- , CO_3^- i SO_4^{2-} lub kationy Fe^{2+} lub Fe^{3+} . Kompatybilne działanie tych cieczy z solankami złożowymi tłumaczy się dużą rozpuszczalnością soli organicznych w wodzie [1, 2], dzięki której interakcja ich (bez względu na rodzaj zastosowanej soli organicznej) z solankami złożowymi nie wywołuje skutków ubocznych w postaci wytrącania się osadów trudno rozpuszczalnych związków chemicznych, które odkładane w kanałach porowych powodowałyby uszkodzenie przewodności hydraulicznej skały zbiornikowej.

Bardzo ważnym ze względu na ochronę złóż węglowodorów jest również efektywne ograniczanie dyspergowania i pęcznienia spoiwa ilastego skały zbiornikowej w wyniku stosowania solanki mrówczanowej o pełnym nasyceniu solą potasową. Mechanizm inhibitującego działania na skały ilaste jonu K^+ , występującego zarówno w cieczach sporządzanych na osnowie soli organicznej jak i nieorganicznej jest ogólnie znany i niezmienny. Badania laboratoryjne wskazywały jednak, że ciecze zawierające maksymalną koncentrację mrówczanu potasu w większym zakresie stabilizują skały ilasto-łupkowe niż ciecze o pełnym nasyceniu KCl.

Jedną z metod laboratoryjnych, na podstawie której można określić skuteczność działania cieczy wiertniczej zawierającej inhibitory hydratacji skał ilastych jest metoda analizy dyspersji łupku w środowisku takiej cieczy. Na podstawie tej analizy stwierdzono, że użyty do badań pstry łupek eoceński zawierający ok. 70% pakietów smektytowych, w środowisku nasyconych roztworów soli potasowych w różnym stopniu ulegał zniszczeniu, i tak po oddziaływaniu na badaną skałę roztworu KCl odzyskiwano ok. 20% tego łupku, a roztworu HCOOK – ok. 60% (rys. 1).

Takie działanie soli mrówczanowej literatura [2, 3] tłumaczy obniżeniem przepływu hydraulicznego filtratu, charakteryzującego się znaczną lepkością, do łupku oraz aktywnością chemiczną wody nasyconych roztworów tej soli, która powoduje powstanie ciśnienia osmotycznego w strefie przyotworowej. Zjawisko to przyczynia się do obniżenia ciśnienia porowego i zwiększenia wytrzymałości skały w strefie przyotworowej.

W celu ograniczenia infiltracji cieczy do kanałów porowych skały zbiornikowej wszystkie roztwory soli zarówno organicznych jak i nieorganicznych wymagają stosowania odpowiednich koloidów oraz blokatorów do regulowania ich właściwości reologicznych i filtracyjnych, zapobiegając tym samym pogorszeniu przewodności hydraulicznej skały.



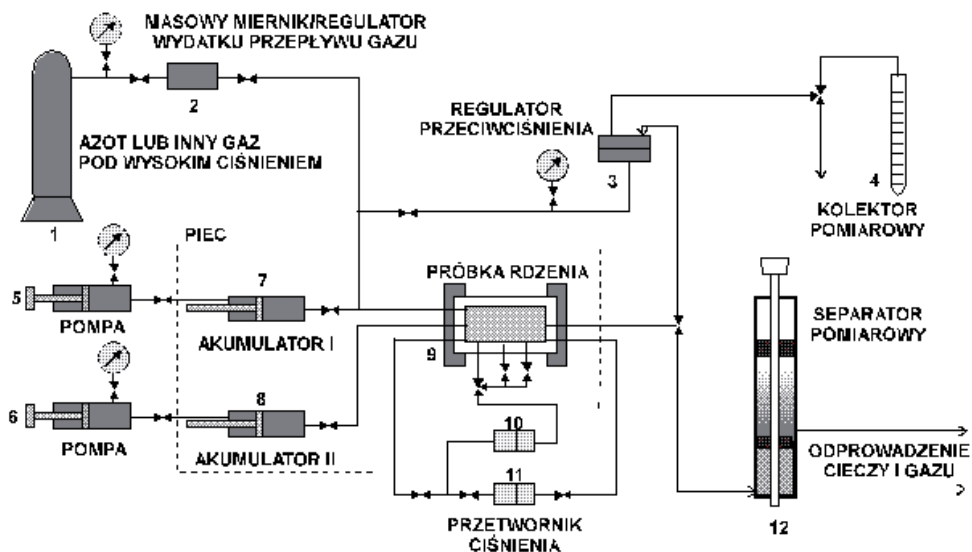
Rys. 1. Ilości odzyskanego łupku eocenińskiego po dyspersgowaniu w środowisku nasyconych roztworów KCl i HCOOK

Przeprowadzone badania wyraźnie wskazywały, że do obróbki roztworów soli należy stosować polimery organiczne jak środki skrobiowe i biopolimery m.in. ze względu na wspomagające działanie inhibitowania hydratacji minerałów ilastych zawartych w spoiwie ilastym skały zbiornikowej oraz ich biodegradację w czasie.

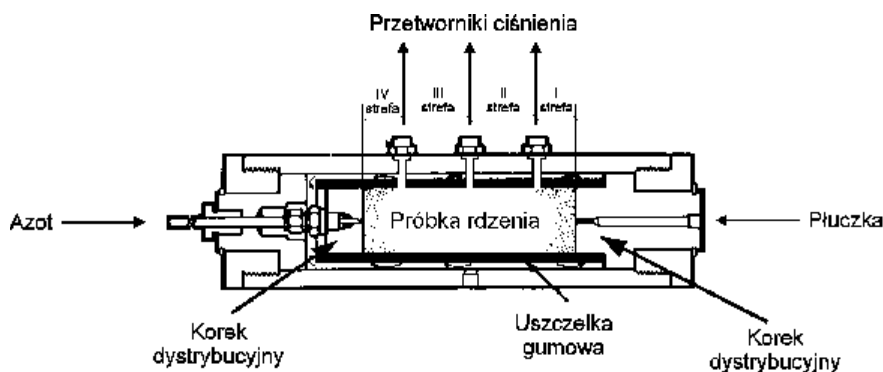
Mając na uwadze względy ekologiczne, ciecze wiertnicze (zarówno płuczki jak i solanki) z dodatkiem soli organicznych powinny być stosowane w warunkach otworowych zastępując stopniowo ciecze zawierające jony Cl^- szkodliwe dla środowiska. Proponując te ciecze do stosowania przemysłowego należy jednak liczyć się z kosztami ich sporządzania w związku z wyższą ceną tych soli w porównaniu do soli chlorkowych. Rozpatrując czynniki ekonomiczne sporządzania cieczy na podstawie soli mrówczanowych wynika, że efekty mogą być uzyskane po ich wielokrotnym zastosowaniu. Może to jednak nastąpić po uprzednim ich oczyszczeniu z zanieczyszczeń mechanicznych oraz regeneracji parametrów reologicznych i gęstości. Oczyszczone ciecze należy przechowywać w czystych zamkniętych zbiornikach.

3. WPLYW CIECZY WIERTNICZYCH SPORZĄDZONYCH NA OSNOWIE SOLI MRÓWCZANOWYCH NA ZMIANY PRZEPUSZCZALNOŚCI SKAŁ ZBIORNIKOWYCH

Przydatność cieczy wiertniczych do zastosowania w praktyce przemysłowej ocenia się na podstawie badań ich wpływu na zachowanie się przewodności hydraulicznej wytypowanych skał zbiornikowych przy użyciu specjalistycznej aparatury. Schemat aparatury pomiarowej oraz wysokociśnieniowej i wysokotemperaturowej komory badawczej przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Schemat przepuszczalnościomierza uniwersalnego firmy Temco Ltd. do badań wpływu solanek na zmiany przepuszczalności skał zbiornikowych [9]



Rys. 3. Komora Hasslera do badań wpływu cieczy wiertniczych na skały zbiornikowe [9]

Metodyka badań

1. Próbki skały zbiornikowej wycięto z rdzeni tak, aby widoczne mikroszczeliny „przechodziły centralnie” przez całą długość, a następnie oprawiono w folię termokurczliwą w celu zachowania stanu „początkowego”.
2. Każdą z próbek umieszczano w uniwersalnym przepuszczalnościomierzu firmy Temco Ltd., następnie symulowano oddziaływanie ciśnienia górotworu do wartości 20 MPa i temperaturę 80°C, po czym przetłaczano solankę złożową, a następnie ropę naftową

z kopalni Dębno i mierzono początkową przepuszczalność szczelinową dla ropy naftowej – k_p .

3. Następnie na próbki oddziaływano wytypowanymi do badań cieczami roboczymi i solankami przez okres 60 minut przy ciśnieniu różnicowym 2 MPa ze strony przeciwnej do przepływu ropy naftowej;
4. Powtórnie mierzono przepuszczalność szczelinową dla ropy naftowej (przepuszczalność końcowa) – k_k .

Współczynnik uszkodzenia, który jest odzwierciedleniem interakcji cieczy roboczych ze skałą zbiornikową określano na podstawie stosunku przepuszczalności pomierzonych przed i po oddziaływaniu cieczami roboczymi i solankami na próbki roponośnej skały zbiornikowej.

$$WU = \left(1 - \frac{k_k}{k_p} \right) \times 100 \%,$$

gdzie:

WU – współczynnik uszkodzenia badanej próbki przez ciecz roboczą, bezwym;

k_k – przepuszczalność szczelinowa dla roponośnej skały zbiornikowej po kontakcie z cieczą roboczą, mD;

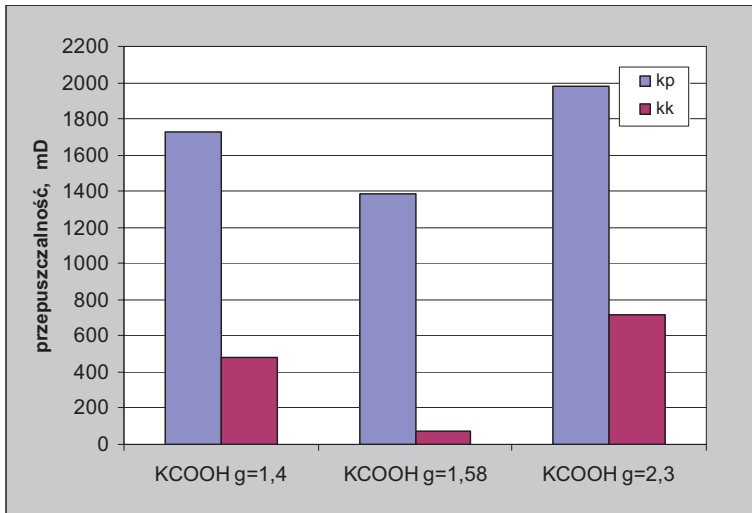
k_p – przepuszczalność szczelinowa dla roponośnej skały zbiornikowej przed kontaktem z cieczą roboczą, Md.

Omówienie wyników badań

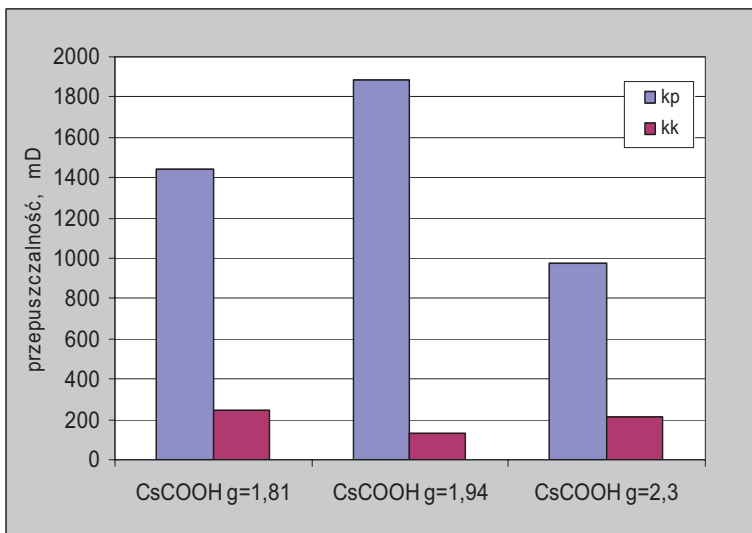
Badania wpływu cieczy roboczych i solanek na skały zbiornikowe wykonano na próbkach dolomitu głównego pobranych z odwiertu M – 5K z interwału 3117–3134 m, skr. XVII, odc. 5÷15 oraz 3134–3149 m, skr. XIII, odc. 50–70.

Z przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie „czystych” roztworów soli nie sprzyja zachowaniu przepuszczalności skały zbiornikowej (rys. 4 i 5). Nie mniej jednak uzyskuje się znacznie lepsze wyniki aniżeli podczas oddziaływania na skałę zbiornikową wodą wodociągową lub płuczkami zawierającymi fazę ilastą (np. bentonit), przy oddziaływaniu których obserwuje się nieodwracalną utratę przewodności hydraulicznej. Zastosowanie „czystych” solanek pozwala na ich bardzo powolne, jednak sukcesywne wypieranie z kanałów porowych skały zbiornikowej, natomiast płuczki wiertnicze zawierające fazę ilastą powodować mogą nieodwracalne zmiany przewodności hydraulicznej.

Dobrym wyjściem z tego rodzaju sytuacji, jest zastosowanie cieczy roboczych, które są roztworami soli organicznych (np. mrówczanu potasu) lub nieorganicznych, obrobionymi środkami chemicznymi (np. polimerami lub biopolimerami) oraz blokatorami nieorganicznymi (rys. 6), ciecz robocza 1 (np. węglanami wapnia, które można łatwo usuwać poprzez kwasowanie), niekiedy wspomaganymi przez blokatory organiczne (rys. 6), ciecz robocza 2 i 3 (np. UltraSeal, SandSeal, Liquid Casing). Ciężkie cieczce robocze sporządzone na podstawie mrówczanu cezu, które obrobione zostały przy pomocy biopolimerów i blokatorów nie powodują nadmiernych zmian przepuszczalności w porównaniu do cieczy roboczych, sporządzonych na podstawie soli chlorkowych i obciążonych do wymaganej gęstości (rys. 7), ciecz robocza 1 i 2.



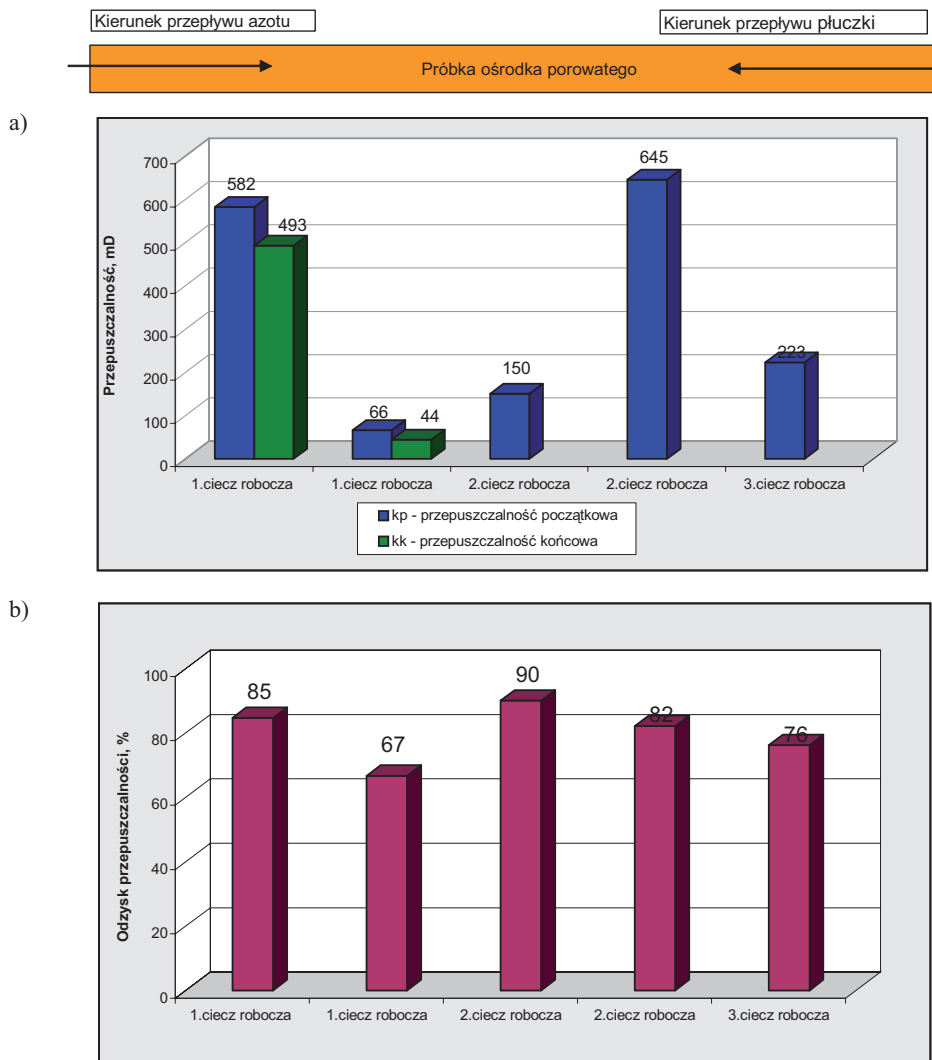
Rys. 4. Wpływ „czystych” roztworów soli mrówczanu potasu ($\rho = 1400$ i 1580 kg/m^3) oraz obciążonej cieczy roboczej ($\rho = 2300 \text{ kg/m}^3$), sporządzonej na osnowie roztworu mrówczanu potasu



Rys. 5. Wpływ „czystych” roztworów soli mrówczanu cezu ($\rho = 1810$; 1940 i 2300 kg/m^3) na zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej (próbka wzorcowa)

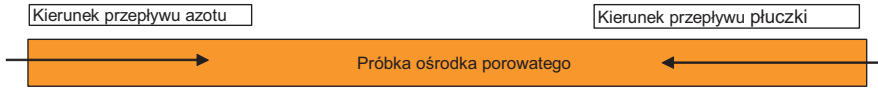
Wykonane badania nad doбором bazowych roztworów soli do sporządzania cieczy roboczych do dowieńczenia pozwoliło na wyciągnięcie szeregu wniosków [8], z których jako najistotniejsze są:

- cieczą roboczą polecaną do prowadzenia prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów jest roztwór mrówczanu potasu z dodatkiem polimeru strukturotwórczego, i blokatora węglanowego; roztwór można uzyskiwać gęstość do 1500 kg/m³ (rys. 6);
- przed zastosowaniem cieczy roboczej sporządzonej na bazie mrówczanu cezu i polimeru strukturotwórczego należy wziąć pod uwagę możliwość niekorzystnego oddziaływania polimeru na skałę zbiornikową przy dużych ciśnieniach różnicowych, kiedy to ciecz robocza mogłaby głęboko wnikać do mikroszczelin;

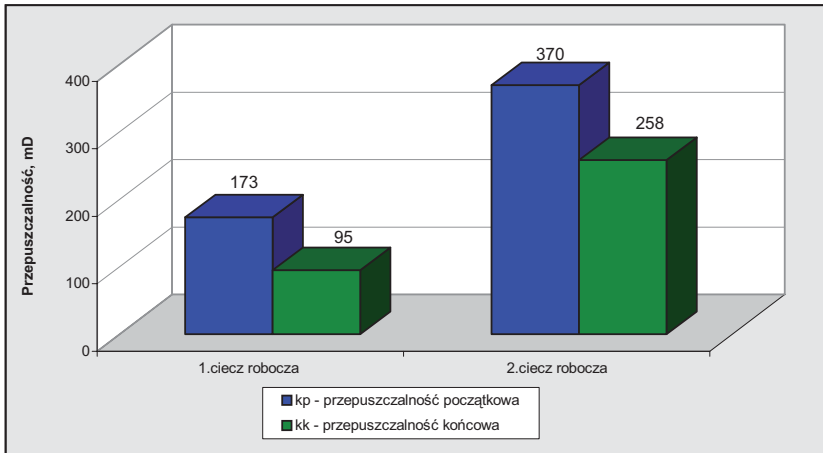


Rys. 6. Wpływ cieczy roboczej sporządzonej na osnowie mrówczanu potasu na zmiany przepuszczalności pięciu próbek roponośnej skały zbiornikowej: a) przepuszczalność; b) odzysk przepuszczalności

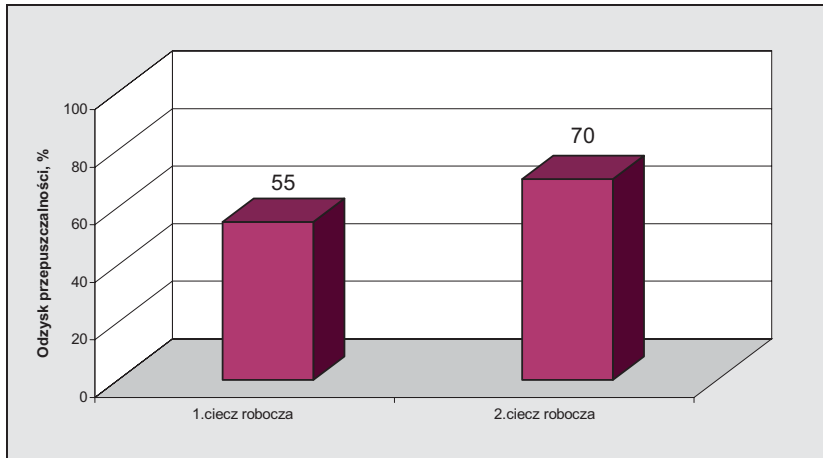
- w przypadku konieczności rekonstrukcji odwiertów o wysokim ciśnieniu złożowym zaleca się zastosowanie bądź to czystych solanek sporządzonych na bazie mrówczanu cezu, bądź też cieczy roboczych sporządzonych na osnowie roztworu mrówczanu cezu. Możliwa do uzyskania gęstość tych cieczy wynosi około 2300 kg/m^3 (rys. 7);
- ze względu na wysoki koszt soli mrówczanowych, zastosowanie ich będzie ekonomicznie uzasadnione wówczas, gdy będzie możliwość ich wielokrotnego użycia.



a)



b)



Rys. 7. Zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej dla ropy naftowej po kontakcie z cieczą roboczą sporządzoną na bazie soli chlorkowych (ciecz robocza 1) i na osnowie soli mrówczanu cezu (ciecz robocza 2): a) przepuszczalność; b) odzysk przepuszczalności

4. PODSUMOWANIE

Do opracowania cieczy roboczych o gęstości 1500 kg/m^3 zaleca się stosowanie roztworu soli organicznej (HCOOK – mrówczan potasu, a do ich obróbki proponuje się użycie środków skrobiowych jako koloidów ochronnych ze względu na ich łatwy rozkład biologiczny i degradację pod wpływem cieczy kwasującej oraz blokatora węglanowego dodawanego w ilości potrzebnej do uzyskania żądanej gęstości [5].

Do opracowania cieczy roboczych o gęstości około 2000 kg/m^3 zaleca się stosowanie mrówczanu cezu w połączeniu z polimerem strukturotwórczym i niewielkimi dodatkami blokatora węglanowego w celu przeciwdziałania infiltracji cieczy do kanałów porowych skały zbiornikowej [6.]

Wyższego kosztu sporządzania cieczy roboczej należy oczekiwać przy zastosowaniu soli mrówczanu potasu (HCOOK). Jednak ze względu na najskuteczniejszą ochronę strefę przyodwiertową skały zbiornikowej przed uszkodzeniem oraz minimalną szkodliwość dla środowiska przyrodniczego, obecność jonów potasu K^+ w cieczy roboczej oraz uzyskiwanie stosunkowo wysokiej gęstości (przy pełnym nasyceniu tą solą około 1600 kg/m^3) predysponuje ją do wykorzystania w warunkach przemysłowych [7]. W związku z powyższym należałoby przeprowadzić rachunek ekonomiczny takiej inwestycji.

Wszystkie opracowane cieczy robocze mogą być ponownie stosowane na innych odwiertach, lecz po ich uprzednim oczyszczeniu z zanieczyszczeń mechanicznych. Po oczyszczeniu należy je przechowywać w czystych i zamkniętych zbiornikach w celu ochrony ich przed działaniem czynników atmosferycznych. Wymóg ten powinien być przestrzegany głównie dla cieczy sporządzonych na bazie soli mrówczanowych (HCOOK, a w szczególności z $\text{HCOOCs} \cdot \text{H}_2\text{O}$);

Najdroższą cieczą roboczą będzie ciecz o gęstości około 2300 kg/m^3 sporządzona na bazie mrówczanu cezu (HCOOCs), dlatego powinna ona być używana wielokrotnie. Przed ponownym zastosowaniem danej cieczy w warunkach przemysłowych należy dokonać pomiarów właściwości reologicznych, filtracji, gęstości i wartości pH. W razie konieczności dodać określony koloid ochronny, blokator i podnieść wartość pH [8].

LITERATURA

- [1] Downs J.D. – Formate Brines: *Novel Drilling and Completion Fluids for Demanding Environments*. SPE 25177, 1993
- [2] Downs J.D., Killie S., Whale G.F., Inglesfield Ch.: *Development of Environmentally Benign Formate - Based Drilling and Completion Fluids*. SPE 27143, 1994
- [3] Hallman J.H., Vollmer D.P.: *High – Temperature Brine Technology: New Developments Extend The Range*. Petroleum Engineer International, April 1998
- [4] Howard Siv K.: *Formate Brines for Drilling and Completion: State of the Art*. SPE 30498, 1995
- [5] Uliasz M., Chudoba J.: *Sole organiczne w zastosowaniu do cieczy wiertniczych*. X Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Kraków, czerwiec 1999

- [6] Uliasz M.: *Ciężkie solanki na bazie soli organicznych*. Dokum. niepubl. INiG, 2000
- [7] Uliasz M., Chudoba J., Herman Z.: *Ciecze do rekonstrukcji odwiertów. I Konferencja Naukowo-Techniczna „Problemy rekonstrukcji i likwidacji odwiertów ropnych i gazowych w Karpatach i na Przedgórzu”*, Bóbrka, październik, 2000
- [8] Herman Z., Uliasz M.: *Dobór receptur i właściwości cieczy roboczych oraz solanek do prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów udostępniających utwory cechsztyńskie na Niżu Polskim*. Dokum. niepubl. INiG, 2001
- [9] Falkowicz S.: *Zmiany przepuszczalności piaskowców w warunkach otworopodobnych*. Praca doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza – Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu. 1999