

SZÉN-DIOXID HOSSZÚTÁVÚ ELHELYEZÉSÉRE POTENCIÁLISAN ALKALMAS ALFÖLDI ÜLEDÉKES KÖZETSOROZATOK FÚRÁSADATAINAK ELEMZÉSE

TDK DOLGOZAT

Készítette:

KIRÁLY CSILLA, BERTA MÁRTON

KÖRNYEZETTAN BSC SZAKOS HALLGATÓK

Témavezető:

SZABÓ CSABA, PH.D.

ELTE TTK, KÖZETTANI ÉS GEOKÉMIAI TANSZÉK,
LITOSZFÉRA FLUIDUM KUTATÓ LABORATÓRIUM

Konzulensek:

DR FALUS GYÖRGY

ELGI FŐOSZTÁLYVEZETŐ

DR JUHÁSZ GYÖRGYI

MOL NyRt.

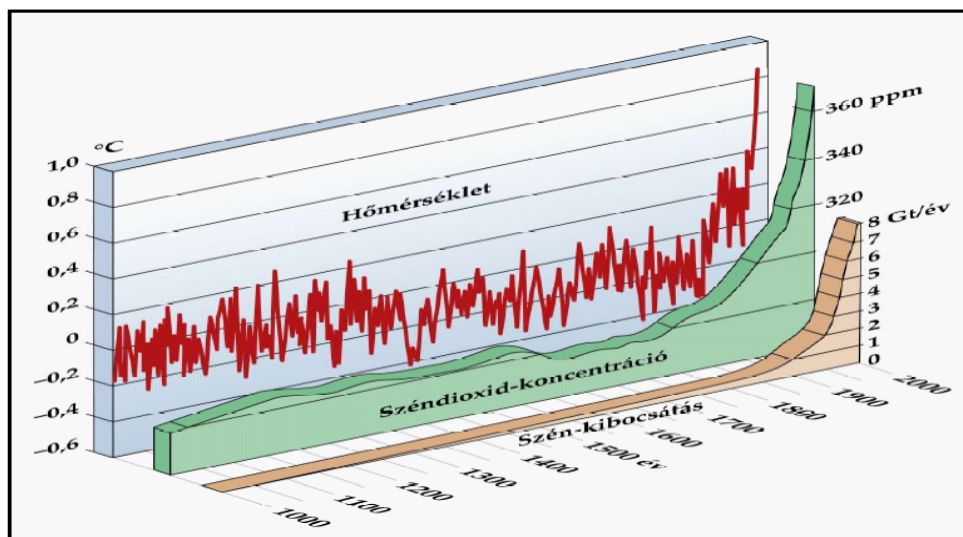


Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
Szén-dioxid elkülönítés és elhelyezés általános jellemzői.....	5
1, Égetés utáni elkülönítés	5
2, Égetés előtti megkötés	5
3, Tiszta oxigénes égetés.....	6
1, Csővezetékben szállítás	6
2, Tankhajóval szállítás.....	6
3, Közúton és vasúton való szállítás	7
1, Kimerült szénhidrogén-telepekben	8
2, Sósvízes rendszerekben	9
3, Elhelyezés mafikus (elsősorban bazalt) kőzettestekben	9
4, Kalciumban és magnéziumban gazdag kőzetekben történő megkötés	10
A szén-dioxid föld alatti viselkedését meghatározó fluidrendszer jellemzése	11
Földtani háttér	21
Minták kiválasztása.....	27
Az adatok értékelése	30
Összegzés	33
Köszönetnyilvánítás.....	34
Ábra- és táblázatjegyzék	35
Irodalomjegyzék	36

Bevezetés

Mára elfogadottá és közismertté vált, hogy a klímaváltozás jelenségének fő oka az üvegházgázok légköri koncentrációjának megnövekedése. Ezek közül elsősorban a CO₂ arányának növekedése jelentős. Az ipari forradalom óta levegőbeli koncentrációja 280 ppm-ről (ppm - milliomodnyi térfogatrész) 380 ppm-re ugrott (1. ábra). Ez a Föld átlaghőmérséklet növekedését vonta maga után, az ipari forradalom óta, globális átlagban 0,6°C-ot (házánkban ez várhatóan 1,5-1,8 °C lesz 2025-ig) (VAHAVA, 2008).



1. ábra: CO₂ és hőmérséklet együttes változása 400 ezer évtől napjainkig (NFFT, 2008)

A CO₂ részarányának növekedése további lokális és globális problémák forrása. Ezek a szélsőséges éghajlati események (hurrikánok, árvizek, viharok, hőhullámok) gyakoriságának és intenzitásának növekedése, amelynek eredményeképpen fokozódik a talajerózió (sárlavinák), növekszik a felszín alatti vizek mennyisége és megváltoznak áramlási viszonyai. Emellett nő a földcsuszamlások, jégesők valószínűsége, amelyek a korábban említett hatásokkal együtt a mezőgazdasági termelést és az ivóvíz ellátást komolyan veszélyeztethetik (IPCC, 2007). További veszélyforrás lehet az, hogy a megemelkedett CO₂ koncentráció és hőmérséklet megváltoztatja az egyes kártevők, kórokozók fejlődési sebességét, illetve a kiváltott tünetek jellegét és mértékét (Csete et al., 2007). Ez a változás a megváltozott körülmények miatt a cserélődő növény- és állatállományra különösen kockázatos lehet. Ilyen például a kullancsok számának növekedése, ezzel együtt a Lyme-kór és agyhártyagyulladás kockázatának növekedése (WHO, 1990).

Mindezen emberiségre nézve közvetlen hatások mellett, a közvetetten károsító jelenségek is megfigyelhetők. Ilyenek: felszíni és felszín alatti vizek elsavasodása, a bioszféra egyedszámának és faji diverzitásának csökkenése, a tengerszint megemelkedése.

Ezen hatások csökkentésére született meg 1997-ben a Kiotói Jegyzőkönyv, amely elsőként mondta ki az antropogén eredetű CO₂ emissziójának csökkentését. A megállapodás szerint 2012-ig

az 1990-es szinthez képest 5,2%-kal kell csökkenteni a CO₂ kibocsátást. Ennek fő eszköze kell, hogy legyen az energia szektor átalakítása, megújuló energiaforrások elterjesztése és a hatékonyság növekedése. Továbbá a már használatban levő fosszilis energiahordozókon alapuló technológiák környezetkímélőbbé tétele, ennek egy kiváló eszköze lehet a megtermelt CO₂ elkülönítése és ennek felszín alatti tárolása és megkötése. A szén-dioxid föld alatti „tárolása” természetben jelenleg is megfigyelhető, például hazánkban, Répcelakon. A gázbesajtolás is mintegy 40 éves múlttal rendelkezik hazánkban, a kimerülőben levő szénhidrogén telepek kitermelésének elősegítésénél (Andacs, 2008).

A fentiekben vázolt globális problémák megoldása központi kérdés Földünk jövője szempontjából. Ezek kivitelezése komoly kutatás-fejlesztési tevékenységet, számos vizsgálatot igényel, amelyek elvégzése jórészt a felnövekvő föld- illetve környezettudományi szakemberek feladata. Ennek megfelelően választottuk témánknak a potenciális magyarországi CO₂ tárolók keresésének előkészítését irodalmi és adattári információk feldolgozásával.

Fontos azonban tudatában lenni annak, hogy egy CCS erőmű, habár klímabarát mert karbon-semleges, de *nem megújuló* energiaforrás, így ezeknek nem is lehet konkurense, hiszen fosszilis energiaforrásokat használ, tehát nem fenntartható. Alkalmazásának célja a megújuló energiaforrásokra való átállás ideje alatt az amúgy is használt fosszilis energiahordozókból származó CO₂-emisszió minél nagyobb mértékű csökkentése kell, hogy legyen.

Szén-dioxid elkülönítés és elhelyezés általános jellemzői

A szén-dioxid elkülönítése és elhelyezése (Carbon capture and sequestration, azaz CCS - ezt a rövidítést fogjuk használni a továbbiakban) olyan technológiai folyamat, amelynek során a szén-dioxid valamely gázkeverékből (általában ipari folyamatokhoz kapcsolódó füstgázból) elkülönítésre, majd felszín alatti tárolásra kerül. A módszer célja, hogy csökkentse a légkörben lévő CO₂ részarányát, ezzel segítve a klímaváltozás mérséklését. A szén-dioxid közvetlen, tehát az atmoszférából történő megkötése a jelenleg rendelkezésre álló technológiákkal nem lenne gazdaságos (Lackner, 2009), ezért a CCS technológiák célja valamely pontszerű forrás emissziójának jelentős csökkentése, elsősorban a fosszilis tüzelőanyagokat felhasználó hőerőművek, ipari létesítmények esetében.

A leválasztás folyamata

A leválasztáshoz jelenlegi három fő, ipari gyakorlatban már rendelkezésre álló módszer alkalmazható (Rubin, 2008).

1, Égetés utáni elkülönítés

Az eljárás során a jelenleg is használatos égetési módszerek (szénpor-tüzelés - PC: pulverized coal, földgáz elégetés - NGCC:natural gas combined cycle) alkalmazhatók, így a keletkező füstgáz (a szén esetén 12-15%-ban, míg a metán esetén 3-5%-ban) tartalmaz szén-dioxidot, valamint egyéb komponenseket, amelyeknek füstgázból való eltávolítása jelenleg is kötelező (NO_x, PM, SO₂). Ebben az esetben a jelenlegi erőművekben a maradék gázt egyszerűen a légkörbe engedik, a CCS alkalmazásakor azonban itt következik egy abszorber, amelyben általában monoetanolamin-tartalmú oldószerben nyeltek el a szén-dioxidot, 85-90%-os hatásfokkal. Ezután a telített folyadék a regenerátorban (hő hatására) adja le az elnyelt szén-dioxidot, amely így már nagy tisztaságban haladhat tovább, azonban a tárolási helyre szállítás előtt szuperkritikus állapotúvá (legalább 7,4 Mpa nyomáson és 31,1°C hőmérsékleten) kell alakítani, mert ekkor kinematikai viszkozitása lecsökken, sűrűsége megnő (térfogata csökken), így könnyebben szállítható. A szuperkritikus állapot a tárolóban való elhelyezéskor is előnyös a megkötődés eléréséhez, mert a szén-dioxid ebben az állapotban igen reakcióképes, és könnyebben, gyorsabban képes karbonáttá alakulni, ha a megfelelő kationokat tartalmazó litológiai környezetbe juttatjuk (Oelkers et al., 2008).

A módszer előnye, hogy nem igényli a már meglévő gázturbinás és szén alapú gőzturbinás rendszerű hőerőművek nagymértékű átalakítását, valamint, hogy a gáztisztító rendszer is használatos már más, ipari gáztisztítási eljárásokban. Fő hátránya a többi módszerhez képest, hogy kicsi a hatásfoka.

2, Égetés előtti megkötés

Elsősorban a szénnel működtetett, elektromos energia előállítására használt létesítmények kibocsátások lekötésére alkalmas. A módszer fő folyamata (IGCC: integrated gasification combined

system) itt is régóta ismert: ez a szén gázosítása, vagyis a víz(gőz)t az izzó szénre fűjják, amelynek során szintézisgáz (CO és H₂) képződik. A folyamat fenntartására kevés levegőt is kell a rendszerbe juttatni, hogy a szén egy részének oxidálásával biztosítsa a reakció folyamatos működéséhez szükséges hőt. A következő lépés itt is a képződő gázkeverék egyéb szennyeződésektől (főleg H₂S) való megtisztítása, az iparban szintén régóta ismert és használt eljárásokkal; majd a szénmonoxid CO₂-á oxidálása egy külön reaktorban zajlik. Ezt követi a H₂ leválasztása. Ezután következik a szén-dioxid szállítása a korábban leírt nyomáson, illetve hőmérsékleten. A nyert H₂ felhasználható gázturbinában való égetésre, valamint piaci értékesítésre is, így lehetőséget teremtve a hidrogén alapú technológiáknak (Oelkers, 2008).

A módszer fő előnye, hogy lehetőség nyílik kevésbé speciális oldószerek (glikol) használatára a CO₂ leválasztásakor, hiszen részaránya a reaktor után mintegy 60%.

3, Tiszta oxigénes égetés

Az eljárás igen hasonló a hagyományos (1. pontban bemutatott) megoldásokhoz, azonban az égést tápláló gáz ebben az esetben levegő helyett tiszta oxigén. A füstgáz a korábbiakhoz hasonlóan a szén-dioxidon kívül tartalmaz pernyét, vízgőzt, valamint NO_x és SO₂ gázokat, amelyeket itt is el kell távolítani; ez hűtéssel és kompresszióval megoldható. Mindezek után nagy tisztaságú szén-dioxid marad, amelyet az előző két módszer utáni folyamattal megegyező módon, szuperkritikus állapotban szállítják el.

A módszer előnye, hogy nem igényel égetés utáni leválasztó berendezéseket, ellenben nagymennyiségű, és -tisztaságú (95-99%) oxigén szükséges a működtetéséhez, ami igen komoly többletköltséget jelent az üzemeltetőnek, mivel hozzávetőlegesen háromszor annyi oxigént kell felhasználni fajlagosan, mint egy IGCC rendszerben. Alkalmazására eddig csak kis léptékben került sor Németországban, mintegy 10MW teljesítménnyel (Vattenfall, 2008).

Szállítás

A „leválasztás” fejezetben tárgyalt módszerekkel az ipari folyamatokból kivont szén-dioxidot szuperkritikus állapotban a tárolás helyszínére kell juttatni, ehhez az alábbi módszerek állnak rendelkezésre (Rubin, 2008):

1, Csővezetékben szállítás

A legkézenfekvőbb megoldás, ha a szállítandó fluidumot folyamatosan juttatjuk el a forrástól a tárolás helyéig, akár több száz kilométer távolságra. Előnye, hogy gyors, nagy mennyiségű anyag mozgatására alkalmas és egyszerű. Hátránya, hogy igen költséges a kiépítése és üzemeltetése. A XX. század második felétől jelentek meg a szén-dioxid-vezetékek elsőként, ekkor azonban nem a CO₂-tárolás céljából vezették a felszín alá, hanem azért, hogy az ott tárolt szénhidrogének kitermelését megkönnyítsék, a kinyert mennyiséget növeljék (Isd. EOR, később) (Oelkers, 2008).

2, Tankhajóval szállítás

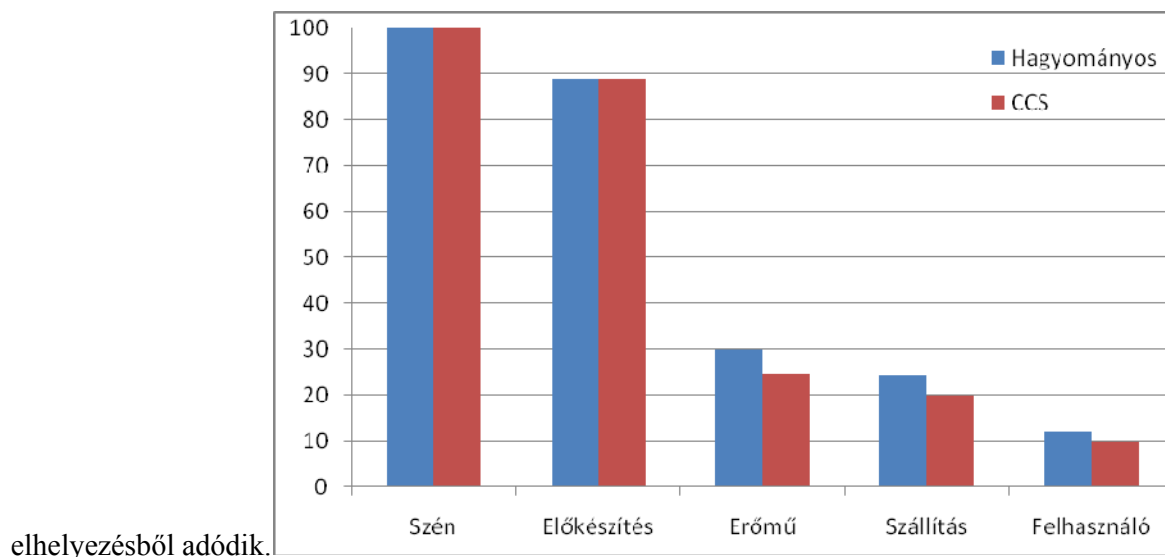
Ha a szuperkritikus szén-dioxidot nagyobb távolságra kell szállítani, akkor nem gazdaságos csővezetékben, ilyenkor előnyösebb a nagyméretű tartályhajóval történő mozgatás. Ez különösen az óceáni tárolási típusok esetében (lásd. később) kézenfekvő. Az ehhez szükséges tapasztalatok és technológiák szintén a szénhidrogén-ipar termékei: a megfelelő nyomású, illetve hőmérsékletű CO₂ a földgázhoz hasonló eszközökkel és módszerekkel szállítható.

3, Közúton és vasúton való szállítás

Ez a mód főleg a kis mennyiségek szállítására alkalmas, a klímaváltozás elleni harcban igényelt mennyiségek mozgatásában nem számottevő a szerepe.

CCS alkalmazásának hatása a termelési költségekre

A jelenlegi CCS rendszerek igen nagymértékű energia-befektetést igényelnek, amely végül az erőmű hatásfokának csökkenésében nyilvánul meg, hiszen adott mennyiségű betáplált fűthető anyagra kevesebb megtermelt energia jut. A hatásfok-csökkenés mértéke technológiánként eltérő, de nagyságrendje -10 százalékpont körül van. Ennek eredményeképpen nemcsak a megnövekedett üzemanyagigény többletköltségével kell számolni, hanem valamennyi üzemi költség arányos növekedésével. Hiszen nő a füstgáztisztítási eljárásokhoz szükséges anyagok (pl. ammónia, mésztej, stb.) mennyisége, illetve a hűtővíz-igény is. A 2. ábra a CCS és hagyományos szénénerőmű közti (átlagos) hatásfok-eltérést jeleníti meg (Rubin, 2008 és World Business Council on Sustainable Development, 2008 alapján). A grafikonon látható, hogy bár a CCS eljárások beépítése csökkenti az erőmű hatásfokát (16-40%-kal), ez a többi más jelenlegi járulékos költséggel összemérhető mértékű. Emellett fontos kiemelni, hogy a CCS fő csökkentő hatása az elkülönítésből és nem a geológiai

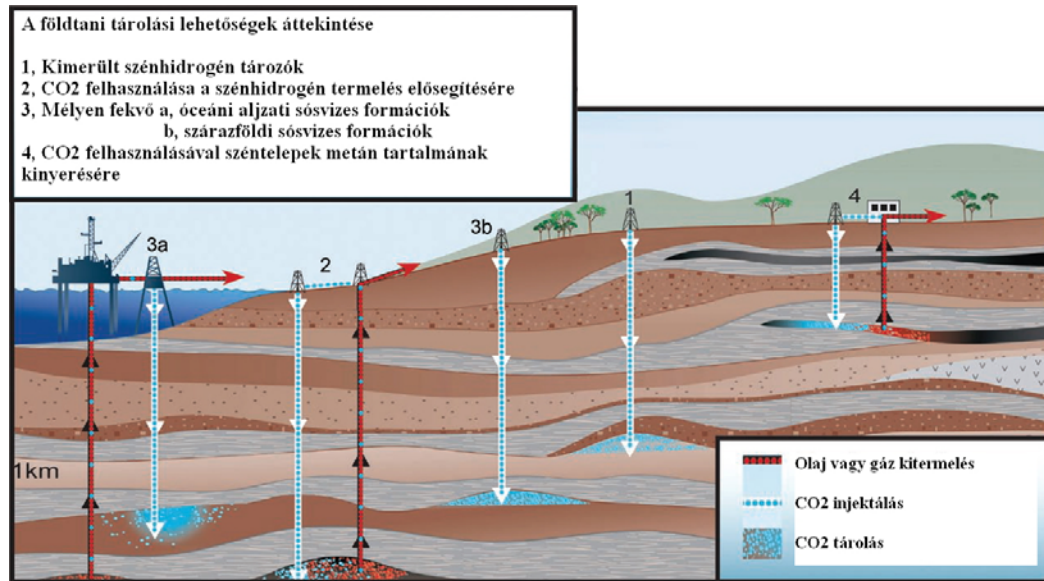


2. ábra: Az energiamennyiség alakulása lépésenként a betáplált tüzelőanyag energiatartalmának százalékában hagyományos és CCS szénénerőművekben (általános esetben) (Sankey, 2008)

Tárolási módszerek

1, Kimerült szénhidrogén-telepekben

Az ipari folyamat során elkülönített és csővezetéken, vagy tartályhajóval elszállított szén-dioxidot egy hosszú távon azt visszatartani képes felszín alatti porózus kőzetformációba kell sajtolni (3. ábra). Magát a besajtolási eljárást a Világon elsők között hazánkban (az 1960-as évek végétől) alkalmazzák azonban a cél kezdetekben nem a szén-dioxid légkörbe jutásának megakadályozása,



3. ábra: CO₂ geológiai tárolásának lehetőségei (Benson és Cole, 2008)

hanem a kimerülő félben levő szénhidrogén (főleg kőolaj) telepek hozamának növelése volt. Ennek nemzetközi rövidítése az EOR (enhanced oil recovery). Az eljárás alapja, hogy a CO₂ lejuttatásakor nem (csak) „kihajtja” a lent levő kőolajat, hanem az olaj viszkozitásának csökkentésével könnyíti meg a kitermelést (LW, 1989). Az EOR eljárás során beinjektált CO₂ forrása eleinte a szénhidrogénben oldott és onnan eltávolított CO₂ volt. Magyarország esetében pedig bőségesen rendelkezésre álltak, illetve állnak természetes szén-dioxid források is, később azonban előtérbe került a korábban említett, ipari-energetikai folyamatokból leválasztott CO₂ felhasználása (Rubin, 2008). Ez utóbbira jó példa az Egyesült Államokbeli Beulah széneldgázosító üzeméből származó szén-dioxid felhasználása a kanadai Weyburn-olajmező EOR műveleteiben (Wilson, 2009). A részben vagy teljesen kimerült mezők azonban napjainkban azért is váltak fontossá a CO₂ tárolás szempontjából, mert geológiai skálán is hosszú ideig voltak gyakorlatilag teljesen zártak. Ebből következik, hogy valószínűleg az ott elhelyezett szén-dioxid nem fog visszajutni a felszínre, tehát tartható az a rezervoárokkal szemben támasztott kritérium (Hepple, 2005), hogy 1000 év alatt a tárolt mennyiség 1-10%-a szivároghat csak ki. A módszer másik fő előnye, hogy a már megkezdett EOR projektek tovább üzemeltethetők, mint CO₂ nyelők; és hogy rendelkezésre áll a szükséges

technológia és infrastruktúra nagy része. Továbbá a potenciális helyszínekről a szénhidrogén-kutatás során kapott eredmények is elérhetők (MOL és MÁFI adattárak).

2, Sós vizes rendszerekben

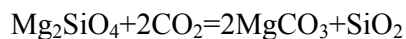
A legtöbb kontinensen nagy területeket foglalnak el az üledékes kőzetek, amelyek pórusai nagyobb mélységben (általában >1 km) rendszerint sós vízzel telítettek. Ezek a vizek nem alkalmasak sem emberi fogyasztásra, sem mezőgazdasági hasznosításra. Amennyiben ezek a rétegek megfelelően izoláltak a környezetüktől, úgy lehetséges ide is szén-dioxidot sajtolni. Erre jó példa a norvég Statoil projektje az Északi-tengerben, amely esetben az Utsira homokkő formáció szolgál szén-dioxid tároló formációként (Torp és Gale, 2004). A 4. ábra a szén-dioxid - sós víz - ásványszemcse rendszerre mutat be egy példát. A sós vizes rendszerben a nagy sűrűségű CO₂ felfelé mozog, e közben az ásványszemcséket oldja, valamint új karbonátos szemcsék válnak ki.



4. ábra: CO₂ sós vizes rendszerekben (Arts et al., 2008 fordította: Hartai, 2009)

3, Elhelyezés mafikus (elsősorban bazalt) kőzetestekben

A bazalt is alkalmas CO₂ tárolására, azonban itt a pórusokban történő tárolás helyett a következő folyamat játszódik le: a CO₂ megfelelően nagy koncentrációja esetén viszonylag kis hőmérsékleten reagálhat a körülvevő ásványokkal (elsősorban piroxénnel, és olivinnel), így felszabadítva a Mg ionokat, amelyekből azután (a legtöbb helyen jelen levő pórúsvíz jelenlétében) magnezit (MgCO₃) képződik. Kevesebb CO₂ esetén is létrejöhet hasonló reakció, azonban ekkor a plagioklász Ca tartalmából képződik kalcit (CaCO₃). Ugyanez a módszer elvileg alkalmazható az előzőekkel kombinálva: az óceán frissen képződő aljzatának anyagába (MORB), illetve annak karbonátos üledékeibe is lehet besajtolni (House et al., 2006, Levine et al., 2007). A folyamatot (Seifritz, 1990) és (Lackner et al., 1995) szerint az alábbi egyenletek írják le:



forszterit magnezit + kvarc



Anortit kalcit + kaolinit

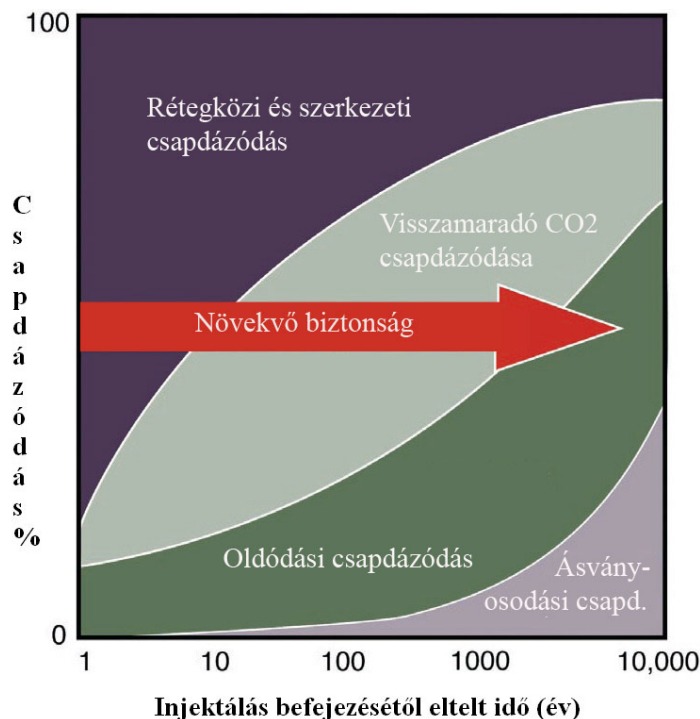
Mindezen folyamatok a természetben, légköri nyomáson és felszíni hőmérsékleten is megfigyelhetők (pl. Ománban), bár csak lassan zajlanak le. (Giammar et al., 2005). A folyamat

meghatározó lépése („szűk keresztmetszete”) a szilikátásványok disszociációja. Ennek gyorsítása igen fontos lenne a CCS biztonságosabbá tétele szempontjából, hiszen a karbonát formájában kötött szén nem tud a felszínre migrálni egy földrengéskor, vagy egy nagyobb törés rendszer kialakulásakor sem. Oelkers és Cole (2008) szerint szerves és szervetlen savak, vagy bázisok hozzáadása elősegítheti a folyamatot.

4, Kalciumban és magnéziumban gazdag kőzetekben történő megkötés

Ez a módszer voltaképpen az előzőekben bemutatott folyamat iparosított, mesterséges formája: nagy Mg-tartalmú, ultrabázisos kőzetek kibányászás után reagáltatása a leválasztott CO₂-dal. Az eredmény itt is magnezit (MgCO₃), amelyet az elképzelések szerint (Seifritz, 1990, Lackner et al., 1995) fel lehet használni például bányavágatok tömedékelésére. Ez az eljárás jelenleg sem pénzügyi, sem energetikai szempontból nem valósítható meg ipari szinten (IPCC, 2005).

Az itt várt, és korábban leírt reakciók menete azonban itt is és a sósvizes rendszerek esetében is ugyanaz. Ezt mutatja az 5. ábra, amelyen az került megjelenítésre, hogy az injektálást követően időben hogyan változnak a csapdázódási formák a tárolóban. Kezdetben csak a pórusokban tartózkodik a beinjektált szuperkritikus szén-dioxid, ez viszonylag rövid alatt (azaz a művelés időtartama alatt) disszociál a jelen levő felszín alatti vizekben és eloszlik a rezervoárban. Hosszú távon kezd jelentékenyebb mértékben kialakulni a tárolás valódi biztonságát jelentő karbonátosodás, amelynek szerepe kettős: elsődlegesen a reakció által elhasznált szén-dioxid csapdázódása miatt az ilyen módon kötött CO₂ már a rezervoár sérülése esetén sem fog megszökni; másodlagosan a kristálynövekedés miatt elzáródó pórusokban rekedő és még oldatban levő szén-dioxid sem tud kijutni, ha a fedőkőzet valamilyen okból mégsem jelentene elégséges védelmet.



5. ábra: A Csapdázódás típusainak eloszlása az idő függvényében (IPCC, 2005)

A szén-dioxid föld alatti viselkedését meghatározó fluidrendszer jellemzése

Annak érdekében, hogy megérthessük és előre jelezhessük a föld alatti pórusterbe besajtolt szuperkritikus szén-dioxid viselkedését, és ezáltal nagyban csökkenthető legyen az eljáráshoz kapcsolódó földtani és műszaki kockázat, ismerünk kell a létrejövő fluidum-rendszer fizikai és kémiai tulajdonságait. A következő fejezetben a sósvíz-szén-dioxid rendszer alapvető fizikai-kémiai sajátosságait ismertetjük a témával foglalkozó publikációk kísérleti eredményeinek felhasználásával.

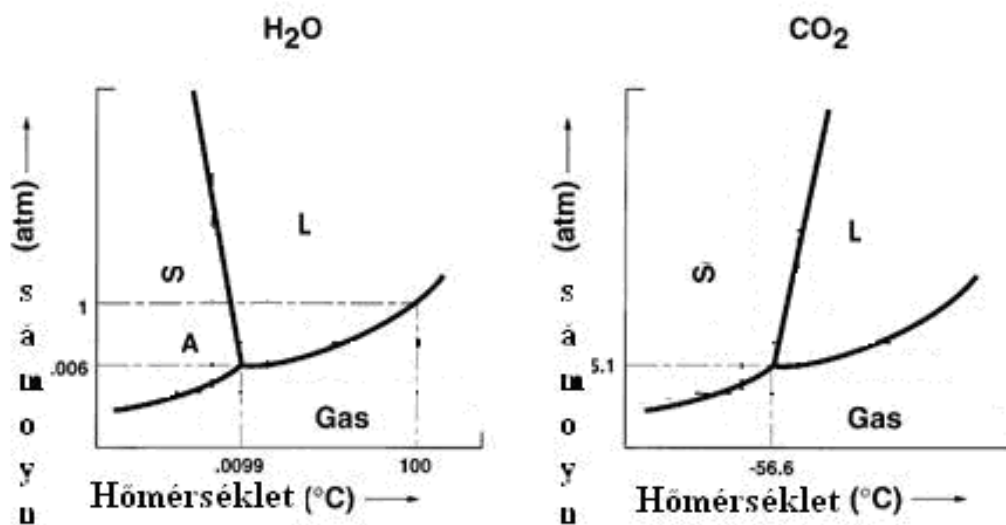
Egyfázisú rendszerek

Különböző fázisdiagramok ismerete azért fontos, mert a CO₂ injektálása során a vizes közegben különböző sók is jelen vannak. Azért, hogy ezt az összetett hármas rendszert megértsük, az alapok lerakását egykomponensű rendszerek megismerésével célszerű kezdeni. A termodinamika egyik nevezetes egyenlete a Gibbs-féle fázisszabály fázis diagramok értelmezéséhez nyújt mankót. A Gibbs-egyenlet ($F=K+2-Sz$) szerint a fázisok száma (F) egyenlő a komponensek száma (K) +2 - a szabadsági fokok (Sz) számával. Ezek alapján, ha a komponensek száma 1 és a fázisok száma 3, akkor a szabadsági fokok száma 0, ez azt jelenti, hogy a három fázis (szilárd, folyadék, gáz) egyszerre csak adott nyomáson és hőmérsékleten lehetséges, ami és a P-T diagramokon az ún. *három pontot* határozza meg. Ezzel szemben a *kritikus pontban* egyszerre megfigyelhető a gáz a folyékony és a szuperkritikus állapot. A kritikus ponttól nagyobb nyomáson és hőmérsékleten az anyag szuperkritikus állapotú lesz. Ilyenkor az entrópia és a hővezető kapacitás megnövekszik (Bodnar és Costain, 1991).

Abban az esetben, ha a fázisok száma kettő, akkor a szabadsági fokok száma 1, így, vagy a nyomást vagy a hőmérsékletet szabadon változtathatjuk. Ezek alapján, ha megfigyelünk egy P-T diagramot, akkor ezek a két fázisú helyek egy görbét alkotnak. Ezeknek a görbéknek a dőlés irányát a Clausius-Clapayron egyenlet határozza meg, amely szerint

$$\Delta P / \Delta T = \Delta S / \Delta V$$

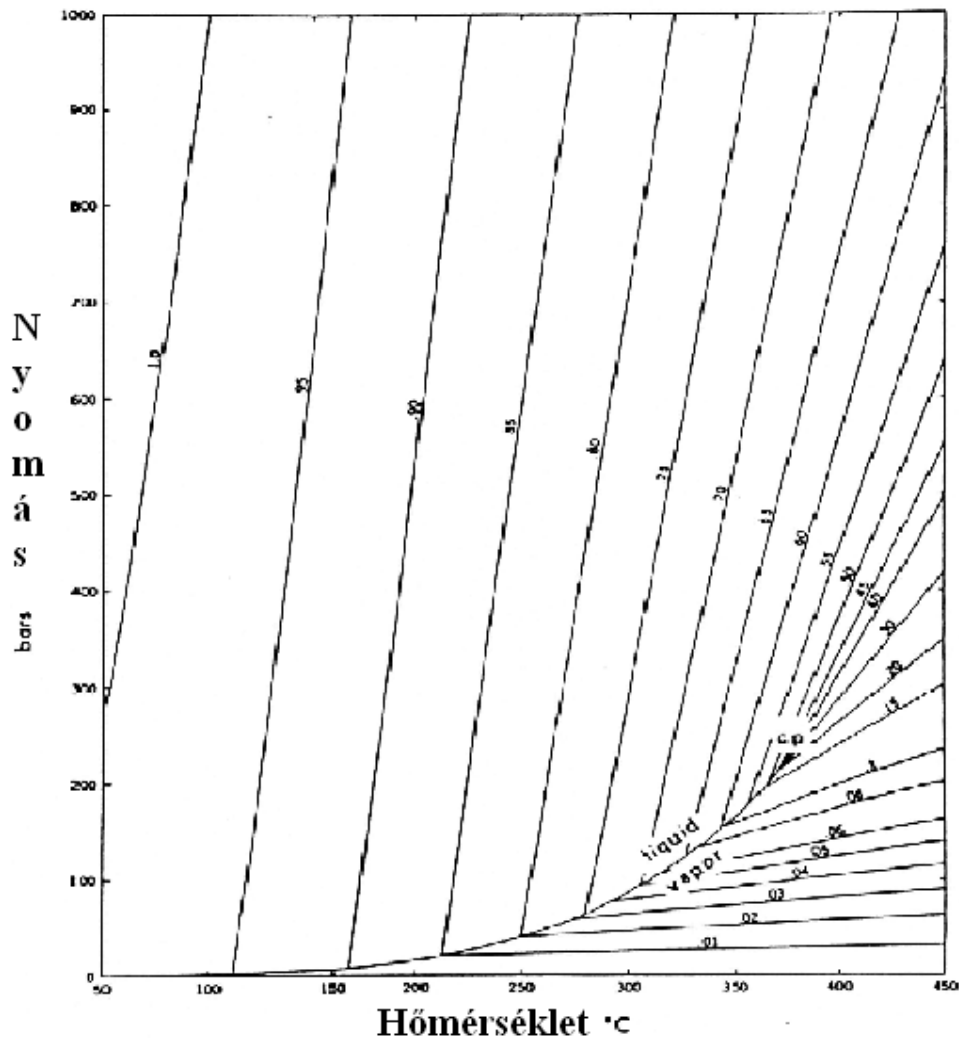
azaz a nyomás változás és a hőmérséklet változás hányadosa egyenlő az entrópia változás és a térfogat változás hányadosával. Mivel a sűrűség függ a térfogattól, így az egyenlet alapján megadható, hogy a két komponens közül melyik a sűrűbb. Például ha szilárd-folyadék fázis közti határvonal dőlés irány (Roedder, 1984) negatív dőlésirányt mutat, azaz a Clausius-Clapayron érték negatív (például víz esetében), akkor a szilárd fázis sűrűsége kisebb, mint a folyadéké. Ha ez a dőlésirány pozitív (például minden, a víztől eltérő komponensek esetében), akkor a szilárd fázis sűrűbb (6. ábra).



6. ábra: A Clausius-Clapayron érték negatív (H_2O), valamint pozitív (CO_2) solidusz dőlésiránya a megfelelő fázisdiagramokon. Az ábrán az S- szilárd halmazállapot, L- folyékony és Gas a gáz halmazállapot.

H₂O rendszer

Minden egykomponensű rendszer alapja a H₂O rendszer, mivel ez a leggyakoribb vegyület a Föld felszínén, így a legismertebb is.



7. ábra: A H₂O fázisdiagramja az izochorokkal (Fisher, 1976)

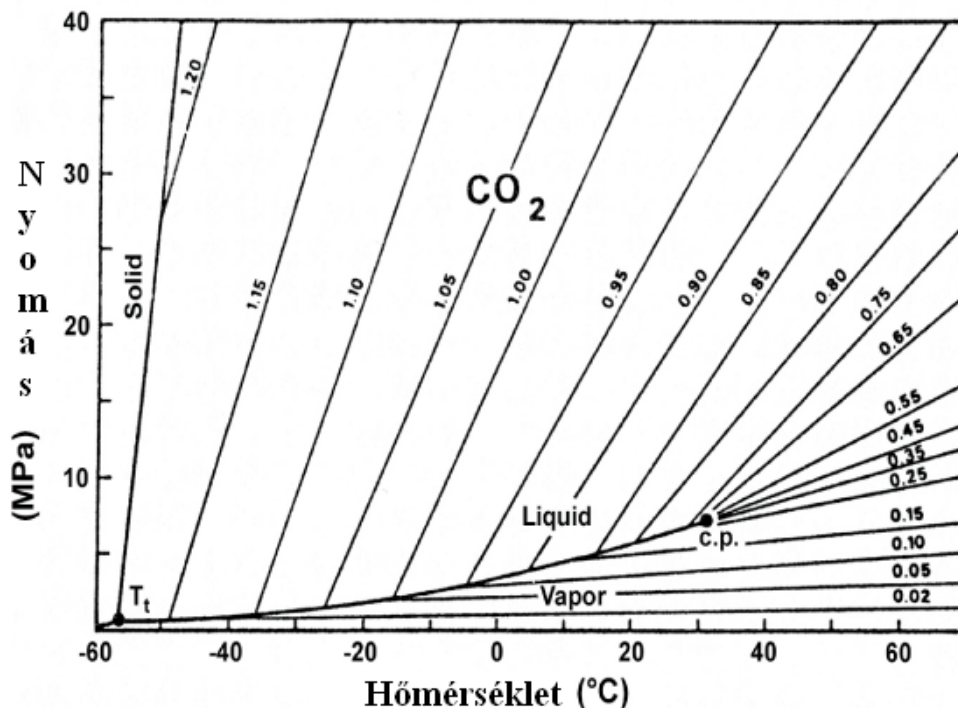
A H₂O fázisdiagramját megfigyelve (7. ábra) láthatjuk, hogy a hármaspontja 0.01°C-on, 0,006 atm-on (későbbiekben 0.006 bar-ként írunk). A kritikus pont T=374.1°C és P=218 atm-nál (későbbiekben 221 bar) (1. Táblázat) található, ahol a H₂O sűrűsége 0,32 g/cm³, míg a szuperkritikus állapotú H₂O sűrűsége 0,96 g/cm³ (Roedder 1984).

A CO₂ fizikai, kémiai tulajdonságai, valamint lokális környezetére gyakorolt hatása

Munkánkhoz szintén alapvető megérteni a CO₂ jellemzőit különféle közegben és tudni kell, hogy a CO₂ hogyan viselkedik a fizikai körülmények változásával, kiemelten a szuperkritikus állapotban. A CO₂ színtelen, szagtalan, nagy koncentrációban toxikus, üvegházhatású gáz.

A CO₂ fázisdiagramjának (8. ábra) topológiája a sokban hasonlít a H₂O-hez (7. ábra), azonban nevezetes (hármaspont és kritikus) pontok más-más nyomáson és hőmérsékleten helyezkednek

el. A CO₂ hármaspontja -56,6°C-on és 5,21 bar nyomáson van (míg a H₂O kritikus pontja 0,01°C-on, 0,006 baron). A CO₂ kritikus pontja 31,1°C-on 73,8 baron van (míg a H₂O kritikus pontja T=374,1°C-on és P=221 baron) (1. Táblázat). A kritikus ponttól nagyobb nyomáson és hőmérsékleten az anyag szuperkritikus állapotú lesz.



8. ábra. A CO₂ fázisdiagramja a hármasponttal (T_t), a kritikus ponttal (c.p.), valamint az izochor vonalak (Roedder, 1984)

A szén-dioxid izochorjainak (azonos sűrűségű és térfogatú pontokat összekötő egyenesek) dőlésiránya is más jellemzőkkel bír, mint a vízé, ami a két anyag keveredése miatt fontos (Roedder, 1984) (7-8. ábra).

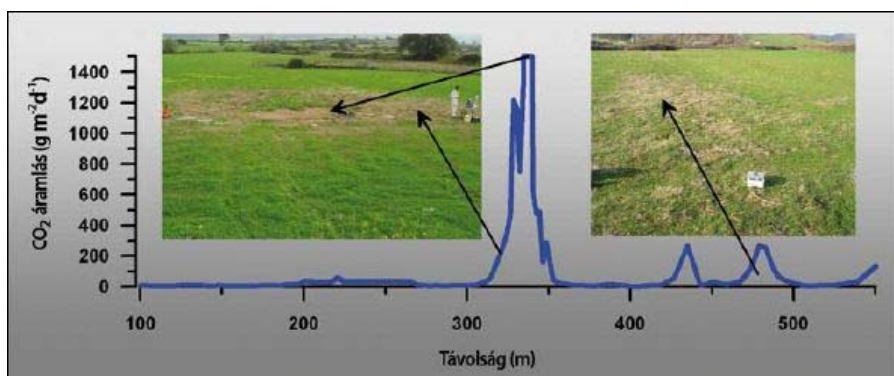
1. Táblázat. A H₂O és CO₂ legfontosabb adatainak jegyzéke Pitzer (1995) alapján

	Hármaspont hőmérséklete (°C)	Hármaspont nyomása (bar)	Kritikus hőmérséklet (°C)	Kritikus nyomás (bar)	Kritikus moláris térfogat (cm ³ /mol)	Moláris tömeg (g/mol)
H ₂ O	0,01	0,000061	373,95	2,2064	55,95	18,0153
CO ₂	-56,57	0,05185	30,978	0,377	94	44,01

Fontos megjegyezni, hogy a szuperkritikus állapotban a CO₂ viszkozitása (0,05cP) inkább gáz halmazállapothoz közeli (Maurand, 2009), míg sűrűsége alapján a folyadék fázisra emlékeztet, hiszen a sűrűsége a vízéhez közelít (615kg/m³) (Roedder, 1984). A CO₂ egyaránt hat az emberi szervezetre és a környezetre is. A szén-dioxid a környezetben folyamatosan jelen van, így csak

akkor érezzük hatását, ha nagyobb koncentrációban van jelen. Ez az ember esetében 5000 ppm-es (5 m/m%-os) mennyiségben fejfájást, szédülést és émelygést okoz. Ezen érték felett akár halálos is lehet, ha túl sok ideig érvényesül a hatása, és - ha a levegő oxigén tartalma 16 m/m% alá csökken - fulladás következhet be. A szén-dioxid elhelyezés során, a nem megfelelően megválasztott tároló formáció, vagy kúthiba miatt előfordulhat szivárgás. A kiszabadult CO₂ a levegőben hamar eloszlik, még kis szélességnél is, így általában csak speciális morfológiai helyzetben jelent közvetlen veszélyt.

A környezetre gyakorolt hatását három kategóriára lehet felosztani: a növényzetre, a talajvíz minőségére és a kőzetek épségére vonatkoztatva. A növényzet számára a CO₂ koncentráció a talajgázban 20-30%-ig kedvező, de e fölött a határérték fölött bizonyos növények el is pusztulhatnak (9. ábra). Ez a negatív hatás kizárólag az injektálási gázcsatorna közvetlen környezetében képzelhető el.



9. ábra: A CO₂ szivárgás közvetlen környezetében kiszáradó növényzet (Arts et al., 2008, fordította: Hartai, 2009)

A talajvíz minőségére gyakorolt hatása a víz kémiai összetételében okoz változást, ez abban mutatkozik meg, hogy a folyadék fázis savasabbá válik, így a környező kőzettel kémiai reakcióba lépve oldhatja azt, ugyanakkor új ásványok is kicsapódhatnak. Azonban ez a hatás is csak lokális hatást fejt ki, még akkor is, ha a szén-dioxid az ivóvíztároló rétegbe kerül be. Európában sok ivóvíz minőségű víz tartalmaz természetes úton oldott CO₂-t, ilyenkor szénsavas vízről beszélünk, mint például a Balaton-felvidéki savanyú vizek, vagy az erdélyi borvizek.

A kőzet épsége, szerkezeti stabilitása is csökkenhet a talajvíz savasodása miatt. Ilyenkor a kőzetben oldási üregek alakulhatnak ki. Ez a hatás csak nagyon sajátos geológiai és hidrogeológiai feltétel mellett érvényesülhet, például, ha az érintett kőzet tektonikailag aktív, vagy gyors áramlású rétegvizek fordulnak elő benne, vagy, ha karbonátos kőzetekről van szó. Így az elővizsgálatok során ezekre a tulajdonságokra kiemelten kell figyelni, hogy azokat a tároló rendszereket, amelyeket ezek a tulajdonságok jellemzik, célszerű mellőzni, vagy szivárgás szempontjából kiemelt kockázati tényezőként kezelni.

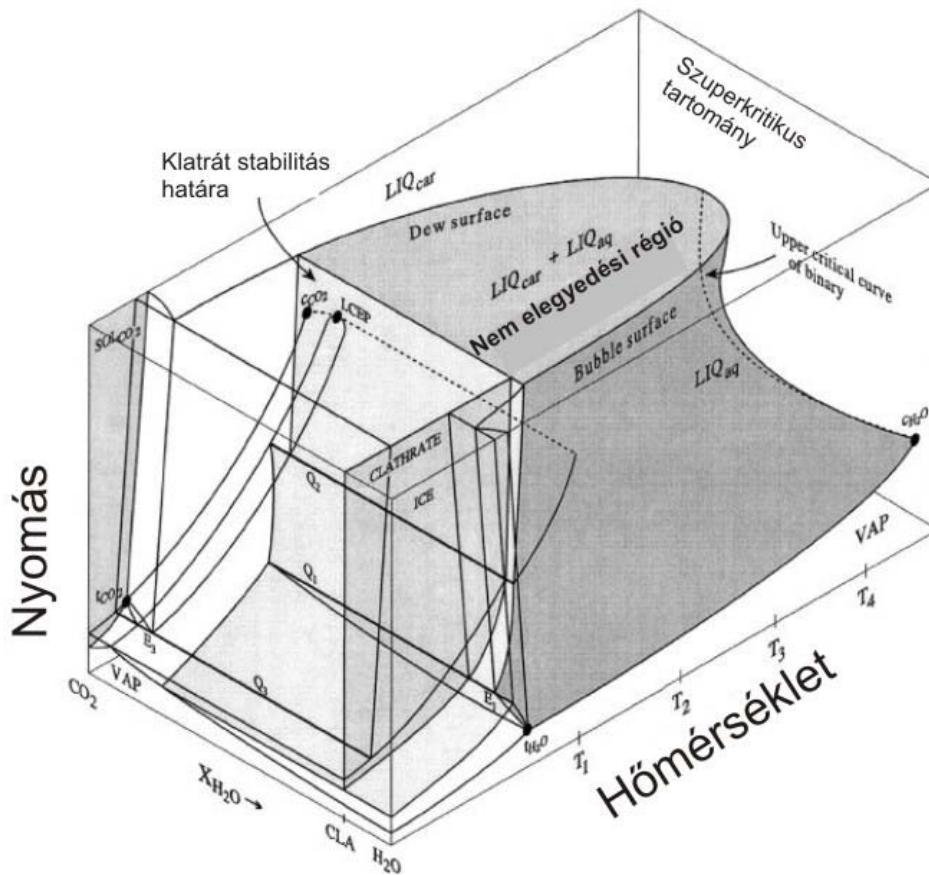
H₂O-CO₂ rendszer

A kétkomponensű rendszerek elemzéséhez is a Gibbs féle egyenletet használjuk ($F=C-Sz+2$). Ebben az esetben megfigyelhető, hogy mivel a komponensek száma kettő, három fázis együttes jelenléte esetén már nem egy pontot kapunk, hanem egy vonalat. Továbbá két fázis együttes megjelenése a P-T diagramban valamilyen térrészt jelöl ki. A fentiek szemléltetéséhez a H₂O-CO₂ kétkomponensű rendszer nyomás-hőmérséklet-összetétel fázisdiagramját hívjuk segítségül (10. ábra).

Ha a szén-dioxidot a föld alá besajtoljuk, nagy valószínűséggel valamilyen vizes rendszerbe kerül, ezért megengedhetetlen nem ismerni a H₂O-CO₂ rendszer tulajdonságait. A H₂O és a szén-dioxid eltérő molekulák, az intermolekuláris elegyük hidrogén-karbonát. Szobahőmérsékleten és légköri nyomáson a víz és szén-dioxid rosszul elegyednek egymással, viszont teljes elegyedés jön létre 265°C és 2000 bar felett, itt mindkét komponens folyadék fázisban van. Ha a H₂O kritikus pontjától nagyobb nyomáson és hőmérsékleten vizsgáljuk a kétkomponensű rendszert, mind a két komponens szuperkritikus állapotú lesz, ez azonban a CCS esetén nem fordulhat elő.

A potenciális tárolók a Pannon-medencében körülbelül 1500-2500m mélységben találhatóak, így az ott uralkodó nyomás 100-250 bar között van, a hőmérséklet 100-175°C lehet, a geotermikus gradienstől függően. A CO₂ koncentrációja elérheti a 30 m/m %-ot, ebben a nyomás-hőmérséklet tartományban a CO₂ szuperkritikus állapotban van, így homogenizálódik a vízzel.

A 12. ábrán látható, hogy a CO₂-H₂O rendszerben kis hőmérsékleten a szilárd klatrát is megjelenik, ami azonban a CCS során nem befolyásolja a műveletet a kis stabilitási hőmérséklete miatt. Az általunk kiválasztott P-T tartományban az az eset sem fordulhat elő, hogy a H₂O szuperkritikus állapotban legyen, mert ahhoz hőmérséklet túl kicsi.



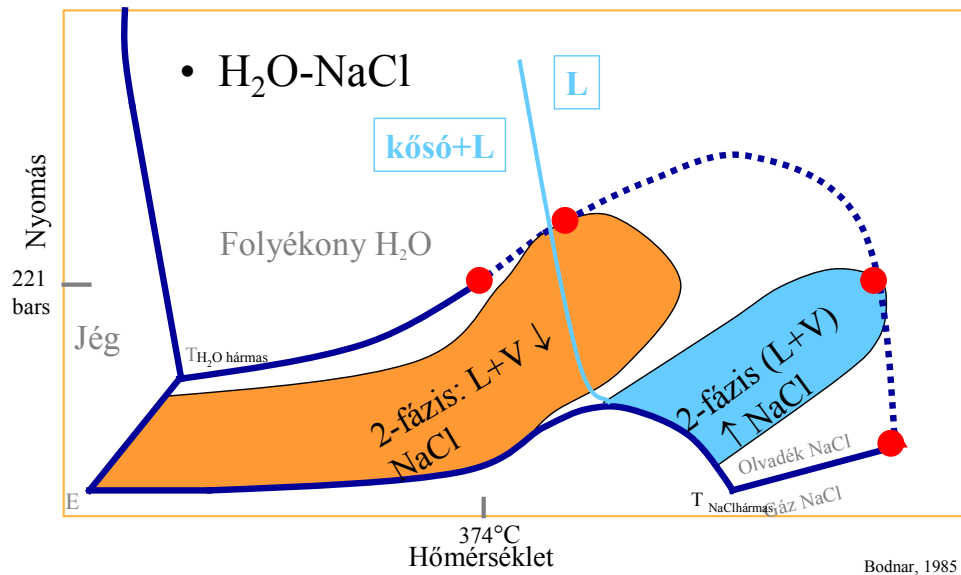
10. ábra: A CO₂-H₂O-összetétel 3D-s fázis diagramja, az ábrán LIQ - folyadék, Q - 4 fázis egyszerre van jelen, $t_{(CO_2-H_2O)}$ – a CO₂ és a H₂O hármaspontja, $c_{(CO_2-H_2O)}$ – a CO₂ és a H₂O kritikus pontja, SOL - szilárd fázis, VAP- gáz fázis (Diamond, 2000)

Természetes a környezetben a szén-dioxid a vízben csak kis mértékben oldódik, amely során szénsav keletkezik ($H_2O+CO_2 \rightarrow H_2CO_3$), így az oldat kémhatása 7-nél valamivel kisebb lesz. Ezért savassága következtében a kőzetekben oldja a szilikát ásványokat, ugyanakkor karbonátos ásványok (kalcit, magnezit, dolomit) kiválása történik. A szén-dioxid ilyen úton történő karbonátásványban való kiválása megfigyelhető Omán területén is, ahol évente 104-105 t CO₂ kötődik meg évente felszíni nyomáson és hőmérsékleten a Smail ofiolitban a peridotitjának karbonátosodása során. Így a Mg-gazdag olivinből és -piroxénből, víz jelenlétében szerpentinit keletkezik, ami a CO₂ hatására átalakul magnezitté, ami ereket formál (Kelemen és Matter, 2008). Ezen folyamatok egyenleteire a tárolási módszerek jellemzésekor részletesen kitérünk.

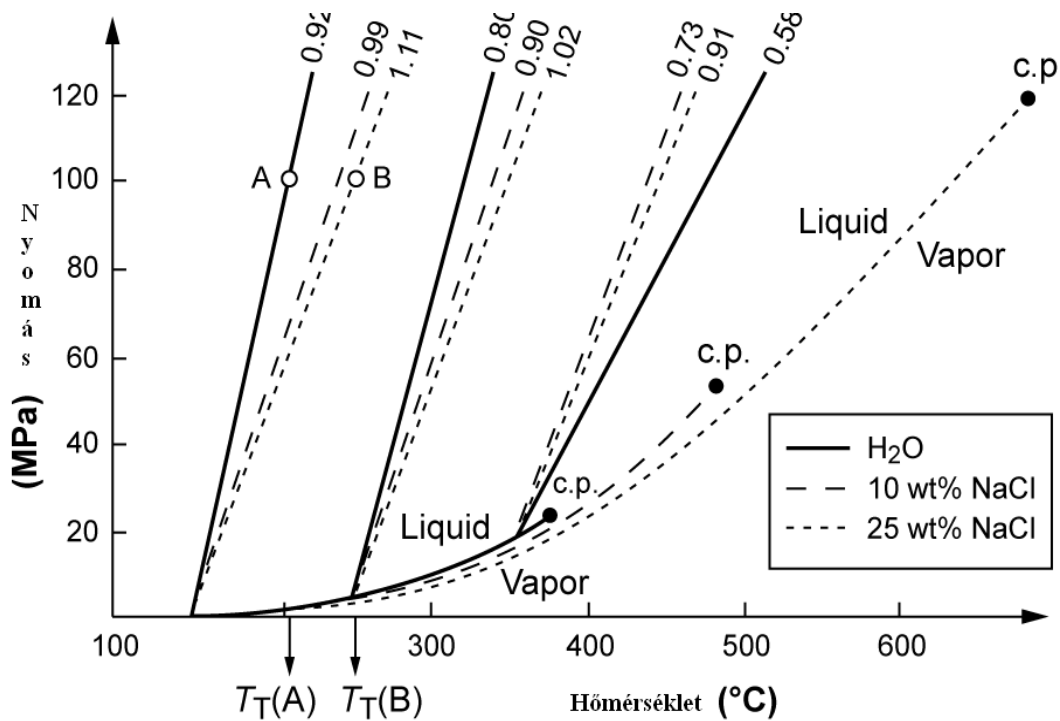
A H₂O-NaCl rendszer

A H₂O-NaCl rendszer (11. ábra) ismerete azért fontos a CCS-el kapcsolatos kutatásokban, mert az általunk is tanulmányozott üledékes rétegsorok sós vízzel telítettek és ezekbe a rétegekbe besajtolt szuperkritikus szén-dioxiddal a H₂O-NaCl-CO₂ hármas rendszert alkotja, aminek megértéséhez a H₂O-NaCl rendszer is alapvető.

A 11. ábra szemlélteti a H_2O - NaCl kétkomponensű rendszer viselkedését a nyomás, a hőmérséklet és az összetétel függvényében. Az ábrán látható, hogy a két komponens szolidusza (folyadék és szilárd fázis határvonala) között egy különleges mező alakul ki, amelynek jellemzője, hogy egymással nem keveredő fázisok (folyadék és gáz, továbbá NaCl) jelennek meg itt. A rendszer különlegessége továbbá a hidrohálit ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) képződése, amely 0.001 bar nyomáson, 20-60 m/m% NaCl tartalom között $T=-21.2^\circ\text{C}$ -on alkot szilárd fázist.



11. ábra: A H_2O - NaCl rendszer P - T -összetétel fázisdiagramja (Bodnar, 1985) L jelöli a folyékony fázist, V a gázfázist, E az eutektikus pontot.



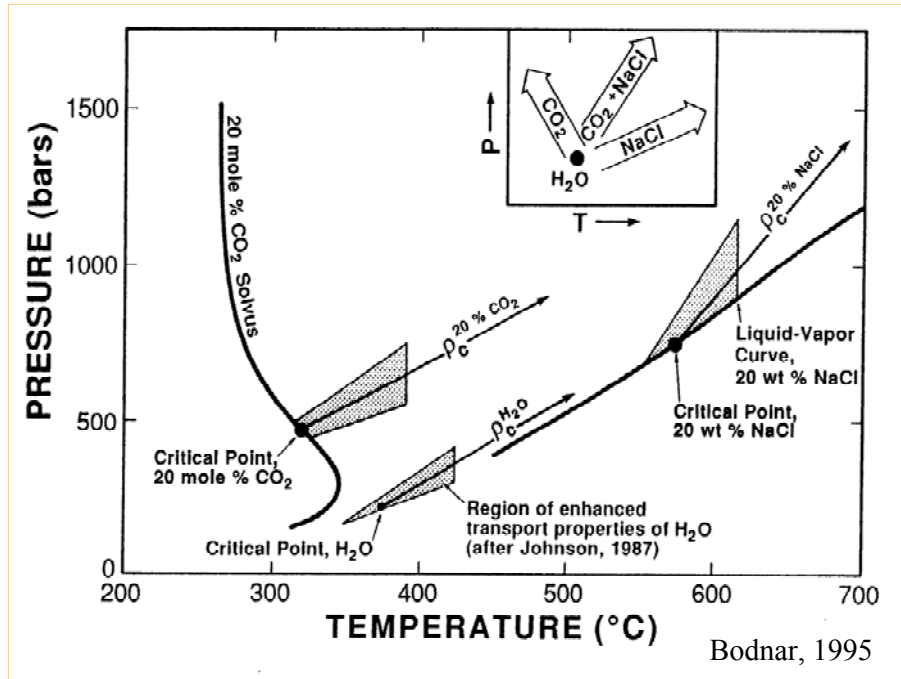
12. ábra: H₂O - NaCl rendszer egy dimenziós fázisdiagramja, amelyen megfigyelhető, hogy különböző m/m%-os NaCl tartalom mennyiben módosítja a H₂O fázis diagramját

A CO₂-H₂O-NaCl rendszer

Az általunk a CCS szempontjából megvizsgált rendszerek nyomás- és hőmérséklettartománya alapján a fázisdiagram likvid tartományában várható az a H₂O-CO₂-NaCl rendszer, ami a besajtolás következtében alakul ki. Ennél lényegesebb azonban a vizsgált pórufolyadék viselkedése a szuperkritikus szén-dioxid injektálása után, amely megváltoztatja mind a fizikai (nyomás, hőmérséklet, viszkozitás), mint a kémiai (összetétel) paramétereket. A hármas rendszer vizsgálata, leírása és modellezése nagyon komplex feladat, amely komoly termodinamikai, analitikai és számítástechnikai háttérrel igényel, ezért jelenleg nagyon kevés irodalmi forrás tartalmaz érdemi információt a rendszerről (Schmidt és Bodnar, 2000). Ennek megfelelően még nem létezik általánosan elfogadott fázisdiagram sem, ami a teljes mező bemutatására alkalmas. Léteznek azonban korábbi kísérletek (Ellis és Golding, 1963), (13. ábra), amelyek alapján látható, hogy a normál nyomás és hőmérséklet tartomány felett a szén-dioxid oldhatósága erősen lecsökken NaCl tartalmú vízben, ez a jelenség a későbbiekben „kisózás” néven vált ismertté (Roedder, 1984). A NaCl-H₂O-CO₂ rendszerről nagyobb nyomáson és hőmérsékleten szerzett ismeretek jelentős részét a fluidzárványok tanulmányozása adta (Schmidt és Bodnar, 2000). Ennek megfelelően adott összetételre felrajzolhatók a korábbiaknak megfeleltethető fázisdiagramok (Bodnar és Costain, 1991), amelyek szemléltetik az egyes fázisok stabilitási nyomás-hőmérséklet tartományait. A tiszta H₂O rendszeréhez képest NaCl és CO₂ hozzáadása esetén a kritikus pont nagyobb nyomás, és

hőmérséklet felé tolódik, ennek megfelelően igen széles tartományban maradhatnak egyensúlyban egymással a nem keveredő folyadék és gáz fázisok (13. ábra).

A CCS szempontjából elengedhetetlenül fontos ezen háromkomponensű rendszer egyes részleteinek tanulmányozása, hiszen a rezervoárban tárolt fluidum döntő részét ezen komponensek teszik ki, bár kisebb mennyiségben jelen vannak a felszín alatti sósvizes rendszerekre jellemző egyéb ionok is (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}). Ezek közül a hosszú távú (10 000 év) csapdázódás során főleg a Ca és Mg ionok vesznek részt a karbonátok kiválásában (Oelkers, 2008).



13. ábra: Az NaCl- H₂O-CO₂ hármas rendszer fázis diagramja

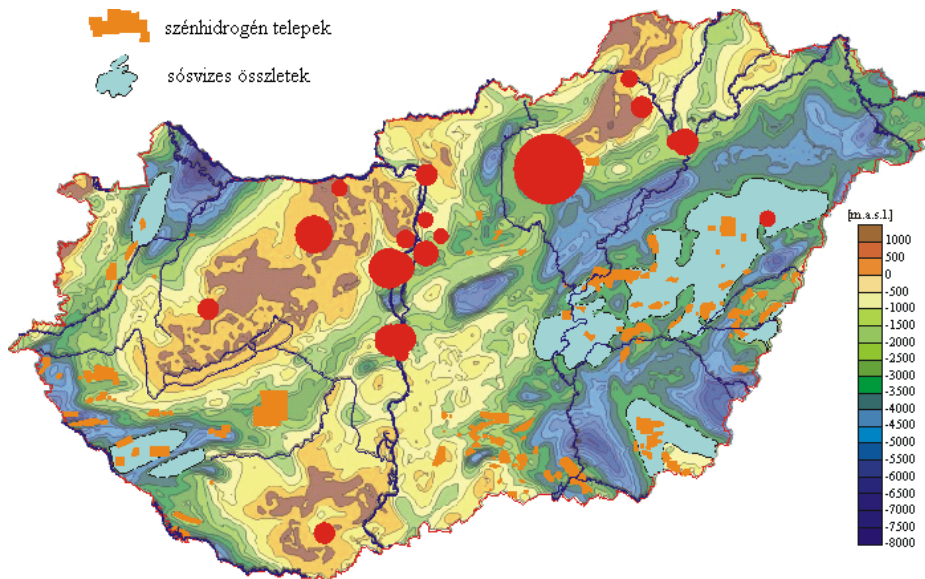
Földtani háttér

A CCS-technológia alkalmazásának legkritikusabb része a megfelelő tároló formáció megtalálása, amellyel kapcsolatban az alábbi feltételeknek kell teljesülni:

1. legyen elég nagy a porozitása és a kiterjedése ahhoz, hogy elegendő mennyiségű szén-dioxidot tároljon,
2. legyen eléggé elszeparált az ivóvízként és termálvízként használható vízbázistól,
3. valamint legyen '0' permeabilitású, jól záró fedője rétegekkel, ami megakadályozza a szén-dioxid felfelé való szivárgását.

Annak érdekében, hogy hazánkban e fenti feltételeket teljesítő kőzetformációkat megtaláljunk, érdemes áttekinteni sok egyéb mellett a pannon során képződött üledékes kőzetasszociációt, kialakulásának és fejlődésének főbb állomásait. Az alábbiakban ennek rövid összefoglalását mutatjuk be, ennek alapjául főleg Juhász 1998-ban megjelent cikke szolgál.

A Pannon-medence és a Pannon-tenger (beltenger) sajátos geológiai alakulat. A medencében mintegy 10 millió év alatt nagy tömegű, 1-5 km vastagságú üledék halmozódott fel, amelyben főleg nyersanyagkutatás során már több mint tízezer fúrás mélyült, elsősorban a szénhidrogén- és vízkészletek feltérképezése végett. Ezen kívül intenzív geofizikai kutatások is folytak. Így a Pannon-medence az egyike a Föld legjobban ismert fiatal üledékes medencéinek (Juhász, 1998).



Kummer I. et al 2003 alapján

14. ábra: Magyarország földtani térképe, amelyen a szénhidrogén telepek, a sósvízes övezetek és nagy ipari CO₂ kibocsátások (piros körök) vannak kiemelten feltüntetve (Kummer et al., 2003)

A Fejlődéstörténeti összefüggések

A Pannon-medence területén a lefűződött, fokozatosan kiédesedő, endemikus faunájú tóba (beltengerbe) hatalmas tömegű törmelékanyag jutott a kiemelkedő környezetből, az Alpok és a Kárpátok térségéből, amelyet nagy vízhozamú folyók szállítottak a medence irányába, bár kisebb jelentőségű folyók minden irányból beömlöttek a tóba (beltengerbe), leülepitve kisebb-nagyobb hordalékmennyiségüket. A legjelentősebb mennyiségű üledék az Alföldön ÉNy-ról, valamint ÉK-K-ről érkezett.

A tó mélysége rendkívül változó volt, egyes süllyedékekben akár a 800 métert is meghaladhatta. A mélyzónákban, ahová kezdetben üledékanyag nem, vagy alig jutott el, kondenzált üledékképződés folyt, hemipelágikus (félig mélytengeri) mészmárga, majd agyagmárga rétegek rakódtak le. Az üledékforrásokhoz közeli területeken vastag, mélyvízi turbidit összlet halmozódott fel. A víz alatti gravitációs áramlások segítségével a törmelékes mélyvízi képződmények feltöltötték a medence legmélyebb részeit is.

A medencelejtőn és a delta lejtőn, amely (tekintettel arra, hogy a self szélessége elhanyagolható volt) most egy fáciesben jelenik meg, többnyire csak a pelites üledékek maradtak meg. Ezzel szemben a homokos rétegek mobilizálódva lecsúsztak a mélyzónába. Ez a két közettani kifejlődés (agyagos és homokos) alkotja a pannóniai üledékek két CCS szempontjából legfontosabb tározó kőzeteit (Szolnoki Formáció) és az azt lezáró fedő kőzeteket (Algyői Formáció), amelyeket mint képződmény „párokat” tárgyalunk a továbbiakban. Ugyancsak fontos és alapvetően homokos kifejlődésű Újfalui Formáció és a fölötte elhelyezkedő, helyenként homokos, nagyobb területeken azonban agyagos- aleurolitos ártéri képződményekből álló Zagyvai Formáció, amely az utóbbi esetben megfelelő záródást adhat az alatta lévő homokos üledéksoroknak. Ezeket ugyancsak, mint képződmény „párokat” tárgyaljuk a továbbiakban. Az alábbiakban ezen formáció pároknak (Szolnoki és Algyői Formációk, valamint Újfalui és Zagyvai Formációk) részletesebb leírása következik. A kőzetek kora a középső miocéntől kezdődően a kvarterig tart.

Szolnoki Formáció

A formáció vastagsága az 1000 m-t is elérheti. Közettani szempontból a formációt vékonyabb-vastagabb finomszemcsés homokkő, aleurolit és agyagmárga váltakozása jellemzi. A homokkövek finomszemcséséek, karbonátos kötőanyagúak, mind összetételbeli, mind szöveti szempontból közepesen érettek. A kőzetmintákon felismerhetők a turbidit képződésre jellemző üledékszerkezeti jegyek. Az egyes rétegekben jellemző az éles alsó határ és a gradált rétegződés, amelynek alsó szakaszán előfordulhatnak felszaggatott agyagmárga intraklasztok. Gyakori a vízszintes finom rétegződés, a réteglapok mentén feldúsuló szenesedett növénymaradványokkal. A Szolnoki Formáció elterjedése a medencerészek legmélyebb zónáira korlátozódik. Felszíne nagyjából követi az aljzatmorfológiát, szembetűnő módon emelkedik Ny-i és É-i irányban 1000-1500 m-ig, míg a legmélyebb zónákban 3500 m-re süllyed. Ez egyrészt az üledékek szemcsemérettől függő

tömörödés hatásából következik, másrészt arra utal, hogy leülepedése után a süllyedés jelentős mértékében folytatódott a medence nagy területén. A CCS szempontjából a Szolnoki Formációt egészében, mint lehetséges tározó kőzettestet tervezzük vizsgálni (15. ábra).

Algyői Formáció

A Szolnoki Formációra túlterjedő módon települ. A legmélyebb területeken a formáció vastagsága 900 métert is elérheti, míg az alaphegységi kiemelkedések fölött és a medenceperemek irányában jelentős mértékben elvékonyodik és a vastagsága csak 100-200 méter.. Különböző gravitációs, illetve mederben lerakódott homokkőtestek települhetnek a rétegsorban. A formáció az Alföld nagy részén a lejtő fáciest képviseli. Az Algyői formáció a fő behordási irányoktól távolabb, a medence peremlein, a litorális és szublitorális zóna üledékes képződményeit, a partközeli beltengeri üledékes fácieseket is tartalmazza.

A kőzet felépítése általában agyagmárga és aleurolit. A rétegek dőlése 5-7° közötti, de elérheti a 18-20°-ot is. Az Algyői Formáción belül a delta lejtő, a pelites mélymedence és a bazális márga litofáciesek nem különíthetők el, így itt a formáció vastagsága jelentősen megnövekszik. A CCS szempontjából az Algyői Formációt mint a Szolnoki Formáció potenciális fedő kőzettestét tekinthetjük (15. ábra).

Újfalui Formáció

Az Újfalui Formáció vastagsága igen változatos. A Formációnak az Alföld nagy részén az átlagos vastagsága 300-400 m, extrém kivastagodáskor ez akár az 1400 m-t is elérheti, a minimális vastagság 10 m.

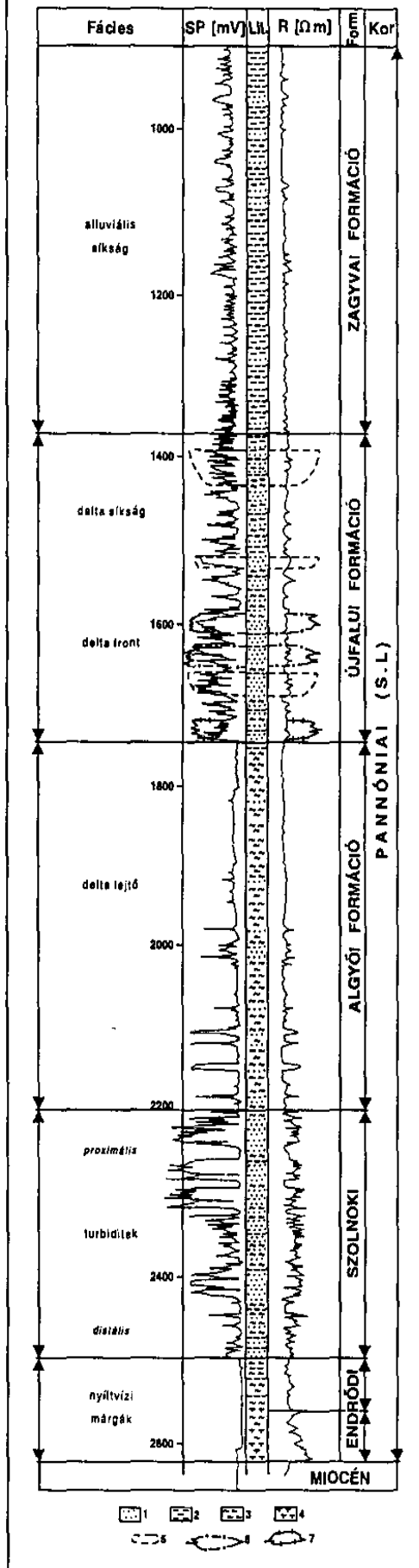
Az Újfalui formáció általános az Alföldön, alsó határa az Algyői Formáció teteje, felső határa a Zagyvai Formáció elterjedési területén szerkeszthető meg. Ennek területén és környezetében az Újfalui Formáció extrém kivastagodása tapasztalható. Ugyanakkor Fegyvernek-Tiszagyenda vonalában, egészen Biharnagybajomig követhetően, extrém elvékonyodás észlelhető. Az Újfalui Formáció alkotói litorális és delta fácies asszociációk, amelyek parti-partközeli környezetet képviselnek. Uralkodóak a finom- és közepszemcsés homokkő rétegsorok, agyagmárgával és aleurolittal közberétegződve, a finomszemcsés üledékek részaránya viszonylag kicsi, csak vékonyabb aleurolit és agyagmárga rétegek formájában jelennek meg. Az Újfalui Formáció az Alföld nagy részén felfelé durvuló szemcse összetételű. A CCS szempontjából az Újfalui Formációt mint lehetséges tározó kőzettestet vizsgáljuk (15. ábra).

Zagyvai Formáció

Alluviális síkságon, ártéren, folyómedrekben, mocsarakban, és sekély tavakban lerakódott üledékek alkotják, amelyek egyes területeken fejlődéstörténeti okok miatt nem folytonosak. Kőzettani felépítése alapvetően vékonypados, monoton, sűrűn rétegzett összlet, amely agyag, aleurolit és homokkő sűrű váltakozásával jellemezhető, a finomszemcsés frakció túlsúlyával. Alsóbb részén a delta háttér mocsári, ártéri környezetben lerakódott együttesét képviseli. Az üledéksorban kisebb-

nagyobb gyakorisággal vastagabb (5-20 m) homokkő betelepülések jelennek meg. Néhány helyen áradáskor kialakuló gátszakadás üledéksorral találkozhatunk. Gyakoriak a lignit betelepülések, valamint a tarka agyagok jelenléte. A kőzetek a Zagyvai Formációban már lazábbak. Elterjedése a Pannon-medence legintenzívebben süllyedő területeire korlátozódik. A Duna-Tisza közén, illetőleg az Alföld keleti részén, a már említett fácies összefogazódási zóna mentén kiékelődik. Elkülönítésére csak a folyamatos magvételű fúrásokban nyílik lehetőség, mert a karotázsszelvényeken nem különül el a Zagyvai Formáció a fölötte lévő formációktól. A CCS szempontjából az Zagyvai Formáció egy homokos fácies asszociációt képvisel, amelyet mint lehetséges tározó közzettestet vizsgáljuk (15. ábra).

A FŰRÁS



15. ábra: Tanulmányozott litosztatigráfiai egységek (Szolnoki és Algyői Formációk, valamint Újfalu és Zagyvai Formációk) és litofáciesek az alföldi pannoniai képződményekben: 1.homokkő; 2.aleurolit; 3.agyagmárga; 4.mészmárga; 5.mederkitöltés; 6. torkolati zátonysor; 7. áthalmozott

A diákköri munkánk során kiemelten ezzel a négy formációval foglalkozunk, mivel a Zagyvai és az Algyői Formációk jó fedői az Újfaluinak és a Szolnokinak. Azonban jobb nyomás és hőmérséklet viszonyok miatt (CO_2 és H_2O elegyedéséhez kedvezőbb hőmérséklet és nyomás) az Algyői- Szolnoki Formáció páros a megfelelőbb, ráadásul az Algyői formáció jobb fedőnek tűnik, mint a Zagyvai, mivel általában egységesebb, agyagosabb felépítésű (Juhász, 1998).

Minták kiválasztása

A földtani háttér megismerése után kiválasztottunk két potenciális tároló formációt és hozzájuk tartozó záródást elősegítő fedőképződményeket. Az Újfalu Formáció fácies együttese jó tároló, a hozzá tartozó, esetlegesen záródást biztosító fedőképződmény a Zagyvai Formáció kifejlődése viszont nagyon változékony, sokszor homokos, ezek felső-pannon rétegsorból származó formációk. A Pannon-medence ebből a szempontból nincs feltérképezve, ezért ez a páros kevésbé előnyös CO₂ tárolás céljára a területen, mint a Szolnoki Formáció és a felette elhelyezkedő, lehetséges záródást biztosító Algyői Formáció, amelyek az alsó-pannon rétegsorból származnak. Az Algyői Formáció egy nyíltvízi aljzati fácies együttes, így egységesebb agyagos kőzetek építik fel, mint a Zagyvai Formációt.

Ezek után kijelöltük a kutatandó területet, amely a Pannon-medence északi területén található Jászsági-medence. Azért esett erre a területre a választás, mert földtanilag jól ismert, továbbá a kevert gázöv környékén sok mélyfúrás található, valamint ezekben, a fúrásokban megtalálható a vizsgálandó kőzet „párok”. További potenciális CCS területek Magyarországon: Dunántúlon a Dráva-medence és a Zala-medence, valamint az Alföldön a Makó-Hódmezővásárhelyi- árok, Békési-medence és a Derecskei- árok (Fancsik et al., 2007).

Miután kijelöltük a területet, olyan fúrásokat kerestünk, amelyekben reményeink szerint elegendő vizsgálatra alkalmas Pannon korból származó mag megtalálható. Ezek általában az adott terület 1-es számú fúrása, amit általában alap (kutató) fúrásnak mélyült.

A háttérismeretek alapján előzetesen kijelölt fúrások kútkönyvének tanulmányozásával kideríthető, hogy az adott fúrásból hány magvétel történt, s az milyen mélységből származik, továbbá megállapítható, hogy mennyi a magnyeresség és milyen kőzetek alkotják a magot. Ebből következtetéseket lehet levonni a fúrás által harántolt kőzettestek összetételére. A kútkönyvek tanulmányozását az Országos Bányászati és Földtani Hivatal Adattárában végeztük (16. ábra).

Ezt követte a fúrások az 1:1000-es karotázs PS (természetes vezetőképesség) és természetes ellenállás szelvényének a vizsgálata, amely alapján, meg lehet határozni a képződmények litológiáját, így a formáció és fácies beosztásokat. Ezeket az adatokat egy táblázatban összesítettük, majd a megfelelő magokat kijelöltük.



16. ábra: Kútkönyvek az Országos Bányászati és Földtani Hivatal Adattárában

Az általunk vizsgált kútkönyvekben (16. ábra) igen nagy részletekben tárták elénk a több évtizede zajlott kutatások eredményeit. A kútkönyv legelején általában egy korbeosztást láthatunk, majd a fúrás rétegtani leírása következik. Ezt követi a magok részletes leírása. Ez általában egy petrográfiai leírás a magokról, tartalmazva a korukat, a származási mélységet, a magkihozatali nyereség értékét, közettani összetételét, a mikro- és a makrofaunáját. Néhány esetben a leírásban megtalálható a karbonát-tartalom is, amely tanulmányunk szempontjából fontos, hiszen ha szimuláljuk a CO₂ besajtolását az adott rétegsorba és megvizsgáljuk a kőzet összetételét, akkor ebből megállapítható a keletkezett karbonát mennyisége az injektálás után.

A dokumentumok között többek közt megtalálható a kutatás napi jelentése, aminek jellegzetessége az, hogy mindig időben visszafelé haladt, azaz a kútkönyv végén található az első nap jelentése. Ezenkívül a dokumentumok között szerepel a záró jelentés, ami a legfontosabb megállapításokat összesíti a fúrással kapcsolatban, így esetünkben pl. találtak-e valamilyen szénhidrogént, ha igen milyen mennyiségben, érdemes-e kitermelni, vagy pl. találtak-e termál vizet. Az adattári munkánk egyes, nem hozzáférhető kútkönyveket mikrofilmen tanulmányozhattuk mikrofilmolvasó segítségével (17. ábra).



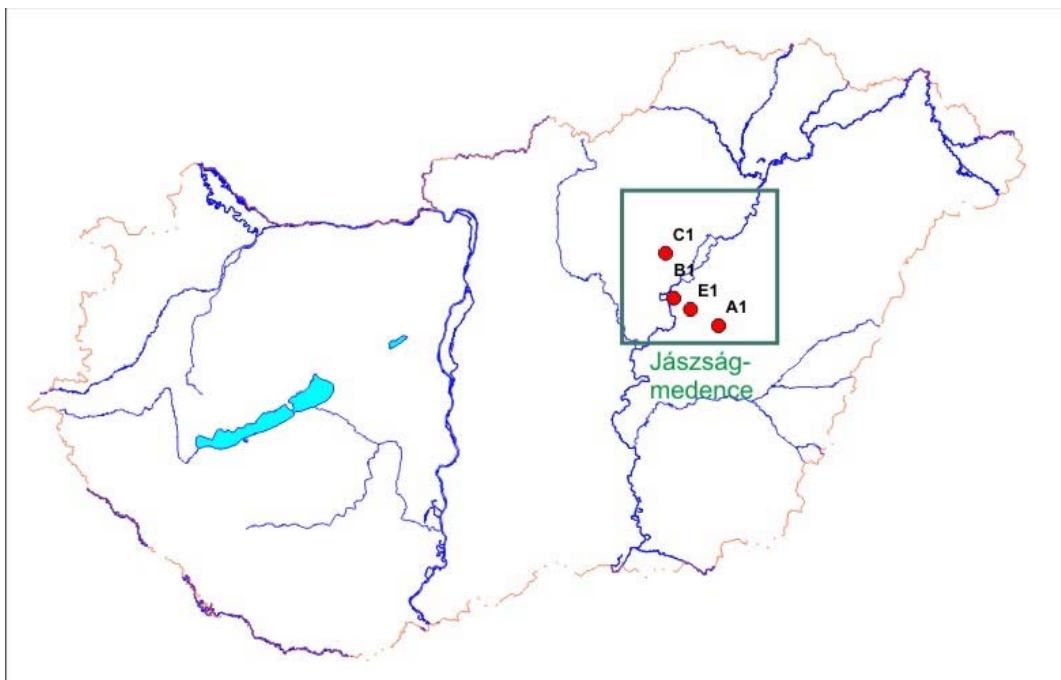
17. ábra: Mikrofilmolvasó az Országos Bányászati és Földtani Hivatal Adattárában

A kútkönyvek fontos tartozéka a fúrással kapcsolatos geofizikai kutatások eredményeinek dokumentumai. Ezek közül a kiválasztott fúrások 1:1000-es méretarányú karotázsait (a fúrólukban végzett lyukgeofizikai mérések (természetes potenciál, ellenállás, természetes gamma sugárzás, stb.) eredményeit a mélység függvényében ábrázoló hosszú, keskeny grafikonok) tekintettük át, hogy pontosan elvégezhessük az egyes formációk lehatárolását, azaz az agyagos, homokos és aleurolitos rétegsorok elkülönítését. A karotázs szelvények tanulmányozásakor mindig alapszelvény pár vizsgálata történik, esetünkben a PS-t (természetes potenciál) és a természetes ellenállást vettük figyelembe. A szelvények tanulmányozásakor a két mérés során kirajzolt vonal párhuzamos vagy ellentétes lefutását kell vizsgálni. Ha a két szelvény vonalai szimmetrikusan haladnak és mind a kettő kis amplitudójú, azaz közel egy egyenes, akkor agyagos a kőzet, ha az agyagvonalától nagyon eltérnek az értékek, az esetben homokos rétegről van szó. A szelvény alapján meghatározható, hogy felfelé, vagy lefelé durvul-e a szemcseméret, amit szintén a szelvénypárok kitérése sejtett az egyre kisebb, vagy egyre nagyobb amplitúdók alapján (15. ábra).

A formációk beosztása tartalmazhat szubjektív elemeket éppen a határok kijelölésének bizonytalansága következtében. Például ismert, hogy az Algyői Formáció agyagos, míg a felette lévő Újfalui Formáció homokos rétegsor, azonban előfordulhat olyan eset, hogy az agyagos Algyői Formációban egy-egy homokkő réteg, vagy esetleg az Újfalui Formációban egy-egy agyagosabb betelepülés jelenik meg (Juhász szóbeli közlése, 2009)

Ha sikerült megállapítanunk a formáció határokat a következő lépésben a magfúrással harántolt szakaszokat tanulmányoztuk, azaz azt ellenőriztük, hogy a kiválasztott fúrások tartalmazzák a két tarozó-fedő pár valamelyikét. A jobb áttekintés érdekében a lefontosabb adatokat fúrásokban táblázatokban rögzítettük, amit a mintavételezéshez használunk.

Az adatok értékelése



18. ábra: Az általunk vizsgált terület elhelyezkedése, valamint a szerkesztett szelvény
(19. ábra) nyomvonala

Amint azt korábban is említettük, elsődleges célunk a Jászági-mélymedence pontosabb megismerése volt, ezért számos (8 fúrást) tanulmányoztunk innen. Azonban 4 fúrás különböző okok következtében alkalmatlan a további tanulmányozásra illetve mintagyűjtésre. Ezzel szemben négy fúrás – a dolgozatban A1-, B1-, C1-, D1-ként – jelölve többé-kevésbé megfelel az előzetes követelményeknek (18. ábra).

Az A1 fúrásban a kiszemelt Szolnoki Formációból származó fűrőmagból csak 1 db. van, az is homokkő és agyagmárga, ezzel szemben Algyői Formáció 2 db. fűrőmaggal van képviselve agyagmárga formájában (2. Táblázat).

2. Táblázat: A1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok

Fúrás neve	A1	
Mag száma	Litológia	Formációi
3	Agyagmárga	Algyői
4	Agyagmárga	Algyői
5	homokkő, agyagmárga	Szolnoki

A B1 fúrásban szintén csak az Algyői és Szolnoki Formáció párosból van 1-1 db. megfelelő minta, bár az Újfalui Formáció rétegei is jelen vannak. Azonban ez a rétegsor inkább aleurolitos és

csak kevés homokkővet tartalmaz. Továbbá az Újfalui Formációnak nincs meg megfelelő fedőképződménye, ezért ezzel nem foglalkozunk a továbbiakban (3. Táblázat).

3. Táblázat: B1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok

Fúrás neve	B1	
Mag száma	Litológia	Formáció
6	Agyagmárga, finom aleurolit	Algyői
8	Homokkő	Szolnoki

A C1-es fúrásban a Pannon üledékek maggal mintázott szakaszainak a száma igen nagy (összesen 12 db). Azonban az összesítés alapján kiderült, hogy ebben a fúrásban is csak az Algyői és Szolnoki Formáció párost lehet együtt vizsgálni (4. Táblázat), mivel az Újfalui Formációhoz nem tartalmaz megfelelő fedőkőzetet (Zagyvai Formációt).

4. Táblázat: C1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok

Fúrás neve:	C1	
Mag száma	Litológia	Formáció
8	Aleurolit	Algyői
9	Agyagmárga	Algyői
11	Főleg homokkő	Szolnoki
12	Főleg homokkő	Szolnoki

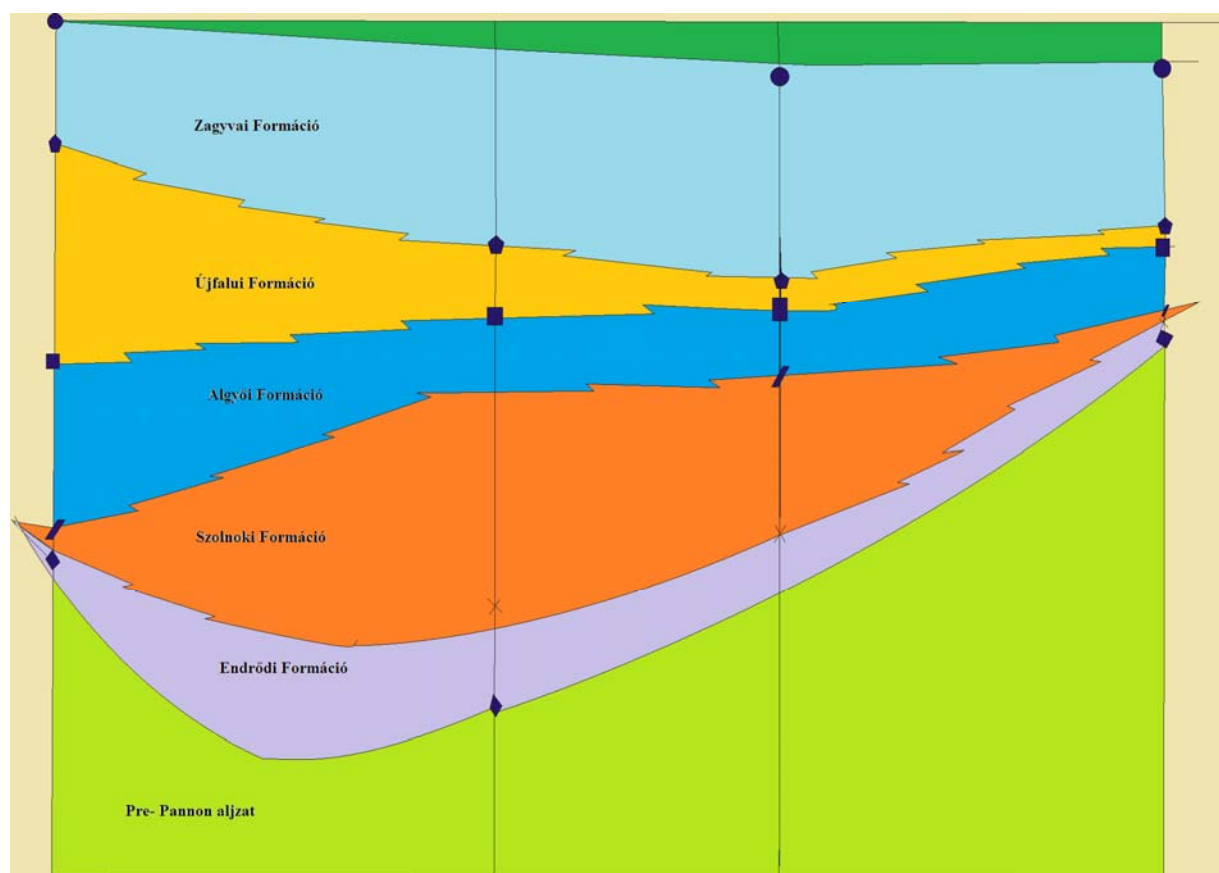
A D1-es fúrásnak a felső néhány száz méteréről sajnos hiányzik a megfelelő karotázs szelvény, így ezeket, a magokat nem tudjuk meghatározni. A kiértékelés alapján ebből a fúrásból is csak az alsó-pannon formációk magjai gyűjthetők, mint ahogyan a 5. Táblázat mutatja elég nagy számban.

5. Táblázat: D1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok

Fúrás neve:	D1	
Mag száma	Litológia	Formáció
4	Agyagmárga	Algyői
5	Agyagmárga	Algyői
6	Főleg homokkő	Szolnoki
7	Főleg homokkő	Szolnoki
8	Agyagmárga	Szolnoki
9	Főleg homokkő	Szolnoki
10	Főleg homokkő	Szolnoki
11	Főleg homokkő	Szolnoki
12	Főleg homokkő aleurolit csíkokkal	Szolnoki
14	Főleg homokkő	Szolnoki
15	Főleg homokkő	Szolnoki
16	Főleg homokkő	Szolnoki

Összegzés

Vizsgálataink során egyértelművé vált, hogy a hazai adottságok CCS potenciál terén nem csak regionális, de Európai szinten is kiemelkedők. Ezt elsősorban a (fél-)sósvízes rezervoároknak köszönhetjük, ezek közül az általunk vizsgált Jászsági-medence különösen érdemes további vizsgálatokra, amelynek előkészítését reméljük, hogy ez a TDK is segítette. Az egyes fúrások fent leírt magjai közül történt mintavétel helyének kijelölésekor azonban nem elégséges az adott fúrás részletes tanulmányozása: szükséges az egyedi formációk térbeli elhelyezkedésének, összefüggéseinek feltárása is (19. ábra). Ha ezen paraméterek pontos feltárása megtörténik, akkor nagy valószínűséggel kijelölhető egy olyan rezervoár, amelyben biztonságos helye lehet a besajtolt szén-dioxidnak.



19. ábra: Egyszerűsített szelvény a kiválasztott fúrásokon át mutatva az egyes formációk tér- és időbeli kapcsolatukat. Adatok Juhász, szóbeli közlése, valamint a fúrási adatbázisok elemzése alapján

Ezen összefüggéseket is figyelembe vevő módszer első lépése volt a tanulmányozott fúráson (C1, B1, E1, A1 fúrásokon) áthaladó szelvény szerkesztése, amelyen a tanulmányozott Zagyvai,

Újfalui, illetve Algyői, Szolnoki Formáció párok és a pre-pannon aljzatra közvetlenül települő Endródi Formáció tér- és időbeli kapcsolata követhető nyomon (19. ábra).

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetünket kifejezni mindazoknak, akik munkánkban segítettek bennünket. Mindenekelőtt **Szabó Csabának** a folyamatos és esetenként éjszakákba nyúló, kitartó konzultációkért; **dr Juhász Györgynek** türelmes és segítőkész útmutatásaiért; **dr Falus Györgynek** a körültekintő és pontos javaslataiért. A szelvények és adatok beszerzése részben a T-060861 számú OTKA téma (témavezető: Juhász Györgyi) segítségével történt.

Kiemelt köszönet jár továbbá az **LRG** „Kiscsoportjának” bátorító szavaiért és gyors segítségéért, valamint Szabó Zsuzsannának írásunk összeállításában nyújtott hathatós segítségéért.

Ábra- és táblázatjegyzék

1. ábra: CO ₂ és hőmérséklet együttes változása 400 ezer évtől napjainkig (NFFT, 2008).....	3
2. ábra: Az energiamennyiség alakulása lépésenként a betáplált tüzelőanyag energiatartalmának százalékában hagyományos és CCS szénerőművekben (általános esetben) (Sankey, 2008)	7
3. ábra: CO ₂ geológiai tárolásának lehetőségei (Benson és Cole, 2008)	8
4. ábra: CO ₂ sósvizes rendszerekben (Arts et al., 2008 fordította: Hartai, 2009).....	9
5. ábra: A Cspadázódás típusainak eloszlása az idő függvényében (IPCC, 2005).....	10
6. ábra: A Clausius-Clapayron érték negatív (H ₂ O), valamint pozitív (CO ₂) solidusz dőlésiránya a megfelelő fázisdiagramokon. Az ábrán az S- szilárd halmazállapot, L- folyékony és Gas a gáz halmazállapot.	12
7. ábra: A H ₂ O fázisdiagramja az izochorokkal (Fisher, 1976).....	13
8. ábra. A CO ₂ fázisdiagramja a hármasponttal (T _t), a kritikus ponttal (c.p.), valamint az izochor vonalak (Roedder, 1984).....	14
9. ábra: A CO ₂ szivárgás közvetlen környezetében kiszáradó növényzet (Arts et al., 2008, fordította: Hartai, 2009)	15
10. ábra: A CO ₂ -H ₂ O-összetétel 3D-s fázis diagramja, az ábrán LIQ - folyadék, Q - 4 fázis egyszerre van jelen, t _(CO₂-H₂O) – a CO ₂ és a H ₂ O hármaspontja, c _(CO₂-H₂O) – a CO ₂ és a H ₂ O kritikus pontja, SOL - szilárd fázis, VAP- gáz fázis (Diamond, 2000).....	17
11. ábra: A H ₂ O-NaCl rendszer P-T-összetétel fázisdiagramja (Bodnar, 1985) L jelöli a folyékony fázist, V a gázfázist, E az eutektikus pontot.	18
12. ábra: H ₂ O - NaCl rendszer egy dimenziós fázisdiagramja, amelyen megfigyelhető, hogy különböző m/m%-os NaCl tartalom mennyiben módosítja a H ₂ O fázis diagramját	19
13. ábra: Az NaCl- H ₂ O-CO ₂ hármas rendszer fázis diagramja	20
14. ábra: Magyarország földtani térképe, amelyen a szénhidrogén telepek, a sósvizes összletek és nagy ipari CO ₂ kibocsátások (piros körök) vannak kiemelten feltüntetve (Kummer et al., 2003).....	21
16. ábra: Kútkönyvek az Országos Bányászati és Földtani Hivatal Adattárában.....	28
17. ábra: Mikrofilmolvasó az Országos Bányászati és Földtani Hivatal Adattárában	29
18. ábra: Az általunk vizsgált terület elhelyezkedése, valamint a szerkesztett szelvény (19. ábra) nyomvonala.....	30
19. ábra: Egyszerűsített szelvény a kiválasztott fúrásokon át mutatva az egyes formációk tér- és időbeli kapcsolatukat. Adatok Juhász, szóbeli közlése, valamint a fúrási adatbázisok elemzése alapján	33

1. Táblázat. A H ₂ O és CO ₂ legfontosabb adatainak jegyzéke Pitzer (1995) alapján.....	14
2. Táblázat: A1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok	30
3. Táblázat: B1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok.....	31
4. Táblázat: C1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok.....	31
5. Táblázat: D1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok	32

Irodalomjegyzék

- Arts, R., Beaubien, S., Benedictus, T., Czernichowski-Lauriol, I., Fabriol, H., Gastine, M., Gundogan, O., Kirby, G., Lombardi, S., May, F., Pearce, J., Persoglia, S., Remmelts, G., Riley, N., Sohrabi, M., Stead, R., Vercelli, S., Vizika-Kavvadias, O. (2008) Fordította: Hartai, É. (2009): Mit jelent valójában a CO₂ geológiai tárolása?
- Nemzeti Éghajlatváltozási Stratégia stratégia koncepciójának alapjai (VAHAVA 1-42)
- Ellis, A.J. és Golding, R.M. (1963): The solubility of CO₂ above 100 C in water and NaCl solutions. *Am. J. Sc.* 261, 47-60.
- Kummer, I. et al (2003): Magyarország földtani térmodellje. *ELGI Zárójelentés -- Magyar Állami Földtani, Geofizikai és Bányászati Adattár*
- Diamond, L.W. (2000): Introduction to Phase Relations of CO₂-H₂O Fluid Inclusions. *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and applications (edited by Benedetto De Vivo & Maria Luce Frezzotti)*
- Csete, et al. (2005-2009) „Agro 21” kiadvány vol.42-56
- Benson, S. M. & Cole, D. R. (2008). CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements* 4, 325-331.
- Giammar, D.E., Bruant, R.G. & Peters, C.A. (2005). Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217, 257-276.
- Hepple, R., Benson S.M. (2005). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*.
- Juhász, G. (1998). Lithostratigraphy of the Pannonian s.l. formations of Hungarian Neogene deep basins in Hungary. *Bérczi I. - Jámbor Á.: Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana.* .
- Lackner, K.S. (2009). Capture of carbon dioxide from ambient air. *European Physical Journal-Special Topics* 176, 93-106.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L. & Sharp, D.H. (1995). Carbon-Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy* 20, 1153-1170.
- Lake, LW.. (1989). Enhanced oil recovery *Prentinence Hall Inc, Englewood Cliffs New Jersey*, 600.

- Oelkers, E.H. & Cole, D.R. (2008). Carbon Dioxide Sequestration: A Solution to a Global Problem. *Elements* 4, 305-310.
- Roedder, E. (1984). Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12.
- Rubin, E.S. (2008). CO₂ Capture and Transport. *Elements* 4, 311-317.
- Seifritz, W. (1990). CO₂ Disposal By Means Of Silicates. *Nature* 345, 486-486.
- Maurand, N. (2009) szóbeli előadása a CO₂ Geological Storage: Latest Progress konferencián Obergurglben
- Schmidt, C. és Bodnar, R.J. (2000). Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H₂O-NaCl-CO₂ at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 22, pp. 3853–3869
- Bodnar, R.J. és Costain, J.K. (1991). Effect of varying fluid composition on mass and energy transport into the Earth's crust. *Geophysical Research Letters*, 18. kötet, 5. cikk, 983-986. oldalak
- Ross R.B., Kern C.W., Pitzer R.M. (1995). Ab-initio studies of the electronic structure of BE-93, BE-105, BE-111, and BE-123 clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 55. kötet 5. cikk 393-410. oldalak

Duan csoport modellszámításai: http://www.geochem-model.org/fluidinc/h2o_nacl/calc.php
http://www.igmr.ethz.ch/research/fluids/modelling/nacl3d_medium
http://www.sankey-diagrams.com/wp-content/myfotos/o_sankey_015/energy-loss-large.jpg
<http://physics.uwo.edu/~chip/Classes/PHYS1210/Slides/Day39/Phase-diagram-H2O-CO2.gif>