

# Szén-dioxid felszín alatti elhelyezése és az azt meghatározó geokémiai folyamatok előzetes vizsgálata pannon üledékes formációkon

BERTA M.<sup>1</sup>, KIRÁLY CS.<sup>1</sup>, LÉVAI GY.<sup>2</sup>, FALUS GY.<sup>3</sup>, SZÉKELY E.<sup>2</sup>,  
SZABÓ CS.<sup>1,\*</sup>, SCIARPETTI, G.<sup>2</sup>, ZILAHÍ-SEBESS L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Közöttani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor (ELTE LRG), 1117, Pázmány Péter sétány 1/C

<sup>2</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék (BME), 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3–9.

<sup>3</sup>Magyar Állami Földtani és Geofizikai Intézet (ELGI), 1145 Budapest, Columbus u. 17–23.

\*E-mail: cszabo@elte.hu

Az ipari forradalom óta mintegy harmadával nőtt a földi légkör szén-dioxid-koncentrációja. A főként ennek hatására kialakuló klímaváltozás már bekövetkezett, és várható hatásai jelentős gazdasági és társadalmi problémák forrásai, ezért a XX. század végétől a fejlett országokban célá vált a szén-dioxid-kibocsátás csökkentése. Ennek egyik eszköze az ipari pontforrások szén-dioxid-kibocsátásának leválasztása és a szén-dioxid biztonságos, felszín alatti elhelyezése (CCS: carbon capture and sequestration). A tárolás szempontjából a legjelentősebb kapacitást világszerte (és Magyarországon is) a sósvizes vizek jelentik, ezért ezekben a szén-dioxid-besajtolás révén végbe menő folyamatok megismerése kiemelten fontos a tárolás megfelelő, hosszú távú biztonságának garantálásához. Jelen cikk az ELTE–BME–ELGI együttműködésében megvalósult kutatómunka eredményeit foglalja össze, amelynek során az említett folyamatok kísérleti vizsgálatát végeztük el.

**Berta, M., Király, Cs., Lévai, Gy., Falus, Gy., Székely, E., Szabó, Cs., Sciarpetti, G., Zilahi-Sebess, L.: Carbon capture and sequestration: A preliminary study on its determinant geochemical processes on Pannonian sedimentary formations**

Since the industrial revolution the concentration of carbon dioxide in the Earth's atmosphere has been increased by 1/3, becoming the most important driving force for climate change and therefore resulting in serious environmental and economical problems. That is the reason for the efforts made by the developed countries to reduce their CO<sub>2</sub> emissions. One of the tools to significantly decrease the emission of industrial point sources is to capture the CO<sub>2</sub> from their flue gas, and sequester it safely in a geological system under the surface (CCS: carbon capture and sequestration). Amongst these geological formations deep saline aquifers have the biggest storage capacity, therefore the examination of processes occurring during and after CO<sub>2</sub> injection is essential to guarantee the safety necessary for long term CCS projects. This paper presents the results of a cooperative research project by Eötvös Loránd University, Budapest University of Technology and Economics, and Eötvös Loránd Geophysical Institute of Hungary about the examination of the processes mentioned above.

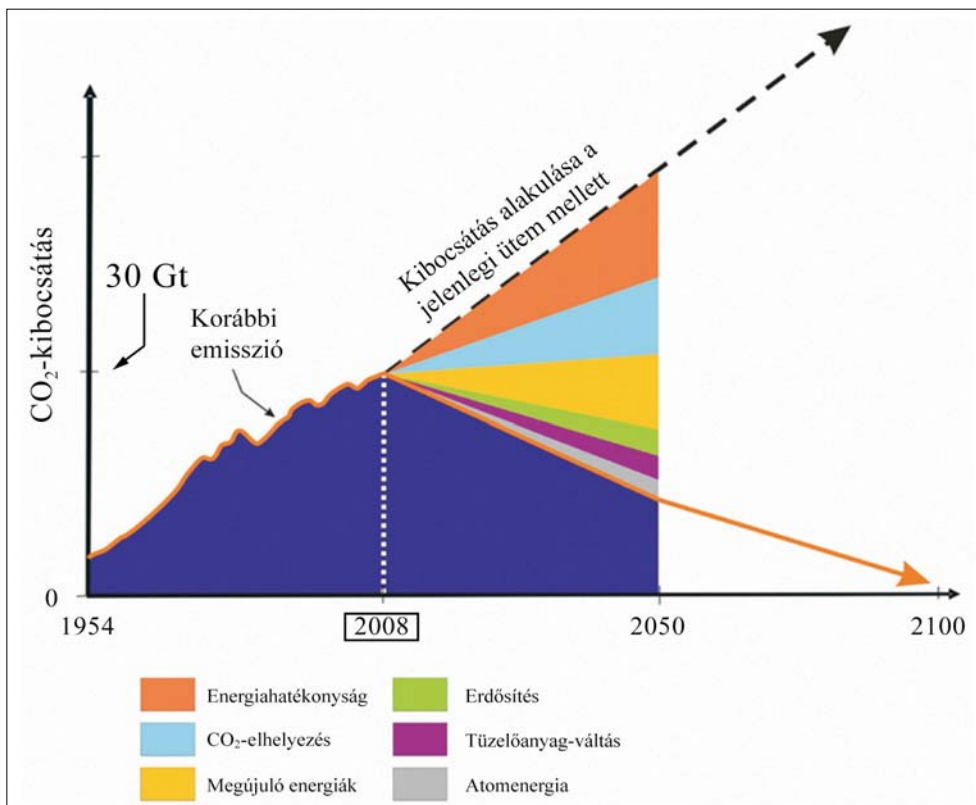
*Beérkezett:* 2012. október 24.; *elfogadva:* 2013. február 28.

## Bevezetés

A XXI. század társadalmának egyik leglényegesebb problémája a globális klímaváltozás. A felmelegedés egyik fő oka a légköri CO<sub>2</sub>-koncentráció (IPCC, 2007) és az ezt okozó antropogén kibocsátások növekedése (1. ábra). A klímaváltozás következtében egyre gyakoribbak az extrém időjárási események, fokozottan gyorsul az élőlények életterének

változása, így a különféle betegségek elterjedése is (WHO, 1990).

E hatások csökkentésére született meg 1997-ben a Kiotói Jegyzőkönyv, amely kimondta az antropogén eredetű CO<sub>2</sub>-kibocsátás csökkentésének kötelezettségét. Ennek fő eszköze az energiaszektor gyökeres átalakítása: a megújuló energiaforrások elterjesztése és az energiahatékonyság növelése. Nem elhanyagolható a már használatban levő, fosszilis



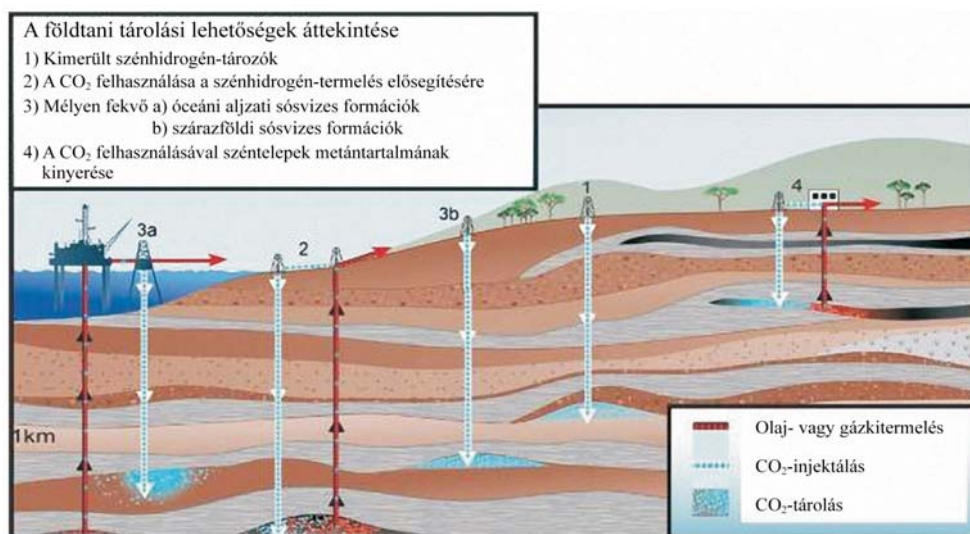
**1. ábra** | Az emberiség által kibocsátott szén-dioxid mennyisége és a jövőbeni csökkentést lehetővé tevő eljárások várt hatásának együttes bemutatása (Pacala, Socolow 2004)

**Figure 1** | Anthropogenic emission of carbon dioxide in the past, and potential methods to reduce emission in the future (Pacala, Socolow 2004)

energiahordozókon alapuló technológiák környezetkímélőbbé tétele sem. Ennek egy hatékony eszköze lehet az ipari folyamatok során keletkező CO<sub>2</sub> elkülönítése és felszín alatti elhelyezése (CCS). Alkalmazásának célja a fenntartható energiaforrásokra való átállás ideje alatt használt fosszilis

energiahordozókból származó CO<sub>2</sub>-emisszió csökkentése (2009/31/EK irányelv).

A szén-dioxid tárolása többféle geológiai szerkezetben lehetséges (2. ábra): ezek a kimerült szénhidrogéntelepek, a mafikus kőzettestek, a nem gazdaságosan termelhető szén-



**2. ábra** | CO<sub>2</sub> geológiai tárolásának lehetőségei (Benson, Cole 2008)

**Figure 2** | Possibilities for geological CO<sub>2</sub> sequestration (Benson, Cole 2008)

telepek és a sósvizes üledékes rendszerek. Ez utóbbi – tárolókapacitás szempontjából – Magyarország tekintetében (Szamosfalvi et al. 2011) és globálisan egyaránt a legjelentősebb. Ennek oka, hogy nagy kiterjedésűek, ugyanakkor a bennük található pórúsvíz nem alkalmas sem emberi fogyasztásra, sem ipari-mezőgazdasági hasznosításra. Szén-dioxid besajtolására viszont kitűnően megfelelhetnek. Erre jó példa a norvég Statoil vállalat Sleipner nevű projektje az Északi-tengeren, ahol a miocén korú Utsira homokkőformáció szolgál szén-dioxid-tárolóként (Torp, Gale 2004). Hasonló a helyzet az algériai In-Salah projekt esetében (Eiken et al. 2011), ahol a gázadó homokkőréteg mélyebb, sósvizes zónába sajtolják vissza a kitermelt gázból leválasztott szén-dioxidot.

A szén-dioxid felszín alatti elhelyezésének egyik leglényegesebb mozzanata, hogy a földtani környezet, amelybe a szuperkritikus fluidum kerül, biztonságosan és hosszú távon tudja magában tartani azt. A rezervoár viselkedését a besajtolás alatt és azt követően megváltozó nyomás-hőmérséklet értékek, valamint szilárd és fluid fázisok összetételei határozzák meg, így kiemelt fontosságú a bekövetkező geokémiai folyamatok megismerése. Ez lehetséges kísérletekkel, modellekkel és természetes analógokkal a tároló és fedő kőzettestekre egyaránt. Az ELTE–BME–ELGI kutatási együttműködés során célunk az említett folyamatok kísérleti tanulmányozása volt.

A lejátszódó folyamatokat minden esetben a rezervoárban jellemző nyomás-, hőmérséklet-, valamint (fluidum és szilárd) összetételviszonyok határozzák meg (Gaus 2009). A besajtoló  $\text{CO}_2$  hatására a tároló kőzettestben többféle reakció együttesen következik be. Ezek közül a tárolás hosszú távú biztonságát elősegíti a reakció, amelyben a Ca-gazdag plagioklász kalcitá (CaCO<sub>3</sub>) alakul, így szilárd fázisban köti meg a besajtoló szén-dioxidot. Ez a reakció végbemehet az anortitos földpátot tartalmazó homokkővek esetében is, ezért is döntő fontosságú ismerni a vizsgált formációk ásványos összetételét. A folyamat meghatározó lépése („szűk keresztmetszete”) a szilikátásványok lassú disszociációja (Oelkers, Cole 2008).

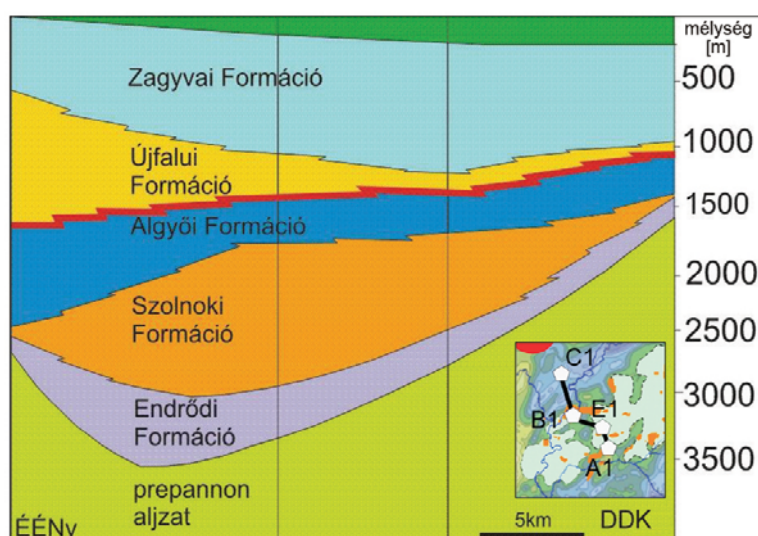
## Magyarország lehetőségei a CCS terén

A  $\text{CO}_2$  biztonságos tárolásához, azaz a CCS-technológia egyik legkritikusabb egységéhez elengedhetetlen a jól kiválasztott földtani rendszer (tároló-fedő formációpárok). A geológiai környezetnek és a fejlődéstörténetnek egyaránt döntő szerepe van egy rezervoár minőségében. A Pannon-medence rétegsora jól ismert, mivel az 1950–70-es években több mint tízezer kutatófúrás mélyült, amelyek átszelték a részmedencék üledékeit (Juhász 1998). Továbbá intenzív geofizikai kutatás is folyt a régióban, aminek eredményei arról tanúskodnak, hogy nagy területen megtalálhatók a már említett sósvizes rezervoárok.

$\text{CO}_2$ -tárolás szempontjából – a medencekitöltő üledékek közül – elterjedését, kifejlődését, vastagságát és elszigeteltségét tekintve egyaránt az alsó pannon rétegsor (mintegy 7–5 millió éves formációegyüttes) tűnik a legalkalmasabbnak. Részletes kísérleti és műszeres vizsgálatokat a homokkőes Szolnoki és az agyagos-aleurolitos Algyői Formáción végeztünk (Berta et al. 2011). Ezek azok a rétegtani és kőzettani formációk, amelyek rezervoargeológiai paramétereik (porozitás, permeabilitás, hőmérséklet) alapján alkalmasak lehetnek szén-dioxid hosszú távú biztonságos tárolására. (Király et al. 2011).

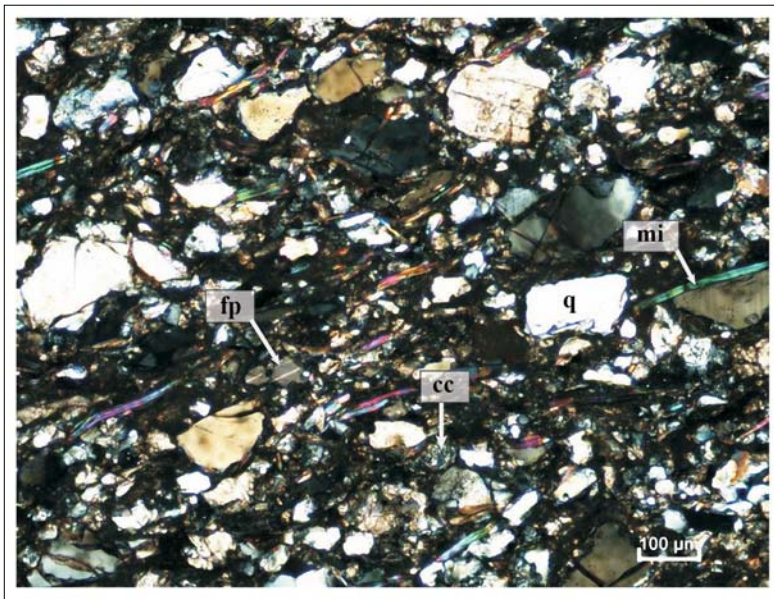
A Szolnoki Formáció vastagsága az 1000 m-t is elérheti (3. ábra), kőzettani szempontból a formációt a finomszemcsés homokkőrétegek közé rakódott, 5–30 m-es aleurolit- és agyagmárgarétegek jellemzik. A formáció felszíne nagyjából követi az aljzat morfológiáját (Juhász 1992). Kialakulása a Pannon-tó mélyzónáiban zajlott a késő miocénben (Juhász 1998). A Szolnoki Formációhoz tartozó homokkővek porozitása 15–20% közt mozog (MBFH adattár), ezeket a pórusokat sós víz tölti ki.

A szén-dioxid tárolás céljaira a Szolnoki Formáció potenciálisan alkalmas lehet, ezért jelen munka keretében a Szolnoki Formáció homokkővein végeztünk részletesebb vizsgálatokat, ugyanakkor az agyagos rétegek a kis permeabilitásuk miatt szintén figyelmet érdemelnek.



**3. ábra** A Jászsági-medencét (térképészlete jobbra lent látható) átszelő sematikus szelvény, amelyen az alsó pannon (Szolnoki és Algyői) és felső pannon (Újfalui és Zagyvai) formációk rétegtani viszonya látható a vizsgált területen, határukat vastag vörös vonal jelzi. Az Endródi formáció és a preannon aljzat alkotja a vizsgált üledékes rendszer fekvését. Az ábra kút-könyvi és lyukgeofizikai adatbázis alapján készült (forrás: MBFH adattár)

**Figure 3** Cross section about the Jászság Basin showing the Upper Pannonian (Zagyvai and Újfalui) and Lower Pannonian (Algyői and Szolnoki) Formations. The figure was made based on well logs and geophysical data (Source: database of the Hungarian Office for Mining and Geology)



**4. ábra** Szolnoki Formáció vékonycsiszolatán keresztetett nikolok közt látható ásványi alkotók (q – kvarc, cc – kalcit, fp – földpát, mi – csillám)  
**Figure 4** Mineral phases composing the Szolnok Formation observed on a thin section (crossed nicols; q – quartz, cc – calcite, fp –feldspar, mi – mica)

Az *Algyői Formáció* főleg agyagmárga- és aleuolitritegek váltakozásából áll, amelyek a Szolnoki Formációra települtek (3. ábra). A formáció vastagsága a 900 métert is elérheti a Pannon-medence mélyebb pontjain, míg az prepannon alaphegységi kiemelkedések fölött és a medenceperemeken 100–200 méter vastag. A formáció kialakulása a folyami delták lejtőin történt a felső miocénben. A rétegek dőlése általában 5–7° közötti (Juhász 1998). Ezek alapján a CO<sub>2</sub>-elhelyezés szempontjából az Algyői Formációt a Szolnoki Formációt túlterjedő fedő kőzettestnek tekinthetjük.

**Előzetes kőzettani és geokémiai vizsgálatok**

Az fentiekben bemutatott rezervoár kőzeteinek megismerésére különböző anyagvizsgálati módszereket alkalmaztunk. A porozitást úgy mértük meg, hogy a fűrőmagokból származó

kőzetmintákat vákuum alatt sós vízzel telítettük és mértük a bekövetkező tömegváltozást. Hat mérés átlagaként kapott érték 16% volt, amely jól közelíti az előző fejezetben leírt kútkönyvi értékeket. A Szolnoki Formáció homokköveinek ásványos összetételét vékonycsiszolatok kőzettani vizsgálata alapján határoztuk meg. Az arányok 88 mérési pont alapján néhány százalékos hibával az alábbiak szerint alakultak: kvarc (38%), karbonát (főleg kalcit) (37%), csillám (6%), földpát (főleg plagioklász) (8%) és pórus (11%) (4. ábra). A lényeges kőzetalkotó ásványok mellett kis mennyiségben egyéb alkotókat (piritet, turmalint, rutilt, cirkont, gránátot és baritot) is találtunk. A vékonycsiszolatok mikroszkópos vizsgálata alapján a mintában az üledék-képződési folyamatnak megfelelő irányítottságot mutattak a csillámok (muszkovit, biotit és klorit). Az általunk elvégzett porozitásmérés eredménye, valamint a megállapított kőzettani tulajdonságok jól közelítik a kútkönyvek adatait

**1. táblázat** A kísérleti feltételek összesítése. A fluid fázis kezdetben minden esetben 5 m/m %-os NaCl oldat és 99,7 %-os tisztaságú CO<sub>2</sub> volt. A vizsgált ásványok nagy tisztaságú hidrotermás kalcit és pegmatitos plagioklász voltak

A minta kódja	A minta anyaga	Kísérleti berendezés típusa	Hőmérséklet (°C)	Nyomás a kísérlet kezdetén (bar)	Nyomás a kísérlet végén (bar)	A kísérlet időtartama (óra)
GEO1	homokkő	bomba	55	175	138	1013
GEO2	homokkő	bomba	55	205	140	177
GEO4	homokkő	bomba	60	72	78	636
GEO4 A	homokkő	bomba	60	190	20	188
GEO4 B	homokkő	bomba	60	141	40	188
Geo6	homokkő	bomba	60	110	100	180
Geo7	kalcit	bomba	89	190	130	354
Geo8	kalcit	bomba	89	80	62	166
Geo9	plagioklász	bomba	89	110	140	464
CAL1	kalcit	reaktor	83	147	150	98
CAL4	kalcit	reaktor	83	150	150	98

(MBFH adattár), így a magokból vett mintákat reprezentatívnek tekintjük a vizsgált földtani rendszerre.

## Kísérleti eszközök

A jelen munkában bemutatott eredmények középpontjában a rezervoár anyagában a szuperkritikus szén-dioxid besajtolására bekövetkező mikrométeres skálájú morfológiai változások, illetve az ezeket okozó, pórusfluidum és a tárolókőzet közti geokémiai reakciók (Gaus 2009) állnak. Ezek tanulmányozására egy nagy nyomású és hőmérsékletű kísérletre képes (1. táblázat) laboratóriumi berendezést állítottunk össze, amelyben a sós vizet víztartókba történő CO<sub>2</sub>-elhelyezés-szelvények és a mélyfúrás alapadatok alapján várható nyomás (40–205 bar), hőmérséklet (55–90 °C) és törmelékes üledékes kőzetösszetétel viszonyainak megfelelő kémiai sós víz-kőzet rendszerek tanulmányozhatók.

Céljaink eléréséhez két eltérő típusú kísérleti berendezést alkalmaztunk. Az ún. „bomba” (5a. ábra) segítségével a vizsgált, kb. 3×2×10 mm méretű kőzethasábokat a meghatározott nyomás-hőmérséklet viszonyok között kezeltünk 5 m/m%-os sós oldatban a kísérlet idejére. A készüléket egy rozsdamentes acélső, a hozzá tartozó szelepek és egy nyomásmérő alkotja. Az ún. „reaktor” (5b. ábra) alkalmazásával a sós oldatban a vizsgált homokkő jól osztályozott (1 mm szemcseméretű) darbjait folyamatosan kevertettük. A „reaktor” fő előnye, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten (a kísérlet közben) is lehet mintát venni az oldatból.

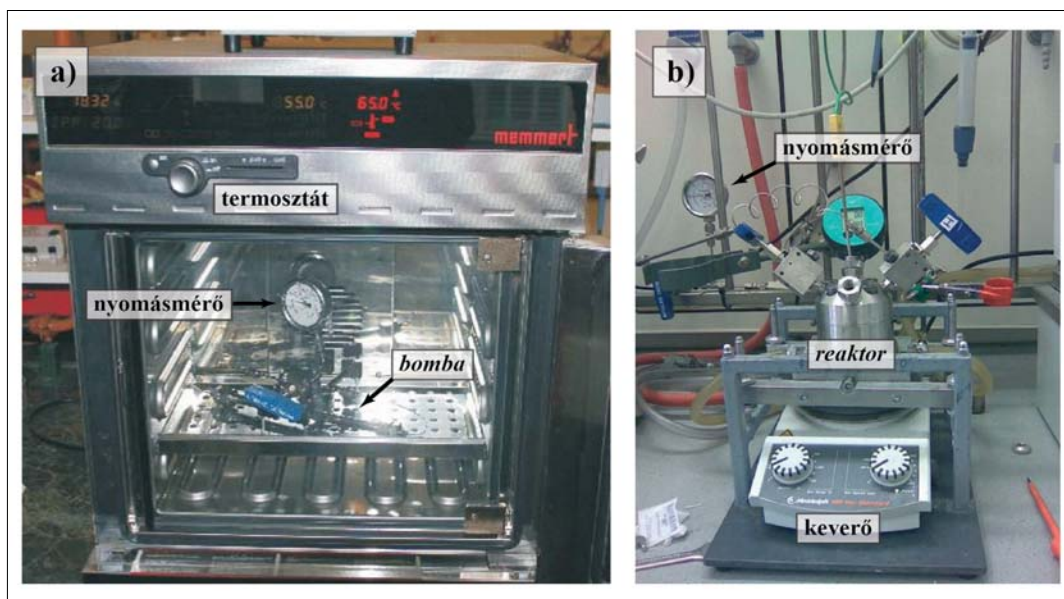
A tanulmányozott homokkövekből készült mintatestek – mindkét berendezésben – a leendő rezervoárnak megfelelő nyomás-hőmérséklet tartományban (1. táblázat) és megfelelő összetételi (szilárd ásvány/kőzet – sós víz – szuperkritikus CO<sub>2</sub>) körülmények között voltak kezelve.

A berendezésben az 1. táblázatban bemutatott nyomás-hőmérséklet viszonyok között adott ideig tartott kőzeteken oldódás és kicsapódás jelei voltak észlelhetők. Ezek pontosabb megismerése érdekében a kőzetmintákon való további kísérletezéssel párhuzamosan a kőzetet alkotó, a CO<sub>2</sub>-elhelyezés során várt reakciók szempontjából lényeges ásványokat, azaz a legérzékenyebbeket – kalcitot és plagioklász – is vizsgáltunk külön kísérletek keretében. Mindkét esetben az oldódási folyamatok és az okozott morfológiai változások megfigyelése volt a középpontban, azonban a kalciton a kicsapódás (kristályosodás) nyomait is kerestük. Ennek megfelelően jelen munkában elsősorban a homokkővel és a kalcittal kapcsolatos kísérletek szerepelnek (6. ábra).

## Vizsgálati módszerek

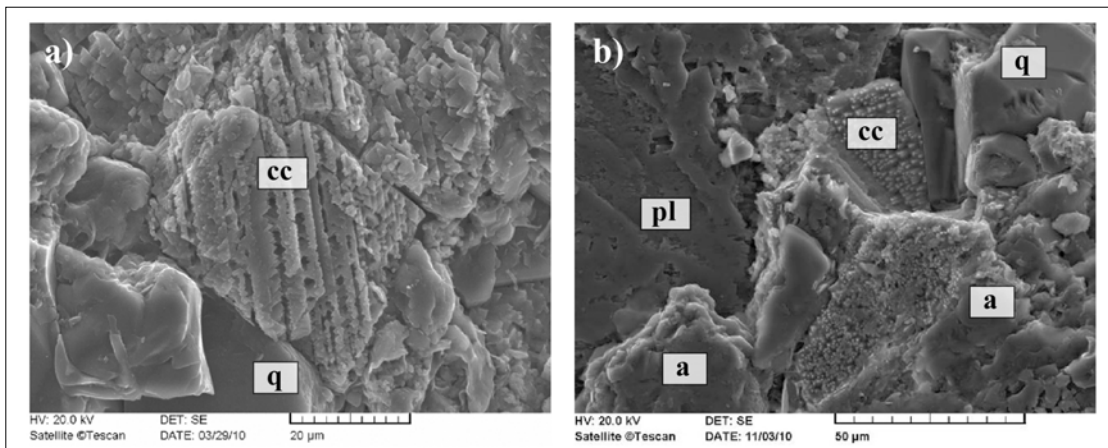
A munka során célunk volt, hogy az 1. táblázatban bemutatott kísérleti körülményeknek a vizsgált homokkőre – az az alkotó ásványok morfológiájára – gyakorolt hatásait tanulmányozzuk SEM (pásztázó elektronmikroszóp) segítségével, valamint az alkalmazott sós oldat kémiai összetételében bekövetkező változásokat kövessük nyomon ICP-MS (induktív csatolású plazma ionforrással működő tömegspektrométer) alkalmazásával.

A SEM vizsgálat során, amelyet az ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszékén működő berendezésével végeztünk, három üzemmódban szereztünk információt a kezelt és kezeletlen mintákról. Szekunder elektronok (SE) alkalmazásával a minta morfológiai jegyeit figyeltük meg; a visszaszórt elektronok (BSE) alkotta képek elemzésével a kőzetalkotó ásványok kémiai összetételére következtítettünk; az energiadiszperzív detektorral (EDS) pedig egy-egy mikro-



5. ábra A BME Környezet- és Folyamatmérnöki Tanszékén működő kísérleti berendezések: a) bomba és b) reaktor

Figure 5 High pressure experimental apparatus at the Department of Chemical and Environmental Process Engineering, Budapest University of Technology and Economics



**6. ábra** a) A GEO1 kísérleti kőzetminta kalcitján (cc) megjelenő oldási nyomok SEM képe. b) A GEO2 kísérleti kőzetminta kalcitján (cc) és plagioklászán (pl) azonosítható oldódási formák SEM képe. A kvarc (q) és az agyagásványok (a) nem mutattak változást egyik kísérlet során sem

**Figure 6** SEM images about forms of dissolution on the GEO1 a) and GEO2 b) rock samples after the experimental treatment. These forms can be observed on calcite (cc), and plagioclase (pl), while quartz (q) and clay minerals (a) did not show any change

méteres nagyságú pont félmennyiségi kémiai összetételét határoztuk meg.

Az ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutatóközpontjában működő ICP-MS-sel a mintegy 6000 K-es argonplazmába porlasztott vizsgálandó oldatban jelenlévő ionok koncentrációját határoztuk meg a plazma után kapcsolt nagy érzékenységű tömegspektrométerrel. Az ICP-MS-t a kísérletek során megváltozó összetételű vizes oldat Ca-, K-, Na-, Mg- és Sr-tartalmának elemzésére használtuk. Ezzel a módszerrel azt határoztuk meg, hogy a sósoldat és a CO<sub>2</sub> alkotta szuperkritikus fluidum mely elemekből mennyit oldott ki a szilárd fázisból az emelt nyomású és hőmérsékletű kísérletek során.

## Eredmények

### Kőzetek vizsgálata

Valamennyi kezelést (1. táblázat, GEO1–GEO6 kísérletek) követően jellegzetes elváltozásokat tapasztaltunk a kőzeteket alkotó ásványok felületén. Ezek a – kezelés intenzitásától függő mértékben – megjelenő főleg oldódási formák elsősorban a kalcitsemcsékre jellemzők (6a. ábra, GEO1

kísérlet bombában: 55 °C, 175–138 bar, 1013 óra), de a GEO2 kísérleti minta esetében (bombában 55 °C-on és 205–140 bar közti nyomáson eltöltött 177 óra után) számottevő volt a plagioklászkristályok oldódása is (6b. ábra).

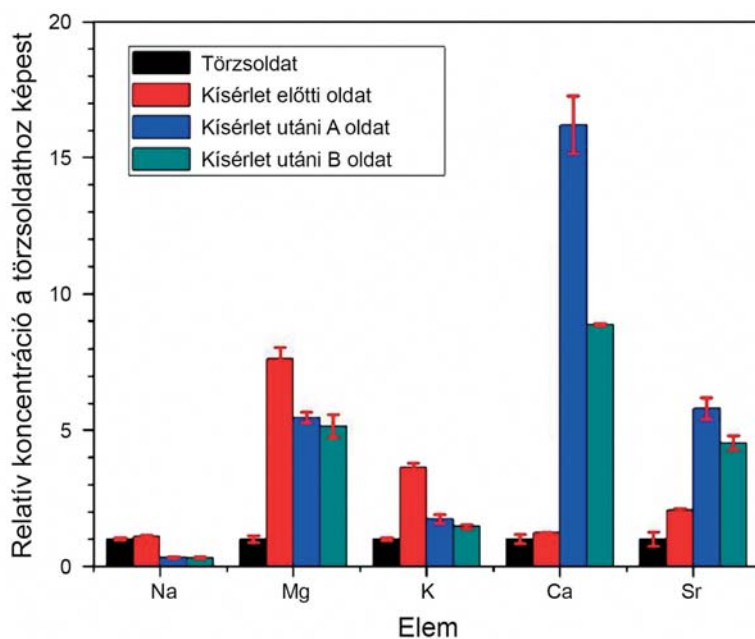
A bekövetkező mikromorfológiai változásokban a kalcitnak döntő jelentősége van – elsősorban oldódás történik –, ami megjelenik a plagioklászon is. Más munkák (pl. Wigand et al. 2008) ugyanezen jelenségek mellett a málló földpát mentén anyagásvány-kiválásokat is említene, amit mi nem tapasztaltunk.

### A sós vizes oldatok Na-, K-, Mg-, Ca- és Sr-tartalmának vizsgálata

A homokkőminták kezelése előtt és után ICP-MS-sel határoztuk meg az oldatok kémiai összetételét. Kiinduláskor olyan törzsoldatot használtunk, amely – a természetes pórusvíz összetételét közelítve – desztillált vízben 5 m/m% oldott NaCl-ot tartalmazott. Ebbe a törzsoldatba helyeztük a kísérletek előtt a mintatesteket, és ezt alkalmaztuk az emelt hőmérsékletű és nyomású kísérletekhez is. Az ICP-MS-sel a kísérlet előtt meghatározott összetételű sós vizes oldatok és a szuperkritikus szén-dioxidos kezelést követően elemzett sós vizes oldatok kémiai elemzési eredményeit összevetet-

**2. táblázat** A kiindulási törzsoldat és a GEO1 kísérlet (55 °C, 175–138 bar, 1013 óra) és az A és B párhuzamos oldatainak ICP-MS eredményei ppm-ben megadva. Az adatokat a 7. ábra szemlélteti.

Mért elem	Törzsoldat		Kísérlet előtti sósoldat		Kísérlet utáni A sósoldat		Kísérlet utáni B sósoldat	
	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás
Na	19300	800	21100	1200	6120	400	5950	580
Mg	4,7	0,6	35	1,9	25,7	0,9	24	2
K	5,57	0,3	20,3	0,8	9,7	0,9	8,1	0,5
Ca	102,9	17,3	126	1,7	1668	109	913	4
Sr	1,5	0,4	3,1	0,1	8,7	0,6	6,8	0,4



**7. ábra** Az ICP-MS elemzési adatok relatív, elemenként a törzsoldat koncentrációjára vonatkoztatott számértékei és ezek szórásértékei

**Figure 7** ICPMS results: measured concentrations relative to the initial concentrations of the most important elements is plotted. (The black columns are showing the values for the initial solution (=1), the red ones are for the solution in equilibrium with the solid phase at atmospheric pressure and room temperature, and the blue columns are representing the two parallel samples taken at the end of the experiment)

tük. Ennek alapján becsültük meg a koncentrációváltozásokat (7. ábra), fókuszálva a kiindulási törzsoldat fő alkotójára a Na-ra és a legkönnyebben oldódó kalcit egyszerűen mérhető alkotójára, a Ca-ra, valamint az ezekkel az elemekkel geokémiailag rokon K-ra, Mg-ra és Sr-ra. Ennek alapján ábráztuk, hogy a mintákból a vizsgált ionok milyen mértékben oldódtak ki szobahőmérsékleten és légköri nyomáson az emelt nyomású és hőmérsékletű kísérletek előtt, valamint az egyes kísérletek változó körülményei közt (2. táblázat). A kísérlet előtti oldat adatai a kezelések megkezdése előtt (légköri nyomáson és hőmérsékleten) az oldattal egyensúlyba kerülő sósoldat elemeinek koncentrációját jelölik. A 2. táblázat utolsó két oszlopát a két párhuzamos (A és B) kísérlet utáni oldatok elemzési eredménye adja. A törzsoldat kiindulási koncentrációját tekintettük egységnyi-nek, így a változás (7. ábra) a kiindulási oldathoz képest egyszerűen szemléltethető.

A kapott eredmények alapján látható, hogy a kezelés előtt a törzsoldathoz képest minden ion koncentrációja emelkedett, azonban a Mg- és K-ion koncentrációja a törzsoldathoz képest többszörösére növekedett, míg a Ca alig változott. A minta-előkészítésnek e következményeire a szakirodalom (pl. Assayag et al. 2009, Kaszuba et al. 2003) nem tér ki, így ez egy új lehetőség az eredmények pontosabb kiértékeléséhez. A megemelt nyomású és hőmérsékletű kezelés során az oldatban a vizsgált ionok közül a Ca és Sr koncentrációja erőteljesen megnőtt. Ez megerősíti, amit az SEM képek is mutattak (6a. ábra), azaz a kísérlet folyamán Ca-tartalmú ásvány(ok) (kalcit és plagioklász) oldódása történt. Ezzel szemben a Na, K és Mg koncentrációja csökkent, ami a berendezés leeresztésekor fellépő jelentős NaCl-kristályosodással magyarázható, azonban a Mg és K koncentrációja kicsi (2. táblázat), ezért e folyamatban a szerepük nem tekinthető jelentősnek.

A vizsgált geokémiai rendszer komplex, amelynek megértéséhez szükséges az alkotó ásványok részletes vizsgálata.

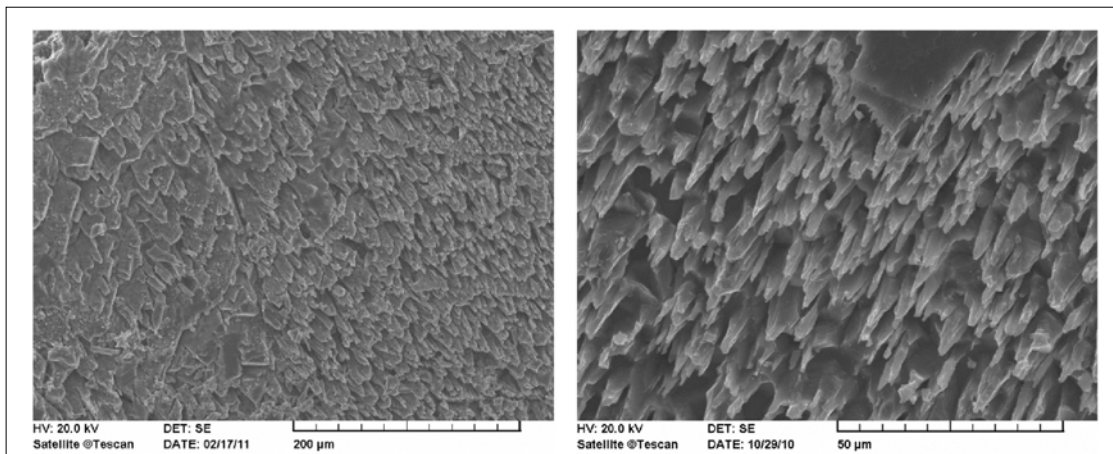
Az ICP-MS mérésekkel kapott Ca-tartalom-növekedés és a SEM vizsgálatok alapján megállapított oldódási jegyek (6. ábra) egyértelműen a kalcit jelentős reaktivitását jelzik meghatározónak. Kalcit hasonló oldódását homokkőves rendszerben Weiber és munkatársai (2011) is leírták. Az oldódás mellett a mintákon láthatók voltak a kicsapódás jelei is (6a. és 6b. ábra).

#### Kalcit vizsgálata

A kalcit a legreaktívoképesebb a közetalkotó ásványok közül (6a. és 6b. ábra), ezért jól reprezentálja a várt oldódás-kicsapódás folyamatot (Lévai et al. 2011). Emellett, a kalcit mellett jelen levő oldat Ca koncentrációjának változásait is vizsgáltuk a kísérlet futása alatt, amit a reaktor (5b. ábra) tett lehetővé.

A kalcit oldódásának és kicsapódásának további jellemzője, egyben meghatározó tényezője a reaktív felület nagyságának jelentős megváltozása, amint azt a 8. ábra szemlélteti. A jelenség számszerűsítéséhez a felület növekedését a Crockford és Telmer (2011) munkájában leírt, kocka alakú formákat feltételező módszert a kísérleti eredményeknek megfelelően annyiban módosítottuk, hogy háromszög alapú gúla felületével számoltunk.

A kezelés által okozott fajlagosfelület-növekedés számszerűsített becsüléséhez azt tételeztük fel, hogy a kezelt kalciton átlagosan 5  $\mu\text{m}$  oldalhosszúságú, és 20  $\mu\text{m}$  oldallapmagasságú, háromszög alapú, gúla alakú formák keletkeztek (ez jól közelíti a megfigyeléseket, 8. ábra) az oldódás és kicsapódás során. Így a kezdeti egységnyi felület a kiindulási területéhez képest közel 15-szörösére növekedett. Ez a felületnövekedés megfelel például egy finom homok és egy közetliszt közti szemcseméret-különbségnek és az ebből adódó felületkülönbségnek, ami pozitív visszacsatolás a reakció sebességére nézve.



8. ábra A kezelt kalcit szemcse felületének megváltozása

Figure 8 Surface of calcite after the experiments. (Note the significant increase of specific surface area)

A felület megnövekedése azonban nem csak a lezajló folyamatok kinetikája szempontjából fontos: e folyamatok geofizikai nyomon követhetőségéhez is hozzájárulhat. Ennek oka, hogy a mintegy egy nagyságrendnyi kristályfelület-növekedés lokálisan hasonló mértékű csökkenést okozhat a fajlagos ellenállásban. A csökkenés oka, hogy a kristályfelületeken kialakul egy adszorpciós réteg, amelyben a kompenzálatlan töltések miatt az oldatból az ionok feldúsulnak, így a pórusokban felületi vezetés jön létre, amely lényegesen kisebb ellenállást eredményez, mint ami a pórus belsejében történő vezetés (illetve kisebb fajlagos felület) esetében lenne jellemző.

*A sósvizes oldatok Ca-tartalmának vizsgálata (kalcit)*

A reaktorból (5b. ábra) adott időközönként (9. ábra) vett mintákból készült vizsgálatok alapján nyomon lehetett követni a CAL1 kísérlet (83 °C, 150 bar, 98 óra) során a fluid fázis Ca-tartalmának alakulását (9. ábra).

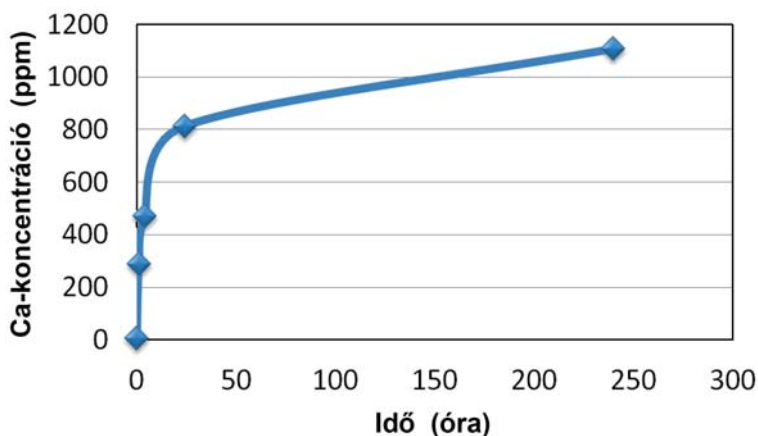
A grafikonon (9. ábra) jól látható, hogy a kalcitból kioldódó Ca koncentrációja az oldatban monoton emelkedik és telítődést mutat (hasonlóan Kaszuba és munkatársainak

(2003), valamint Beier és munkatársainak (2011) eredményeihez). Ez a lefutás azt sugallja, hogy a kezelés során a szilárd és a folyadék fázis között (Ca-ra nézve) egyensúlyközeli állapot alakult ki, ami lehetővé tette a SEM képeken (6. és 8. ábra) megfigyelt oldódási és kicsapódási formákat.

**Konklúzió**

A kísérletek során egyértelműen látható a szuperkritikus fluidumrendszer hatása a Szolnoki Formáció homokkővére és az azt alkotó (külön vizsgált, máshonnan származó) kalcitra és plagioklászra. A szuperkritikus CO<sub>2</sub> önmagában (azaz sósvíz nélkül) nem gyakorolt jelentős hatást még a tiszta kalcitra sem.

A kőzetalkotó ásványokon a szén-dioxid-besajtolás hatására több helyen jelen levő oldódás által okozott felületnövekedés mérése az érintett kőzettest fajlagos ellenállásának változásán keresztül valószínűleg nyomon követhető. Erre kútmérések lehetnek alkalmasak, annál is inkább, mert az oldódás alapvetően a szén-dioxidot besajtoló kút környezetében várható.



9. ábra A reaktorból vett oldatminták Ca-tartalmának változása az idő függvényében. A görbe lefutása igen hasonló Beier és munkatársainak 2011-es munkájában közöltekhez

Figure 9 Change of Ca concentration vs. time in the reactor. The curve is similar to the graph published by Beier (2011)



A vizsgált geológiai rendszer potenciálisan alkalmas lehet szén-dioxid elhelyezésére, továbbá a benne található vékonyabb, kevésbé permeabilis, agyagos-aleurolitos rétegek alkalmasak lehetnek a CO<sub>2</sub> felfelé migrálását a formáción belül megnehezíteni, ezért fontosnak tartjuk úgy tekinteni a tanulmányban vizsgált Szolnoki Formáció CO<sub>2</sub>-elhelyezésre alkalmas részeire, mint a hazai földtani vagyoni részére, amely a megfelelő vizsgálatok elvégzése után hasznot hozhat a hazai gazdaság számára.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki *Bendő Zsolt*nak a SEM méréseknél nyújtott meghatározó közreműködésért, *dr. Juhász György*nek a szelvények és adatok beszerzésében nyújtott segítségért, *Szamosfalvi Ágnes*nek munkánk segítéséért, a MOL NyRt.-nak a fűrómagokhoz való hozzáférés biztosításáért, *Szabó Ábel*nek a csiszolatkészítésben nyújtott tanácsaiért, valamint az LRG valamennyi munkatársának a munkához elengedhetetlen légkör biztosításáért. Továbbá a szerzők köszönik a két bíráló hasznos tanácsait.

A kutatómunka részben a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával, részben a CGS Europe (FP7 256725) támogatásával valósul meg.

Ez az LRG 61. publikációja a BME és ELGI együttműködésének keretében.

### A tanulmány szerzői

Berta Márton, Király Csilla, Lévai György, Falus György, Székely Edit, Szabó Csaba, Gerardo Sciarpetti, Zilahi-Sebess László

### Hivatkozások

- Assayag N., Matter J., Ader M., Goldberg D., Agrinier P., (2009) Water–rock interactions during a CO<sub>2</sub> injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology* 265, 227–235
- Bachu S., (2009): From regional characterization to site selection. Előadás a „CO<sub>2</sub> Geological Storage: Latest Progress” konferencián, Obergurgl, 2009. november 22–27.
- Beier K., Kahl W. A., Holzheid A., (2011) Dissolution experiments of potential reservoir materials in CO<sub>2</sub>-bearing saline fluids. Poszter a „Geological carbon capture and storage in mafic and ultramafic rocks” konferencián, Maszkat, Ománi Szultánátus, 2011. január 8–10.
- Benson S. M., Cole D. R., (2008): CO<sub>2</sub> Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements* 4, 325–331
- Berta M., Király Cs., Falus Gy., Juhász Gy., Szabó Cs., (2011): Preliminary physical and geochemical study on a sedimentary rock series of the Pannonian Basin for CCS (Hungary). *Energy Procedia* 4, 4719–4723
- Crockford P., Telmer K., (2011): Dissolution Kinetics of Keg River Dolomites and Implications for Spectra. *Energy Procedia* 4, 4472–4479

- Eiken O., Ringrose P., Hermanrud Ch., Nazarian B., Torp T., Hoier L., (2011): Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner. In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia*, 4, 5541–5548
- Gaus I., (2009): Role and impact of CO<sub>2</sub>–rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 73–89
- IPCC (2007): Climate change 2007: synthesis report. In: Pachauri, R. K., Reisinger, A. (eds.), Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- Juhász Gy., (1998): Lithostratigraphy of the Pannonian s.l. formations of Hungarian Neogene deep basins in Hungary. In: Bérczi I., Jámor Á. (eds.), Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana.
- Juhász Gy., (1992): A pannóniai (s.l.) formációk térképezése az Alföldön: elterjedés, fácies, és üledékes környezet. *Földtani Közlöny*, Budapest 122/2–4, 133–165
- Kaszuba J. B., Janecky D. R., Snow M. G., (2003): Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* 18, 1065–1080
- Király Cs., Berta M., Lévai Gy., Falus Gy., Kózel-Székely E., Szabó Cs., (2011) Behavior potential CO<sub>2</sub> storage rock treated by supercritical CO<sub>2</sub>. In: VII. Environmental Scientific Conference of the Carpathian Basin, March 24–27, Kolozsvár (Cluj, Transylvania), Abstracts, pp. 853–854
- Lévai Gy., Berta M., Király Cs., Falus Gy., Gresits I., Székely E., Szabó Cs., (2011): Effects of supercritical carbon dioxide on rocks having carbon dioxide storage potential. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 39, 433–436
- MBFH adattár: a Magyar Bányászati, és Földtani Hivatal adattára. 1145 Budapest, Columbus u. 17–23.
- Oelkers E. H., Cole D. R., (2008): Carbon Dioxide Sequestration: A Solution to a Global Problem. *Elements* 4, 305–310
- Pacala S., Socolow R., (2004): Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. *Science* 305/5686, 968–972
- Szamosfalvi Á., Falus Gy., Juhász Gy., (2011): A CO<sub>2</sub> föld alatti tárolása „sós vizes” víztartó rétegekben történő megvalósulásának lehetőségei Magyarországon. *Magyar Geofizika* 52/2, 95–105
- Torp T., Gale J., (2004): Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy* 29/9–10, 1361–1369
- Weibel R., Kjølter C., Bateman K., Nielsen L. H., Frykman P., Springer N., Laier T., (2011): Mineral changes in CO<sub>2</sub> experiments – Examples from Danish onshore saline aquifers. *Energy Procedia* 4, 4495–4502
- Wigand M., Carey J.W., Schütt H., Spangenberg E., Erzinger J., (2008): Geochemical effects of CO<sub>2</sub> sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. *Applied Geochemistry* 23, 2735–2745
- WHO (1990): Az Egészségügyi Világszervezet (World Health Organization – WHO) 1990-es jelentése
- 2009/31/EK irányelv: a szén-dioxid geológiai tárolásáról, valamint a 85/337/EGK tanácsi irányelv, a 2000/60/EK, a 2001/80/EK, a 2004/35/EK, a 2006/12/EK és a 2008/1/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv, valamint az 1013/2006/EK rendelet módosításáról