

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

SZÉN-DIOXID FELSZÍN ALATTI ELHELYEZÉSE SZEMPONTJÁBÓL DÖNTŐ GEOKÉMIAI FOLYAMATOK TANULMÁNYOZÁSA

TDK DOLGOZAT

Készítette:
BERTA MÁRTON és KIRÁLY CSILLA

Témavezető:

SZABÓ CSABA, PH.D.

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

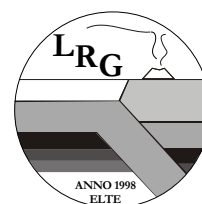
Konzulensek:

DR. FALUS GYÖRGY

ELGI FŐOSZTÁLYVEZETŐ-HELYETTES

KÓZELNÉ DR. SZÉKELY EDIT

BME KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETI FOLYAMATMÉRNÖKI TANSZÉK,
EGYETEMI ADJUNKTUS



Budapest
2010

Tartalom

| | |
|---|----|
| Tartalom..... | 2 |
| Ábra és táblázatjegyzék | 2 |
| Bevezetés | 4 |
| Miért alkalmas Magyarország a CCS-technológia alkalmazására?..... | 11 |
| A CO ₂ környezetre gyakorolt hatása..... | 16 |
| Minták kiválasztása..... | 19 |
| Alkalmazott kísérleti és analitikai technológiák..... | 23 |
| Laboratóriumi kísérletek..... | 25 |
| A kísérletek eredményei és értékelésük..... | 33 |
| Geo1 | 33 |
| Az ICP-MS eredményei..... | 35 |
| Geo2 és Geo 4 közetminták..... | 36 |
| Geo7 és Geo8 minták/kísérleti testek ásványai..... | 40 |
| Összefoglalás..... | 43 |
| Köszönetnyilvánítás..... | 44 |
| Irodalomjegyzék..... | 45 |

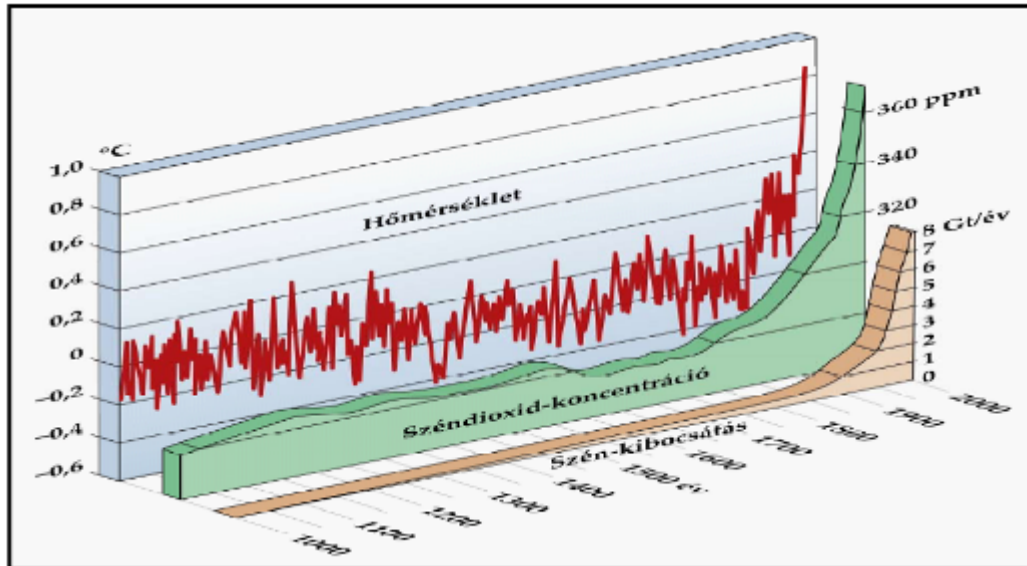
Ábra és táblázatjegyzék

| | |
|---|----|
| 1. ábra: CO ₂ és hőmérséklet együttes változása az elmúlt ezer évben (NFFT, 2008). Az ipari forradalom óta levegőbeli koncentrációja 280 ppm-ről (ppm - milliomodnyi térfogatrész) 380 ppm-re ugrott. Ez a Föld átlaghőmérsékletének növekedését vonta maga után: az ipari forradalom óta, globális átlagban 0,6°C-ot (hazánkban ez a növekedés várhatóan 1,5-1,8 °C lesz 2025-ig) (VAHAVA, 2008)..... | 4 |
| 2. ábra: CO ₂ geológiai tárolásának lehetőségei (Benson és Cole, 2008)..... | 7 |
| 3. ábra: CO ₂ (világos), homokkő ásványszemcséi (szürkés), sós pórúsvíz (sötét) és a kivált karbonát (fehér) (Arts et al., 2008 fordította: Hartai, 2009)..... | 8 |
| 4. ábra: A Csapdázódás típusainak eloszlása az idő függvényében (IPCC, 2005)..... | 9 |
| 5. ábra: A Pannon-üledéksorozatok fejlődése (Juhász, 1992)..... | 12 |
| 6. ábra: Az általunk készített szelvény, melyen a formációk elterjedését vizsgálhatjuk az általunk kijelölt nyomvonalon..... | 13 |
| 7. ábra: Szolnoki Formációból származó vékonycsiszolat fényképe keresztezett nikollal. Melyen láthatóak a főbb ásványfázisok (q-kvarc, cc-kalcit, fp-földpát, mi-csillám), valamint a szenesedett növényi maradványok nyomai (fekete „erek”)..... | 14 |
| 8. ábra: A Szolnoki Formáció elterjedése (Dr. Juhász Györgyi szíves közlése alapján)..... | 14 |
| 9. ábra: Magyarország pre-tercier aljzatterképe, amelyen a szénhidrogén telepek, a sós vizes összetek és nagy ipari CO ₂ kibocsátások (piros körök), általunk készített szelvény nyomvonala (fehér ötszögek) vannak kiemelten feltüntetve (Kummer, 2003 alapján)..... | 15 |
| 10. ábra: A CO ₂ szivárgás fő kockázatai: a) a fedőközet túl nagy permeabilitása (pl. aleurolit túl sok az agyagban); b) Törések kialakulása, vagy korábbi törések reaktiválódása; c) Elszerencsétlenedett, és/vagy felhagyott mélyfúrások (Arts et al., 2008; fordította: Hartai, 2009)..... | 17 |
| 11. ábra: A CO ₂ szivárgás közvetlen környezetében kiszáradó növényzet (Arts et al., 2008, fordította: Hartai, 2009) Nagy mértékű CO ₂ szivárgás esetén az aljnövényzet kipusztul (bal oldali felvétel), kisebb mennyiség esetén láthatóan megritkul (jobb oldali felvétel)..... | 17 |
| 1. táblázat: Az egyes kritériumokat összefoglaló táblázat..... | 19 |
| 2. táblázat: A1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok..... | 20 |
| 3. táblázat: B1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok..... | 20 |
| 4. táblázat: C1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok..... | 21 |

| | |
|---|----|
| 12. ábra: A D1-es fúrást összefoglaló kép, melyen feltüntettük a litológiai adatokat, a magok fényképét, valamint keresztezett Nicollal készült csiszolatfényképeket, rövidített csiszolat leírással. | 22 |
| 13. ábra: Az 5w/w%-os NaCl-oldatban ázó kőzet minták, a mintatartó üvegcsonak és a "bomba". | 24 |
| 14. ábra: A kísérletekhez használt nagynyomású bomba összeszerelt állapotban. | 25 |
| 15. ábra: A kísérleti és anyagvizsgáló módszerek áttekintő ábrája. | 26 |
| 16. ábra: A kiválasztott kőzetmag 6 vizsgált homokkő darabjából számolt átlagos telítési görbe. A „-1” időpont a vákuumos telítés előtti, kiszáritott tömeget jelenti. | 28 |
| 17. ábra: A 15-ös magot alkotó homokkő ásványainak átlagos szemcsemérete és relatív szórása. A rövidítések jelentése: q: kvarc, cc: kalcit, fp: földpát, mu: muszkovit, bio: biotit, törm+por: törmelék és finom szemcsés állomány. | 29 |
| 18. ábra: A vizsgált homokkő ásványos összetétele. A rövidítések jelentése: q:kvarc, cc: kalcit, fp: földpát, mu: muszkovit, bio: biotit, törm+por: törmelék és finom szemcsés állomány. | 30 |
| 19. ábra: SEM-el készített visszaszórt üzemmódban készült kép homokkő csiszolatról, amelyben dol: dolomit, cc: kalcit, bio: biotit, mu: muszkovit, q: kvarc és kfp: káliföldpát szemcséket jelöli. | 31 |
| 20/A. ábra: Tört felületről szekunder elektron üzemmódban készült SEM felvétel, amelyen láthatók a fő kőzetalkotók (q:kvarc, a:agyagásványok). | 32 |
| 20/B. ábra: Tört felületről készült SEM felvétel visszaszórt elektron üzemmódban, amelyen az ab: albit, q: kvarc, cc: kalcit, py: pirit szemcséket jelölik. | 32 |
| 21. ábra: A kalcit oldódását jelző modellszámítások (görbék), és kísérleti eredmények (pontok) a hőmérséklet függvényében. Az egymás feletti görbék a különféle nyomásokon lezajló folyamatokat ábrázolják (Duan et al 2002). | 33 |
| 22. ábra: SEM felvétel visszaszórt üzemmódban a Geo2 kőzet tört felületéről a kezelés előtt Az ab az albitot, q a kvarcot, cc a kalcitot, míg py a pirit szemcséket jelöli. | 34 |
| 23. ábra: A Geo 1-es kísérlet nyomásváltozása. | 34 |
| 24. ábra: A Geo 1 minta egy kalcitján jól láthatóak az oldódási formák. A képen cc: kalcitot, q: kvarcot jelöl. | 35 |
| 5. táblázat: Az ICP-MS mérések eredményei, ppm (milliomodnyi rész) koncentráció mértékegységben. | 36 |
| 25. ábra: A bombában jellemző nyomás változása az egyes kísérletek alatt. | 37 |
| 26. ábra: A Geo2 mintáról szekunder elektron üzemmódban készített felvétel, melyen jól láthatóak a kalcit (cc) oldódási formái. Emellett a kfp: káliföldpát, rgt.szil.:agyagásványok, q: kvarc rövidítéseket alkalmaztuk. | 38 |
| 27. ábra: A kalcit három különböző megjelenési formája a Geo 2 mintában. A cc: kalcitot, a rgt. szil. agyagásványt jelent. | 39 |
| 28. ábra: A kalcit (cc) oldódási formája a Geo 4 kísérletben, melyen jól láthatóak a kis nyomáson történő oldódás nyomai (lekerekített formák). | 39 |
| 29. ábra: A kezeletlen kalcit felszíne másodlagos elektronok által létrehozott képen. | 40 |
| 30. ábra: A kezeletlen kalcit felszíne visszaszórt elektronok által létrehozott képen. | 40 |
| 31. ábra: A kalcit spektruma. Jól láthatóan semmilyen más főelem nem mutatható ki a Ca-n kívül. | 40 |
| 32. ábra: A Geo 7 és Geo 8 bombáinak nyomásváltozása az idő függvényében. | 41 |
| 33. ábra: A Geo7 minta a lehető legkisebb nagyításnál. A kép felső részén látható az oldódások által a sima felületekre gyakorolt hatás, míg alul az érintetlen felszín figyelhető meg, ez nem merült bele a sósvízbe. | 41 |
| 34. ábra: A Geo7 minta felszíne kis nagyításnál, ahol a sósvízbe bemerülő illetve a csak CO ₂ -dal érintkező részek határa látható. | 41 |
| 35. ábra: A Geo7 minta, és a rajta található vízcsepp nyoma nagy nagyításnál. | 42 |
| 36. ábra: A Geo7 minta az elérhető legnagyobb nagyításnál. | 42 |
| 37. ábra: A Geo 8 minta felszínén megjelenő formák az alattuk található kristályoknak megfelelő irányítottságot mutatják. | 42 |
| 38. ábra: A Geo 7 mintán található kristályosodási formák. | 42 |

Bevezetés

A XXI. század egyik legnagyobb problémája a globális klímaváltozás lehet. A felmelegedés egyik fő okozójának, ahogyan az 1. ábrán is látható, a légköri CO₂ koncentrációjának növekedését tartják. A klímaváltozás következtében egyre gyakoribbak az extrém időjárások, fokozottan gyorsul az élőlények életterének változása, így például a különféle állatok által hordozott betegségek elterjedése is, stb. (IPCC, 2007; WHO, 1990).



1. ábra: CO₂ és hőmérséklet együttes változása az elmúlt ezer évben (NFFT, 2008). Az ipari forradalom óta levegőbeli koncentrációja 280 ppm-ről (ppm - milliomodnyi térfogatrész) 380 ppm-re ugrott. Ez a Föld átlaghőmérsékletének növekedését vonta maga után: az ipari forradalom óta, globális átlagban 0,6°C-ot (házánkban ez a növekedés várhatóan 1,5-1,8 °C lesz 2025-ig) (VAHAVA, 2008).

Ezen hatások csökkentésére született meg 1997-ben a Kiotói Jegyzőkönyv, amely elsőként mondta ki az antropogén eredetű CO₂ emissziójának csökkentési kötelezettségét. 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 energiaszektor gyökeres átalakítása: a megújuló energiaforrások elterjesztése és a hatékonyság növelése. Továbbá cél a már használatban levő fosszilis energiahordozókon alapuló technológiák környezetkímélőbbé tétele, ennek egy hatékony eszköze lehet az ipari folyamatok során keletkező CO₂ elkülönítése és ennek felszín alatti tárolása továbbá hosszú távú megkötése (Carbon Capture and Sequestration - CCS). Fontos azonban tudatában lenni annak, hogy egy CCS-technológiát alkalmazó erőmű, habár klímabarát (mert üvegházhatású gáz kibocsátása az eredeti emissziójának mintegy 10-15%-a) *nem megújuló energiaforrás*, így ezeknek nem is lehet konkurens, hiszen fosszilis energiaforrásokat használ, tehát hosszú távon 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, ahogyan azt az EU-irányelv is előírja.

A CCS alkalmazásának közösségi szintű jogi háttérét az Európai Unió Klíma- és Energiacsomagjának részét képező, a szén-dioxid geológiai tárolásáról szóló **2009/31/EK** Irányelv, illetve az üvegházhatást okozó gázok kibocsátási egységei az Európai Közösségen belüli kereskedelmi rendszerének létrehozásáról és a 96/61/EK tanács Irányelv módosításáról szóló **2003/87/EK** Irányelv adja.

A 2009/31/EK Irányelvet az uniós tagállamoknak, így hazánknak is 2011. június 25-ig kell átültetniük nemzeti jogrendjükbe. Ezen dolgozat írásának idejéig az átültetéssel kapcsolatos minisztériumközi egyeztetés már elindult az érintett államigazgatási szervek között, egyelőre azonban csak a jogszabály-előkészítés zajlik. A CCS vonatkozásában tehát jelenleg nincs hatályos magyar jogszabály.

A szén-dioxid elkülönítése és elhelyezése (CCS) olyan technológiai folyamat, amelynek során a szén-dioxid valamely gázkeverékből (általában ipari folyamatokhoz kapcsolódó füstgázból) elkülönítése, majd felszín alatti tárolása történik. A módszer célja, hogy csökkentse a légkörbe kerülő CO₂ mennyiségét, 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 mindig valamely pontszerű forrás emissziójának jelentős csökkentése, elsősorban a fosszilis tüzelőanyagokat felhasználó hőerőművek, ipari létesítmények (pl. kőolajfinomítók, cementművek) esetében.

Az első lépés tehát a CO₂ leválasztása a füstgázból, amelynek ma jelenleg három fő, ipari gyakorlatban már rendelkezésre álló módszere alkalmazható (Rubin, 2008), amelyek az égetés utáni elkülönítés, égetés előtti megkötés és az oxigénben égetés.

Az égetés utáni elkülönítés ezek közül a legelterjedtebb, ennek során a jelenleg is használatos égetési módszerek tovább alkalmazhatók, ekkor a keletkező füstgáz szén-dioxidot, valamint egyéb komponenseket tartalmaz, amelyeknek füstgázból való eltávolítása jelenleg is kötelező (NO_x, PM10 /10µm alatti aeroszolok/, SO₂). A CCS alkalmazásakor egy abszorberrel, amelyben általában monoetanolamin-tartalmú oldószer, elnyelik a szén-dioxidot. Ezután a telített folyadék a regenerátorban (hő hatására) leadja az elnyelt szén-dioxidot, amely így már nagy tisztaságban haladhat tovább a tárolás helyszínére (folyadék halmazállapotban).

Az **égetés előtti megkötés** módszerének előnye, hogy nem igényli a már meglévő gázturbinás és szén alapú gózturbinás rendszerű hőerőművek nagymértékű átalakítását, valamint, hogy a gáztisztító rendszer jelenleg is használatos más, ipari gáztisztítási eljárásokban. Fő hátránya a többi módszerhez képest, hogy kicsi a hatásfoka. A módszer egyszerűsített folyamata (IGCC: integrated gasification combined cycle) itt is régóta ismert: ez a kőszén gázosítása, vagyis a vízgőzt izzó szénre fűjják, ennek során szintézisgáz (CO és H₂) képződik. A következő lépés a képződő gázkeverék egyéb szennyeződésektől (főleg H₂S) való megtisztítása, az iparban szintén régóta ismert és használt eljárásokkal, majd a szénmonoxid CO₂-dá oxidálása, ami egy külön reaktorban zajlik. Ezt követi a

H₂ leválasztása. Végül a szén-dioxidot elszállítják, a H₂ pedig felhasználható gázturbinában való égetésre, valamint piaci értékesítésre is, lehetőséget teremtve a hidrogén-alapú technológiáknak (Oelkers és Cole, 2008).

Az **oxigénben égetés** során az égést tápláló gáz 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. Ekkor nagy tisztaságú szén-dioxid marad vissza. Alkalmazására eddig csak kis léptékben került sor Németországban, mintegy 10 MW teljesítménnyel (Würdeman, 2010).

Jelenleg felvetődött az a kutatási irány, amely szerint nem kell leválasztást végezni, a füstgáz valamennyi komponensével együtt (SO_x, NO_x) beszajtolható (Chen és Han, 2010)

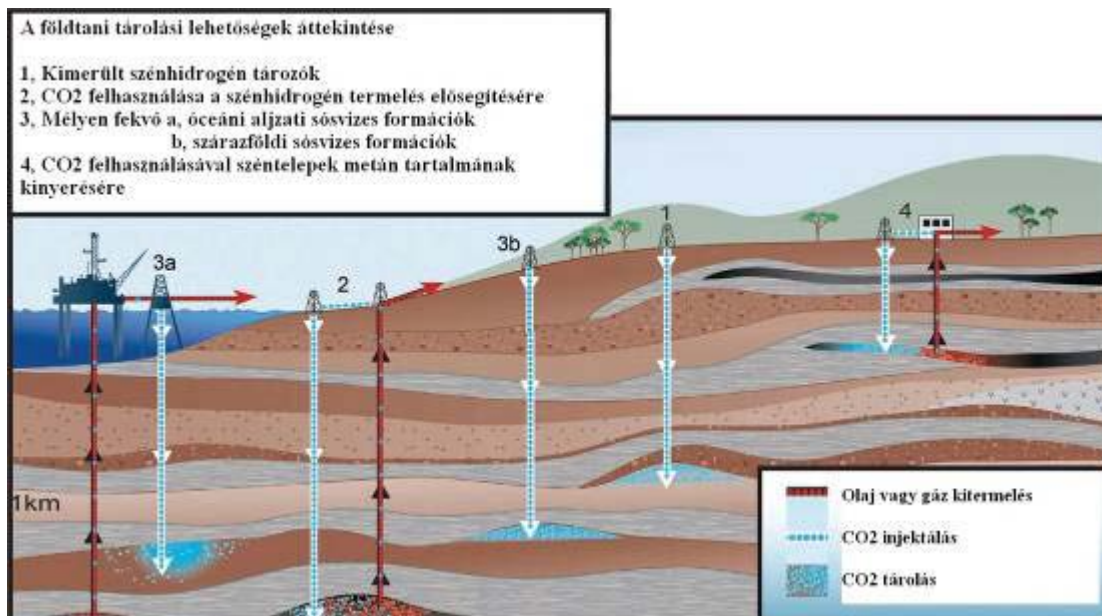
A leválasztást követően a szén-dioxidot folyadék halmazállapotban a tárolás helyszínére kell juttatni, ehhez alkalmazható csővezetékes, tankhajós, valamint köz- és vasúti szállítás is (Rubin, 2008).

A szuperkritikus állapot (30,978 °C és 73,77 bar) elérése csak a tárolóba való elhelyezéskor előnyös, a biztonságos megkötődéshez szükséges, mivel a szén-dioxid ebben az állapotban igen reakcióképes, így könnyebben és gyorsabban képes karbonáttá alakulni, ha a megfelelő kationokat tartalmazó litológiai környezetbe jut (Oelkers és Cole, 2008).

A tárolás különféle geológiai tárolókban történik, hogy mi játszódik le a tárolóban azt tanulmányozzák laboratóriumokban, valamint a természetes CO₂ tárolókban egyaránt. Ilyen tárolók található hazánkban is például Répcelakon, ahol mintegy 1500 m mélységben található nagy mennyiségű CO₂ egy agyagos fedőjű antiklinálisban (pl. Stenhouse, 2009), de nem szabad elfeledkeznünk a Balaton-felvidéki savanyú vizekről és az Erdélyben található borvizekről sem. A szén-dioxid karbonát (ásványos) formájában való kiválása és megkötődése természetes, spontán folyamatokban is megfigyelhető pl. Omán területén, ahol évente mintegy 100 t CO₂ kötődik meg felszíni nyomáson és hőmérsékleten a Smail ofiolitban a peridotit karbonátosodása. Itt a Mg-gazdag olivinből és piroxénből víz jelenlétében szerpentinit keletkezik, ami a CO₂ hatására átalakul magnezitté, ami erek formájában jelenik meg a kőzetben (Kelemen és Matter, 2008). A CO₂ mesterségesen létrehozott tárolására az alábbi lehetőségek állnak rendelkezésre.

A tárolás 3 féle geológiai tárolóban lehetséges, ezek a kimerült szénhidrogén-telepek, a mafikus (elsősorban bazalt) kőzettestek és a sósvizes rendszerek, az utóbbi Magyarországon tekintetében a legjelentősebb.

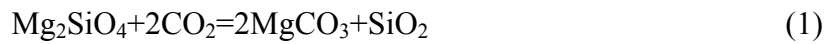
A kimerült szénhidrogén-telepeknél az ipari folyamat során elkülönített és csővezetéken, vagy tartályhajóval elszállított szén-dioxidot egy, azt hosszú távon visszatartani képes felszín alatti porózus kőzetformációba kell sajtolni (2. ábra). Magát a beszajtolási eljárást a Világon elsők között (az 1960-as évek végétől) hazánkban is alkalmazzák, azonban a cél kezdetekben nem a szén-dioxid légkörbe jutásának megakadályozása, hanem a kimerülőben levő szénhidrogén (főleg kőolaj) telepek hozamának növelése volt (Oelkers és Cole, 2008).



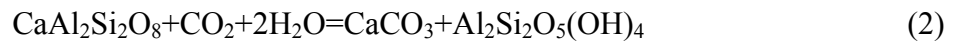
2. ábra: CO₂ geológiai tárolásának lehetőségei (Benson és Cole, 2008).

Ennek az eljárásnak a nemzetközi rövidítése EOR (enhanced oil recovery). A módszer alapja, hogy a CO₂ lejuttatásakor nem (csak) „kihajtja” a kőolajat, hanem az olaj viszkozitásának csökkentésével könnyíti meg a kitermelést (LW, 1989). Az EOR eljárás során injektált CO₂ forrása eleinte a szénhidrogénben oldott és onnan eltávolított CO₂ volt. Később azonban előtérbe került a korábban említett, ipari-energetikai folyamatokból leválasztott CO₂ felhasználása (Rubin, 2008). Ez utóbbira jó példa az Egyesült Államokbeli Beulah szénelgázosító 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 zártak. Ez alapján valószínűsíthető, hogy 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 vissza a felszínre. A módszer másik jelentős előnye, hogy a már megkezdett EOR projektek tovább üzemeltethetők mint CO₂ nyelők és, hogy rendelkezésre áll a szükséges technológia és infrastruktúra nagy része

Mafikus (elsősorban bazalt) kőzettestekben a pórusokba történő besajtolás helyett a következő folyamat játszódik le: a CO₂ megfelelően nagy koncentrációja esetén viszonylag kis hőmérsékleten reagál a jelenlévő kőzetalkotó ásványokkal (elsősorban piroxénnal és olivinnel), így felszabadítva a Mg²⁺ ionokat, amelyekből azután (a legtöbb helyen jelen levő pórusvíz jelenlétében) magnezit (MgCO₃) képződik. Kevesebb CO₂ esetén is létrejöhet hasonló reakció, azonban ekkor elsősorban a Ca-gazdag plagioklászból kalcit (CaCO₃) képződik. Ugyanez a módszer alkalmazható az előzőekkel kombinálva is: az óceán frissen képződő aljzatának bazaltos anyagába is, illetve a felette lévő karbonátos üledékekbe történő sajtolás során is (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

A második egyenletben leírt reakció a Pannon-medence üledékes kőzeteiben is jelen levő anortit-tartalmú földpát átalakulásai miatt fontos eleme a TDK keretében vizsgált folyamatoknak is.

Ez az átalakulás a természetben légköri nyomáson és felszíni hőmérsékleten is megfigyelhető (pl. előzőekben említett Ománban), bár ott a reakciók csak lassan zajlanak le (Giammar et al., 2005). A folyamat meghatározó lépése („szűk keresztmetszete”) a szilikátásványok lassú disszociációja (Oelkers és Cole, 2008). Ennek gyorsítása igen fontos lenne a CCS biztonságosabbá tétele szempontjából, hiszen a karbonát formájában kötött szén-dioxid nem tud a felszínre migrálni sem földrengéskor, sem egyéb tektonikai folyamat során. Oelkers és Cole (2008) tanulmánya szerint szerves és szervetlen savak, vagy bázisok hozzáadása szintén elősegítheti a kívánt folyamatokat.

Sós vizes rendszerek a legtöbb kontinensen nagy területeket foglalnak el azok az üledékes kőzetek, amelyek pórusai nagyobb mélységben (általában >1 km) rendszerint sós vízzel telítettek. Ezek a vizek nem alkalmasak sem emberi fogyasztásra, sem ipari-mezőgazdasági hasznosításra. Amennyiben ezek a rétegek megfelelően izoláltak a környezetüktől, úgy lehetséges ide is szén-dioxidot sajtolni. Erre jó példa a norvég Statoil Sleipner nevű projektje az Északi-tengeren, amely esetben a miocén korú Utsira homokkő formáció szolgál szén-dioxid tároló formációként (Torp és Gale, 2004). A 3. ábra a szén-dioxid - sós víz - tározóközet ásványszemcséi alkotta hármas rendszerre mutat be egy példát. A sós vizes rendszerben a víznél kisebb sűrűségű CO₂ felfelé mozog, eközben a kőzet ásványszemcséit oldja és új (karbonát) ásványokat formál.

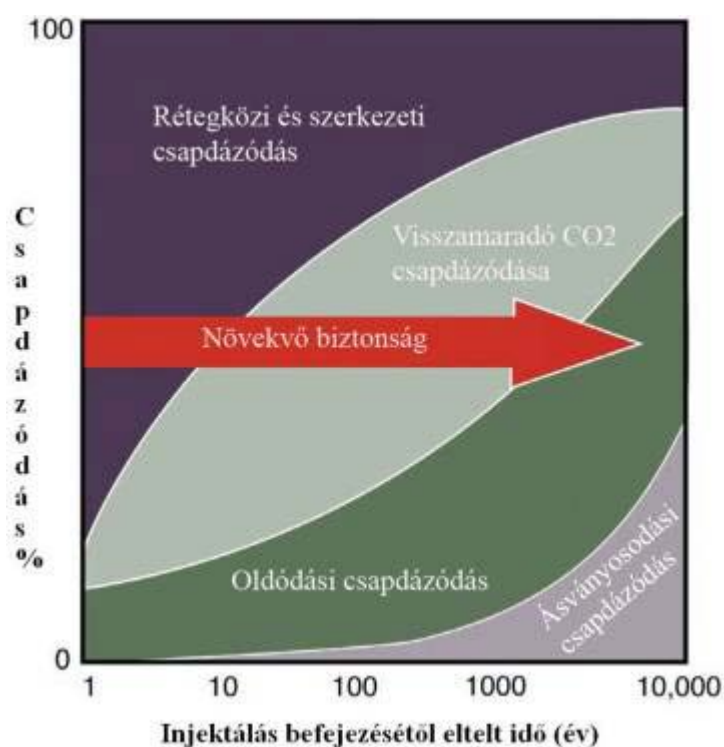


3. ábra: CO₂ (világos), homokkő ásványszemcséi (szürkés), sós pórusvíz (sötét) és a kivált karbonát (fehér) (Arts et al., 2008 fordította: Hartai, 2009).

Az itt várt – és a(1) illetve (2)-es egyenletekben korábban leírt – reakciók időbeli lefolyását mutatja az 4. ábra, amelyen az látható, hogy az injektálást követően időben hogyan változik a bejuttatott CO₂

egy-egy megkötődési formái a tárolóban. Kezdetben csak a pórusokban tartózkodik a besajtolt szuperkritikus szén-dioxid, ez viszonylag rövid idő alatt (azaz még a művelés időtartama alatt) egyensúlyi reakciókban disszociál a jelen levő felszín alatti vizekben és eloszlik a rezervoárban (Oelkers és Cole, 2008).

Hosszú távon kezd jelentékenyebb mértékben bekövetkezni a tárolás valódi biztonságát jelentő karbonátosodás folyamata (ld. a mafikus tárolás ásványátalakulási reakcióegyenleteit), 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 a sósoldatban levő szén-dioxid sem tud kijutni, ha a fedőközet valamilyen okból mégsem jelentene elégséges védelmet.



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

A fentiek alapján jól látható, hogy a CCS-technológia alkalmazása szempontjából a megfelelő rezervoárok megtalálása és a tárolókapacitás becslése elsődleges fontosságú, hiszen a leválasztott szén-dioxid elhelyezése során egyértelműen a megfelelően biztonságos és elegendően nagy tároló biztosítása jelenti a szűk keresztmetszetet. Kapacitás felmérését célzó kutatásokat végez Magyarországon az ELGI (Eötvös Loránd Geofizikai Intézet). E kutatás mellett azonban szükségesek a tárolásra, illetve az eközben zajló fizikai és kémiai folyamatokra irányuló kutatások, amelyek teljesebb megértéséhez további kísérleti és elméleti munka egyaránt szükséges.

TDK dolgozatunk célja egy lehetséges tároló formáció részletes megvizsgálása és eredményeinek bemutatása. A laboratóriumi vizsgálatok során kísérletet teszünk olyan fizikai és kémiai körülmények létrehozására, amelyek nagyon hasonlítanak a besajtolás során kialakuló környezethez. Munkánk során azt vizsgáljuk, hogy a potenciális tároló kőzetben milyen típusú reakciók zajlanak, ezek a reakciók milyen sebességgel mennek végbe és hogyan befolyásolják a kőzet porozitását, permeabilitását és kőzetmechanikai tulajdonságait. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kutatások jelenleg is folynak, így a dolgozatunknak nem célja a végleges következtetés, mivel eredményeinkkel újabb és újabb kérdés merült fel.

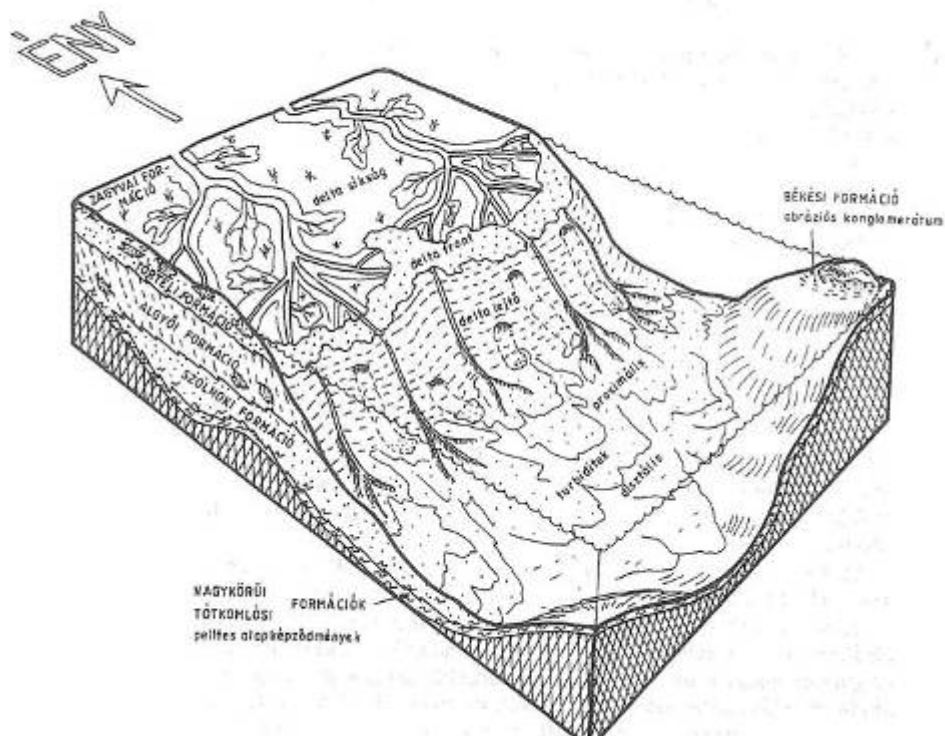
Miért alkalmas Magyarország a CCS-technológia alkalmazására?

A CO₂ biztonságos tárolásához, azaz a CCS-technológia egyik legkritikusabb egységéhez elengedhetetlen a jól kiválasztott tároló kőzettest. A tárolórendszer geológiai környezetének és fejlődéstörténetének egyaránt döntő szerepe van a rezervoár minősítésében. Magyarország a Pannon-medence része, amelynek nagy területén található a már a bevezetésben említett, medence kitöltő üledékként megjelenő sósvizes rezervoárok. A medence rétegsora jól ismert, mivel a területen az 1950-70-es években több, mint tízezer kutatófúrás mélyült, amelyek átszelték a medencék üledékeit. Ezen kívül intenzív geofizikai kutatások is folytak a területen (Juhász, 1998).

A Fejlődéstörténeti összefüggések

CO₂ tárolás szempontjából - a medence kitöltő üledékek közül - elterjedését, kifejlődését, vastagságát és leszigeteltségét tekintve az alsó-pannon rétegsor tűnik a legalkalmasabbnak, így jelen dolgozatunkban csak az itt megtalálható kőzetekkel, azaz egy tároló és azt regionálisan lefedő kőzetpárral, vagyis a Szolnoki és az Algyői Formációval foglalkozunk. Az alsó-pannon rétegek 7,246 millió éve kezdtek leülepedni, ami körülbelül 2 millió évig tartott. E rétegsor utolsó formációja az Algyői Formáció, amely a 5. ábrán megfelel a delta lejtővel (Juhász, 1992)..

A Pannon-medence területén a lefűződött, 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 a tóba (beltengerbe), leülepítve kisebb-nagyobb hordalékmennyiségüket. A legjelentősebb mennyiségű üledék az Alföldön ÉNy-ről, valamint ÉK-K-ről érkezett (5. ábra).



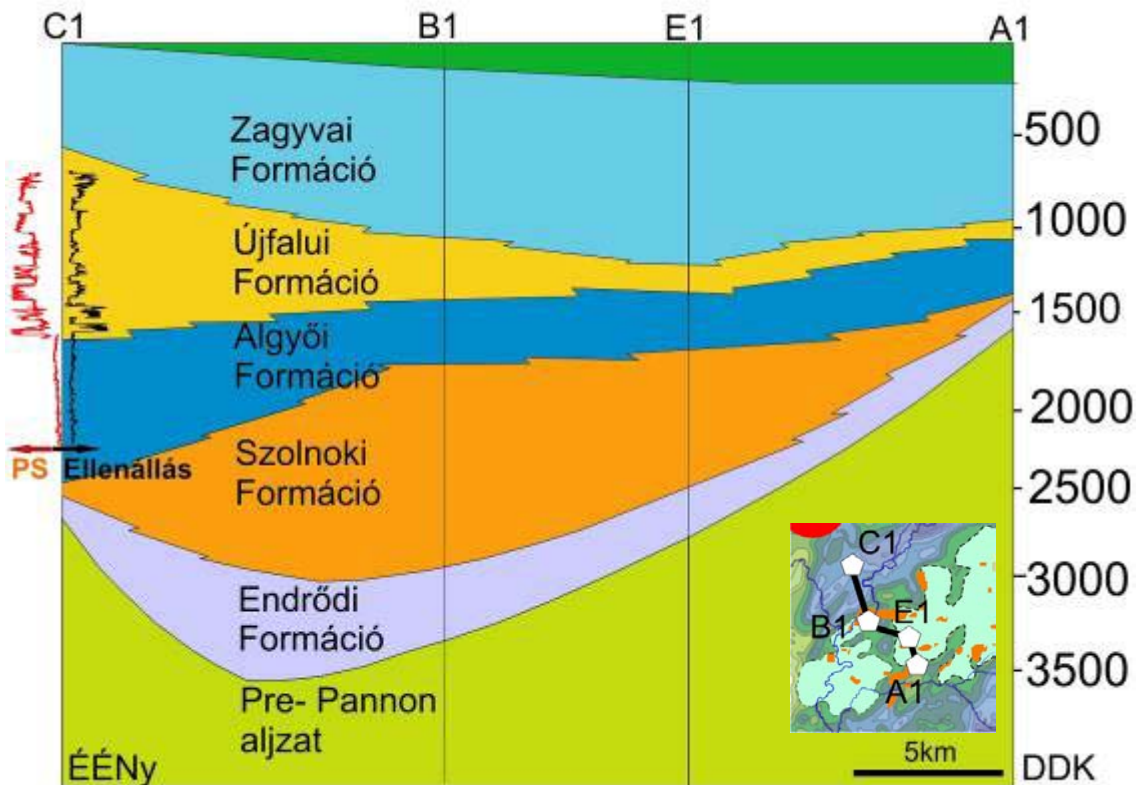
5. ábra: A Pannon-üledéksorozatok fejlődése (Juhász, 1992).

A Pannon-tó mélysége rendkívül változó volt, egyes süllyedékekben akár a 800 métert is meghaladhatta, ilyen terület például a Jászsági-medence. A mély zónákban, ahová kezdetben üledékanyag nem, vagy csak 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 (5. ábra). Ez a két közettani kifejlődés (agyagos és homokos) alkotja a Pannon üledékek - a CCS-technológia alkalmazása szempontjából - legfontosabb tárolóközeteit (Szolnoki Formáció), és az azt lezáró fedő közeteket (Algyői Formáció). Ezeket mint képződmény (tározó-fedő) „párokat” tárgyaljuk a továbbiakban.

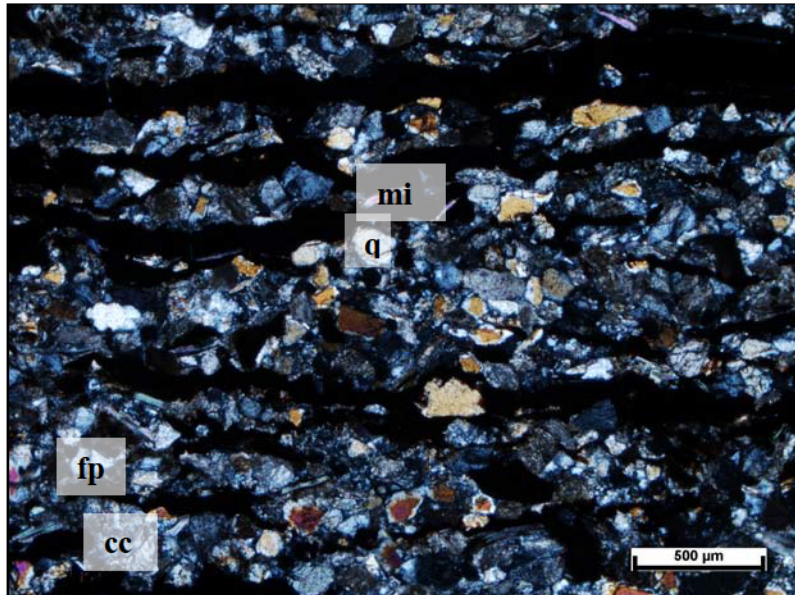
Szolnoki Formáció

A formáció vastagsága az 1000 m-t is elérheti (6. ábra). Közettani szempontból a formációt vékonyabb-vastagabb finomszemcsés homokkő, aleurolit és agyagmárga váltakozása jellemzi.

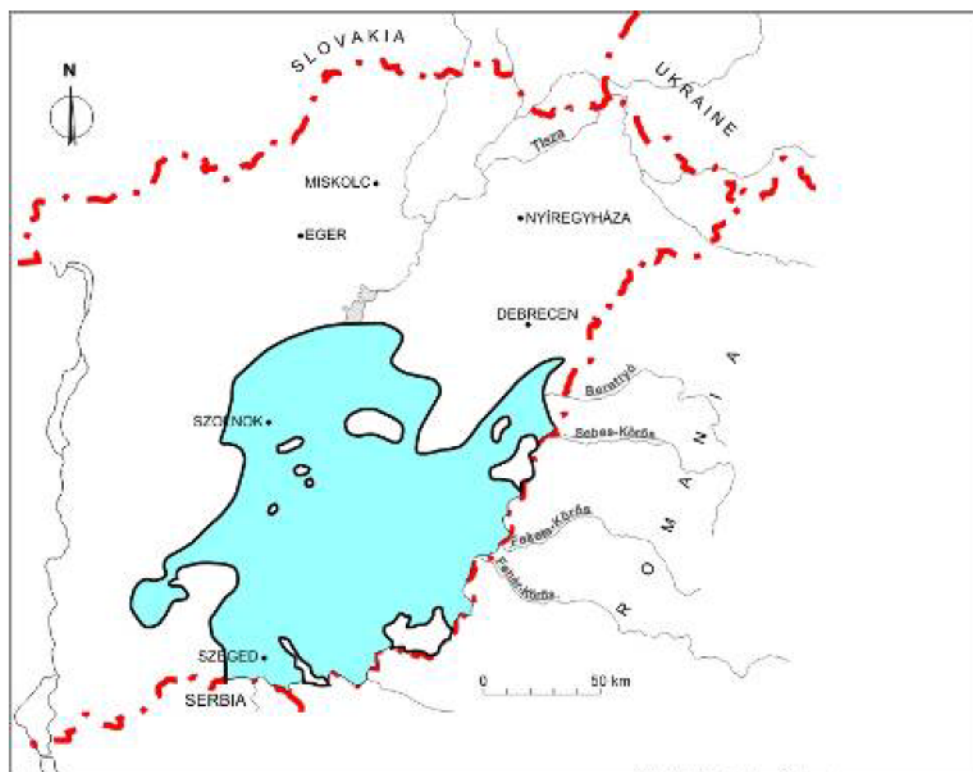


6. ábra: Az általunk készített szelvény, melyen a formációk elterjedését vizsgálhatjuk az általunk kijelölt nyomvonalon.

A homokkövek finomszemcsésék, karbonátos kötőanyagúak, mind összetételbeli, mind szöveti szempontból közepesen érettek. Főbb ásványos összetétele: kvarc, kalcit, csillám, földpát(7.ábra). 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 a miocén?! 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 (8. ábra) mint lehetséges tároló kőzettestet tervezzük vizsgálni az előző évben elvégzett adattári, és irodalmi feldolgozással, valamint az ideai fűrőmag-mintavételezéssel.



7. ábra: Szolnoki Formációból származó vékonycsiszolat fényképe keresztezett nikollal. Melyen láthatóak a főbb ásványfázisok (q-kvarc, cc-kalcit, fp-földpát, mi-csillám), valamint a szenesedett növényi maradványok nyomai (fekete „erek”).



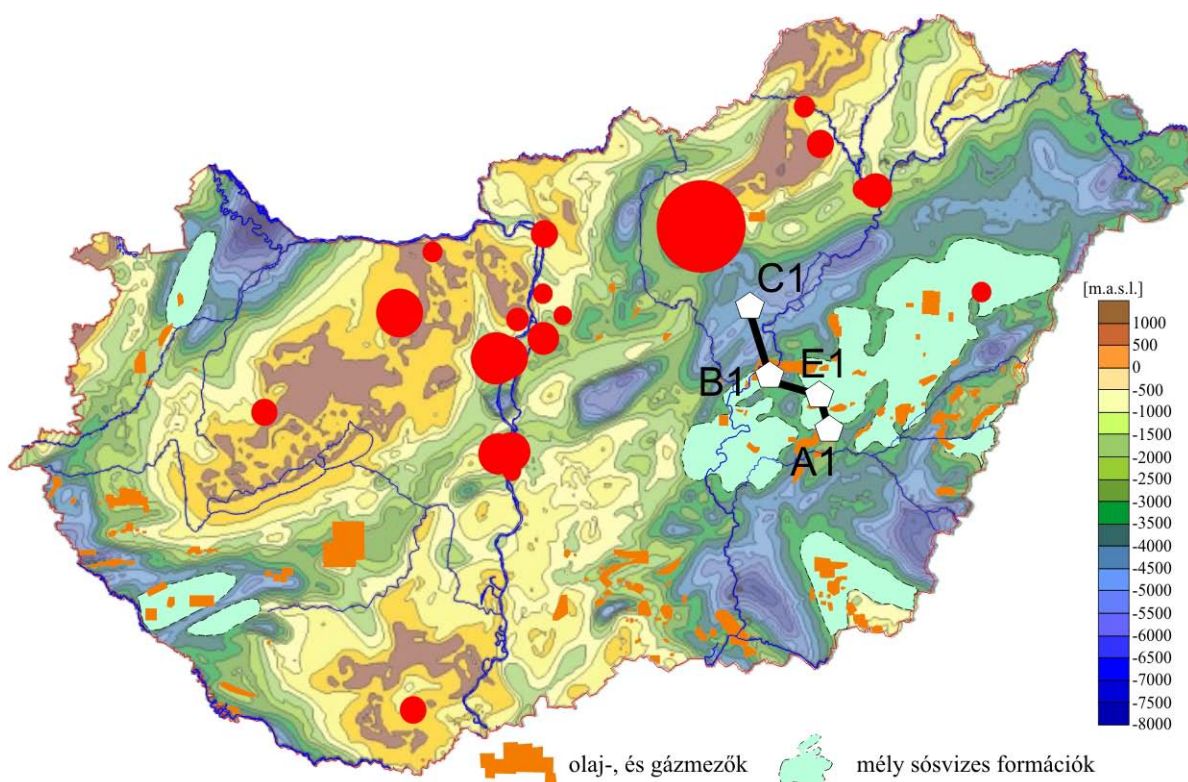
8. ábra: A Szolnoki Formáció elterjedése (Dr. Juhász Györgyi szíves közlése alapján).

Algyői Formáció

A Szolnoki Formációra túlterjedő módon települ. A legmélyebb területeken a formáció vastagsága a 900 métert is elérheti, míg az alaphegységi kiemelkedések fölött és a medence peremek irányában jelentős mértékben elvékonyodik, vastagsága itt csak 100-200 méter. Különböző gravitációs, illetve

mederben lerakódott homokkőtestek is települhetnek a rétegsorban. A formáció az Alföld nagy részén a deltalejtő fáciest képviseli. Az Algyői Formáció a fő behordási irányoktól távolabb, a medence peremén, a litorális és szublitorális zóna üledékes képződményeit, a partközeli beltengeri üledékes fáciéseket egyaránt tartalmazza.

A formációt alkotó kőzet felépítése általában agyagmárga és aleurolit. A rétegek dőlése 5-7° közötti, de elérheti a 18-20°-ot is. Az Algyői Formáción belül a deltalejtő, a pelites mélymedence és a bazális márga litofációk nem különíthetők el, így itt a formáció vastagsága jelentősen megnövekszik. A CO₂-elhelyezés szempontjából az Algyői Formációt mint a Szolnoki Formáció potenciális fedő kőzettestét tekinthetjük.



9. ábra: Magyarország pre-tercier aljzattérképe, amelyen a szénhidrogén telepek, a sósvizes összletek és nagy ipari CO₂ kibocsátások (piros körök), általunk készített szelvény nyomvonala (fehér ötszögek) vannak kiemelten feltüntetve (Kummer, 2003 alapján).

A fenti ábrákból (8 és 9) látható, hogy a nagy hazai CO₂ pontforrások (Mátrai Hőerőmű, Budapest, Miskolc, stb.), és a Szolnoki Formáció együttes elhelyezkedése több ponton is lehetővé teszi a CCS szállítási moduljának gazdaságos kivitelezését, vagyis 500 km-en belül van (Bachu, 2009). Erre egy jó példa a Jászsági-medence és környezete.

A CO₂ környezetre gyakorolt hatása

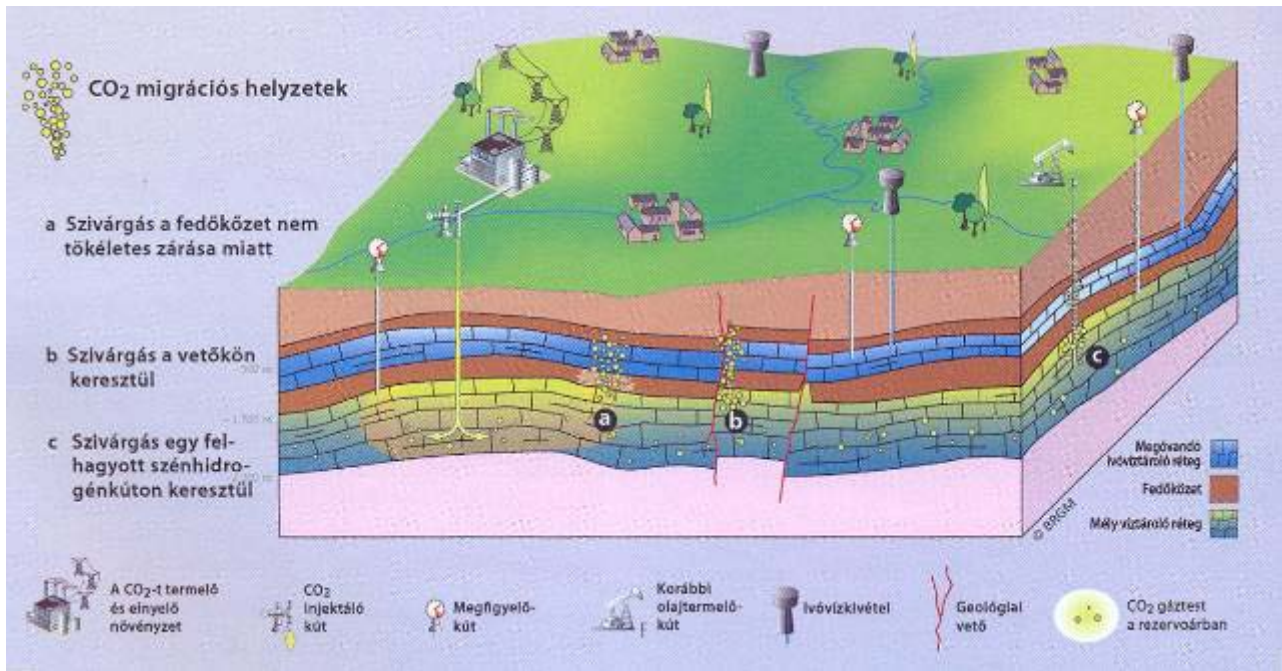
A Föld felszínén a CO₂ színtelen, szagtalan, a levegőnél nagyobb sűrűségű, üvegházhatású, százalékos koncentrációban toxikus gáz. A CO₂ fizikai és kémiai tulajdonságai mellett kiemelten fontosak biológiai tulajdonságai is, hiszen egyaránt hat az emberi szervezetre és a környezetre is. A szén-dioxid a környezetben az atmoszféra egyik kis mennyiségű komponense, így csak akkor érezzük hatását, ha nagyobb koncentrációban van jelen. Ez az ember esetében 50000 ppm-es (5 m/m%-os) mennyiségben fejfájást, szédülést és émelygést okoz. Ezen érték feletti mennyiség akár halálos is lehet, ha túl sok ideig érvényesül a hatása és ha a levegő oxigén tartalma 16 m/m% alá csökken – ekkor fulladás következhet be.

A CO₂ légköri részarányának növekedése (1. ábra), amint már a bevezetőben is utaltunk erre, egyaránt forrása lokális és globális problémáknak. Ezek a szélsőséges éghajlati események (hurrikánok, árvizek, viharok, hőhullámok, aszályok) gyakoriságának és intenzitásának növekedése, amelynek eredményképpen fokozódik a talajerózió (sárlavinák), változik a felszín alatti vizek mennyisége és megváltoznak áramlási viszonyai.

Emellett nő a földcsuszamlások, jégesők, erdőtűzek valószínűsége, amelyek az előző hatásokkal együtt a mezőgazdasági termelést és az ivóvíz-ellátást komolyan veszélyeztethetik (IPCC, 2007). További veszélyforrás, hogy a megemelkedett CO₂ koncentráció és hőmérséklet megváltoztatja az egyes kártevők, kórokozók fejlődési sebességét és elterjedését, illetve a kiváltott tünetek jellegét és mértékét (Petrányi et al., 2007). Ez a változás a szintén változó körülmények miatt a cserélődő növény- és állatállományra különösen kockázatos lehet. Ilyen például a kullancsok számának emelkedése, ezzel együtt a Lyme-kór és agyhártyagyulladás kockázatának növekedése (WHO, 1990).

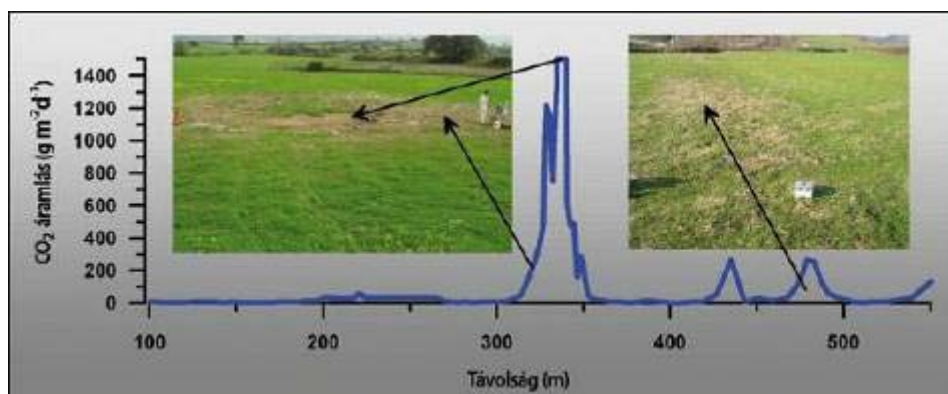
Mindezen, emberiségre nézve közvetlen hatások mellett, a közvetetten károsító jelenségek is megfigyelhetők. Ilyen a felszíni és felszín alatti vizek savasodása, a bioszféra egyedszámának és faji diverzitásának csökkenése, valamint a tengerek szintjének emelkedése.

Lokális hatások elkerülése miatt is fontos a CCS szempontjából a biztonságos tároló kialakítása. A szén-dioxid felszín alatti elhelyezése során a nem megfelelően megválasztott tároló formáció, vagy kúthiba miatt előfordulhat szivárgás, ennek lehetséges fajtáit a 10 ábra mutatja. Az így kiszabadult CO₂ a levegőben hamar eloszlik, még kis szélsébség mellett is, ezért csak speciális morfológiai helyzetben jelent közvetlen veszélyt. Erre az esetre egy sajnálatos példa az afrikai Nyos-tó mélyen fekvő környezetében, 1986-ban vulkáni eredetű CO₂ okozta példátlan pusztítás (Cotel, 1998), amelynek alapvető oka a vulkáni tevékenységhez kapcsolódó, hirtelen nagy mennyiségben felszabaduló CO₂ volt (Pintér et al, 2010).



10. ábra: A CO₂ szivárgás fő kockázatai: a) a fedőkőzet túl nagy permeabilitása (pl. aleurolit túl sok az agyagban); b) Törések kialakulása, vagy korábbi törések reaktiválódása; c) Elszerencsétlenedett, és/vagy felhagyott mélyfúrások (Arts et al., 2008; fordította: Hartai, 2009).

A természeti értékekre gyakorolt hatása a már ismertetett globális károkon kívül is szerteágazó: a növényzetre, a talajvíz minőségére, a talajlakó baktériumokra és állatokra, valamint a kőzetek épségére egyaránt hatással bír. A növényzet számára a CO₂ koncentráció a talajgázban 20-30%-ig kedvező (a legtöbb talaj természetes pH-ja kissé savas), azonban e határérték fölött bizonyos növények el is pusztulhatnak (11. ábra). Ilyen mértékű a negatív hatás egy felszín alatti tároló esetén kizárólag az injektálási gázcsatorna, vagy valamely pontszerű sérülés közvetlen környezetében képzelhető el.



11. ábra: A CO₂ szivárgás közvetlen környezetében kiszáradó növényzet (Arts et al., 2008, fordította: Hartai, 2009) Nagy mértékű CO₂ szivárgás esetén az aljnövényzet kipusztul (bal oldali felvétel), kisebb mennyiség esetén láthatóan megritkul (jobb oldali felvétel).

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 kiválhatnak. Azonban ez a hatás csak lokális jelentőségű, még akkor is, ha a szén-dioxid az ivóvíztároló rétegbe kerül be. Európában sok ivóvíz minőségű víz tartalmaz természetes forrásból oldott CO₂-t, ilyenkor szénsavas vízről beszélünk, mint például a Balaton-felvidéki, és Ipolyság-környéki savanyú vizek, vagy az erdélyi borvizek (Gondár és Sőregi, 1999).

A kőzet épsége, szerkezeti stabilitása is csökkenhet a felszín alatti vizek 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, illetve ha nagy karbonát-tartalmú kőzetekről van szó. A tároló-fedő kőzetpárok alkotóiban is kiemelt jelentőséggel bírnak a kőzetmechanikai és petrofizikai paraméterek megváltozása (pl. porozitás, permeabilitás, állékonyság).

Minták kiválasztása

, Elsődleges célunk - ahogyan azt a bevezetőben említettük - a Pannon-mélymedence, azon belül is a Szolnoki Formáció kőzettani alkotóinak pontosabb megismerése, ezért 8 szénhidrogénkutató mélyfúrást tanulmányoztunk a Jászsági-medence területéről. Ezek közül 4 fúrás technikai okok következtében alkalmatlan a további tanulmányozásra és mintagyűjtésre. Azonban a többi négy fúrás – a dolgozatban A1-, B1-, C1-, D1-ként – jelölve többé-kevésbé megfelel az előzetes követelményeknek (1. táblázat). A fúrások és a terület tanulmányozása során Bachu (2009) munkásságát vettük alapul, aki táblázatokban összegezte, hogy milyen kritériumoknak kell megfelelnie egy kiválasztott területformáció.

1. táblázat: Az egyes kritériumokat összefoglaló táblázat

| Kötelező kritériumok | | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Kritérium | nem megfelelő | megfelelő | Jászsági-medence |
| Rezervoár mélysége | <1000m | >1000m | >1400m |
| Tároló-fedő pár | szegényes (kevés, összefüggéstelen) | közepes, kiváló | közepes |
| Nyomásviszonyok | Túlnyomásos | hidrosztatikus | hidrosztatikus |
| Szeizmikus aktivitás | erős, nagyon erős | nincs számottevő szeizmikus mozgás | nincs számottevő szeizmikus mozgás |
| Törések és vetők | Kiterjedt | limitálttól moderáltig | limitált |
| Hidrogeológiai viszonyok | felszínes, rövid áramlási rendszerek | közepes, regionális- | regionális |
| Tároló területe | <2500 km ² | >2500 km ² | >2500 km ² |
| | | | |
| Előnyt jelentenek | | | |
| Kritérium | nem elvárt | elvárt | Jászsági-medence |
| Redők a rendszeren belül | igen | nem | igen |
| Diagenézis | van | nincs | van |
| Geotermikus rezsim | meleg medence | hideg medence | meleg medence |
| Evaporitok | Nincs | van | nincs |
| Hidrokarbon potenciál | hiány/kevés | közepes/óriási | közepes/óriási |
| Ipari fejlettség | Fejletlen | fejlett | fejlett |
| Klíma | extrém körülmények | moderált | moderált |
| Hozzáférhetőség | nehéz vagy nincs | jó | jó |
| Infrastruktúra | hiányzik/fejletlen | fejlett | fejlett |
| CO ₂ forrás közelsége | >500km | <500km | <200 km |

| Kötelező feltételek | | | |
|-----------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Feltétel | Kizáró | Elfogadható | Jászság-medence |
| Fedő | gyenge, töredezett | többrétegű üledékes rendszer | többrétegű, üledékes rendszer |
| Nyomásgradiens | >14 kPa/m | <12 kPa/m | <12 kPa/m |
| Nyomon követési lehetőségek | hiányos | van | van |
| Felszín alatti vízre | van | nincs | van |

| | | | |
|-----------------------------|---|-----------------------|-------------------------|
| gyakorolt hatás | | | |
| Szükséges feltételek | | | |
| Feltétel | Kizáró | Elfogadható | Jászszág-medence |
| Szeizmikus aktivitás | erős | közepes vagy gyenge | gyenge |
| Vetőképződés | Intenzív | közepes vagy gyenge | gyenge |
| Áramlási rendszerek | rövid távú és/vagy összefügg a felszín alatti vízbázissal | közepes és regionális | regionális |
| Elvárható feltételek | | | |
| Feltétel | Kedvezőtlen | Kedvező | Jászszág-medence |
| Diagenézis foka | jelentős | kicsi | kicsi |
| Geotermikus gradiens | >35°C/km | <35°C/km | 50°C/km |
| Hőmérséklet | <35°C | >35°C | 75-150°C |
| Nyomás | <7,5 Mpa | >7,5 MPa | >7,5 Mpa |
| Tároló kőzet vastagsága | <20 m | >20 m | Max. 1,5 km |
| Porozitás | <10% | >10% | >10% |
| Permeabilitás | <20 mD | >20 mD | >20 mD |
| Fedőközet vastagsága | <10 m | >10 m | max. 1km |
| Kutak sűrűsége | nagy | közepes vagy kicsi | közepes |

Ezekből látható, hogy a Pannon-medence és ezen belül a Szolnoki Formáció többé-kevésbé megfelel az elvárt kritériumoknak.

Az A1 fúrásban a kiszemelt Szolnoki Formációból származó fúrómagszakaszból csak 1 db. van, ami homokkő és agyagmárga litológiailag, ezzel szemben Algyői Formáció 2 db. fúrómagszakasszal 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. (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). Az összesítés alapján kiderült, hogy ebben a fúrásban is lehet együtt vizsgálni az Algyői és Szolnoki Formáció, azaz fedő-tároló párost (4. Táblázat).

4. táblázat: C1 fúrásban mintázásra kiszemelt magok

| Fúrás neve: | C1 | |
|-------------|------------|----------|
| Mag száma | Litológia | Formáció |
| 8. | aleurolit | Algyői |
| 9. | agyagmárga | Algyői |
| 11. | homokkő | Szolnoki |
| 12. | 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 az 12. ábra mutatja 10 vizsgálatra alkalmas magot jelöltünk ki, így ezt a fúrást kezdtük el részletesebben elemezni. Öt magból készítettünk vékonycsiszolatokat, így megállapítottuk a formációk ásványos összetételét. A Szolnoki Formáció fő ásványai a kvarc, a kalcit (cementanyagként is jelen van), a földpát és a különféle csillámok, amelyek közül muszkovit fordul elő leggyakrabban. Algyői Formációban is megtalálhatók ugyanezen ásványok, azonban szemese méretük és gyakoriságuk is sokkal kisebb. A formáció fő ásványait az agyagásványok teszik ki (12. ábra). Mint látható a Szolnoki Formáción belül is találhatunk vékonyabb fedőrétegeket, amelyek alkalmasak lehetnek a CO₂ szivárgását megnehezíteni. Ilyen párok a: 16-10-es magok párja a 9-8-as magok, a 7-es mag párja, az Algyői Formáció és Szolnoki Formáció határán található 6-os mag, valamint az Algyői Formáció további magjai.

| Mag rövid leírása | Mag fényképe | Csiszolat keresztezett Nikollal készített fényképe |
|--|--------------|--|
| 4 agyagmárga | | |
| 5 agyagmárga, szenesedett növények | | |
| 6 0,1m finom homokkő 0,2m finom aleurolit | | |
| 7 0,3m finom és durva aleurolit 3,2m aprószemű homokkő | | |
| 8 agyagmárga | | |
| 9 finom homokkő | | |
| 10 3,8m aprószemű homokkő 0,2m karbonátos aprószemű homokkő | | |
| 14 finom és aprószemű homokkő | | |
| 15 finom homokkő | | |
| 16 0,7m agyagmárga 3,8m finom homokkő | | |

4-6 magminták az **Algyői Formációt** képviselik, míg a 7-16 magminták a **Szolnoki Formáció**

Csiszolatok mindegyikében a fő ásványok: kvarc, kalcit (cement anyagként is jelen van), földpát, csillámok. Azonban, mint a képen is látható a szemcseméret a két formáció közt jelentősen eltér: Algyői Formációban <25µm, Szolnoki Formációban kb. 250 µm.

12. ábra: A D1-es fúrást összefoglaló kép, melyen feltüntettük a litológiai adatokat, a magok fényképét, valamint keresztezett Nicollal készült csiszolatfényképeket, rövidített csiszolat leírással.

Alkalmazott kísérleti és analitikai technológiák

Polarizációs mikroszkóp

A mikroszkópos módszert arra használtuk fel, hogy azonosítsuk a vizsgált formációkból származó mintákban található ásványos összetevőket. A megfigyeléseket egy NIKON DS-Fi1 digitális kamerával felszerelt NIKON Eclipse LV100 POL típusú közettani polarizációs mikroszkóppal végeztük (ELTE TTK, Közettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium). A polarizációs mikroszkópos vizsgálat lehetővé tette az egyes szemcsék elkülönítését, méretük meghatározását, és az ásványok felismerését. A vizsgálatához a fúrómag-darabokból levágott kőzet lemezekből kétkomponensű, színezett epoxi gyantába ágyazott, mintegy 50-150 µm vastag, mindkét oldalán polírozott vékonycsiszolatokat készítettünk.

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

Az egyes szuperkritikus széndioxidos kezelések során történő folyamatokat pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével térképeztük fel úgy, hogy egymással összehasonlítva vizsgáltuk a kezelt és a nem kezelt mintákat, fókuszálva a minták szövetére, szerkezetére és felszíni morfológiájára. A mérések az ELTE Közettani és Geokémiai Tanszékén történtek egy EDAX PV 9800 energiadiszperzív röntgen spektrométerrel felszerelt AMRAY 1830 I/T6 típusú berendezéssel. A mérés során 20 kV-os gyorsító feszültséget használtunk, a primer elektronáram erőssége 1-2 nA közötti volt. Ezzel a fókuszált elektronsugárral pásztázzuk a minta felszínét.

A megfelelő vezető felület biztosítása érdekében a mérés előtt vákuumgőzölővel 20 nm vastagságú szénréteg került a preparátumok felületére.

Induktív csatolású plazma ionforrással működő tömeg-spektrometria (ICP-MS)

Az ICP-MS egy kapcsolt mérési technológia, amelyben egy nagyfrekvenciás plazmaégő szabad ionokat állít elő, míg a tömeg-spektrométer méri az adott tömegszámú/töltésű részecskék beütésszámát.

Az ICP fáklyában termikus gerjesztéssel hozzuk létre a szabad fématomokat és egyszeres töltésű ionokat elektromágneses tér segítségével, amihez 5-15 kV feszültségű, 50 MHz frekvenciájú váltóáramot kapcsolunk egy két-három menetből álló indukciós tekerccsel egy kb. 3 cm átmérőjű kvarcüveg csőre. Ennek hatására nagy frekvenciájú elektromágneses tér jön benne létre, amely olyan gyorsan változik, hogy a porlasztóval bejuttatott (vagy lézerablációval elgőzöltetett) aeroszol minta molekulái nagy sebességgel mozognak és ütköznek (elsősorban a vivőgáz Ar-nal), így melegek fel 6-8000 K-re. Tehát - bár termikus gerjesztés történik a fáklyában - nem beszélhetünk égősről.

A mintából gerjesztés hatására keletkező ionokat gyorsító elektrosztatikus tér segítségével olyan erőterbe juttatjuk, ahol fajlagos tömegük (tömeg/töltés) szerint elkülönülnek és ezt követően egy

detektorban mérhető az ionok intenzitása. Az ionintenzitás - fajlagos tömeg közötti függvénykapcsolat a tömegspektrum, amely a minta minőségi és mennyiségi jellemzője.

A nagynyomású kísérleti berendezés ismertetése

A zárható üvegedényben lévő 5 w/w%-os oldattal telített kőzetmag-minták szuperkritikus CO₂-dal történő érintkeztetését a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék Nagynyomású Műveltek Laboratóriumában végeztük el. A kísérletek lényege, hogy egy, nagy nyomásnak is ellenálló csőben (ún. bombában (13. ábra)) reagáltattuk a mintákat szuperkritikus szén-dioxiddal adott hőmérsékleten termosztálva és törekedve az adott nyomásérték állandónak tartására, ehhez elsőként létre kellett hozni, egy ehhez megfelelő kísérleti berendezést.

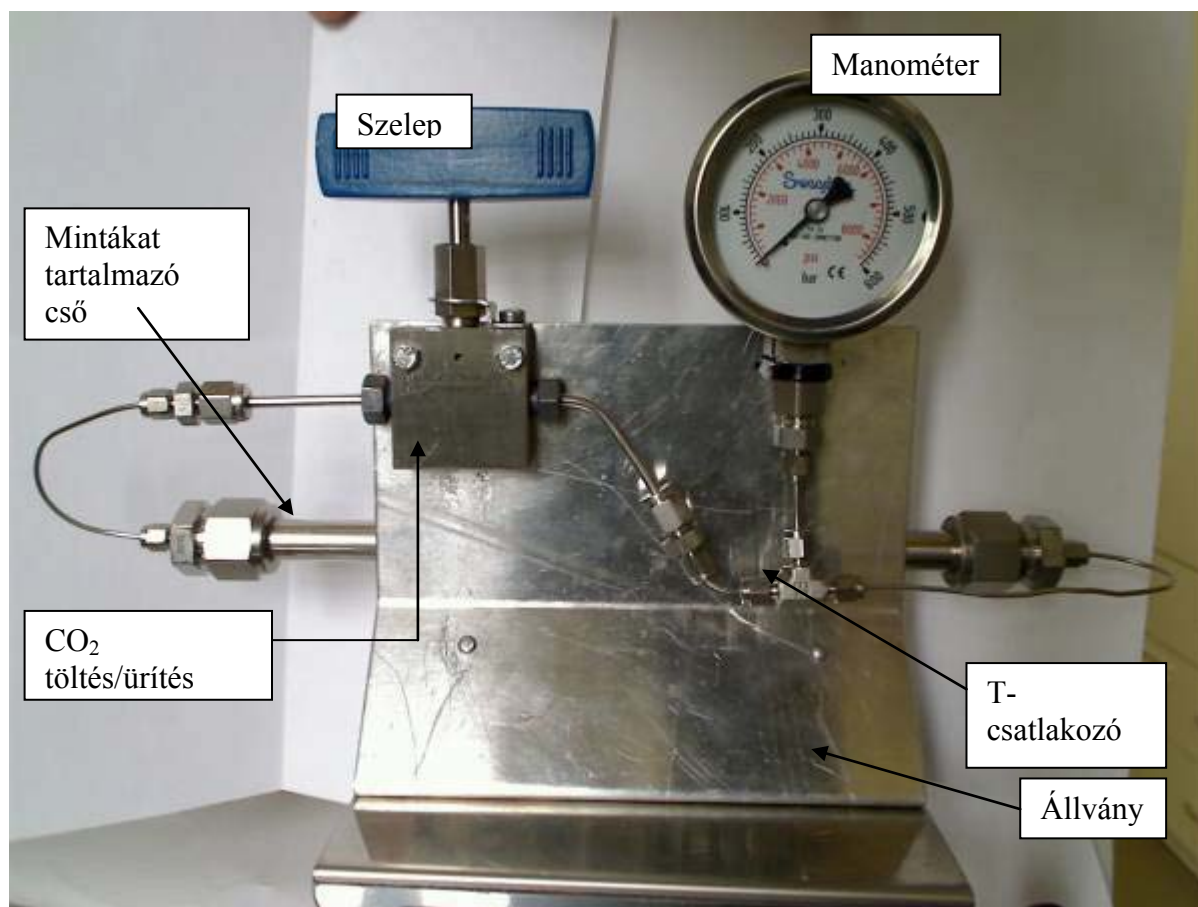


13. ábra: Az 5w/w%-os NaCl-oldatban ázó kőzet minták, a mintatartó üvegcsónak és a "bomba".

A kőzeteket egy úgynevezett mintatartó csónakba helyeztük, erre azért volt szükség, mert az előkísérletek egyértelműen bizonyították, hogy a CO₂-H₂O-NaCl rendszer a kísérleti nyomás és hőmérséklet tartományban rövid idő alatt is korrodálja a rozsdamentes acél csöveket és egyéb szerelvényeket. Mivel a NaCl gyakorlatilag oldhatatlannak tekinthető a szén-dioxid dús fázisban, a folyadékfázis mintatartóba helyezésével a korróziós hatást a minimumra csökkentettük. Annak érdekében, hogy a szén-dioxid a feltöltés után ne párologtassa el a bemért pórusfluidumot (ezzel megváltoztatva a só koncentrációt) a csónak behelyezése után a csónak(ok) mellé kb 1 ml desztillált vizet mértünk be közvetlenül az acél csőbe.

Miután a mintákat elhelyeztük az üvegcsónakban, és a csónakokat behelyeztük a „bomba” 9 mm átmérőjű mintatartó csővébe, a csövet egy állványra helyeztük, majd a két végén lezártuk két

csatlakozóval (14.ábra). A kísérlet során vékony (1/16"-os) csöveket alkalmaztunk a szerelvények (cső, szelep, manométer) összekötésére, hogy minimalizáljuk a készülék holtterefogatát.



14. ábra: A kísérletekhez használt nagynyomású bomba összeszerelt állapotban.

A rendszer (14. ábra) a csatlakozásoknál eresztet. Hogy igyekezzünk csökkenteni az eredménytelen kísérletek számát, minden mérés előtt nyomáspróbát végeztünk 150-200 barra feltöltve, és 30-60 °C-on termosztálva a rendszert. A próbanyomás beállítása után szappanos vizet nyomva a kritikus eresztési pontokra (csatlakozások) vizsgáltuk azt, hogy hol szökik a rendszerből a CO₂.

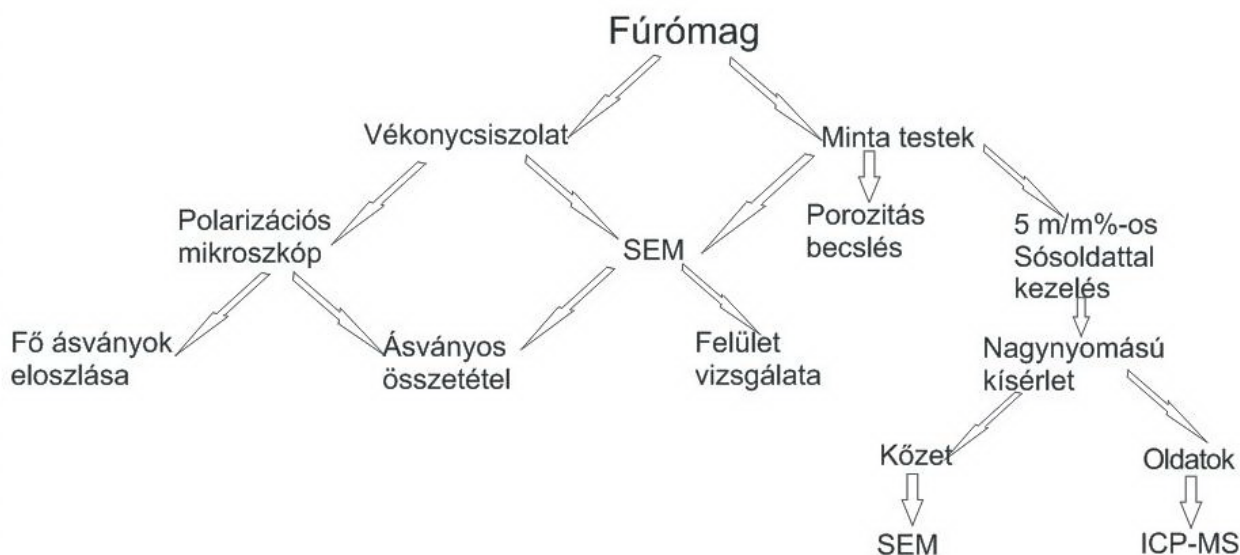
Ezt követően a minták behelyezése után a rendszert a geológiai CO₂ elhelyezés várható nyomás, és hőmérséklet viszonyainak megfelelő értékekre állítottuk be (konkrét értékeket lsd. az egyes kísérleteknél). A bombák leeresztését a futamidő végén, lassan, két-három óra alatt végeztük el, a kikerülő fluidumot pedig gondosan összegyűjtöttük további elemzés (ICP-MS) céljára. Ezek eredményét szintén később ismertetjük.

Laboratóriumi kísérletek

Kísérleti munka

A mélyfúrési adatbázisok tanulmányozása és a földtani háttér ismerete szerint, a korábbi fejezetekben leírt szempontok alapján, és a tavalyi dolgozatunk eredményeire is támaszkodva választottuk ki azokat a fúrásokat, és bennük azokat a magokat, amelyek további vizsgálatokra alkalmasak. A minták kiválasztásának célja, hogy a leírt szelektálási és vizsgálati sor végén a

széndioxid-tárolás szempontjából valóban potenciálisan alkalmas kőzeteket, illetve kőzetszemcséket, illetve kőzetszemcséket válasszunk ki, és ezeket a valóhoz közeli nyomás-hőmérséklet és pórusfluidum-összetétel mellett szuperkritikus szén-dioxiddal reagáltassunk, hogy megállapíthassuk, hogy a kiszemelt kőzetek által reprezentált formációk alkalmasak-e CO₂ hosszú távú, biztonságos és gazdaságos tárolására. Célunk továbbá, hogy megvizsgáljuk a reakció során lejátszó folyamatokat, valamint ezek mértékét. Az alábbi ábrán összefoglaltuk, hogy milyen vizsgálatokat végeztünk az egyes mintákon (15. ábra).



15. ábra: A kísérleti és anyagvizsgálati módszerek áttekintő ábrája.

A kőzetminták vizsgálatának menete a következő: elsőként a magraktárból kapott magok közül kiválasztottuk azokat, amelyek alkalmasak az előzetes vizsgálatokra. Itt fő szempont volt az, hogy a kőzetdarab minél kevesebb zavaró hatást, inhomogenitást (vékony aleurolit rétegek, szenesedett növényi maradványok, stb.) tartalmazzon. Emellett lényeges, hogy megfelelő tároló-fedő párokat tudjunk kijelölni ezek együttes, valós körülmények közt várható viselkedésének későbbi tanulmányozásához.

Az előkészítő munka végére az előző fejezetben bemutatott D1-es fúrásból a 15-ös magot jelöltük ki előzetes és részletes vizsgálatra. Ezért egy, ebből származó mintát (Geol1, lsd. később) mintegy 1 hónapig nagy nyomáson és hőmérsékleten CO₂-NaCl-H₂O rendszerben tartottuk, majd megfigyeltük a következményeket. Az észlelt változások pontos magyarázatának, nyomon követésének és leírásának érdekében a valós kőzetmintákon való további kísérletezéssel párhuzamosan a kőzetet alkotó, a CO₂-elhelyezés során várt reakciók szempontjából lényeges, tiszta ásványokat is vizsgáltunk külön kísérletek keretében. Ezek az ásványok a kalcit és a földpát: előbbinél az oldódási, és visszakristályodási mechanizmusok és az okozott morfológiai változások voltak a középpontban, míg az utóbbi esetben a CO₂ jelenlétében való átalakulás jeleit kerestük.

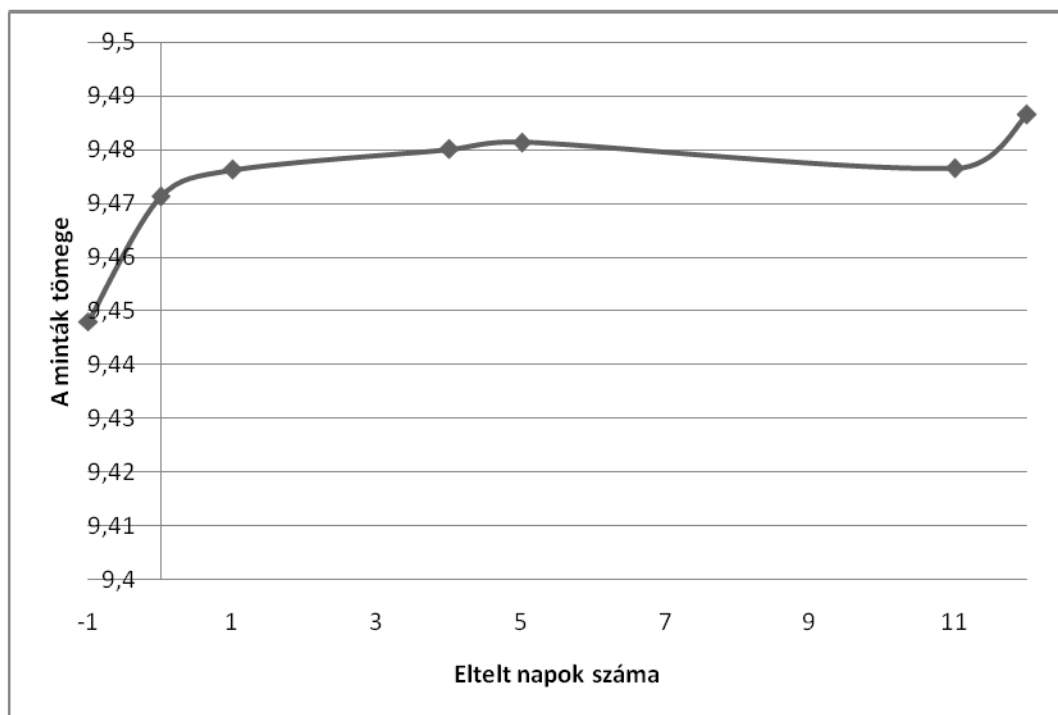
Minták előkészítése és előzetes vizsgálata

A CCS szempontjából a szűk keresztmetszetet a megfelelő tároló kőzet jelenti, ezért elsődleges fontosságú a Szolnoki Formáció pontos megismerése az azt képviselő, 15-ös magból vett minta segítségével (15. ábra). Ehhez elsőként a magból (kb. 10 cm átmérőjű, 5 cm magas henger) vékonycsiszolat készítése céljából hozzávetőlegesen 5x3 centiméteres, és kb. 5 mm vastag lemezeket vágunk ki gyémánt betétes körfűrészsel, 1500 és 2000 közti percenkénti fordulatszámom. A fűrészgép élét folyamatosan hűteni kellett, amelyhez a szennyeződések minimalizálása érdekében desztillált vizet használtunk.

Ezt követően az így kapott lemezek közül néhányat hosszanti irányban is mintegy fél cm széles hasábokra vágunk, ezeket a darabokat tanulmányoztuk SEM-mel, amelynek részletes eredményeit szintén később ismertetjük.

A vágás végeztével valamennyi mintát ultrahangos tisztítóba helyeztük kb. fél percre, hogy a vágáskor és szállításkor a kőzet felületére és pórusaiba jutott szennyeződésekeltávolítsuk. A tisztítás eredményességét binokuláris (sztereó) mikroszkóppal ellenőriztük.

A tisztított mintákat vékonycsiszolat készítés után polarizációs illetve pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltunk. A „tárolási” kísérletek leglényegesebb szereplői a kivágott kőzethasábok. Elsőként ezeken szimuláltuk a rezervoárban uralkodó körülményeket. Ehhez a hasábokat a természetes pórusvíz összetételét modellező 5%-os NaCl oldatba helyeztük, majd 0,8 bar-os vákuum alkalmazásával értük el, hogy a száraz kőzet pórusait kitöltő levegő nyomásánál nagyobb legyen a hasábokat körülvevő oldat nyomása, így a vékony kőzetdarab néhány perc alatt telítődött a körülvevő oldattal. A telítődés időbeni lefutását (16. ábra) tömegméréssel követtük nyomon. A porozitás úgy becsültük, hogy a szárított kőzet tömegét kivontuk a telített kőzettömegből, majd ezt az értéket elosztottuk a szárított kőzettömeg/2,2 g/cm³ hányadossal, és az egészet szoroztuk 100-zal. A 2,2 g/cm³-es érték a homokkövek átlagos sűrűsége. A hiba csökkentésének érdekében 6 párhuzamos kísérletet végeztük, majd ezeket átlagoltuk. Az általunk becsült porozitás értéke 16,36%. Ez az érték jól közelíti a Szolnoki Formációhoz tartozó homokkövek átlagos porozitás értékeit, amelyek kútönyvekből kiolvashatók (15-20%). Ennek megfelelően a D1-es fúrás 15-ös magjából származó kőzettestek porozitása megfelel a minta kiválasztásánál előírt (porozitás>10%) kritériumnak.

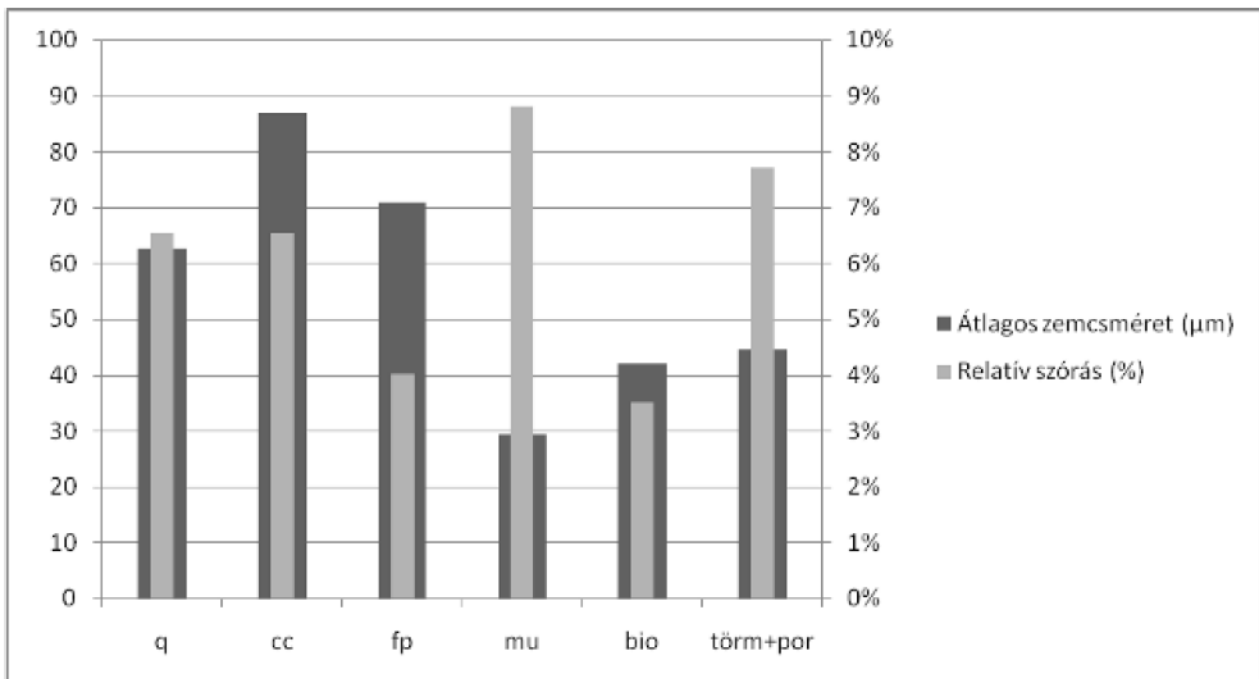


16. ábra: A kiválasztott kőzetmag 6 vizsgált homokkő darabjából számolt átlagos telítési görbe. A „-1” időpont a vákuumos telítés előtti, kiszáritott tömeget jelenti.

A polarizációs mikroszkópos megfigyelés és leírás célja a kőzet ásványos összetételének meghatározása. Ennek szerepe azért kiemelkedő, mert a leendő rezervoárban tartózkodó szuperkritikus szén-dioxid karbonát ásványok formájában történő megkötéséhez elengedhetetlenül fontos a megfelelő mennyiségű karbonát képző ion (pl. Ca^{2+} , és Mg^{2+}) jelenléte, amelyet a rezervoár kőzetalkotó ásványai biztosíthatnak.

A polarizációs mikroszkópos vizsgálat során a következő következtetésekre jutottunk.

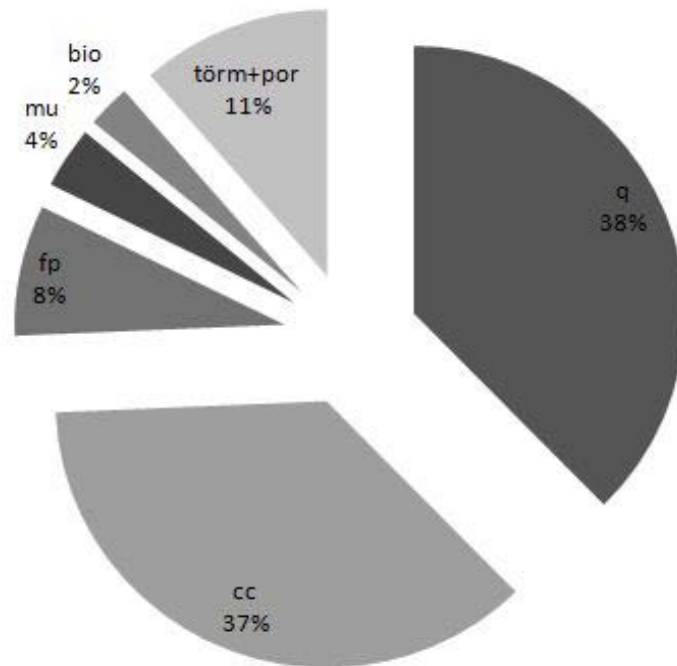
A minta szöveti jellegét tekintve az üledékképződési folyamatnak megfelelő irányítottságot mutattak a csillámok (muszkovit, biotit és klorit). A szemcsék átlagos mérete szintén az 17.ábrán látható, amelyről megállapítható, hogy az üledékes eredetű homokkő osztályozott, benne nagyjából egyforma nagyságú szemcsék figyelhetők meg.



17. ábra: A 15-ös magot alkotó homokkő ásványainak átlagos szemcsmérete és relatív szórása. A rövidítések jelentése: q: kvarc, cc: kalcit, fp: földpát, mu: muszkovit, bio: biotit, törm+por: törmelék és finom szemcsés állomány.

Az 17. ábrán látható, hogy a kvarc és a földpát ásványszemcsék jó közelítéssel egy mérettartományba esnek, míg a muszkovit szórása igen jelentős. Ez a jelenség a mérési módszerből adódik: ugyanis a mikroszkópban vonalak mentén határoztuk meg az egyes szemcsék méretét, így jelentős az eltérés attól függően, hogy a nyújtott alakú muszkovit rövidebb vagy hosszabb tengelyét metszettük-e a mérő egyenessel. A többi kőzetalkotó közül a mátrix szórása is nagy, hiszen az mindig az éppen rendelkezésre álló, ásványszemcsék közti teret töltötte ki.

A kőzetalkotók mennyiségi arányait az 18. ábrán jelenítettük meg. A fő ásványok mellett kis mennyiségű egyéb ásvány (akcesszóriák) jelenlétét is megfigyeltük, így turmalint és rutilt is találtunk.

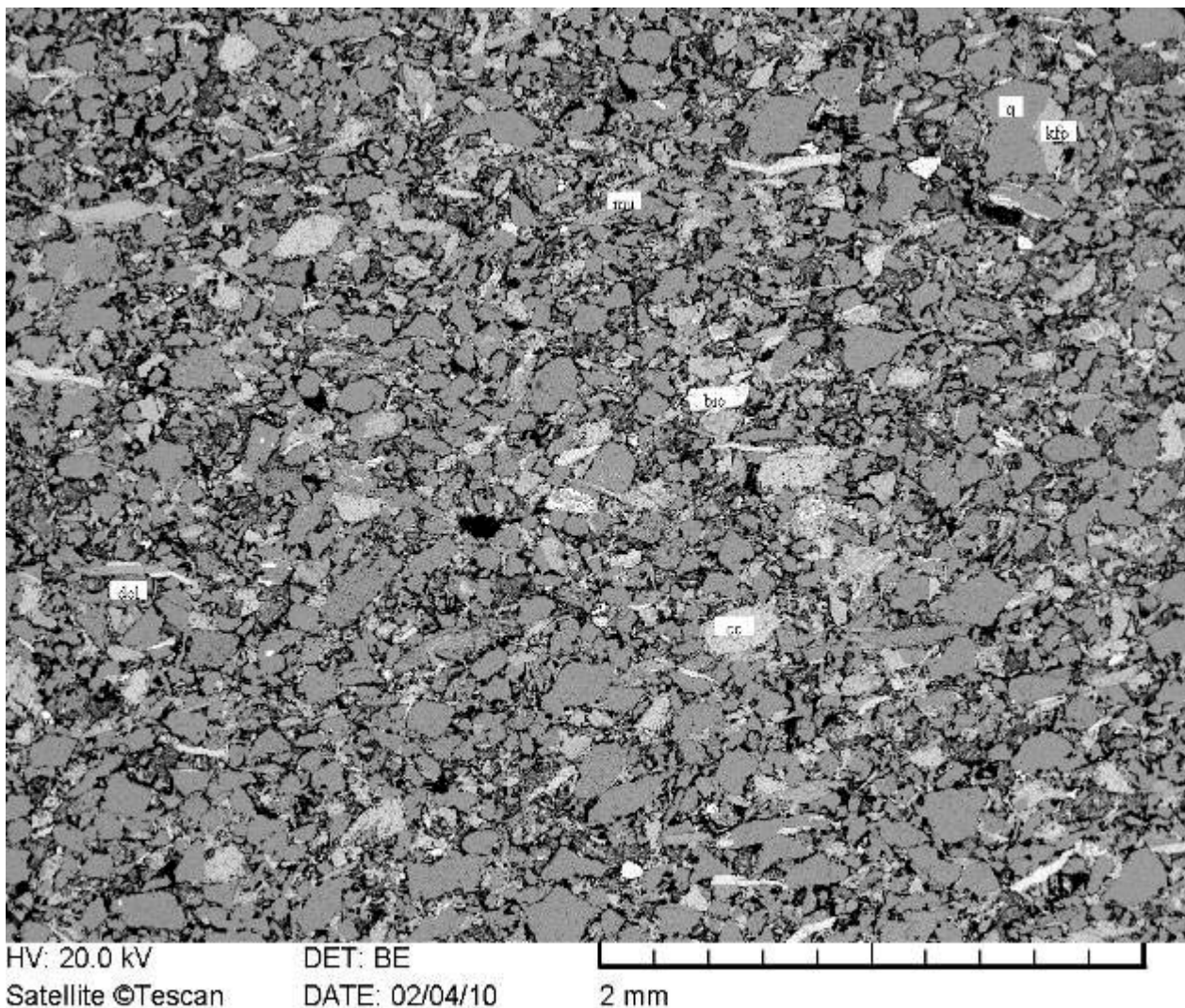


18. ábra: A vizsgált homokkő ásványos összetétele. A rövidítések jelentése: q:kvarc, cc: kalcit, fp: földpát, mu: muszkovit, bio: biotit, törm+por: törmelék és finom szemcsés állomány.

Az összetételből látható, hogy a minta jelentős része kvarc, illetve kalcit. A kvarc a CO₂-elhelyezés során történő reakciók szempontjából inert, azonban a kalcitnak – mint azt a továbbiakban részletesen bemutatjuk - döntő jelentősége lesz. A két fő komponens mellett közepes mennyiségben földpátot, illetve kis mennyiségben csillámot (muszkovit + biotit) is találtunk.

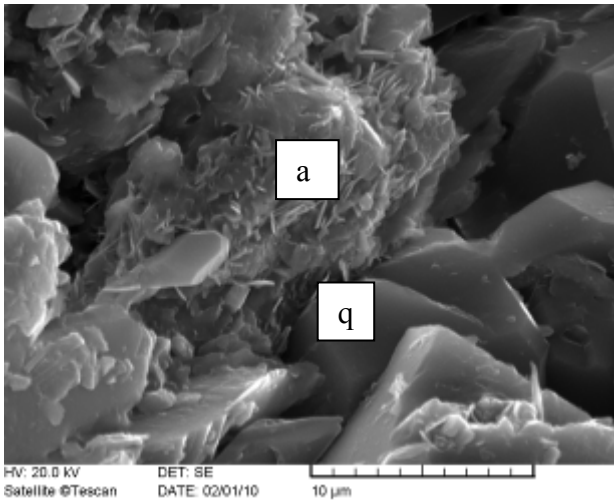
A vágáskor készített kis 1,5*5cm-es darabkák, valamint a vékonycsiszolat esetében is pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat végeztünk, hogy legyen összehasonlítási alap (19. ábra) a szén-dioxidos kezelést követő elemzésekhez.

A vékonycsiszolat vizsgálata során elsősorban az ásványos összetételt figyeltük meg. Ennek során megállapítottuk, hogy a nagyobb szemcsék, amelyek a 21. ábrán feliratozva láthatók: kvarc, kalcit, dolomit, káliföldpát, biotit és muszkovit. Az újdonság: a korábbi vizsgálatokhoz képest, hogy a karbonát szemcse valójában kalcit és dolomit együttesek, illetve megerősítést nyert, hogy kétféle földpát van jelen: plagioklász és káliföldpát.

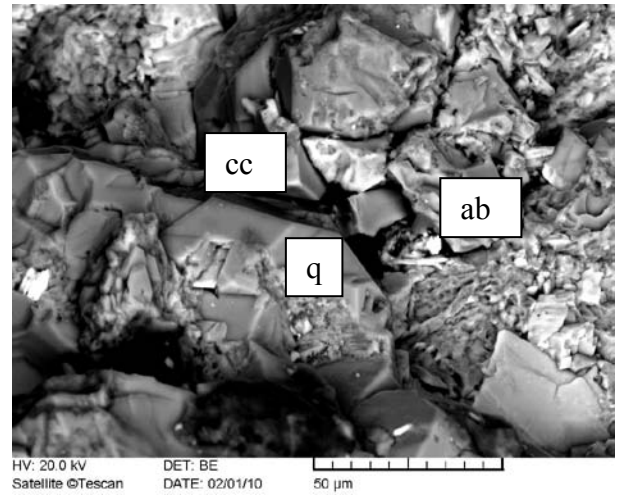


19. ábra: SEM-el készített visszaszórt üzemmódban készült kép homokkő csiszolatról, amelyben dol: dolomit, cc: kalcit, bio: biotit, mu: muszkovit, q: kvarc és kfp: kálicöldpát szemcséket jelöli.

A kisebb szemcsékből kialakult mátrix hasonló összetételű, de az előbb felsorolt ásványokon kívül még található benne kis mennyiségű cirkon, rutil, gránát, és barit is, amelyek a polarizációs mikroszkóppal nem, vagy csak részben voltak azonosíthatók. Ezek a kísérlet szempontjából nem lényeges elegyrészek, azonban a szintén jelen lévő pirit a besajtolás során oxidálódhat kénsavvá, ami figyelmet érdemel. Ezek az eredmények jó közelítéssel visszaadták a polarizációs mikroszkóppal adott összetétel-becslést (18. ábra).



20/A. ábra: Tört felületről szekunder elektron üzemmódban készült SEM felvétel, amelyen láthatók a fő kőzetalkotók (q:kvarc, a:agyagásványok).



20/B. ábra: Tört felületről készült SEM felvétel visszaszórt elektron üzemmódban, amelyen az ab: albit, q: kvarc, cc: kalcit, py: pirít szemcséket jelölik.

A nagyobb szemcsék közt is található olyan apró szemcsés ásványok (földpát, karbonát), amelyeknek szintén várható az oldódása és karbonátosodása, azonban valószínűleg itt fog legintenzívebben lejátszódni a reakció, mivel ezeknek a szemcséknek nagyobb a fajlagos felülete.

A tört kőzetdarabkákról készült szekunder elektron detektorral készített felvétellel (20/A. ábra) elsősorban a morfológiát határoztuk meg, mivel a felszínen láthatóvá válik az ásványok oldódása és új ásványok kristályosodása a kísérletek során.

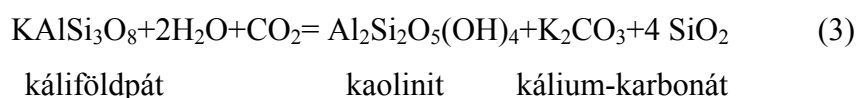
Ezen kívül készítettünk visszaszórt elektronok segítségével előállított képeket is, amelyekről megállapítható, hogy milyen összetételű ásványok találhatóak a tört felület felszínén (20/B. ábra). Ez azért fontos, mert a kísérlet alatt ez a felület találkozik elsőnek a CO₂-H₂O-NaCl rendszerrel, így a legintenzívebb változás itt várható, valamint az esetleges változásokat ezen a felszínen tudjuk a legegyszerűbben nyomon követni.

A kísérletek eredményei és értékelésük

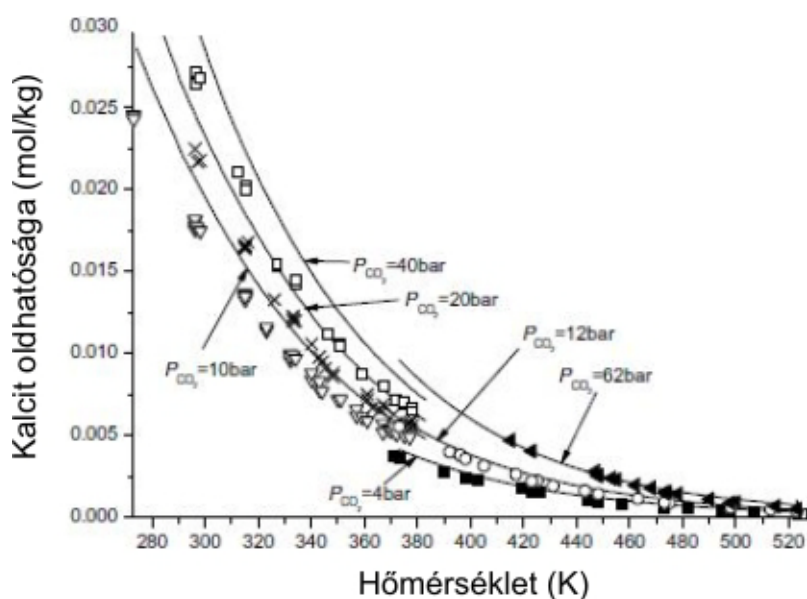
Geo1

Célunk az első kísérlettel az volt, hogy egy potenciális jövőbeni szén-dioxid tárolóban lejátszódó folyamatokat idézzünk elő kísérleti körülmények között, és ezeknek a szemcsék morfológiájára gyakorolt hatásait tanulmányozzuk SEM segítségével, illetve az alkalmazott oldat összetételében beálló változásokat kövessük nyomon ICP-MS mérésekkel. A „bombába” két külön üvegcsónakba 1-1 mintát helyeztünk. A kőzet tört felületéről a kezelés előtt készült SEM analízis képe látható az 22. ábrán.

A káliciföldpátból kaolinit és kálium-karbonát keletkezését várjuk a CO₂ besajtolása után:



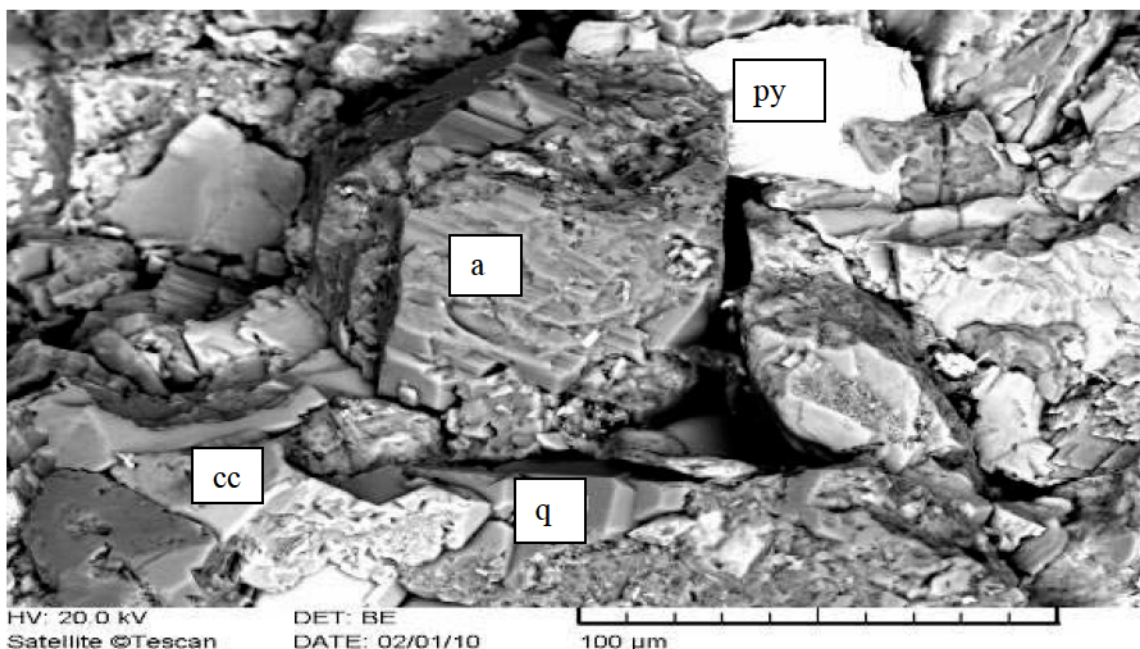
A kalcit várható oldódási és kicsapódási folyamatainak egyensúlyi helyzeteire Duan (2002) munkája alapján alakíthatunk ki előzetes várakozásokat (21. ábra).



21. ábra: A kalcit oldódását jelző modellszámítások (görbék), és kísérleti eredmények (pontok) a hőmérséklet függvényében. Az egymás feletti görbék a különféle nyomásokon lezajló folyamatokat ábrázolják (Duan et al 2002).

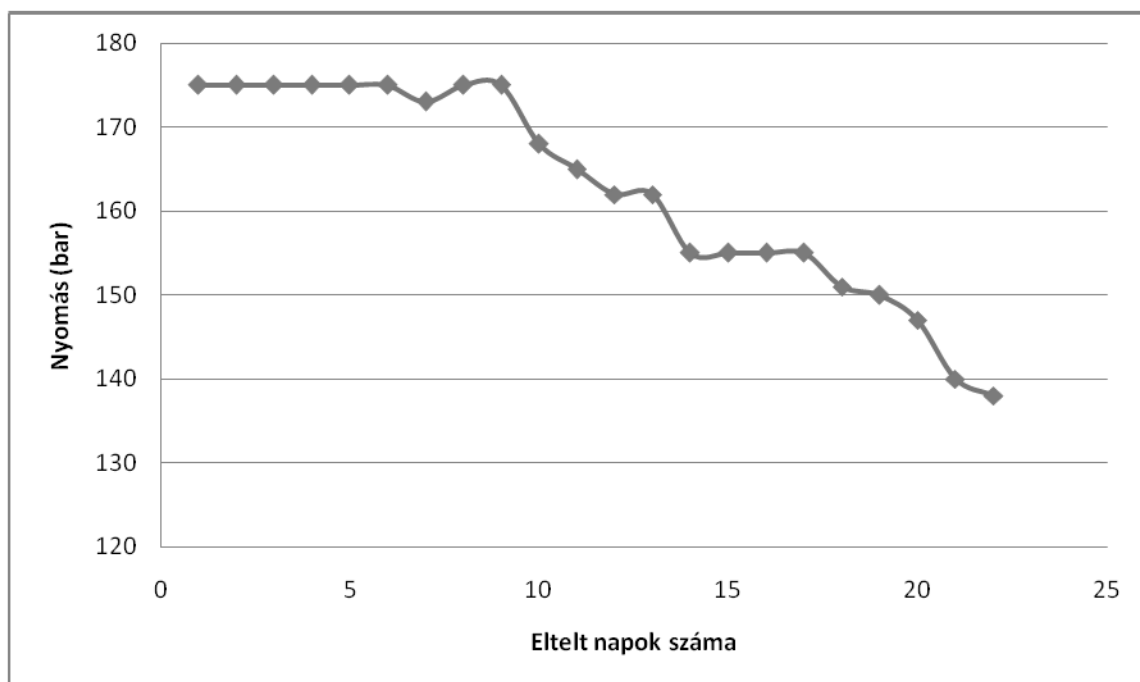
SEM vizsgálat kiértékelése

A kezelés előtt a minta szemcséi jól elkülönülnek, a kristálylapok simák, és nem jelennek meg sehol sem újonnan kiváló, önálló karbonát fázisok. (22. ábra)

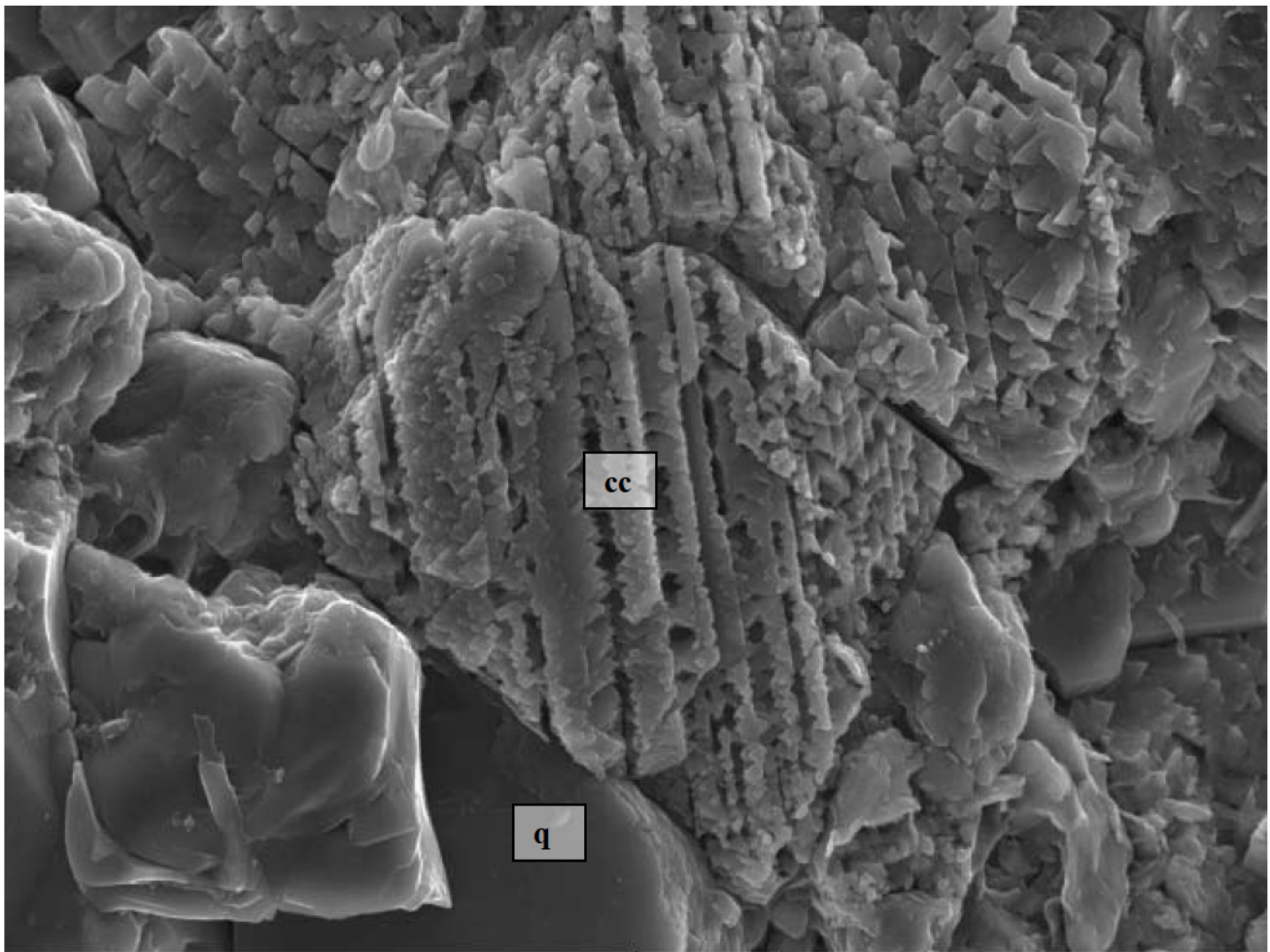


22. ábra: SEM felvétel visszaszórt üzemmódban a Geo2 kőzet tört felületéről a kezelés előtt
Az ab az albitot, q a kvarcot, cc a kalcitot, míg py a pirít szemcséket jelöli.

A kísérlet során a hőmérséklet és nyomás tartomány úgy állítottuk be, hogy a rendszerben a CO₂ szuperkritikus állapotban legyen, így a berendezést 55 fokon termosztálva a „bomba” a nyomását (175-140 bar) viszonylag egyenletesen, és jól tartotta (23. ábra), így a kísérlet sikeresnek értékelhető. Szintén lényeges elem, hogy kezelés után a kőzetalkotó kalcit szemcséin egyértelmű jeleit láttuk a szuperkritikus fluidummal való kölcsönhatásnak (24. ábra).



23. ábra: A Geo 1-es kísérlet nyomásváltozása.



HV: 20.0 kV

DET: SE

Satellite ©Tescan

DATE: 03/29/10

20 µm

24. ábra: A Geo 1 minta egy kalcitján jól láthatóak az oldódási formák. A képen cc: kalcitot, q: kvarcot jelöl.

Az ICP-MS eredményei

Mielőtt és miután a kőzetmag-mintákat behelyeztük az 5w/w%-os NaCl törzsoldatba, ICP-MS analízist végeztünk el. Ezzel meghatározhatjuk azt, hogy a kőzetekből milyen elemek oldódtak be a kezdeti törzsoldatba szobahőmérséklet, légköri nyomás- és szén-dioxid koncentráció esetén. Az eredeti, általunk készített törzsoldat megmérése miatt volt szükség, mert ezt az oldatot gazdasági okokból nem tiszta NaCl-ból és H₂O-ból készítettük, hanem konyhasóból és csapvízből. Az eredményeket az 5. táblázatban foglaljuk össze.

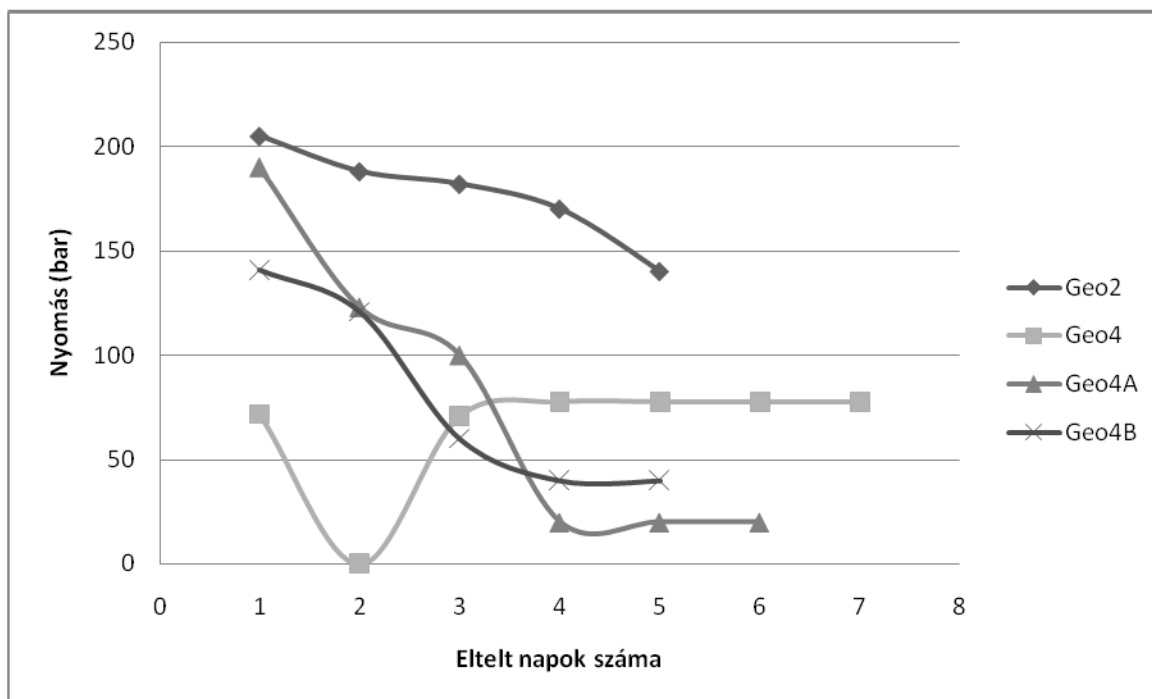
5. táblázat: Az ICP-MS mérések eredményei, ppm (milliomodnyi rész) koncentráció mértékegységben

| Mért elem | Törzsoldat | | kísérlet előtti sósoldat (kőzet ázott benne) | | Kísérlet utáni sósoldat, az „a” csónakból | | Kísérlet utáni sósoldat, a „b” csónakból | |
|-----------|------------|--------|--|--------|---|--------|--|--------|
| | Átlag | Szórás | Átlag | Szórás | Átlag | Szórás | Átlag | Szórás |
| Na | 19300 | 800 | 21100 | 1200 | 6120 | 400 | 5950 | 580 |
| Mg | 4,7 | 0,6 | 35,9 | 1,9 | 25,7 | 0,9 | 24,2 | 2 |
| K | 5,57 | 0,3 | 20,3 | 0,8 | 9,75 | 0,9 | 8,1 | 0,5 |
| Ca | 102,91 | 17,3 | 126,5 | 1,739 | 1668,5 | 109,8 | 913,2 | 4,2 |
| Mn | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 14,7 | 0,4 | 7,5 | 0,1 |
| Fe | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 2,9 | 0,6 | 7,4 | 0,2 |
| Sr | 1,5 | 0,4 | 3,1 | 0,1 | 8,7 | 0,6 | 6,8 | 0,4 |
| Co | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 2,3 | 0,1 | 2,5 | 0,1 |
| Ni | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | 5,0 | 0,1 | 5,5 | 1,1 |
| Zn | 1,9 | | | | 2,1 | 0,6 | 1,1 | 0,1 |

A kapott eredmények alapján azt figyeltük meg, hogy a kezelés során az oldatban a vizsgált ionok koncentrációja megnőtt, különösen a Ca tartalma, valamint a vizsgált nyomelemek (pl. Sr, Co, Ni) megjelentek a kísérlet utáni oldatban. Ebből arra a következtetésre lehet jutni, hogy a kísérlet folyamán ásványbeoldódás történt. Azonban azt, hogy emellett kristályosodás is történt volna az elemzés nem igazolja.

Geo2 és Geo 4 kőzetminták

A szintén egy potenciális rezervoár anyagából (Szolnoki Formáció) származó minták vizsgálatának sorában a Geo2, Geo3 és Geo4 jelzésű minták következtek, ezek szintén a D1 15-ös magból származnak. Itt minden esetben 60°C -os hőmérsékletet és az 25. ábrán látható nyomás értékeket alkalmaztunk.

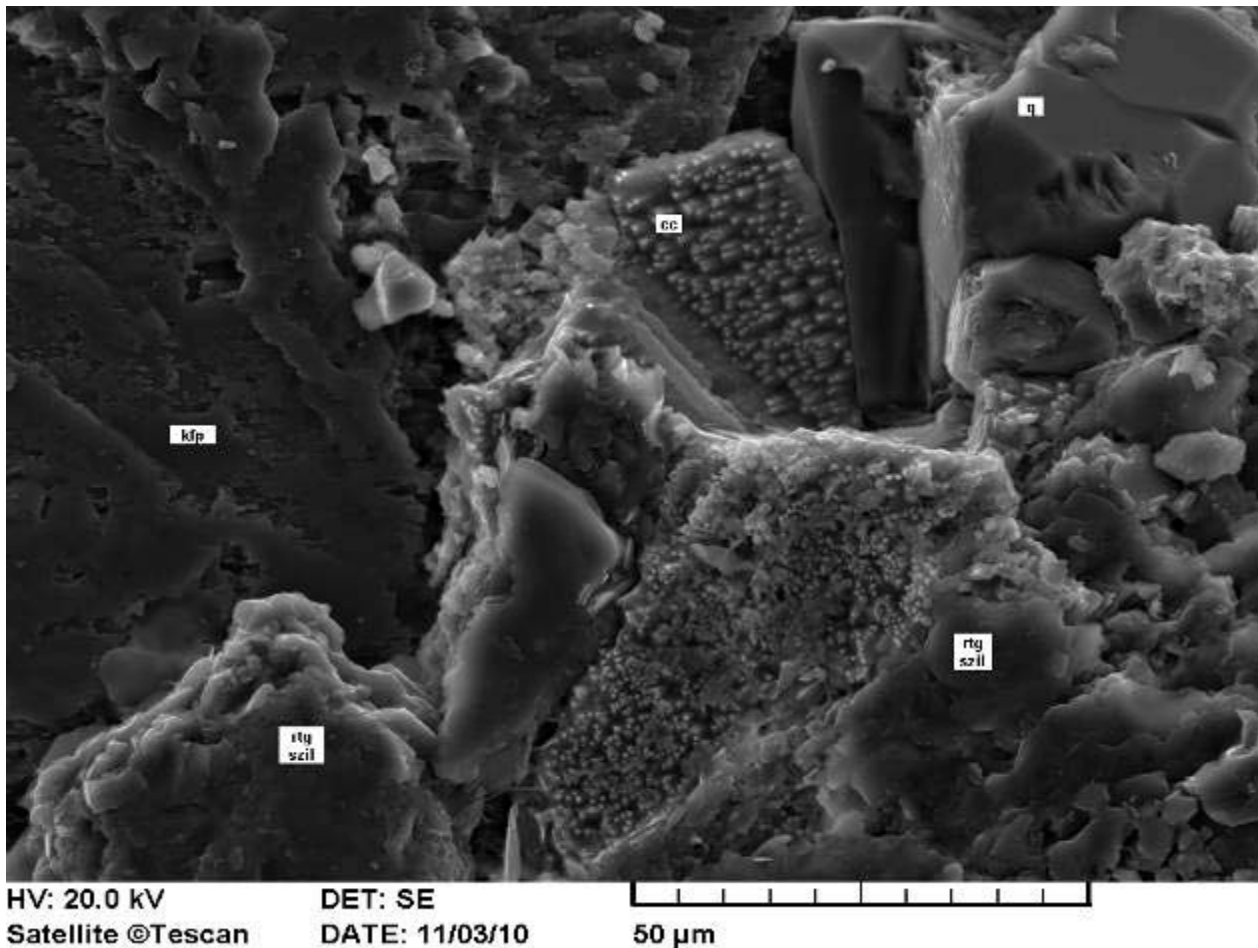


25. ábra: A bombában jellemző nyomás változása az egyes kísérletek alatt.

A fenti ábrából látható, hogy az egyes kísérletek során a nyomásváltozások miatt részletesebb pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatra elsősorban a Geo2 minták alkalmasak, jóllehet készültek felvételek a kisebb nyomású Geo 4-ről is.

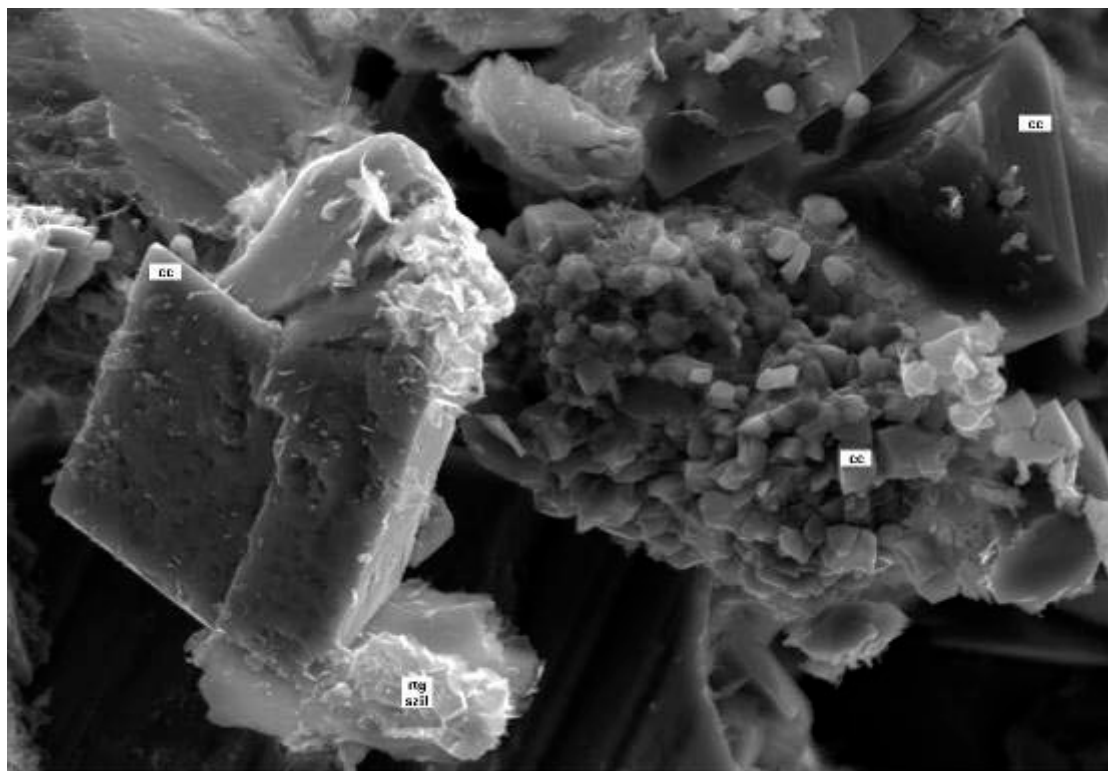
SEM eredmények

A Geo 1 mintán alkalmazott kezeléstől eltérő nyomás-hőmérséklet viszonyok között az ott tapasztaltakhoz hasonló jelenséget figyeltünk meg a SEM vizsgálat során (26. ábra). A kalcit szemcséken itt is láthatók a kioldódási formák, azonban egy fontos eltérés is megjelenik: a földpát szemcse felszíne is hasonló morfológiát mutat, így annak a kísérlet során történt oldódására következtethetünk.



26. ábra: A Geo2 mintáról szekunder elektron üzemmódban készített felvétel, melyen jól láthatóak a kalcit (cc) oldódási formái. Emellett a kfp: kálföldpát, rtg.szil.:agyagásványok, q: kvarc rövidítéseket alkalmaztuk.

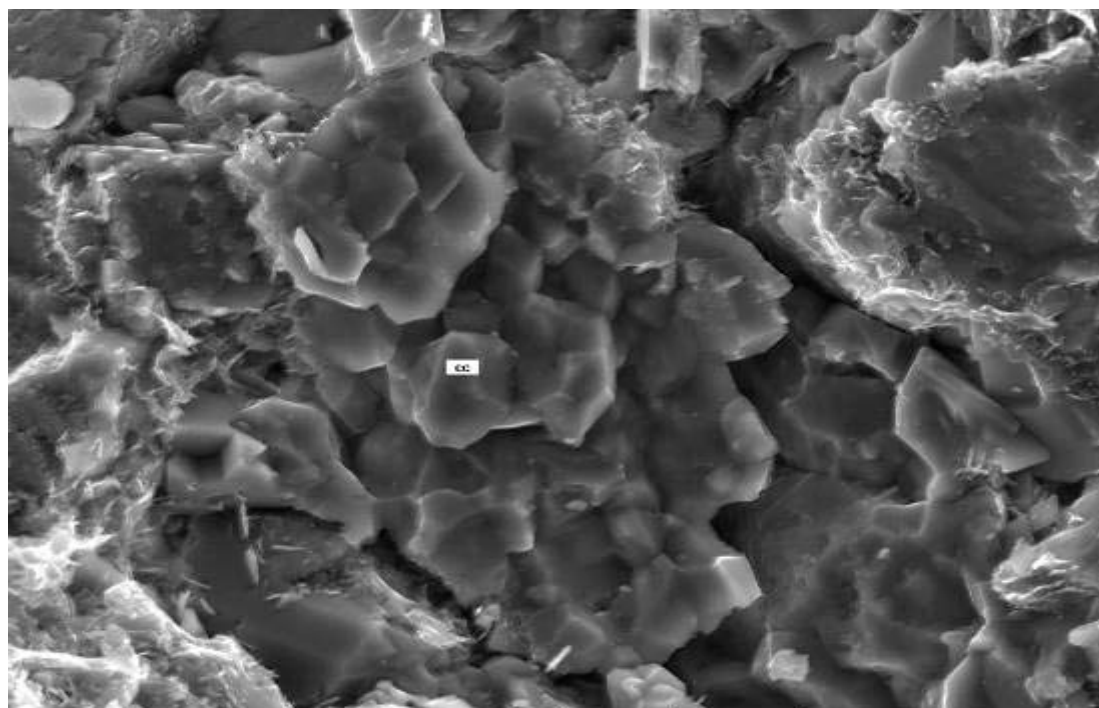
A földpát oldódása azonban nem elégséges a bejuttatott szén-dioxid karbonátként való megkötésére: látnunk kellene nagy mennyiségben kiváló kalcit szemcséket is, amelyek azonosítása nehéz feladat, hiszen pusztán az alakjából kellene következtetnünk a keletkezésének időpontjára, ez pedig igen nagy bizonytalansággal van terhelve (27. ábra).



HV: 20.0 kV DET: SE 20 µm
 Satellite ©Tescan DATE: 11/03/10

27. ábra: A kalcit három különböző megjelenési formája a Geo 2 mintában. A cc: kalcitot, a rtg. szil. agyagsványt jelent.

A fenti ábrákon látható formák mellett további megjelenése is lehetséges a kalcitnak, erre egy jó példa a kisebb nyomáson oldott alak (28. ábra).



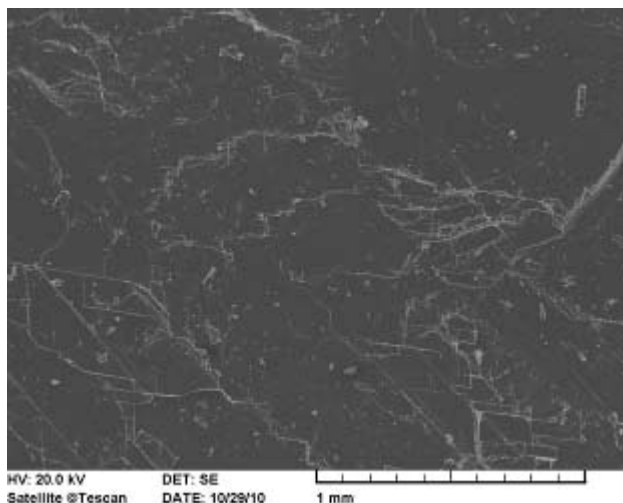
HV: 20.0 kV DET: SE 20 µm
 Satellite ©Tescan DATE: 11/03/10

28. ábra: A kalcit (cc) oldódási formája a Geo 4 kísérletben, melyen jól láthatóak a kis nyomáson történő oldódás nyomai (lekerekített formák).

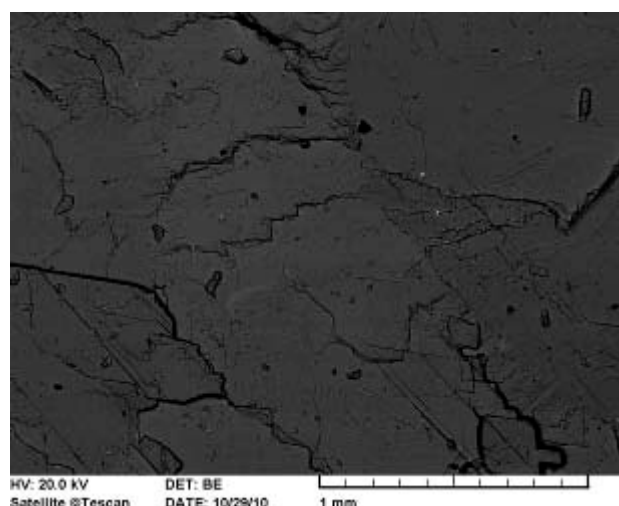
Geo7 és Geo8 minták/kísérleti testek ásványai

Az előző részben tárgyalt kőzetek kísérleti tanulmányozásával párhuzamosan a fentiekben leírtaknak megfelelően a vizsgált rendszer jobb megértése végett önálló, tiszta ásványokat is kezeltünk szuperkritikus CO₂-dal, hogy az így kapott információ szintetizálásával pontosabban megérthessük a komplexebb geokémiai folyamat, azaz a kőzet viselkedését.

Először a legmarkánsabb változást mutató ásványt, a kalcitot tanulmányoztuk egy nagyobb (mintegy 0,5x0,5x1 cm-es), hidrotermás eredetű, kristályos darabon. A vizsgálat kezdetén itt is rögzítettük a kezelés előtti állapotokat (29. ábra), illetve meghatároztuk, hogy a szemcse megfelelően nagy tisztaságú-e (30. és 31. ábrák).

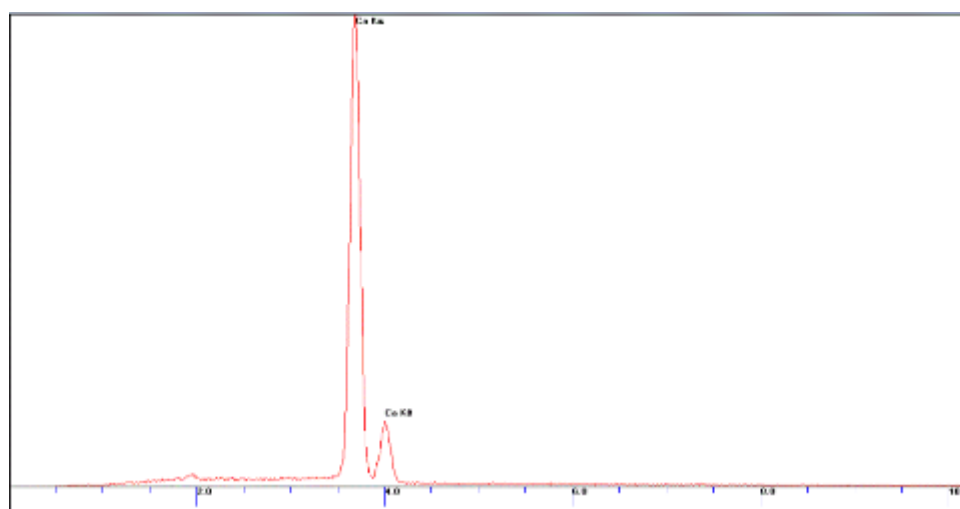


29. ábra: A kezeletlen kalcit felszíne másodlagos elektronok által létrehozott képen.



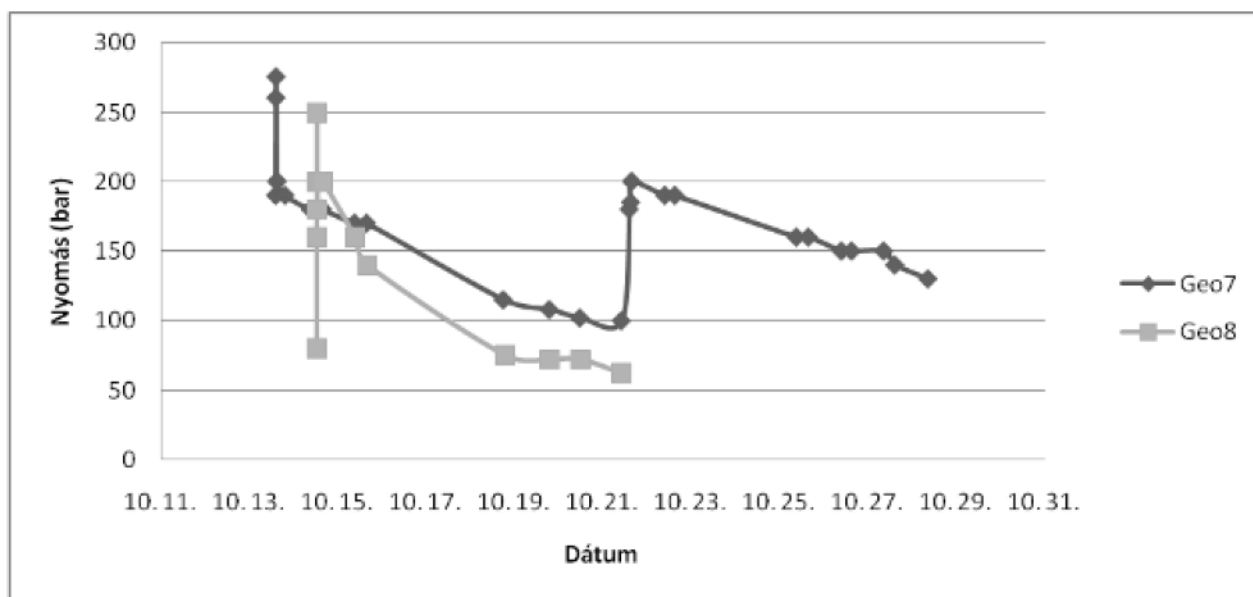
30. ábra: A kezeletlen kalcit felszíne visszaszórt elektronok által létrehozott képen.

Az ábrákon jól kivehető, hogy a kezeletlen felszín sima és homogén kémiai összetételű. A pontos összetétel meghatározásához egy spektrumot vettünk fel (31. ábra).



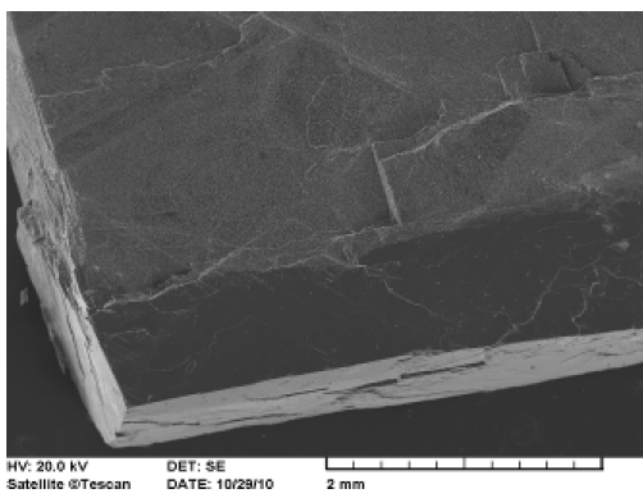
31. ábra: A kalcit spektruma. Jól láthatóan semmilyen más főelem nem mutatható ki a Ca-n kívül.

Mindezeket követően sor kerülhetett a minták kezelésére és a kezelt minták tanulmányozására. A teljesebb eredmények elérése érdekében két kísérletet futtattunk egyszerre: egy egyhetes, és egy kéthetes időtartamút. Ezek nyomásváltozásai a 32. ábrán láthatók, a hőmérséklet 89 °C volt.

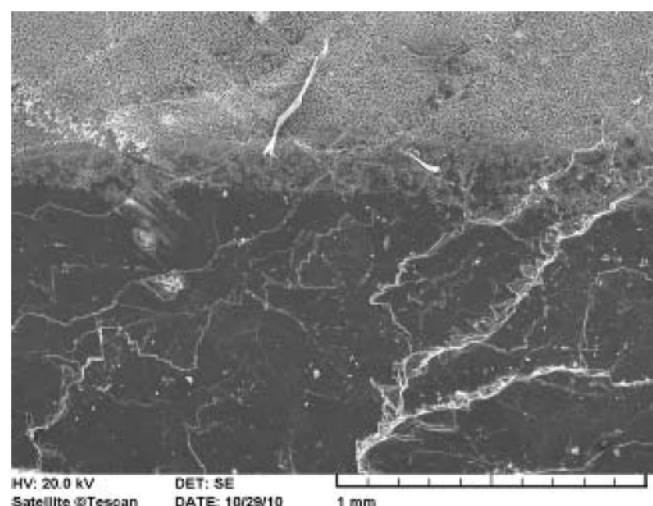


32. ábra: A Geo 7 és Geo 8 bombáinak nyomásváltozása az idő függvényében.

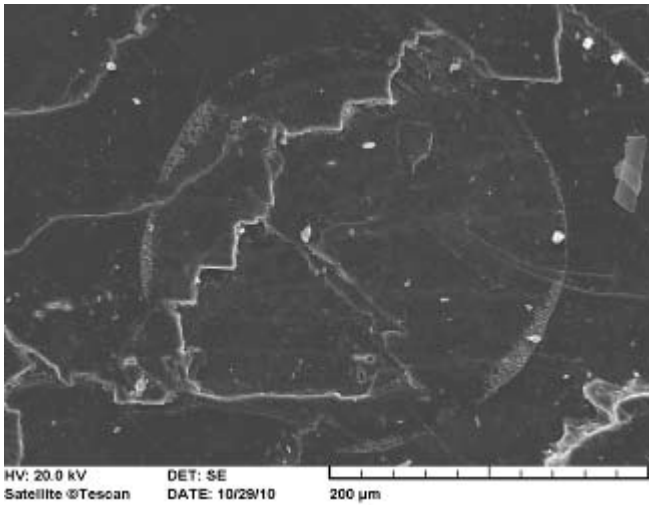
Mivel ezekben a kísérletekben azonos összetételű, hasonló alakú kristályokat alkalmaztunk, a diagram alapján várható, hogy az esetleges különbségek a kezelés hosszától függenek. A SEM mérések során azt az elképzelésünket tettük próbára, hogy vajon a hosszabb ideig kezelt kalciton erősebben jelentkeznek-e a kioldódási formák? Emellett központi kérdés volt az esetlegesen kikristályosodó kalcit megfigyelése és azonosítása, hiszen erre ebben a viszonylag tiszta rendszerben nyílt a legjobb lehetőség (33-36. ábrák).



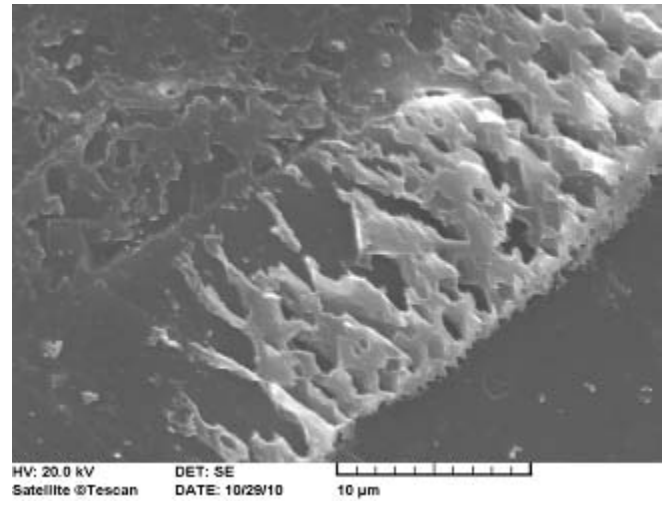
33. ábra: A Geo7 minta a lehető legkisebb nagyításnál. A kép felső részén látható az oldódások által a sima felületekre gyakorolt hatás, míg alul az érintetlen felszín figyelhető meg, ez nem merült bele a sósvízbe.



34. ábra: A Geo7 minta felszíne kis nagyításnál, ahol a sósvízbe bemenülő illetve a csak CO₂-dal érintkező részek határa látható.

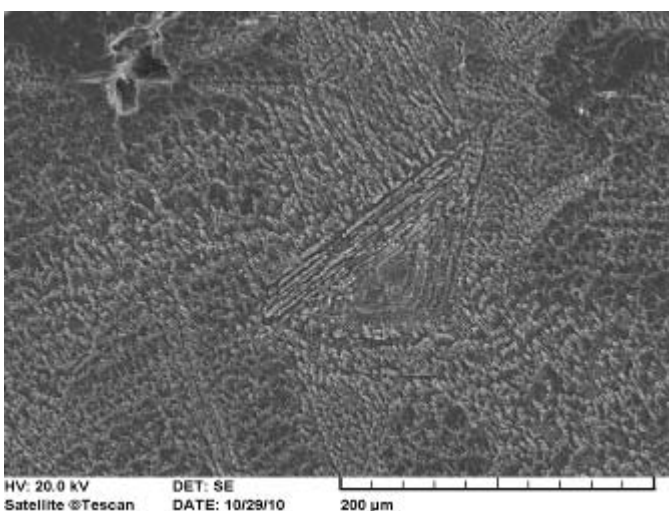


35. ábra: A Geo7 minta, és a rajta található vízcsepp nyoma nagy nagyításnál.

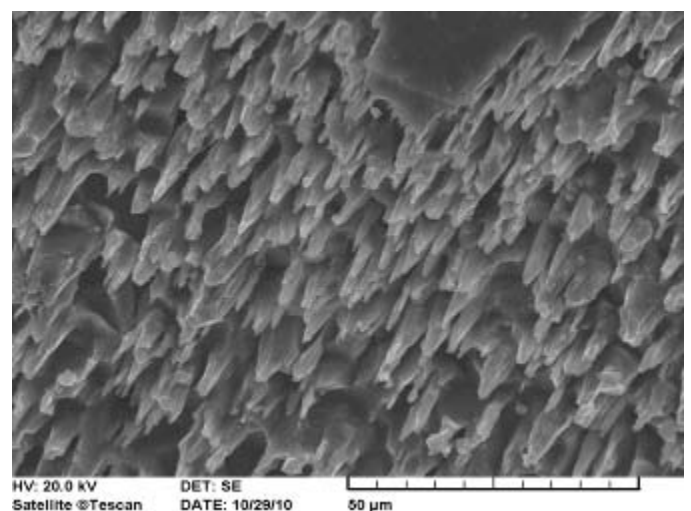


36. ábra: A Geo7 minta az elérhető legnagyobb nagyításnál.

A 33. és 34. ábrákon látható, hogy a vízzel teli mintatartó csónakban a kalcit szemcse anyagából azokon a felületeken oldódott jelentősebb mennyiség, ahol az a vízben állt. Hasonló jelenség figyelhető meg ott is, ahol csak csepp formájában állt rendelkezésre víz (35. ábra). A csepp bepárlódása során a benne található, a bomba többi vízterével nem összefüggő oldat egyre töményebbé vált, és a szélén megkezdődött a kalcit kiválása. Így az 36. ábrán egymás mellett tanulmányozhatók az oldási és kiválási formák. Az oldódás a nagyobb kiterjedésű kristályokon jól mutatta a Geo1-en is észlelt anizotróp (irányfüggő, azaz kristálylap-függő) jelleget (37. ábra), illetve a kisebb mértékű oldódáskor a jellegzetes, lekerekített formákat (36. ábrán a csepp belseje) szemben a kristályosodás során kialakuló éles kristályformákkal (38. ábra). A SEM képekből egyértelműen látható, hogy az oldódási folyamatok ott játszódtak le erőteljesebben, ahol víz volt jelen a rendszerben (33. ábra).



37. ábra: A Geo 8 minta felszínén megjelenő formák az alattuk található kristályoknak megfelelő irányítottságot mutatják.



38. ábra: A Geo 7 mintán található kristályosodási formák.

Összefoglalás

A kísérletek során egyértelműen látható a szuperkritikus CO₂-H₂O-NaCl rendszer hatása a vizsgált kőzetekre, és az azokat alkotó ásványokra. A szuperkritikus CO₂ azonban önmagában nem gyakorolt jelentős hatást még a tiszta kalcitra sem. A kísérletek értékelésként kijelenthető, hogy a tavalyi munkánk során irodalmi és adattári földtani információk összesítésével kiválasztott Szolnoki Formációból vett minták laboratóriumi vizsgálata alapján alkalmasak lehetnek jövőbeni CO₂ tárolásra, hiszen porozitásuk, és összetételük és kalcit képző erejük ezt lehetővé teszi. Ennek ellenére a rendszer leírásához elengedhetetlen fontosságú az azt alkotó önálló ásványok vizsgálata. Ezeket egyaránt láttuk a beoldódást, és a kicsapódás jeleit is. A kalcitok vizsgálatánál ezek fontosnak tartjuk úgy tekinteni a Szolnoki Formáció CO₂-elhelyezésre alkalmas részeire, mint a hazai földtani vagyonának részére, amely a megfelelő vizsgálatok elvégzése után hasznot hozhat Magyarország számára.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetünket kifejezni mindazoknak, akik munkánkban segítettek bennünket, mindenekelőtt **Szabó Csabának (PhD)** a folyamatos és esetenként éjszakákba nyúló, kitartó konzultációkért; **dr Falus Györgynek** a körültekintő és pontos javaslataiért **dr Juhász Györgyinek** türelmes és segítőkész útmutatásaiért. Köszönet illeti **dr. Székely Editet** a dolgozathoz nyújtott építő tanácsaiért és a kísérletek vezetéséért, illetve **Lévai Györgyöt** a nagynyomású kísérletekben nyújtott segítségért, valamint **Bendő Zsoltot** a SEM méréseknél nyújtott meghatározó közreműködéséért. 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 segítségeiért, valamint **Szabó Ábelnek** a csiszolatkészítésben nyújtott nélkülözhetetlen segítségéért.

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?, p. 3-19
- Bachu, S. (2009): From regional characterization to site selection. Előadás a CO₂ Geological Storage: Latest Progress konferencián, Obergurgl 2009 november 22-27.
- Benson, S. M. & Cole, D. R. (2008). CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements* 4, 325-331.
- Cotel, Aline J. (1998): A trigger mechanism for the Lake Nyos disaster. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88. kötet, 4. szám, p. 343-347.
- Duan, Zhenhao, Dedong Li (2002): Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5128–5145.
- 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.
- Gondár, K és Sőregi, K. (1999): A Balaton-felvidék hidrológiája. In Budai, T és Csillag, G: A Balaton-felvidék földtana pp 258-273
- Heppele, 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*.
- Jiawei Chen, Buxing Han (2010): A new approach to correlating isothermal densities of supercritical CO₂ mixed fluids. Előadás a Goldschmidt konferencián, Knoxville, 2010. június 13-18.
- Juhász, G. (1992). [10:53:06 PM] A pannóniai (s.l.) formációk térképezése az Alföldön: elterjedés, fácies és üledékes környezet, *Földtani Közlöny* 122/2-4, 133-165 (1992), Budapest
- 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. .
- Kelemen, P és Matter, J (2008) In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *PNAS* 105, 17295-17300
- Kummer, I. (2003): Magyarország földtani térmodellje. ELGI Zárójelentés -- Magyar Állami Földtani, Geofizikai és Bányászati Adattár
- 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, L.W.. (1989). Enhanced oil recovery Prentinence Hall Inc, Englewood Cliffs New Jersey, 600.
- Nemzeti Éghajlatváltozási Stratégia stratégia koncepciójának alapjai (VAHAVA 1-42)
- Oelkers, E.H. & Cole, D.R. (2008). Carbon Dioxide Sequestration: A Solution to a Global Problem. *Elements* 4, 305-310.
- Petrányi G., Hufnágel L. és Horváth L. (2007) A klímaváltozás és a biodiverzitás kapcsolata- földrajzi analógiai esettanulmány az európai lepkefaunára. in, „Klíma 21” kiadvány, 50, MTA-BCE kutatócsoport, 106
- Pintér Zs., , Tene Djoukam, J. F., Tchouankoue, J. P. & Szabó, Cs. (2010) Fluid inclusion study of upper mantle xenoliths from the Cameroon Volcanic Line. 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, August 21-27, 2010, Budapest, *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series, 202.
- Rubin, E.S. (2008). CO₂ Capture and Transport. *Elements* 4, 311-317.
- Thore Torp és John Gale (2004): Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy*, 29. kötet, 9-10 szám, p. 1361-1369.
- Seifritz, W. (1990). CO₂ Disposal By Means Of Silicates. *Nature* 345, 486-486.
- Stenhouse J.M., Gale J., és Zhou W.(2009): Current status of risk assessment and regulatory frameworks for geological CO₂ storage. *Energy Procedia* February 2009, Pages 2455-2462
- Wilson, (2009): Weyburn: 9 years of combining CO₂ storage and EOR in Canada. Előadás a CO₂ Geological Storage: Latest Progress konferencián, Obergurgl 2009 november 22-27.
- Würdemann, H. (2010): Előadás a Second EAGE CO₂ Geological Storage Workshop-on, Ketzin 2010. március 11-12.
- WHO (1990): Az Egészségügyi Világszervezet (World Health Organization - WHO) 1990-es jelentése.