

Zbigniew Fąfara*, Edyta Boryslawska**

**BADANIA LABORATORYJNE
SORPCJI PRODUKTÓW NAFTOWYCH
W GRUNTACH ILASTYCH*****

1. WPROWADZENIE

Spośród procesów składowych migracji substancji ropopochodnej w środowisku gruntowo-wodnym istotną rolę odgrywa sorpcja węglowodorów na szkielecie mineralnym gruntu – adsorpcja, absorpcja i desorpcja. W szczególności adsorpcja węglowodorów na cząsteczkach gruntu będzie w znaczący sposób wpływała na wielkość zasięgu przestrzennego skażenia. Czasowe wiązanie części zanieczyszczeń sprawi, że strefa zanieczyszczona będzie mniejsza, niż wynikałoby to z obliczeń prowadzonych bez uwzględniania retencji węglowodorów przez grunt, co jest zjawiskiem niewątpliwie korzystnym z punktu widzenia człowieka. Z drugiej strony desorpcja zanieczyszczeń w późniejszym okresie spowoduje znaczne rozciągnięcie w czasie obecności zanieczyszczeń w środowisku, co już nie jest korzystne, a sorpcja utrudni remediację zanieczyszczeń [2, 3].

W celu ilościowego opisu opóźnienia czasu przejścia zanieczyszczeń ropopochodnych przez daną objętość gruntu wprowadza się współczynnik opóźnienia R , który jest równy ilorazowi rzeczywistej średniej prędkości przemieszczania się zanieczyszczeń ropopochodnych w gruncie do prędkości filtracji wynikającej z prawa Darcy'ego. Adsorpcja i późniejsza desorpcja węglowodorów spowodują pojawienie się różnicy w wartościach tych prędkości. Gdy $R=1$ procesy sorpcyjne nie zachodzą. W przypadku niewielkiej adsorpcji współczynnik R jest nieznacznie większy od jedności i obserwujemy niewielkie opóźnienie. Dla typowych gruntów piaszczystych współczynnik opóźnienia zmienia się od kilku do kilkunastu i mówimy wówczas o słabej lub średniej sorpcji (niewielkim opóźnieniu). Dla gruntów zawierających domieszkę minerałów ilastych R jest zwykle równe od kilkudziesięciu do

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Doktorantka Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

*** Praca wykonana w ramach badań statutowych Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

kilkuset – mówimy o sorpcji dużej (dużym opóźnieniu). Obecność substancji organicznej w gruncie potrafi jeszcze bardziej poprawić jego właściwości sorpcyjne – R rzędu kilkuset, lub ponad tysiąc, co oznacza bardzo dużą sorpcję, a nawet tzw. sorpcję nieograniczoną (opóźnienie bardzo duże) [4].

Każdy grunt posiada własną zdolność do adsorbowania węglowodorów na szkielecie mineralnym. Ogólnie wiadomo, że pojemność ta silnie wzrasta z obecnością substancji organicznej w gruncie. Drugim, nie mniej ważnym czynnikiem decydującym o ilości zanieczyszczeń ropopochodnych, które mogą być związane przez procesy adsorpcji w gruncie, jest zawartość minerałów ilastych. W literaturze problem ten także nie doczekał się jeszcze zadowalających rozwiązań analitycznych. Stąd zrodził się pomysł przygotowania niniejszej pracy. Ideałem stałoby się opracowanie modelu matematycznego, który pozwalałby precyzyjnie szacować retencję węglowodorów w gruncie, w zależności od ilości frakcji ilastej w składzie granulometrycznym [3].

Adsorpcja jest procesem fizykochemicznym, polegającym w rozważanym przypadku na gromadzeniu się na powierzchni minerałów lub cząstek koloidalnych (adsorbentów) cząsteczek węglowodorów (adsorbentu). Wśród procesów sorpcyjnych wyróżnia się jeszcze absorpcję, czyli gromadzenie cząstek sorbatu wewnątrz fazy stałej. W rozważanym przypadku absorpcja nie będzie zachodziła lub będzie miała marginalny charakter i dlatego została pominięta. Desorpcja jest procesem odwrotnym do adsorpcji i polega na przechodzeniu do roztworu uprzednio zaadsorbowanych i/lub zaabsorbowanych cząstek [1].

Cząsteczki lub atomy mogą gromadzić się na powierzchni adsorbentu na dwa sposoby: w procesie adsorpcji fizycznej lub chemicznej. Różnią się one między sobą charakterem sił wiążących cząsteczki adsorbentu z powierzchniowymi cząsteczkami adsorbentu. Obydwa rodzaje adsorpcji mogą występować równocześnie.

W procesie adsorpcji fizycznej (fizysorpcja) pomiędzy adsorbentem i adsorbentem zachodzą oddziaływania van der Waalsa (w wyniku sił dyspersyjnych lub oddziaływań dipolowych). Siły van der Waalsa są słabymi oddziaływaniami, ale o długim zasięgu, dzięki czemu fizysorpcja może być wielowarstwowa.

W procesie adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) cząsteczki lub atomy łączą się z powierzchnią, tworząc wiązania chemiczne (najczęściej kowalencyjne). Energia wiązania jest w tym przypadku wyższa niż przy fizysorpcji. Chemisorpcja w wielu przypadkach może być nieodwracalna. Chemisorpcja jest jednowarstwowa.

W minerałach ilastych procesy adsorpcyjne mogą zachodzić nie tylko na powierzchni zewnętrznej, ale także w ich sieci krystalicznej, zarówno na krawędziach pakietów, jak i między pakietami. W przyrodzie występuje wiele minerałów ilastych, różniących się budową cząsteczkową. Szacuje się, że w skałach osadowych minerały ilaste stanowią około 70% ich masy. Szeroko rozpowszechnionych jest pięć następujących grup minerałów ilastych:

- **grupa smektytu:** montmorylonit, saponit, nontronit, wermikulit, beidelit,
- **grupa kaolinitu:** kaolinit, nakryt, haloizyt, dickit, aloksyt, endemit,
- **grupa mik:** muskowit, illit, glaukonit,
- **grupa pałygorkitu-sepiolitu:** pałygorskit, attapulgit, sepiolit,
- **grupa chlorytu:** chloryt.

Struktura minerału ilastego jest warstwowa. Warstwy mogą łączyć się w pakiety. Każdy minerał różni się od siebie budową warstw i rodzajem wymiennych kationów oraz sposobem przewarstwienia struktur krystalicznych. Z punktu widzenia sorpcji węglowodorów szczególne znaczenie posiadają minerały ilaste z grupy montmorylonitu. Zbudowane są one trójwarstwowo z dwóch warstw tetraedrycznych i jednej warstwy oktaedrycznej. Specyficzne właściwości montmorylonitu tłumaczone są istnieniem niewysyczonego ładunku elektrycznego warstw. Na skutek małej gęstości ładunku na jednostkę powierzchni pakietu kationy międzypakietowe słabo wiążą pakiety ze sobą, mogą się one łatwo rozsuwać. Montmorylonit najsilniej pęcznieje spośród wszystkich minerałów ilastych. Przyjmuje w przestrzenie międzypakietowe cząsteczki wody lub cieczy organicznej.

2. MODELE GRUNTU

W celu realizacji badań przygotowano trzy wzorcowe, specjalnie wyselekcjonowane modele piaszczystych gruntów sypkich, oznaczane w dalszej części pracy symbolami: G1, G2 i G3, oraz materiał ilasty. Pomiar adsorpcji realizowano dla modeli gruntu otrzymywanych ze zmieszania wybranego gruntu wzorcowego z iłem w ustalonej proporcji. W sumie przygotowano trzy następujące serie modeli gruntu:

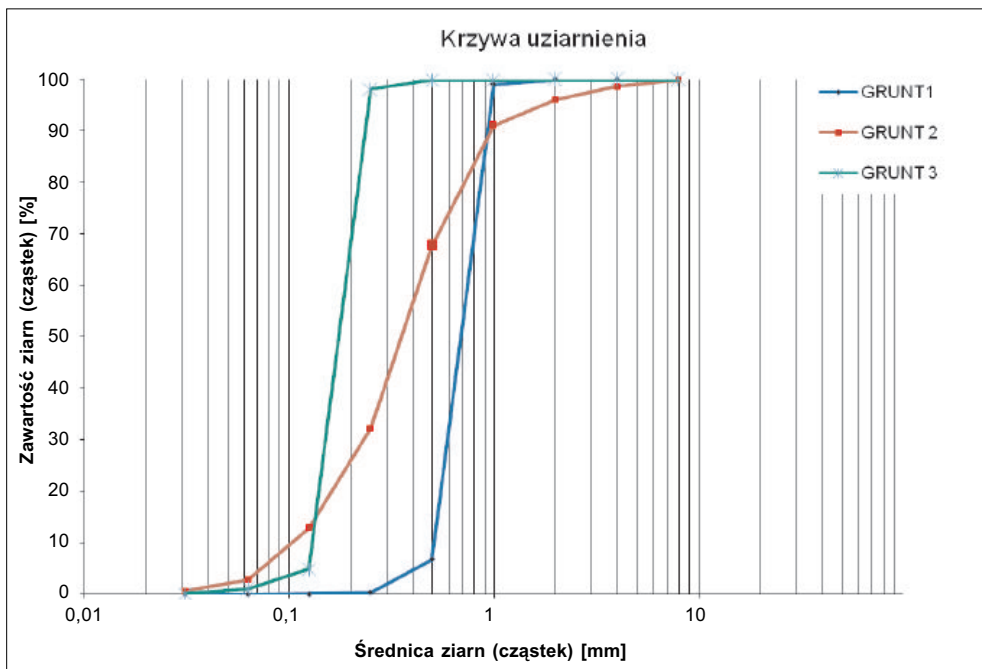
1. Seria I:
 - a. 100% G1
 - b. 95% G1 + 5% iłu
 - c. 90% G1 + 10% iłu
 - d. 85% G1 + 15% iłu
2. Seria II:
 - a. 100% G2
 - b. 95% G2 + 5% iłu
 - c. 90% G2 + 10% iłu
 - d. 85% G2 + 15% iłu
3. Seria III:
 - a. 100% G3
 - b. 95% G3 + 5% iłu
 - c. 90% G3 + 10% iłu
 - d. 85% G3 + 15% iłu

Przed zasadniczymi pomiarami adsorpcji węglowodorów określono wybrane właściwości fizyczne gruntów wzorcowych i materiału ilastego. Oceny wybranych właściwości gruntów wzorcowych oraz parametrów charakteryzujących rozkład ziaren zamieszczono w tabeli 1.

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe uziarnienia przygotowanych gruntów wzorcowych.

Tabela 1
Charakterystyka gruntów wzorcowych

Lp.	Parametr	Grunt wzorcowy		
		G1	G2	G3
1	Mediana d_{50} [mm]	0,685	0,355	0,179
2	Średnica efektywna d_{ef} [mm]	1,238	0,409	0,306
3	Współczynnik niejednorodności U [-]	1,4	4,1	1,3
4	Porowatość n [%]	22,5	21,5	25,0
5	Gęstość objętościowa w stanie luźnym ρ_{min} [g/cm ³]	1,493	1,432	1,455
6	Gęstość objętościowa w stanie zagęszczonym ρ_{max} [g/cm ³]	1,666	1,693	1,642



Rys. 1

Grunt wzorcowy G1 tworzy przede wszystkim frakcja piaski gruboziarnistego o średnicy ziaren w przedziale 1–2 mm, która stanowi ponad 92% masy wszystkich ziaren oraz w przedziale 0,5–1 mm – prawie 6,5% masy wszystkich ziaren. Występuje też nieznaczna domieszka frakcji zwirowej – prawie 1% masy ziaren oraz znikome udziały innych frakcji.

Grunt ten według polskiej normy (PN-98/B-02481 i PN-98/R-04033) można sklasyfikować jako piasek gruboziarnisty. Jest on jednorodny równoziarnisty ($U = 1,4$). Mediana jest równa 0,685 mm, a średnica efektywna ma wartość 1,238 mm.

Grunt wzorcowy G2 jest utworzony przez prawie wszystkie frakcje od żwirowej do pylastej. Około 80% masy wszystkich ziaren posiada średnicę z przedziału 0,25–2 mm. Frakcje drobniejsze stanowią kilkanaście procent masy, natomiast frakcja żwirowa kilka procent. Na tej podstawie według polskiej normy grunt ten można scharakteryzować jako piasek średnioziarnisty. Jest on nadal zaliczany do gruntów jednorodnych, jednak wartość współczynnika niejednorodności jest bliska granicy podziału wynoszącej 5, powyżej której grunty uznawane są za niejednorodne. Mediana w tym przypadku wyniosła 0,355 mm, a średnica efektywna ma wartość równą 0,409 mm.

Grunt wzorcowy G3 tworzy przede wszystkim frakcja piasku drobnoziarnistego o średnicy ziaren w przedziale 0,25–0,5 mm – ponad 93% masy wszystkich ziaren. Dodatkowo kilka procent składu stanowi jeszcze drobniejsza frakcja piaszczysta (przedział 0,125–0,25 mm) i frakcja pylasta. Frakcja żwirowa oraz piasek gruboziarnisty nie występuje w składzie granulometrycznym gruntu wzorcowego G3. Grunt ten według polskiej normy można sklasyfikować jako piasek drobnoziarnisty. Jest on jednorodny ($U = 1,3$). Mediana wynosi 0,179 mm, a średnica efektywna ma wartość równą 0,306 mm.

Jako wzorcowy materiał ilasty użyto produkt handlowy sprzedawany w Polsce pod nazwą bentonitu – wykorzystywanego między innymi do produkcji płuczek wiertniczych. W drodze eksperymentu określono w nim zawartość montmorylonitu – minerał ilasty o najwyższej zdolności do adsorpcji węglowodorów. Uzyskano koncentrację montmorylonitu w bentonicie równą 82,17%.

3. SUBSTANCJE ROPOPOCHODNE

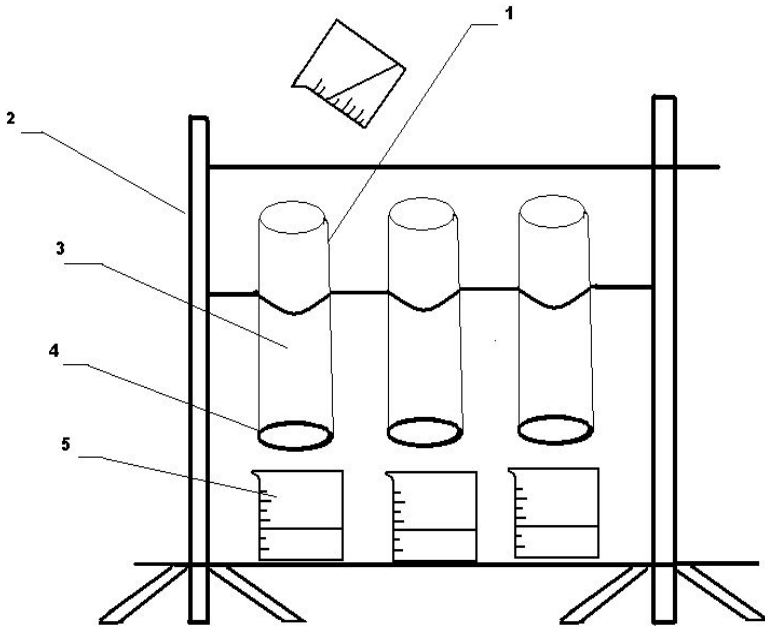
W badaniach, jako substancje zanieczyszczające grunt, użyto typowe i powszechnie wykorzystywane w gospodarce produkty naftowe: etylinę bezołowiową – paliwo silników benzynowych oraz olej napędowy – paliwo silników Diesla. W wyniku bezpośrednich pomiarów określono ich podstawowe właściwości. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2
Podstawowe właściwości fizyczne produktów naftowych

Lp.	Parametr	Etylina	Olej napędowy
1	Gęstość właściwa ρ [g/cm^3]	0,754	0,836
2	Napięcie powierzchniowe σ [N/m]	0,0216	0,0237
3	Dynamiczny współczynnik lepkości η [Ns/m^2]	0,00268	0,0125

4. BADANIA LABORATORYJNE ADSORPCJI

Pomiar wielkości adsorpcji węglowodorów w gruntach zasilonych wykonano metodą wagową. Na potrzeby prowadzonych badań przygotowano specjalne stanowisko pomiarowe, którego schemat przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat stanowiska do pomiaru współczynnika adsorpcji węglowodorów: 1 – rurka PCV o średnicy 32 mm, 2 – stojak, 3 – model gruntu wypełniający rurkę, 4 – przepuszczalna membrana utrzymująca kruszywo w rurce PCV, 5 – zlewki do odbioru przefiltrowanych węglowodorów

Głównym elementem stanowiska pomiarowego jest rurka PCV o średnicy 32 mm i długości 300 mm, do której wsypywano badany model gruntu – próbka gruntu posiadała objętość około 100 cm^3 . Przygotowano 12 modeli gruntu, które wykorzystano w trzech seriach pomiarowych dla obu produktów naftowych. Próbkę gruntu przed pomiarem suszono w temperaturze $105\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$. Na stojaku zamocowano trzy identyczne rurki PCV, dzięki czemu w tym samym czasie każdy pomiar trzykrotnie powtarzano. W sumie wykonano 36 pomiarów adsorpcji etyliny i 36 pomiarów adsorpcji oleju napędowego. Pomiarzy prowadzono w temperaturze pokojowej $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Grunt przed pomiarem i po nim był ważony za pomocą wagi elektrycznej z dokładnością do $0,01 \text{ g}$. W trakcie pomiaru do rurki PCV wlewano około 35 cm^3 substancji ropopochodnej. Wielkość adsorpcji węglowodorów liczono jako różnicę masy próbki gruntu. Dla kontroli przefiltrowaną przez grunt substancję ropopochodną zbierano w zlewce i określano jej objętość. Wyniki z powtórzonych trzech pomiarów dla identycznych warunków kon-

tolowano na bieżąco. W przypadku dużych rozbieżności robiono dodatkowe dwa pomiary, a następnie z pięciu wyników odrzucano dwie skrajne wartości. Ostatecznie wyniki trzech powtórzonych pomiarów uśredniono i wykorzystano w dalszych rozważaniach. Dla każdego produktu naftowego wyniki rozdzielone są na trzy serie pomiarowe, każda dotycząca czterech modeli gruntu otrzymanych w oparciu o jeden grunt wzorcowy. Adsorpcję węglowodorów w gruncie wyrażono w gramach zaadsorbowanej substancji ropopochodnej przez gram suchego modelu gruntu. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

Zmierzony współczynnik adsorpcji węglowodorów w gruntach zailonych

Model gruntu	Współczynnik adsorpcji węglowodorów w gruncie C [g/g s.m.]					
	G1		G2		G3	
	Etylina	ON	Etylina	ON	Etylina	ON
100% GX + 0% iłu	0,1136	0,1296	0,1671	0,1895	0,2174	0,2151
95% GX + 5% iłu	0,1282	0,1435	0,1470	0,1567	0,2149	0,1722
90% GX + 10% iłu	0,1319	0,1282	0,1533	0,1951	0,2179	0,1422
85% GX + 15% iłu	0,2234	0,1170	0,2513	0,2263	0,1923	0,1758
X jest równe odpowiednio 1, 2 lub 3, w zależności którego gruntu wzorcowego wyniki dotyczą						

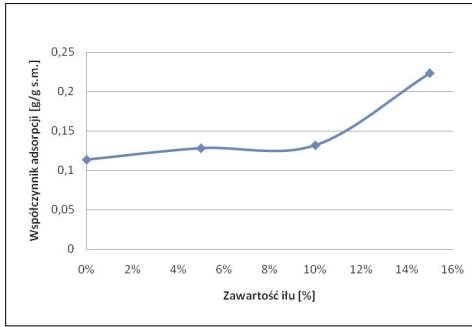
5. ANALIZA WYNIKÓW

Zależność uzyskanych współczynników adsorpcji węglowodorów w gruncie od zawartości minerałów ilastych, dla poszczególnych serii pomiarowych, przedstawiono na rysunkach 3–8.

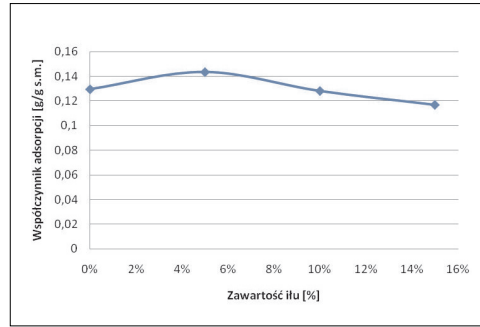
Nieco bardziej sugestywnie otrzymane wyniki powinna przedstawić zależność adsorpcji węglowodorów w iłach od zawartości materiału ilastego (rys. 9–14). Wartości liczbowe zamieszczone na wykresach otrzymano po odjęciu od całkowitej adsorpcji węglowodorów w próbce gruntu, oszacowanej absorpcji na nie ilastym szkielecie mineralnym, wyliczonej w oparciu o wynik uzyskany dla niezailonego gruntu wzorcowego.

Grunt wzorcowy G1 został sklasyfikowany jako piasek gruboziarnisty. Posiada on wysoką przepuszczalność fazową dla etyliny i oleju napędowego. Po zmieszaniu go z ıłem przepuszczalność zmaleje, ponieważ cząsteczki ıłu będą się gromadzić w przestrzeniach międzyziarnowych. Jednak dodanie nawet 15% wagowych ıłu do gruntu G1 najprawdopodobniej nie ograniczy drastycznie filtracji, która powinna nadal odbywać się całą objętością próbki gruntu. Adsorpcja etyliny w gruncie (rys. 3 i 9) regularnie rośnie, wraz ze wzrostem zawartości materiału ilastego. W przypadku oleju napędowego (rys. 4 i 10) adsorpcja węglowodorów rośnie tylko po dodaniu 5% wagowych ıłu. Większej zawartości ıłu towarzyszy

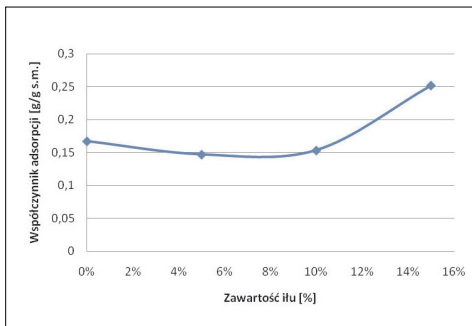
spadek adsorpcji węglowodorów, co najprawdopodobniej powoduje filtracja nie całą objętością próbki gruntu. Olej napędowy posiada dynamiczny współczynnik lepkości pięć razy wyższy od etyliny, dlatego omija obszary w gruncie z większym nagromadzeniem łu. Całą sytuację mogło spowodować niedokładne wymieszanie gruntu wzorcowego z łem, co wynikało częściowo ze znacznej różnicy w wielkości ziaren piasku i łu.



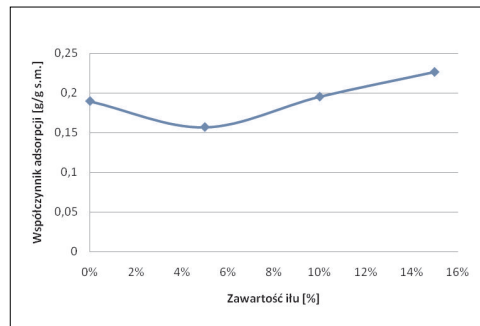
Rys. 3. Etylina – I seria pomiarowa (G1)



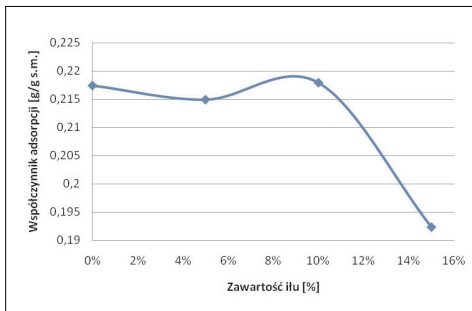
Rys. 4. ON – I seria pomiarowa (G1)



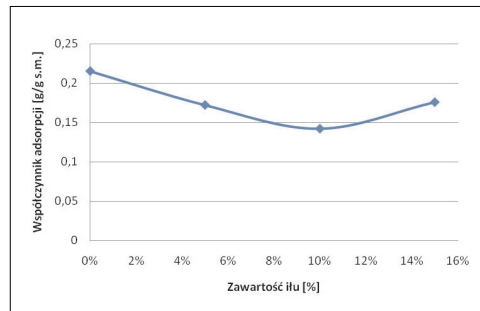
Rys. 5. Etylina – II seria pomiarowa (G2)



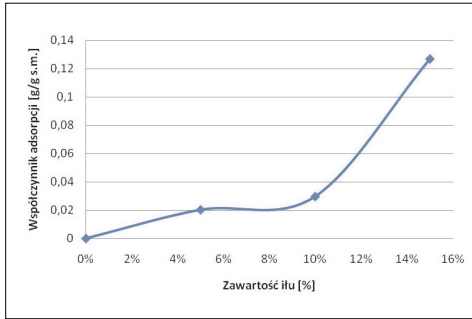
Rys. 6. ON – II seria pomiarowa (G2)



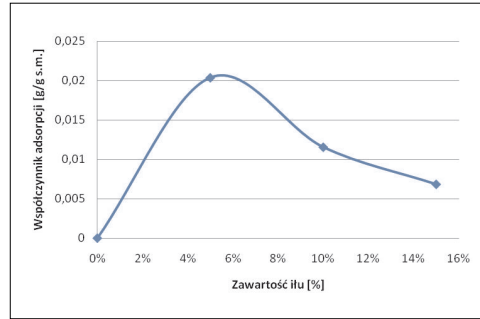
Rys. 7. Etylina – III seria pomiarowa (G3)



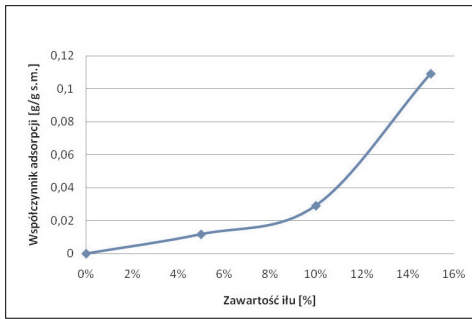
Rys. 8. ON – III seria pomiarowa (G3)



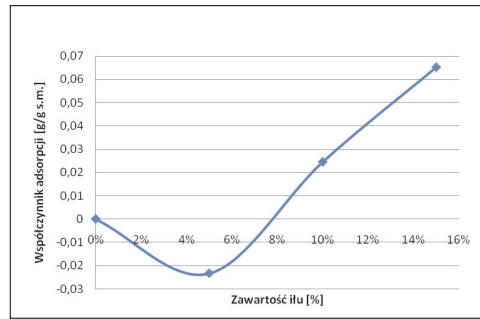
Rys. 9. Etylina – I seria pomiarowa (G1)



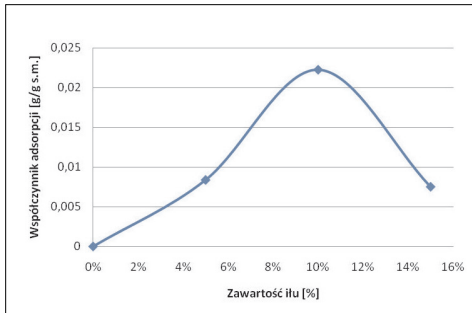
Rys. 10. ON – I seria pomiarowa (G1)



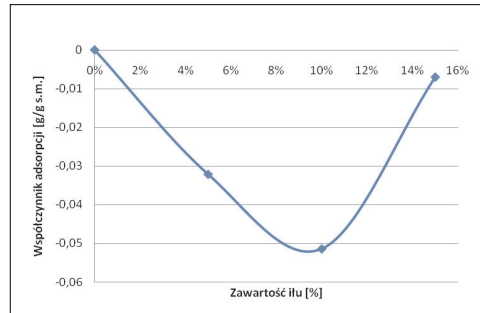
Rys. 11. Etylina – II seria pomiarowa (G2)



Rys. 12. ON – II seria pomiarowa (G2)



Rys. 13. Etylina – III seria pomiarowa (G3)



Rys. 14. ON – III seria pomiarowa (G3)

Grunt wzorcowy G2 sklasyfikowano jako piasek średnioziarnisty, cechujący się nieco niższą przepuszczalnością fazową dla etyliny i oleju napędowego. Zmieszanie go z iltm sprawi najprawdopodobniej znaczniejsze obniżenie prędkości filtracji węglowodorów w porównaniu z gruntem G1, ponieważ cząstki iltu gromadzić się będą w nieco mniejszych przestrzeniach międzyziarnowych. Obecność frakcji piaszczystych o zróżnicowanych średnicach (współczynnik niejednorodności $U = 4,1$) powinna zapobiec przed zablokowaniem

części kanałów porowych, dzięki czemu w każdym przypadku filtracja powinna odbywać się całą objętością próbki gruntu. Potwierdzają to otrzymane wyniki. Adsorpcja etyliny (rys. 5 i 11) oraz oleju napędowego (rys. 6 i 12) generalnie rośnie ze wzrostem udziału materiału ilastego.

Grunt wzorcowy G3 został sklasyfikowany jako piasek drobnoziarnisty, który dodatkowo charakteryzuje się jednorodnym uziarnieniem. Posiada on najniższą przepuszczalność z rozważanych gruntów wzorcowych. Zmieszanie G3 z łem spowoduje zatykanie niewielkich przestrzeni międzyziarnowych i blokadę części kanałów porowych. Efekt ten pogłębiać będzie nierównomierne wymieszanie łu z piaskiem. W rezultacie po zmieszaniu piasku z łem filtracja węglowodorów może się odbywać częścią objętości próbki gruntu, dlatego współczynnik adsorpcji zmaleje po wzroście udziału materiału ilastego. Adsorpcja etyliny (rys. 7 i 13) rośnie przy wzroście zawartości łu do 10% wagowych. Dopiero dla 15% łu pojawia się spadek wielkości adsorpcji, co powoduje zablokowanie części kanałów porowych. Etylina posiada jednak pięć razy mniejszy współczynnik lepkości od oleju napędowego, w przypadku którego adsorpcja (rys. 8) nienaturalnie maleje, natomiast szacowana adsorpcja w iłach (rys. 14) jest ujemna.

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentu można też porównać adsorpcję węglowodorów w ıle z adsorpcją na nieilastym szkielecie mineralnym gruntu piaszczystego. W przypadku piasku gruboziarnistego współczynnik adsorpcji etyliny w ıle jest około 8 razy wyższy, a oleju napędowego około 6 razy wyższy, niż na nieilastym szkielecie mineralnym gruntu piaszczystego. Dla piasku średnioziarnistego współczynnik adsorpcji etyliny w ıle jest około 4 razy wyższy, a oleju napędowego około 2,5 razy wyższy, niż na nieilastym szkielecie mineralnym gruntu piaszczystego. Dla piasku drobnoziarnistego, z powodu opisanych trudności, nie udało się przeprowadzić takiej analizy.

6. WNIOSKI

Zebrane w trakcie badań wyniki pozwalają na znacznie szerszą analizę, jednak ograniczone ramy niniejszej pracy zmuszają do zaprezentowanych skrótów. Z drugiej strony zauważono też pewne niedociągnięcia, co będzie miało znaczenie przy próbie powtórzenia eksperymentu. Przeprowadzone rozważania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Potwierdzono ogólnie znany fakt zależności intensywności przebiegu procesów adsorpcyjnych węglowodorów w gruntach zasilonych w zależności od masowej zawartości frakcji ilastej w gruncie.
2. Wykazano prostą proporcjonalność wartości współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego w gruncie od zawartości w nim frakcji ilastej.
3. Przeprowadzone badania pokazały, że mimo utartego przekonania o znacznie wyższej adsorpcji węglowodorów w ıle w porównaniu z adsorpcją na szkielecie mineralnym piasków, skład granulometryczny frakcji piaszczystej ma także znaczący wpływ na wielkość całkowitej adsorpcji modelu gruntu zasilanego.

4. Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że współczynnik adsorpcji węglowodorów w ile jest kilkakrotnie większy, w porównaniu z adsorpcją na szkielecie mineralnym piasków – od 2,5 do 6 razy większy dla oleju napędowego, oraz od 4 do 8 razy większy dla etyliny, w zależności od składu granulometrycznego piasku.
5. Dla poprawnej oceny współczynnika adsorpcji węglowodorów w gruntach zasilonych konieczna jest więc znajomość: składu granulometrycznego frakcji piaszczystej, procentowej zawartości ilu oraz rodzaju adsorbowanej substancji ropopochodnej.
6. Uzyskane dane eksperymentalne mogą pozwolić na opracowanie modeli regresyjnych umożliwiających predykcję współczynnika adsorpcji węglowodorów w gruncie w zależności od trzech czynników wymienionych w punkcie poprzednim.

LITERATURA

- [1] Chudoba S.: *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002
- [2] Fałara Z.: *Badanie procesu migracji substancji ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym*. Rozprawy Monografie nr 168, UWND AGH, Kraków 2007
- [3] Rychlicki S. (red.): *Metody usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego*. Rozprawy Monografie, UWND AGH, Kraków 2006
- [4] Surygała J.: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000