

Szolnoki homokkőben CO₂ injektálás hatására lejátszódó kőzet-pórusfluidum kölcsönhatás geokémiai modellezése

Sendula Eszter, Forray Viktória

ELTE TTK, FFI, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor
Geológia MSc, Földtudomány BSc

Témavezetők:

Szabó Csaba Ph.D.

ELTE TTK, FFI, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor

Dr. Falus György

MFGI, Geokémiai és Laboratóriumi Főosztály



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudomány Intézet

Kőzettani és Geokémiai Tanszék

Litoszféra Fluidum Kutató Labor

Budapest

2014. január 27.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. CCS-technológia és a CO ₂ csapdázódása geológiai tárolókban	6
3. A vizsgált terület földtani háttere.....	9
4. Egyensúlyi és kinetikus modellezés– módszertan	11
5. A modellezéshez használt közettani adatok.....	13
5.1 Vizsgált kőzetek ismertetése	13
5.1.1 Általános makroszkópos és mikroszkópos kőzetleírás	13
5.1.2 Egyedi minták kőzetleírása	16
5.2 Modális összetétel és porozitás meghatározása	18
5.3 A modális összetétel és porozitás meghatározásának eredményei.....	18
5.4 A modellezéshez használt ásványos összetétel meghatározása	20
6. A modellezéshez használt vízadatok	22
6.1 Szolnok környékéről származó vízadatok ismertetése.....	22
6.2 Vízadatok vizsgálata során alkalmazott módszerek.....	23
6.2.1 Vízadatok jóságának ellenőrzése	23
6.2.2 Felszín alatti vizek csoportosítása.....	24
6.2.3 Hiányzó pH adatok becslése	24
6.3 Vízadatok kiértékelésének eredményei.....	25
6.4 A modellezéshez használt vízkémiai adatok.....	26
7. Nyomás- és hőmérséklet adatok becslése	27
8. A modellezés eredményei	28
7.1 Egyensúlyi modellezés eredményei	28
7.2 Kinetikus modellezés eredményei.....	30
7.3 A modellezés eredményeinek értelmezése.....	32
9. Összefoglalás	39
10. Köszönetnyilvánítás	41
11. Irodalomjegyzék.....	42

Ábra- és táblázatjegyzék

1. ábra: A CO ₂ csapdázását elősegítő folyamatok időfüggése	7
2. ábra: A Pannon-medence feltöltődésének modellje	10
3. ábra: A vizsgált csiszolatok általános szöveti képe a főbb ásványfázisokkal	14
4. ábra: Diagenetikus karbonát továbbnövekedés korábbi karbonát szemcsék felületén.....	16
5. ábra: A ZA1-11/1R minta modális összetételének meghatározására használt egyik, véletlenszerűen kiválasztott terület	19
6. ábra: Az összes (66 db) felhasznált vízadat alapján készült Piper-diagram.....	25
7. ábra: A tároló homokkő ásványos összetételének változása 250 év alatt	31
8. ábra: A kvarc mennyiségének változása a tároló homokkőben az idő függvényében.	32
9. ábra: A pH változása a pórusfluidumban 800 év alatt.	32
10. ábra: A kalcit mennyiségének változása a tároló homokkőben	37
11. ábra: A dolomit mennyiségének változása a tároló homokkőben.....	37
12. ábra: A tároló homokkő dawsonit és albit mennyiségének változása az idő függvényében	38
13. ábra: A dawsonit oldódása összefügg a pH, valamint a pórusfluidumban oldott HCO ₃ ⁻ mennyiségének növekedésével	38
1. Táblázat: A vizsgált homokkő minták mélység, talpnyomás és hőmérsékleti adatai.	13
2. Táblázat: A ZA1-11/1R-es magminta modális ásványos összetétele	20
3. Táblázat: A modellezés során használt ásványos összetétel.	21
4. Táblázat: A modellezés során használt vízkémiai összetétel.	26
5. Táblázat: Az egyensúlyi modellezés eredménye.....	29
6. Táblázat: A kinetikus modellezés során használt termodinamikai paraméterek.....	30
7. Táblázat: A kőzet-pórusfluidum-CO ₂ kölcsönhatás során az egyes ásványfázisok oldódásakor felszabaduló, illetve a másodlagos ásványok kiválása során beépülő elemek. ...	35
8. Táblázat: A pórusfluidum Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ és C ⁴⁺ tartalmának változása a kőzet-pórusfluidum-CO ₂ kölcsönhatás során.....	35

1. Bevezetés

A szén-dioxid (CO₂) atmoszférikus részarányának növekedésében jelentős szerepe van az emberi tevékenységnek, hiszen koncentrációja az ipari forradalom óta a fosszilis tüzelőanyagok nagymértékű használata miatt 280 ppm-ről csaknem 400 ppm-re nőtt (IPCC, 2007). A CO₂ üvegházgázként jelentős szerepet játszik a globális klímaváltozásban, ami korunk egyik legsürgetőbb környezeti problémájává nőtte ki magát, mert hatással van Földünk ökoszisztémáira, vízháztartására is.

A globális klímaváltozás hatásainak mérséklése kulcsfontosságú kérdés a Föld jövőjére nézve és széleskörű nemzetközi összefogást igényel. Ezt felismerve az 1997-es Kyotói Jegyzőkönyv óta számos nemzetközi megállapodás született a CO₂ kibocsátás mértékének csökkentésére. Ezek közé tartozik az Európai Unió 2009/31/EK irányelve is a CO₂ geológiai tárolásáról, amelyet hazánk 2012 májusában ültetett át jogrendjébe (1993. évi XLVIII. törvény módosítása, illetve a 145/2012. (VII. 3.) Korm. rendelet). A globális probléma hosszú távú megoldása az energiaszektor gyökeres átalakítása és a megújuló energiaforrásokra való átállás lenne. Azonban az áttérés időszakára hatékony megoldás lehet az ipari folyamat során keletkezett szén-dioxid füstgázból való leválasztása, majd felszín alatti geológiai tárolókban való elhelyezése és megkötése (Carbon Capture and Storage - CCS).

Nemzetközi gyakorlatban a szén-dioxid tárolására alkalmas négy fő földalatti tároló típus közül Magyarországon a mélyen fekvő sós vizet tartalmazó rétegek találhatóak meg legnagyobb kiterjedésben. A 2001 óta tartó hazai kutatások során ezek közül a pannon Szolnoki Homokkő Formáció tűnt legalkalmasabbnak a CO₂ elhelyezésére, mivel teljesíti a legtöbb, geológiai időskálán biztonságos, ökoszisztémára veszélytelen felszín alatti tárolókra megszabott kritériumot (Fancsik et al., 2007). A CO₂ földalatti tárolásának hatékonyabbá tétele és a tárolás folyamata során bekövetkező geokémiai változások megismerése komoly kutatás-fejlesztési tevékenységet, számos vizsgálatot igényel. Jelenleg is folyik a Szolnoki Homokkő Formáció, valamint az Algyői Formáció tároló-, illetve fedőközetként értelmezett képződményeinek integrált petrográfiai, geokémiai és geofizikai vizsgálata, amelynek egy részterületét mutatja be TDK dolgozatunk, a Szolnoki Homokkő Formáció homokköveinek petrográfiai és reakcióképesség vizsgálatára fókuszálva.

A dolgozatunk fő célja a CO₂ elhelyezés szempontjából perspektivikus Szolnoki Homokkő Formáció ásványtani és geokémiai változásainak modellezése a rendszerhez hozzáadott

szuperkritikus CO₂ hatásának megismerése végett. A CO₂ tárolás biztonságosságát és a tárolóba besajtolt CO₂ hatására végbemenő geokémiai folyamatokat vizsgáló egyensúlyi, valamint kinetikus geokémiai modellek számára fontos bemeneti paramétert jelent a tároló kőzet ásványos összetétele és azok részaránya, ami lokálisan változhat, így minél pontosabb megismerése minden potenciális tároló kőzet esetében alapvető elem. Továbbá fontos ismernünk a pórusfluidum összetételét is, hiszen jelentős hatása lehet például a CO₂ oldhatóságában (Duan & Li, 2002). Ezért célunk ezen paraméterek pontosabb megismerése is.

A munkánk során tanulmányozott terület Szolnok környéke, ahonnan 3 db mélyfúrásból (Tószeg és Zagyvarékas településekről) származó, 7 db homokkő fúrómag ásványos összetétele, valamint a terület 10 km²-es környezetéből származó 64 db mélyfúrás vízadatai alapján vizsgáltuk a potenciális tároló kőzetben végbemenő kőzet-fluidum kölcsönhatást. Az adatok segítségével egyszerű geokémiai modelleket készítettünk, amelynek fő célja, hogy kezdeti becslést adjon egy esetleges CO₂ tárolási projekt keretében történő, CO₂ besajtolást követő geokémiai és ásványtani változásokra a tároló kőzetben. A tárolóban lejárló geokémiai és ásványtani folyamatok hatására a kőzet petrofizikai tulajdonságai is megváltoznak, ami például a porozitás és permeabilitás csökkenésével vagy növekedésével visszahathat a geokémiai mechanizmusokra. Dolgozatunk fő szempontja a geokémiai változások vizsgálata, így annak petrofizikai hatását jelen munka nem tárgyalja.

2. CCS-technológia és a CO₂ csapdázódása geológiai tárolókban

A CCS technológia alapvető lényege a fosszilis energiahordozók eltüzelése során keletkező CO₂ gázelegyből történő leválasztása, elszállítása, majd elhelyezése földalatti geológiai tárolókban. Célszerű azonban hangsúlyozni, hogy egy CCS-technológiát használó erőmű – bár jelentősen csökkenti a szén-dioxid emissziót – nem megújuló energiaforrás, tehát hosszútávon nem fenntartható.

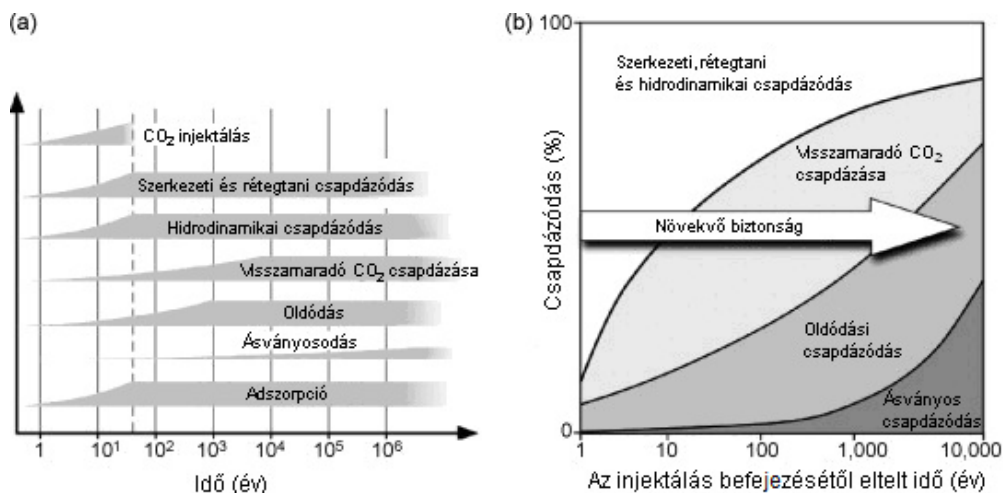
A leválasztás megvalósítására három különböző, már az iparban is használatos módszer létezik: (1) az égetés utáni elkülönítés, amely a legelterjedtebb módszer, (2) az égetés előtti megkötés illetve (3) az oxigénben égetés (Rubin, 2008). A leválasztást követően a CO₂-t csővezetékeken elszállítják és különféle geológiai tárolókban helyezik el. Nemzetközi gyakorlatban a szén-dioxid elhelyezésére alkalmas földalatti tároló típusok közül négyet különítenek el: kimerült gáz- és kőolajtelepek, gazdaságosan nem kitermelhető szénrétegek, bázisos és ultrabázisos kőzetek, valamint a – Magyarország szempontjából legperspektivikusabb – mélyen fekvő sós vizet tartalmazó rétegek. A tárolókkal szemben megfogalmazott legfontosabb kritérium többek között, hogy a tároló kőzet megfelelő porozitású, permeabilitású és tárolási kapacitású legyen, valamint rendelkezzen kis permeabilitású fedőkőzettel, ami megakadályozza a CO₂ felfelé történő migrálását. További kritérium a tároló kőzet 800 m-nél mélyebb elhelyezkedése, amely a CO₂ szuperkritikus állapotához szükséges nyomás-hőmérsékleti feltételeket teremti meg, így a maximális mennyiség tárolását teszi lehetővé (Arts et al, 2008).

A CO₂ csapdázódásának mechanizmusa alapvetően 2 fő típusba sorolható: (1) fizikai: szerkezeti és maradék csapdázódás, valamint (2) kémiai: oldódási, ásványos és adszorpciós csapdázódás (Bachu et al., 2007). Fizikai csapdázódás alatt a CO₂ gáz vagy szuperkritikus állapotban lévő befogását értjük. Ennek két formája van: a szerkezeti csapdázódás, amikor egy kis permeabilitású fedőréteg, vető vagy redő akadályozza meg a víznél kisebb sűrűségű CO₂ felemelkedését, valamint a maradék csapdázódás, amikor a CO₂ olyan kis pórusterekbe szorul be, ahonnan nem tud elmozdulni. Utóbbi csapdázási forma csupán a CO₂ néhány százalékát érinti (Bachu et al., 2007; Arts et al., 2008).

A kémiai megkötési mechanizmusok közé tartozik az oldódási csapdázódás, amikor a CO₂ oldódik a pórusfluidumban, továbbá az ásványos és az adszorpciós csapdázódás. Előbbi esetben a CO₂ és a kőzetmátrix kémiai reakciójáról van szó, amely során elsődleges ásványok oldódhatnak be a pórusfluidumba és másodlagos ásványok válhatnak ki a pH és a kőzet

ásványos összetételének függvényében. Utóbbi esetben a CO₂ az ásványok felületén kötődik meg (Bachu et al., 2007; Arts et al., 2008).

A felsorolt tárolási mechanizmusokat elősegítő folyamat a hidrodinamikai csapdázódás, amelynek lényege, hogy az injektált CO₂ migrációja a felszín alatt (a CO₂ tároló kőzetek 800 m-nél mélyebb elhelyezkedésének kritériumát teljesítő kőzetekben) rendkívül lassú lehet, akár tízezertől millió éves időtartamban mérhető, amíg várhatóan eléri a felszínt. Ezalatt az idő alatt a fent vázolt csapdázási folyamatok kombinációja révén a CO₂ megkötődik, így elkerülhető a szivárgás (Bachu et al., 2007; Arts et al., 2008). Az egymástól eltérő tárolási mechanizmusok időfüggését az 1. ábra mutatja. Az ásványos csapdázás az idő múlásával egyre nagyobb mértékben vesz részt a CO₂ csapdázásában, növelve ezzel a CO₂-tárolás biztonságát geológiai időskálán.

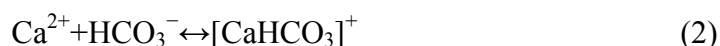


1. ábra: A CO₂ csapdázását elősegítő folyamatok időfüggése az injektálás befejezése után (a), valamint a tárolás biztonságosságának növekedése az idő függvényében (b) (Bachu et al., 2007).

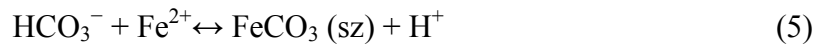
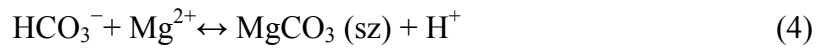
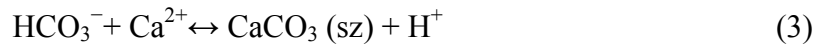
A tárolóban lejátszódó alapvető kémiai folyamatokat Ortoleva et al. (1998) írta le. A CO₂ injektálás során a kút környékén a pórusfluidum savas kémhatásúvá válik a benne oldódó CO₂ hatására:



A növekvő savasság miatt sok elsődleges ásvány (pl. kalcit, klorit) beoldódik a pórusfluidumba és kationjaik (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) a jelen lévő hidrokarbonát ionokkal komplexeket képeznek:



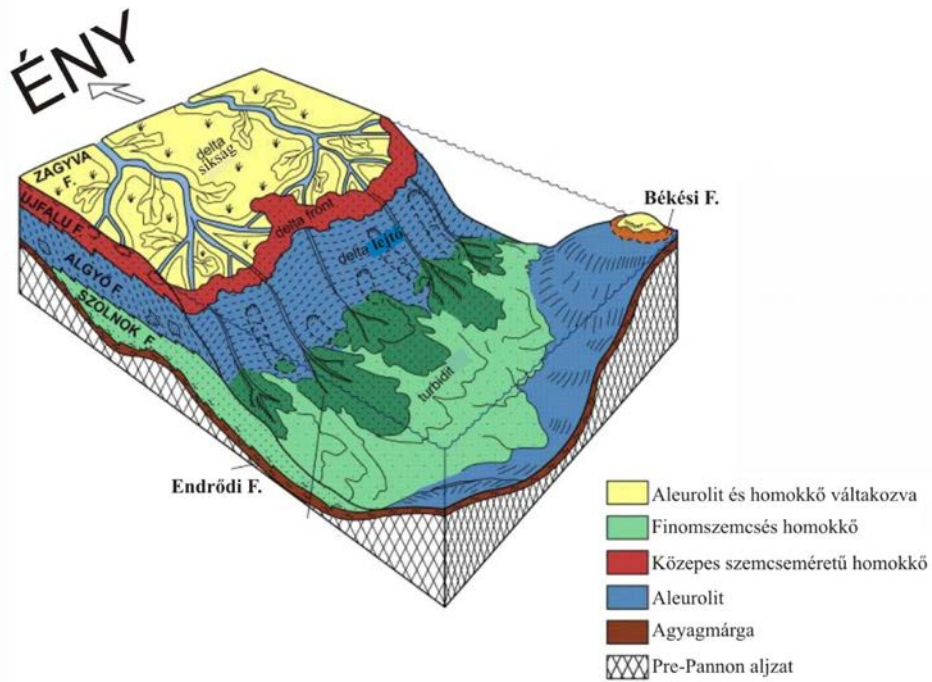
A hidrogén-karbonátok a két vegyértékű kationokkal reagálnak és szilárd (sz) ásványfázisokat képeznek. A CO₂ megkötésében elsődlegesen a Ca-, Mg- és Fe(II)-karbonátok keletkezése játszik szerepet (Gunter et al., 1997 in Xu et al., 2004):



A CO₂ oldhatóságát a pórusfluidumban alapvetően három tényező befolyásolja: a nyomás, a hőmérséklet és a pórusfluidum szalinitása. Az CO₂ oldhatósága a nyomásnövekedéssel nő, míg növekvő hőmérséklet mellett csökken (Spycher et al., 2003). Liu et al. (2011) kísérleti munkája során kimutatta, hogy 1-16 MPa nyomáson a sók jelenléte a pórusfluidumban akár 1 m/m %-kal csökkentheti a CO₂ oldhatóságát a tiszta vízhez képest (a nagyobb nyomástartományokban, 10 m/m %-os sóoldat esetén).

3. A vizsgált terület földtani háttere

Magyarország területén a medencekitöltő üledékek közül az alsó-pannon rétegsor tűnik potenciálisan legalkalmasabbnak a CO₂ tárolására, mivel regionálisan elterjedt tároló és fedő kőzettel rendelkezik. Az alföldi neogén süllyedék aljzata erősen tagolt, amely az újalpi szerkezeti mozgásokhoz kötődik. A medence belseje időben és térben eltérő mértékű süllyedést szenvedett el a miocéntől kezdve, amely a pannon során intenzívebbé vált. Az alpi-kárpáti régió kiemelkedésével a Pannon-medence elzáródott a világtengerektől és területén csökkentsós vizű, endemikus faunájú tó alakult ki. A Pannon-tóba a környező Alpok és Kárpátok térségéből érkező nagy hozamú folyók jelentős mennyiségű hordalékanyagot raktak le (Bérczi & Phillips, 1985; Pogácsás et al., 1998; Révész et al., 1989; Magyar et al., 1999a). A legjelentősebb üledékbehordás tehát az Alföld területén ÉNy-i, valamint ÉK-i irányból származtatható (2. ábra). A folyók deltái gyorsan progradáltak és töltötték fel üledékekkel a medencét (Jámbor et al., 1987; Juhász, 1992; Sztanó et al., 2013). A deltaágaktól távoli medencebelsőben pelágikus üledékképződés folyt agyagmárga és mészmárga üledékek lerakódásával, míg a delta előterében vastag turbidit összlet halmozódott fel. Utóbbi alkotja a CO₂ tárolás szempontjából potenciális Szolnoki Homokkő Formációt, amelynek vastagsága a süllyedésekben meghaladhatja az 1000 m-t is. Fedője a deltalejtőn képződött pélites üledékekkel jellemezhető Algyői Formáció, amely regionális kiterjedése és kis permeabilitása miatt kiváló fedőkőzet a CO₂ tárolás során (Falus et al., 2011). A deltafront-deltasíkság környezetben uralkodóan homokos, kisebb részben aleuritos képződmények, míg a mocsári-ártéri környezetben vékonypados, uralkodóan agyagos-aleuritos képződmények ülepedtek le. A pannon üledékösszlet vastagsága a medence belsejében elérheti az 5 km-t is, míg a medenceperemek felé 200-300 m-re vékonyodik ki (Juhász, 1992).



2. ábra: A Pannon-medence feltöltődésének modellje (Juhász, 1992). A medencét progradáló folyók üledéke töltötte fel a pannonban, elsősorban ÉNy-i és ÉK-i irányokból. Az ábrán a Szolnoki- és az Algyői Formáció mellett jelölt egyéb formációk, melyek a rétegsor részét képezik (Békési-, Endrődi-, Újfalvi- és Zagyvai Formáció), nem tartoznak a CO₂ tárolás szempontjából érdekes képződmények közé.

4. Egyensúlyi és kinetikus modellezés– módszertan

A CO₂ felszín alatti tárolóba való injektálásakor döntő fontosságú, hogy pontosan ismerjük a potenciális tároló kőzettest környezetét, így annak litológiai és kőzefizikai sajátosságait, a benne található fluidum kémiai tulajdonságait illetve a tárolóra jellemző nyomás-hőmérséklet viszonyokat. Ezek ismeretében a CO₂ csapdázódása során végbemenő rövid-, illetve hosszútávú fizikai és kémiai (pl.: pH megváltozása, ásványkiválás, stb.) változások tanulmányozására egy lehetséges módszer a geokémiai modellek felállítása (Allen et al., 2005; Kampman et. al, in press).

TDK dolgozatunk fő céljához, a potenciális CO₂ tároló kőzet reaktivitás-vizsgálatához a PHREEQC-3 (Parkhurst & Appelo, 2012) C++ programozási nyelven íródott geokémiai modellező programot használtunk, amely a PHREEQE program (Parkhurst et al., 1980) többszörös átírásával és fejlesztésével jött létre. A programot széles körben alkalmazzák nemzetközi szinten a CO₂ tárolás problémaköréhez kapcsolódó modellszámításokhoz (Gundogan et al, 2011). Számos termodinamikai adatbázist tud használni, amelyek közül a modellezés során a nemzetközileg elfogadott Lawrence Livermore National Laboratory (USA) adatainak felhasználásával készített, *lml.dat* termodinamikai adatbázist alkalmaztuk (pl. Hellevang et al, 2005). A modellek célja, hogy egy első becslést adjanak egy esetleges CO₂ tárolási projekt keretében történő, CO₂ besajtolást követő geokémiai és ásványtani változásokra a tároló kőzetben. Ennek érdekében egyensúlyi, valamint kinetikus modelleket készítettünk. A modell bemenő adatai a potenciális tároló kőzet – Szolnoki Homokkő Formáció – ásványos összetétele, a nyomás és hőmérséklet, valamint a pórusfluidum összetétele voltak.

Mivel a modellező program *mol/kg víz* alakban tudja figyelembe venni az ásványos összetételt, így ezt az értéket az egyes ásványok kőzetben elfoglalt v/v %-os összetételét, sűrűségét, moláris tömegét, valamint a kőzet porozitását figyelembe véve az alábbi egyenlet segítségével számoltuk ki (Dr. Svenja Waldmann szíves szóbeli közlése alapján, 2013):

$$c_{\text{ásv}} = \left(\frac{\left(\frac{(v/v \%_{\text{Köz}}) \cdot \left(\frac{\delta_{\text{Köz}}}{\delta_{\text{Víz}}} \right) \cdot m/m \%_{\text{ásv}}}{M_{\text{ásv}}} \right)}{\left(\frac{v/v \%_{\text{Víz}}}{10} \right)} \right) \cdot \frac{1000}{(v/v \%_{\text{Víz}} \cdot 10)} \quad (6)$$

ahol $c_{\text{ásv}}$ az adott ásvány mennyisége *mol/kg víz* alakban kifejezve, $v/v \%$ a kőzet és víz térfogat %-os megoszlása (telített pórusteret feltételezve), $m/m \%$ az adott ásvány tömegszázalékos megoszlása a kőzetben: $m/m \% = \left(\frac{v/v \% \cdot \delta_{\text{ásv}}}{\delta_{\text{Köz}}} \right)$, σ a sűrűség: $\delta_{\text{Köz}} = \sum_i \frac{\delta_{\text{ásv}} \cdot v/v \%}{100}$ és $M_{\text{ásv}}$ az adott ásvány moláris tömege.

A PHREEQC geokémiai modellező program egy olyan, egyensúlyi reakciók modellezésére kifejlesztett program, amelynek alapját a tömeghatás törvénye adja.

A kinetikus modellezés során a program a következő egyenletet használja (Gundogan et al., 2011):

$$r_{\beta} = k_{\beta} A_{\beta} \left(1 - \frac{Q_{\beta}}{K_{\beta}} \right) \quad (7)$$

ahol r_{β} az adott β ásványra vonatkozó oldódási/kicsapódási ráta [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$], A_{β} a β ásvány reaktív felszíne [m^2], k_{β} a reakciósebességi állandó [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], K_{β} az egyensúlyi állandó, Q_{β} az ionaktivitási szorzat. A „ k ” reakciósebességi állandó hőmérséklettől és aktiválási energiától való függését a szoftver az Arrhenius-egyenlet segítségével a következőképpen határozza meg (Gundogan et al., 2011):

$$k = k_{25} \exp \left(\frac{-E_a}{R(1/T - 1/298.15)} \right) \quad (8)$$

ahol k_{25} a reakciósebességi állandó 25 °C-on [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], E_a az aktiválási energia [J/mol], R az egyetemes gázállandó [$8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] és T a hőmérséklet [K]. A modellező program alapvetően iterációs módszerrel számol. A fenti két egyenlethez szükséges paraméterek közül a kinetikus modellezés során az egyes ásványokra vonatkozóan kell megadni bemenő adatként a reakciósebességi együtthatót, az aktiválási energiát és a reaktív felszínt.

5. A modellezéshez használt kőzettani adatok

A modellezéshez használt 7 db kőzetminta 3 db Szolnok közelében található fúrásból származik (Tószeg és Zagyvarékas településekről). Kiválasztásuk során fontos szempont volt, hogy mindegyik megmintázott homokkő réteg rendelkezzen kis permeabilitású fedőréteggel. A 3 db vizsgált fúrásból – (Za1, Tosz1, G6) – származó minták mélység, talpnyomás és hőmérsékleti adatait az 1. táblázat összesíti. Utóbbi kettő a mélység ismeretében, a gradiensek figyelembevételével becsült érték. A Za1 fúrásból származó minták: a ZA1-10/2R, a ZA1-11/1R, a ZA1-11/2R, valamint a ZA1-13R; a Tosz1 fúrásból származó minta: a TOSZ1-1/3R; a G6 fúrásból származó minták: G6-1/1R1 és G6-1/1R2.

1. Táblázat: A vizsgált homokkő minták mélység, talpnyomás és hőmérsékleti adatai.

Fúrás neve	Minta kódja	Mélység (m)	Talpnyomás (atm)	Hőmérséklet (°C)	Kőzetnév
Za1	ZA1-10/2R	1867-1868.5	191	104	Homokkő
Za1	ZA1-11/1R	2056-2061	211	114	Homokkő
Za1	ZA1-11/2R	2056-2061	211	114	Homokkő
Za1	ZA1-13R	2224-2229	228	122	Homokkő
Tosz1	TOSZ1-1/3R	2015-2025	207	112	Homokkő
G6	G6-1/1R1	1490-1499	153	85	Homokkő
G6	G6-1/1R2	1490-1499	153	85	Homokkő

5.1 Vizsgált kőzetek ismertetése

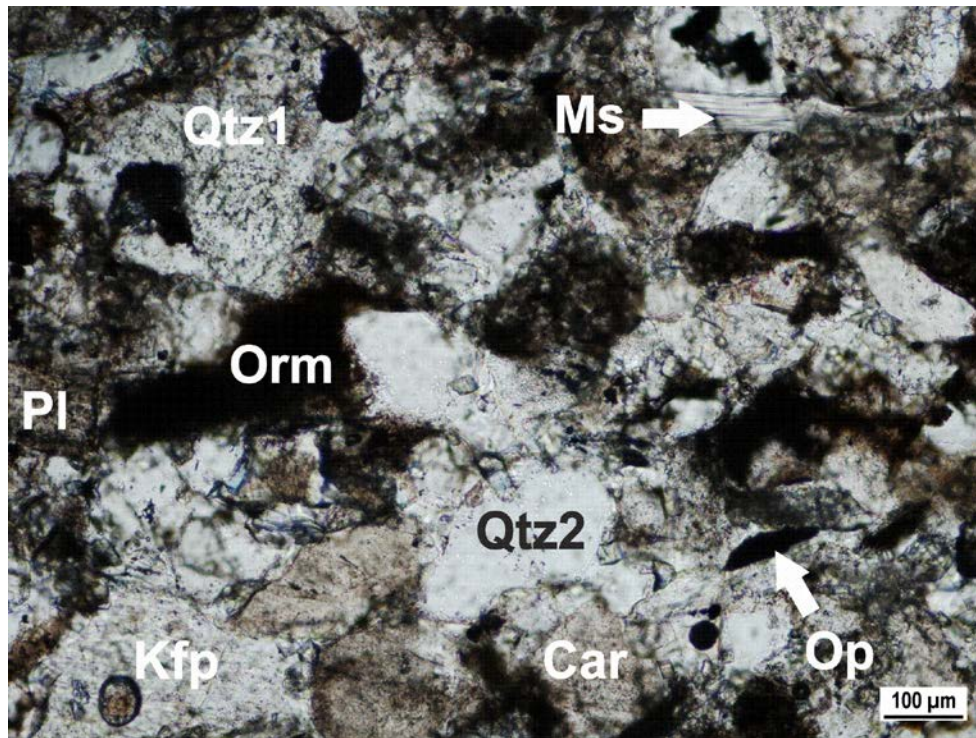
5.1.1 Általános makroszkópos és mikroszkópos kőztleírás

A vizsgált homokkövek hasonló ásványos összetétele és litológiai jellegei miatt először általános kőztleírást adunk, majd az egyes mintákban ettől eltérő eltéréseket az adott minta leírásában említjük.

A területről származó potenciális tároló kőzetekről a következő általános makroszkópos leírás adható: középszürke, finom- és aprószemcsés szemcsevázú, karbonátos cementű, közepesen-jól osztályozott homokkő, néhol fekete színű, szenesedett növénymaradványokkal, amelyek rétegszerűen helyezkednek el a kőzetben.

A kőzet ásványos összetételét polarizációs mikroszkóp segítségével határoztuk meg. A csiszolatok elkészítéséhez a fűrómagokból levágott kőzetlemezeket kétkomponensű epoxy gyantába ágyasztuk, majd mindkét oldalán polírozott, mintegy 50-80 µm vastag csiszolatokat készítettünk. A mikroszkópos megfigyeléseket egy NIKON DS-Fil digitális kamerával felszerelt NIKON Eclipse LV100 POL típusú kőzettani polarizációs mikroszkóp segítségével végeztük el a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumban (ELTE, TTK, FFI, Kőzettani és Geokémiai Tanszék).

A homokkő mintákra általánosan jellemző szöveti kép a 3. ábrán látható. A mátrixvázú finomszemcsés homokkő vékonycsiszolati képén enyhe rétegzettség figyelhető meg, amelyet a szerves anyag és a muszkovit szemcsék irányítottága jelez.



3. ábra: A vizsgált csiszolatok általános szöveti képe a főbb ásványfázisokkal: muszkovit (Ms); fluidumzárványban gazdagkvarc (Qtz1); zárvány mentes, víztiszta kvarc (Qtz2); szerves anyag (Orm), karbonát ásvány (Car), opakásvány (Op), plagioklász (PI), K-földpát (Kfp) (ZA1-11/1R minta, áteső fény, 1N).

Törmelékes elegyrészek:

Kvarc:

A kvarcok szemcsemérete 40-230 µm közötti, lekerekített és sarkos szemcse egyaránt előfordul. A mintákban többféle kvarc található (pl. fluidumzárványban gazdag és zárványmentes) (3. ábra).

Karbonát ásványok:

A karbonát ásványok 60-100 μm -es önálló szemcseként, gyakran egykristályként jelennek meg a vizsgált kőzetekben. Szabálytalan vagy romboéder alakúak és jól hasadnak (3.ábra).

Szilikátok:

A rétegzéssel párhuzamosan 100-200 μm nagyságú muszkovit figyelhető meg (3.ábra). A muszkovithoz hasonló optikai tulajdonságú, de vékonyabb szálakból álló, hajladozó ásványt szericitként azonosítottuk (100-250 μm).

Ezenkívül a legtöbb mintában megfigyelhető átalakult K-földpát, valamint egyes mintákban szericitesedő plagioklász is (3.ábra). Méretük 80 és 300 μm között változhat. Alakjuk többnyire izometrikus vagy táblás, szabálytalan körvonallal.

Akcesszóriák:

Akcesszóriaként klorit, rutil, pirit, valamint polarizációs mikroszkóp segítségével pontosan nem meghatározható, pár μm -tól a pár 10 μm -es mérettartományú opakásvány (valószínűsíthetően valamilyen Fe-oxid vagy Fe-oxihidroxid) jelenik meg. A pirit megjelenése gyakran szerves anyaghoz kötődik. Egy-két nagyobb ásvány kivételével 10 μm alatti szemcseméretű. A klorit detritális szemcseként jelenik meg, mérete 80-120 μm . A rutil 50-100 μm -es ásványtöredékként jelenik meg.

Kőzettörmelékek:

Különböző kőzettörmelék is megjelenik a homokkővekben úgy, mint finomszemcsés, aleuritos-agyagos kőzettörmelék; csillámot és kvarcot tartalmazó metamorf kőzettörmelék; valamint finomkristályos karbonátos anyagú, valószínűleg mikrites mészkő törmelék.

Szerves anyag:

A rétegzéssel párhuzamosan kétféle szerves anyag figyelhető meg (fekete, valamint vörösesbarna fázisok), amelyek mérete rendkívül változatos, gyakran eléri a 0,5 mm-es nagyságot is (3.ábra).

Kötőanyag:

Finomkristályos, illetve pátos karbonát cement jellemző a mintákban, ami a cement fázisok közel 99 v/v %-át adja. A fennmaradó 1 v/v %-ban vékony szálak, legyező alakú rétegszilikát található a pórusterben (pár μm - ~20 μm), ami optikai tulajdonságai alapján agyagásvány nagy valószínűséggel kaolinit.

5.1.2 Egyedi minták közetleírása

ZA1-10/2R

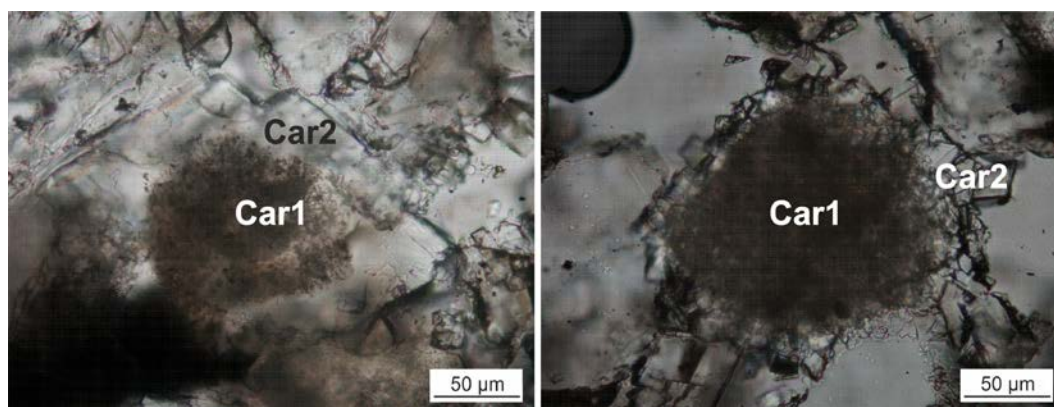
A fúrómag minta 1867-1868,5 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A mintában található barna színű szerves anyag szemcsék nagy méretűek (~150-250 μm), és szabálytalan alakúak, míg a fekete szerves anyag szemcsék főleg megnyúltak és kisebb méretűek (~50-100 μm). Plagioklászttal nem sikerült azonosítani a mintában. Akcesszóriaként turmalin is megjelenik a kőzetben nagyon kis mennyiségben (1-2 szemcse).

ZA1-11/1R

A fúrómag minta 2056-2061 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A pórusterben gyakran megjelenik (a pórusok 50 %-ban) egy 5-40 μm nagyságú romboéderecses karbonát, amely valószínűleg diagenetikus eredetű és erre a csiszolatra jellemző. Ezen kívül a mintában gyakori a diagenetikus, karbonátos továbbnövekedés korábbi karbonátok felületén, amely gyakran egykristályként vagy cementként jelenik meg (4. ábra).



4. ábra: Diagenetikus karbonát továbbnövekedés (Car2) korábbi karbonát szemcsék (Car1) felületén (ZA1-11/1R minta, áteső fény, 1N).

A kis mennyiségben (1-2 v/v %) előforduló csillámos-kvarcos metamorf közettörmelék összetétele kb. 80-90 v/v % kvarc, 10-20 v/v % csillám. Agyagos-aleuritós közettörmelék nem tartalmaz.

ZA1-11/2R

A fűrőmag minta 2056-2061 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolat tanulmányozása során nem találtunk K-földpátot.

ZA1-13R

A fűrőmag minta 2224-2229 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolat szövete kissé eltér az általános közetszövettől, mivel az ásványtöredékek között két, jól elkülöníthető szemcsepopuláció jelenik meg (egy kisebb, 50-100 µm-es és egy nagyobb, 200-300 µm-es). Ezenkívül, az eddig bemutatott csiszolatokhoz képest közel 50 %-kal kevesebb szerves anyag figyelhető meg benne. A minta pórusaiban a ZA1-11/1R jelű csiszolathoz hasonlóan megjelenik kisméretű romboéderes karbonát (<1 v/v %). A pórustérben nem figyelhető meg a vékony szálás, legyező alakú agyagásvány (kaolinit).

TOSZ1-1/3R

A fűrőmag minta 2015-2025 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolatban két, jól elkülöníthető szemcsepopuláció jelenik meg (50-100 µm-es és 250-500 µm-es), ami alapján a kőzet inkább középszemcsés homokkő. Továbbá az általános kőzetösszetételhez viszonyítva közel 50 %-kal kevesebb szerves anyagot tartalmaz.

A mintában egyetlen klorit szemcse volt azonosítható. Ezenkívül viszonylag nagyméretű (kb. 50 µm-es) hematit szemcse is található a mintában (<0,1 v/v %). Továbbá a ZA1-11/1R jelű mintához hasonlóan diagenetikus karbonát továbbnövekedések is megjelennek. A csiszolatban ezen kívül kissé átalakult mikroklin (K-földpát) figyelhető meg.

G6-1/1R1

A fűrőmag minta 1490-1499 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolat vizsgálata során nem találtunk plagioklászot.

G6-1/1R2

A fűrőmag minta 1490-1499 m-es mélységközből származik (1. táblázat). Általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolaton belül folyamatos szemcseméret csökkenés tapasztalható a rétegzésre merőlegesen. A szemcsék mérete 40-80 μm -ig csökken. Mivel a makroszkópos leírás során nem volt meghatározható a minta orientációja, így a finomabb szemcsés réteg elhelyezkedéséről nem mondható pontosabb adat. A csiszolat tanulmányozása során nem találtunk plagioklászot.

5.2 Modális összetétel és porozitás meghatározása

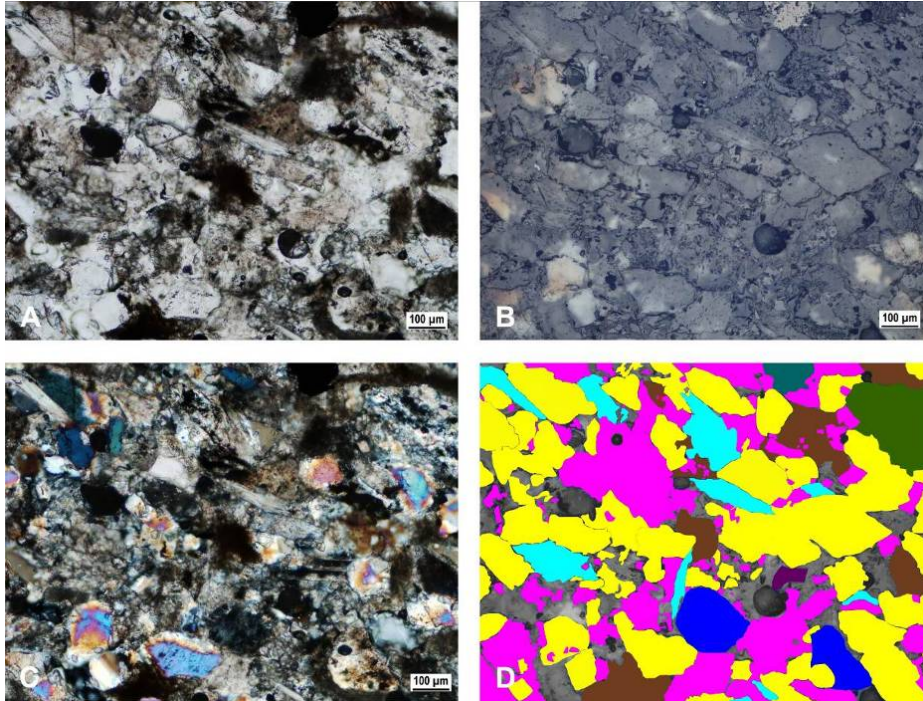
A homokkövekből készült csiszolatok ásványos összetételének kimérése polarizációs mikroszkóp segítségével történt, a csiszolat véletlenszerűen kiválasztott 2-3 db 0,9 mm x 1,2 mm nagyságú területén. A ráeső fényel készített képeken photoshop segítségével körbekerített és különböző színűre színezett ásványok térfogat (v/v) %-os összetételét pixelszámlálásos módszerrel határoztuk meg. A teljes kép méretéből az ásványokkal kitöltött térrész levonása után a pórusok v/v %-os arányára kaptunk információt. Megjegyzendő, hogy ennek a porozitás számolási módszernek a hibája akár 5-10 v/v % is lehet, továbbá a csiszolatkészítés során kipergő szemcsék miatt ez az érték jelentősen túlbecsülheti a tényleges porozitást. A kimért modális összetételekből jelen dolgozatban csak egy csiszolat eredményeit mutatjuk be részletesebben, amelyet a dolgozatban geokémiai modellszámítások során használunk fel. A csiszolatok egy részének modális kimérése jelenleg is folyamatban van, ám a dolgozatban használt modális összetétel a jelenlegi adatok alapján reprezentatív kőzetösszetételt jelöl.

5.3 A modális összetétel és porozitás meghatározásának eredményei

A CO₂ tároló kőzet ásványos összetétele alapvetően befolyásolja a CO₂ hatására végbemenő geokémiai folyamatokat, így a modellező programok számára fontos bemenő adatként szolgálnak (Parkhurst & Apello, 2012). Jelen dolgozatban a ZA1-11/1R jelű minta vékonycsiszolatának modális összetételét mutatjuk be részletesen, amely reprezentatív összetételnek tekinthető. A kapott modális összetételt a CO₂ besajtolását követő geokémiai változásokat modellező program bemeneti ásványos összetételének meghatározásához használtuk fel.

A minta modális összetételének megadásához 3 db véletlenszerűen kiválasztott, majd a 5.2-es fejezetben megadott módon kimért 0,9 mm x 1,2 mm nagyságú terület értékeit átlagoltuk. A

kiméréshez használt egyik, véletlenszerűen választott területet és a modális összetétel számolásához használt színes térképet az 5. ábra mutatja be. A térképen az egyes színek egy-egy meghatározott ásványt vagy közettörmelékét jelölnék.



5. ábra: A ZA1-11/1R minta modális összetételének meghatározására használt egyik, véletlenszerűen kiválasztott terület egy nikolos (1N) (A), ráeső fényel készített (B) és keresztezett nikolos (+N) (C) fényképe, valamint a pixelszámlálós módszerhez használt színes térkép (D), amelyen a sárga: kvarc, a rózsaszín: karbonát, a világos kék: muszkovit, a sötét kék: K-földpát, a lila: plagioklász, a barna: szervesanyag, a türkiz kék: pirit, az olajzöld: közettörmelék (kvarc-csillám tartalmú), a piros: opakásvány. A D képen a nem kiszínezett szürke részek a pórusokat jelzik.

A minta modális összetételét a 2. táblázat mutatja, utalva arra, hogy a homokkő fő ásványos alkotói a kvarc és a karbonát ásványok. Fontos kiemelni továbbá a CO₂ tárolás szempontjából fontos plagioklász jelenlétét (1,1 v/v %) is.

2. Táblázat: A ZA1-11/1R-es magminta modális ásványos összetétele három véletlenszerűen kiválasztott terület alapján, polarizációs mikroszkópos kiméréssel.

ZA1-11/1R minta ásványai	Átlag (v/v%)
Kvarc	44.3
Karbonát	20.7
Szerves anyag	5.4
Muszkovit	3.6
K-földpát	3.3
Szericit	2.3
Metamorf közettörmelék	1.5
Plagioklász	1.1
Pirit	0.3
Opakásvány	0.1
Klorit	<1
Pórus	18.2

A teljes kép méretéből az ásványokkal kitöltött térrész levonása után a pórusok v/v %-os arányára kaptunk információt, amely porozitás érték átlagosan 17-19 v/v % körüli volt. Ennek a porozitás számolási módszernek a hibája akár 5-10 v/v % is lehet, továbbá a csiszolatkészítés során kipergő szemcsék miatt értéke jelentősen túlbecsülheti a tényleges porozitást. Ennek a ténynek a figyelembevételével, valamint a mélyfúrás geofizikai adatokra támaszkodva (7/2012. MBFH, 2013) a modellezés során 10 v/v %-os porozitással számoltunk, és az ásványok v/v %-os összetételét úgy számoltuk ki, hogy összegük a teljes kőzet kb. 90 v/v %-át tegye ki (Dr. Svenja Waldmann szíves szóbeli közlése alapján, 2013).

5.4 A modellezéshez használt ásványos összetétel meghatározása

A mikroszkópos kimérések eredményeit úgy alakítottuk át, hogy a szerves anyag és opakásványok mennyiségét levontuk, mivel ezeknek a fázisoknak a modellezése még nem kiforrott. Az így kapott összetételt úgy számoltuk át a mélyfúrás geofizikai adatok alapján meghatározott porozitás értékek figyelembevételével (7/2012. MBFH, 2013), hogy a kőzet porozitása 10 v/v % körüli értéket adjon. Így a tárolóra jellemző kőzet-víz arányhoz hasonló kőzet-víz arányt vettük figyelembe a modellezés során. A karbonátokat a formáció homokköveivel kapcsolatos előzetes tapasztalatok alapján (a Kun1-es fúrás homokköveinek pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDS) felvételei alapján, Király et al., 2013b) 70 v/v % kalcit, 25 v/v % dolomit és 5 v/v % ankerit részarányra osztottuk szét, ám ennek az adott

mintára jellemző pontos értékét csak további vizsgálatokkal lehetne meghatározni. Mivel a program csak tiszta végtagokkal tud számolni, ezért a plagioklász esetében albitos összetételt feltételeztünk (Berta et al., 2010 SEM-EDS vizsgálatai alapján). A metamorf közettörmelékét 80 v/v %-ban a kvarchoz, 20 v/v %-ban a muszkovithoz soroltuk. Ezen kívül a szericitként leírt ásványt is muszkovitként vettük figyelembe a modellezés során. Továbbá a kőzetminták leírása során megfigyelt, de a kimérési területeken nem megjelenő ásványokat is belefoglaltuk a modellbe. Így a pórusterben található legyezőszerű, szálás rétegszilikátokat kaolinitként 0,1 v/v %-os arányban, a kloritot pedig 0,5 v/v %-ban adtuk a modell bemenő ásványos összetételéhez. Utóbbi a modell adatbázisában megtalálható klinoklór-14A ásvánnyal számoltuk. A fenti módon megkapott, modellezéshez használt ásványos összetételt a 3. táblázat mutatja. Mivel a modellező program *mol/kg víz* alakban veszi figyelembe az ásványos összetételt, így ezt az értéket az ásványok v/v %-os összetételének, sűrűségének, moláris tömegének, valamint a kőzet porozitásának ismeretében számoltuk ki a 4. fejezetben ismertetett (6) képlet alapján.

3. Táblázat: A modellezés során használt ásványos összetétel.

Ásvány név	Ásványok részaránya v/v %	Az ásványok modellező program által használt képlete
Albit	1.30	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Ankerit	1.19	$\text{CaMg}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}(\text{CO}_3)_2$
Kaolinit	0.10	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kalcit	16.6	CaCO_3
Klinoklór-14A	0.50	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Dolomit	5.93	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
K-földpát	3.84	KAlSi_3O_8
Muszkovit	7.12	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kvarc	52.2	SiO_2
Pirit	0.40	FeS_2
Porozitás	10.8	-

6. A modellezéshez használt vízadatok

6.1 Szolnok környékéről származó vízadatok ismertetése

A vízadatok forrása 35 db Szolnok környéki mélyfúrás (1100 m-nél mélyebb), amelyekben a kitüntetett mélységköz az adatok kútkönyvekből való kigyűjtése során az 1500-2300 m-es intervallum volt, ugyanis a kőzetminták is ebből a mélység tartományból származnak. A 35 db kútkönyvből összesen 133 db vízkémiai elemzést gyűjtöttünk ki. A vízkémiai vizsgálatok során meghatározták a Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, Cl^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Br^- , I^- és a HCO_3^- ionok koncentrációját, valamint a $\text{BO}_2^-/\text{HBO}_2$ és a $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SiO}_3$ tartalmat. Továbbá mérték a vizek pH-ját és lúgosságát is. Meg kell említeni, hogy néhány helyen az adatsor erősen hiányos volt, ami komoly probléma elé állított bennünket az adatok feldolgozása során, amit az alábbiakban tárgyalunk.

A mintavételezés nagy időintervallumban történt (1905-1990), ez idő alatt a vizek elemzésében több módszertani váltás is történt. Például 1965-től a víz szilícium koncentrációját H_2SiO_3 -ként adták meg, míg előtte SiO_2 -ként, a bór mennyiségét 1974 után HBO_2 formában adták meg, míg előtte BO_2^- -ként. Azonban az adatsorban ebből adódó különbségeket különböző számítások során ki lehet küszöbölni, a mért mg/l koncentráció érték mmol/l koncentráció egységbe való átszámításával. Ezen kívül számos helyen a mért adatok nem tartalmazzak pH értéket, valamint nyomás- és hőmérséklet adatokat az adott mélységre. Első lépésben tehát szükséges a vizsgálati módszerek változása által előidézett különbségek kiküszöbölése, valamint az adatok jóságának ellenőrzése. A „jó” és egységesített adatok segítségével a felszín alatti vizek kategorizálhatók és geokémiai modellbe foglalhatók a terület felszín alatti vizei (Király, 2013).

Azonban meg kell említeni, hogy az adatok számos pontatlanságot hordozhatnak. Néhány fúrásból hasonló mélységből többször, de más időpontban is történt mintavételezés, amelynek adatai esetenként jelentős eltérést mutatottak. Ennek oka az lehet, hogy a mintavételezésnek nem volt előírása, valamint a mintákat nem tartósították és a vízminták mérésére több esetben is a mintavételt követően több hónappal később került sor (ez idő alatt a mintában számos kémiai-biológiai változás is történhetett).

6.2 Vízzadatok vizsgálata során alkalmazott módszerek

6.2.1 Vízzadatok jószágának ellenőrzése

Az egyes vízkémiai elemzések jószágát a kation-anion arány számításával határoztuk meg, amit a PHREEQC-3 program segítségével végeztünk el, mivel a program automatikusan minden egyes lefuttatott modell esetében megadja ennek értékét is. A számoláshoz a bór és szilícium koncentrációk egységesítése miatt a koncentráció adatokat mg/l egységből mmol/l egységre váltottuk az alábbi módon:

$$c_{\text{mmol/l}} = \frac{c_{\text{mg/l}}}{M_c} \quad (9)$$

ahol: $c_{\text{mmol/l}}$ a vizsgált komponens koncentrációja mmol/l-ben, $c_{\text{mg/l}}$ a vizsgált komponens koncentrációja mg/l-ben, M_c a vizsgált komponens moláris tömege (g/mol).

A további vizsgálatokból kizártunk minden olyan adatot, amelynek kation-anion aránya 10%-os hibahatáron kívül esett. Azon esetekben ahol nem volt pH érték megadva, a számolást a 6.2.3-as fejezetben leírtak alapján végeztük el.

A 133 db vízzadatokból 82 db felelt meg az elsődleges ellenőrzésnek, amiből további 6 db-ot zártunk ki hiányos anion (Cl^- , HCO_3^-), vagy kation (Na^+) koncentráció-mérés miatt. Így összesen 66 db vízzadat felelt meg további vizsgálatok céljára.

6.2.2 Felszín alatti vizek csoportosítása

A felszín alatti vizeket a leggyakrabban előforduló kationok és anionok koncentrációviszonyai alapján lehet csoportosítani (Piper, 1944), amely ionok a vizsgált területen: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , illetve Cl^- , SO_4^{2-} és HCO_3^- . A víztípusok meghatározásához az adott ionok koncentrációja mg $\text{e}^{\text{e}}/\text{l}$ (milligramm egyenérték/liter) egységben adatik meg. Ezt az értéket az adott ion mmol/l koncentráció értékének és az ion vegyértékének szorzata fejezi ki. A mg $\text{e}^{\text{e}}/\text{l}$ alakban kifejezett adatok segítségével az ionok (külön a kationok és külön az anionok) egymáshoz viszonyított aránya meghatározható milligramm egyenérték százalékban (mg $\text{e}^{\text{e}}\%$). A felszín alatti víz típusát azon ionok határozzák meg, amelyekből több mint 25 mg $\text{e}^{\text{e}}\%$ van jelen. Ez alapján egy adott mintát külön csoportosíthatunk kation- és anion koncentráció szerint, amely csoportosítás megjelenítésére a Piper-diagram használható (Piper, 1944). A Piper-diagram két háromszögből és egy rombuszból áll (ld. 6.3. fejezet). A két háromszög diagram az anionok (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$), illetve kationok (Na^+/K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) egymáshoz viszonyított arányát mutatja, míg a rombusz a vízminta összesített főion arányait mutatja.

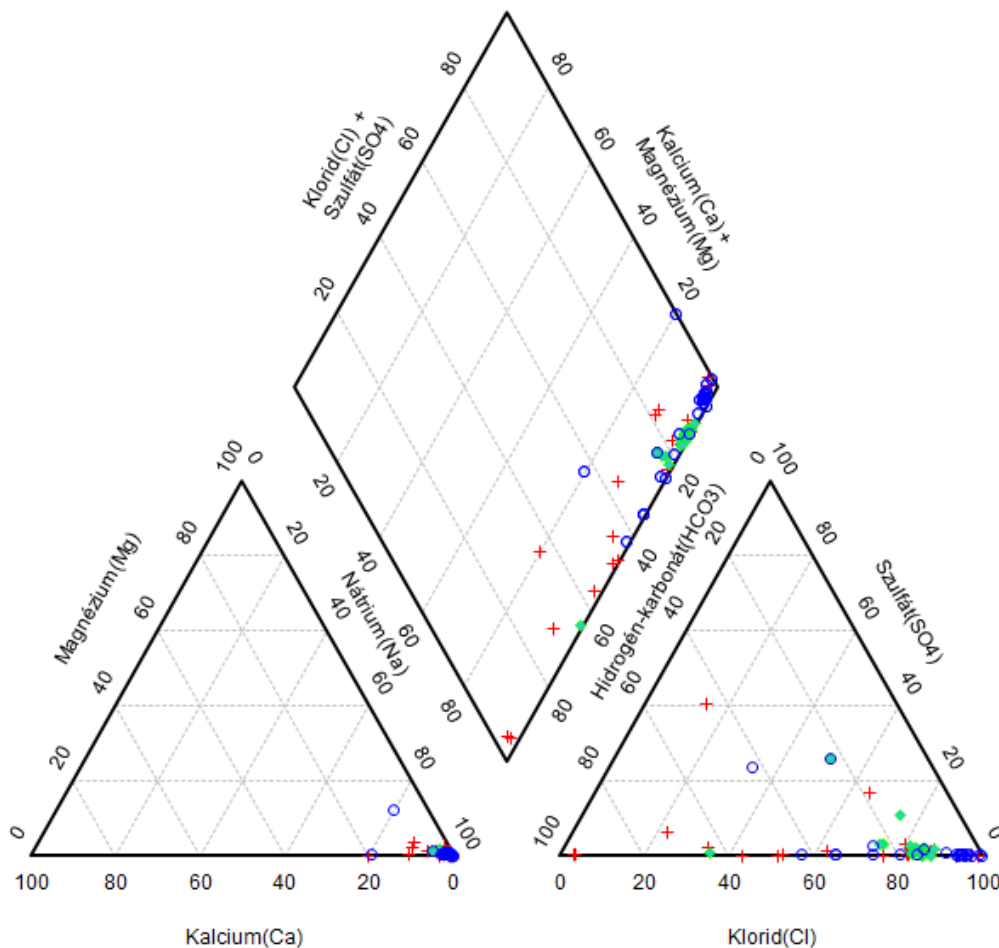
6.2.3 Hiányzó pH adatok becslése

Azon vízelemzések esetében, ahol a mért adatok közül hiányzott a pH, becslést végeztünk a pH megállapítására. A mért pH-val rendelkező adatok víztípusának meghatározása alapján megállapítottuk, hogy jellemzően a nagyobb Cl^- tartalmú vizek pH-ja kisebb, míg a HCO_3^- -ban gazdagabb vizek nagyobb pH-val rendelkeznek. Ezen megfigyelés szerint, az anionok egymáshoz viszonyított aránya alapján becsülhető a hiányos adatok pH-ja. Adott típusba tartozó vizek mért pH-inak átlag értékét vettük az ezekhez hasonló anion arányú, de hiányos adatsorok korrigálására. A becsült pH értékkel korrigált víz adatokra a PHREEQC-3

segítségével megállapítottuk a kation-anion arányt és a 10 %-os hibahatáron kívül eső adatokat kizártuk.

6.3 Vízadatok kiértékelésének eredményei

A vízadatok kiértékelése során megállapítottuk, hogy a 66 db víz adatból 31 db klorid típusú és 7 db HCO_3^- típusú. Továbbá 28 db minta átmeneti típusba tartozik, amelyekben a klorid aránya kevesebb, mint 75 mgéé % és a HCO_3^- aránya pedig több mint 25 mgéé %. Kationokat tekintve az összes adat nátrium típust mutat (6. ábra).



6. ábra: Az összes (66 db) felhasznált vízadat alapján készült Piper-diagram, amiben piros kereszt jelöli az 1800 m-nél sekélyebb, zöld pont az 1800-2000 m közötti és kék kör a 2000 m-nél nagyobb mélységből vett vízminták elemzési adatait.

A mélység függvényében vizsgálva az adatokat nem fedeztünk fel szabályszerűséget sem az anionok, sem a kationok koncentrációjának változásában (6. ábra). A mélyfúrás geofizikai szelvényekkel összehasonlítva a víz adatsort, úgy tűnik, hogy az agyagos rétegek inkább a HCO_3^- -ban gazdagabb vizekkel vannak kapcsolatban, ám ennek a feltevésnek az igazolására további vizsgálatok lennének szükségesek.

6.4 A modellezéshez használt vízkémiai adatok

A legmegfelelőbb vízkémiai adatokat a modellezéshez használt kőzetminta (ZA1-11-1R) 100 m-es mélységközéből, így kb. 2000-2100 m-es mélységről választottuk, azon adatsorok közül, amelyeket már előzőleg egységesítettünk. Ebben a mélységközben 9 db vízadat található, amelyekre a vízkémiai elemzések alapvetően hasonló vízösszetételeket jeleznek: 7 db kloridos és 2 db átmenti típusú. A kőzetösszetételt és a vízkémiai adatokat adó fúrások viszonylag közel, 10 km^2 -en belül helyezkednek el. A kiválasztott vízadatok kation-anion arányának hibahatárai -0.39 % és +4,25 % között mozognak, amelyek elfogadható értékek.

A geokémiai modellben a 9 db vízadatsor ion koncentrációinak és pH-jának átlag értékeivel számoltunk (pH=7,24). Továbbá a modelleket lefuttattuk az átlaghoz vett szórás szélső értékeivel is, hogy teljesebb képet kapjunk arról, hogy az eltérő vízösszetételek mennyire befolyásolják a modellek várható eredményét. A modellben végső soron használt vízkémiai adatokat a 4. táblázat mutatja. A negatív értékek helyett értelemszerűen 0 mmol/l koncentrációval számoltunk.

4. Táblázat: A modellezés során használt vízkémiai összetétel.

Használt vízadat	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-	HBO_2
	mmol/l								
Átlag	225	6.58	0.50	0.36	215	0.66	26.9	0.00	1.19
Átlag + szórás	366	21,0	1.00	1.01	357	1.19	38.6	0.02	1.34
Átlag - szórás	83.3	-7.82	0.00	-0.30	72.4	0.13	15.1	-0.01	-1.25

7. Nyomás- és hőmérséklet adatok becslése

A geokémiai modellben használt nyomás adatokat a vízkémiai adatot szolgáltató fúrások talpmélységéből, 100 bar/1000 m-es nyomásnövekedés mellett, a felszíni légnyomás (1 atm) hozzáadásával számoltuk ki. A hőmérséklet adatokat ugyanezekből a fúrásokból, 50 °C/1000 m geotermikus gradienssel számolva, a felszíni +11 °C-os évi átlag középhőmérséklet (www.met.hu) hozzáadásával adtuk meg. A modellezés során minden esetben ezeknek az adatoknak az átlagát használtuk (T= 114 °C, p= 211 atm). A modellbe beépítettük az egy esetleges CO₂ tárolási projekt keretében a tárolóba injektált CO₂-t is. A modellben használt CO₂ parciális nyomását az előzőekben leírt nyomás adattal egyenlőnek feltételeztük Waldmann (2011) alapján.

8. A modellezés eredményei

A tároló kőzetek CO₂ besajtolás hatására mutatott geokémiai viselkedésének vizsgálatára három fő módszer létezik. Egyik a természetes CO₂ tárolók ásványtani és geokémiai vizsgálata (Pearce et al., 2002; Király et al., 2013a). Ez a módszer azért lehet hasznos az egyes tároló kőzetek viselkedésének becslésére, mivel ezekben a rendszerekben a többlet CO₂-vel hosszú idő alatt közel egyensúlyba került ásvány-paragenezis figyelhető meg. További lehetőség a potenciális tároló kőzetek laboratóriumi körülmények között CO₂-vel kezelt mintáiban bekövetkező változások megfigyelése (pl. Fischer et al, 2010). Ennek hátránya, hogy az eltérő reakciósebességek miatt a szilikát ásványokon nem vagy csak kismértékben észlelhető változás, míg a karbonát ásványok reakciója könnyen felismerhető. Harmadik módszer a kőzet geokémiai változásának numerikus modellezése. Előnye, hogy a modell akár 100.000 éves időtartamra is előre jelezheti a kőzet viselkedését, így a szilikátok reakcióját is (Xu et al., 2004).

A polarizációs mikroszkóppal meghatározott ásványos összetétel és a fúráshoz közeli területekről származó vízzadatok felhasználásával egyszerű geokémiai folyamatokat vizsgáltunk a PHREEQC-3 geokémiai modellező program segítségével a ZA1-11/1R minta adataival.

7.1 Egyensúlyi modellezés eredményei

Feltételezve az egyensúlyi folyamatot a CO₂-tároló kőzet-pórusfluidum rendszerben a kapott eredmények egy, a rendszer végállapotának tekinthető státuszt kell, hogy tükrözzenek, amikor is a különféle ásványfázisok, a pórusvíz és rendszerhez adott CO₂ termodinamikai egyensúlyba kerül. Ezért egyensúlyi modellezést végeztünk az adott kőzetösszetétellel a 9 db vízminta átlagát használva, valamint a 4. táblázatban bemutatott, a szórások figyelembevételével kiszámolt vízkémiai adatokkal is. A modellezés eredményeiben nem találtunk jelentős eltérést, amelynek oka valószínűsíthetően a modellben használt kis víz/kőzet arány (ugyanis a számítások során 10 v/v %-os porozitást feltételeztünk). A modelleket zárt rendszert feltételezve készítettük el, így azok nem írják le teljes mértékben a természetben lejátszódó folyamatokat (pl. nem veszik figyelembe a pórusvíz áramlását), de egy tájékoztató becslést adhatnak a tároló időbeli geokémiai változásairól. Az egyensúlyi modellezés

eredményeit az átlagos vízösszetétellel az 5. táblázat mutatja be. Mivel a program *mol/kg víz* formában számol, így az eredményeket is ilyen módon adtuk meg.

5. Táblázat: Az egyensúlyi modellezés eredménye.

Pórusfluidum	Kezdeti állapot	Egyensúlyi állapot
pH	7.24	5.48

Gáz	Nyomás (atm)	Kezdeti állapot (mol/kg víz)	Egyensúlyi állapot (mol/kg víz)	Változás (mol/kg víz)
CO ₂ (g)	211	6.64	2.49	-4.15

A tároló homokkő ásványos összetétele	Telítettségi index (SI)	Kezdeti állapot (mol/kg víz)	Egyensúlyi állapot (mol/kg víz)	Változás (mol/kg víz)
Albit	-1.26	1.12	0.00	-1.12
Ankerit	0	1.50	1.52	0.02
Kalcit	0	38.35	37.39	-0.96
Klinoklór-14A	-19.6	0.19	0.00	-0.19
Dawsonit	0	0.00	0.78	0.78
Dolomit	0	7.08	8.02	0.94
K-földpát	0	3.01	2.38	-0.63
Kaolinit	-1.06	0.09	0.00	-0.09
Muszkovit	0	4.31	4.82	0.51
Pirit	0.38	1.43	1.41	-0.02
Kvarc	0	194.90	199.40	4.47

Ha a telítettségi index (SI) = 0, az adott ásvány a tároló homokkőben egyensúlyban van a pórusfluidummal és a gáz fázissal. Pozitív érték esetén túltelített a pórusfluidumra nézve, így az egyensúlyi helyzet elérése érdekében - megfelelő körülmények között – kiválhat. Ha negatív értéket vesz fel, akkor az oldat telítetlen az adott ásványfázisra nézve, így kellő mennyiségű ásvány rendelkezésre állásakor az mindaddig oldódni fog, amíg az oldat telítetté nem válik. A „változás” oszlopban a negatív előjel azt jelenti, hogy az ásvány beoldódott, míg a pozitív a kicsapódását (kristályosodását) jelzi (Parkhurst & Appelo, 2012).

Az egyensúlyi modellezés eredményei jelzik, hogy a CO₂ pórusfluidumba való beoldódása során csökken a pH, valamint teljesen beoldódik az albit, a klorit és a kaolinit a homokkőből a pórusfluidumba. Részlegesen oldódik a kalcit, a K-földpát és a pirit. Továbbá kiválnak a

következő fázisok: kvarc, muszkovit, dolomit, ankerit és új fázisként megjelenik a dawsonit ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2^{\text{rombos}}$).

7.2 Kinetikus modellezés eredményei

A kinetikus modellek a tárolóban lejátszódó geokémiai folyamatok időbeli lefutására adnak hasznos információt, mivel figyelembe veszik a geokémiai reakciók sebességét (az egyensúlyi modellekkel szemben, amelyek csak egy végső egyensúlyi állapotot tükröznek). A modellezéshez használt termodinamikai adatokat a 6. táblázat mutatja, amelyet Hellevang et al. (2013) alapján állítottunk össze. A táblázatban jelölt termodinamikai adatokat a program a 4. fejezetben tárgyalt (7), illetve (8) képletbe helyettesíti be.

6. Táblázat: A kinetikus modellezés során használt termodinamikai paraméterek. k_+ : reakciósebességi együttható oldódásra 25 °C-on és 5-ös pH-n, $E_{a,+}$: Arrhenius-féle aktiválási energia, S: reaktív felszín.

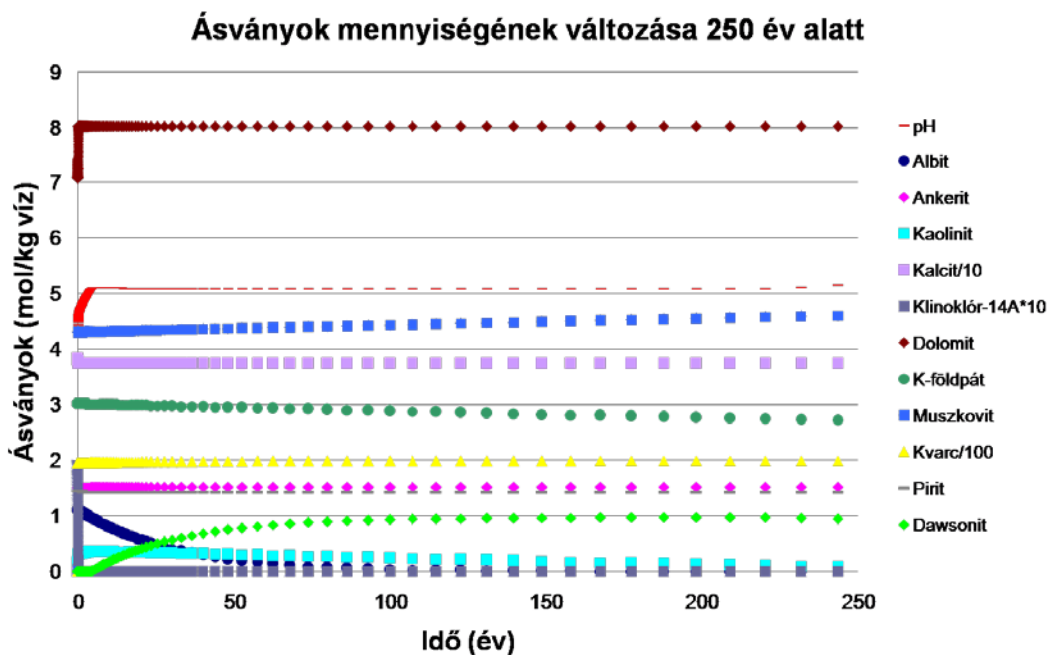
(Hellevang et al., 2013 alapján)

Tároló homokkő ásványos összetétele	k_+ (mol/m ² s)	$E_{a,+}$ (kJ/mol)	S (m ² /g)
Albit (Brantley, 2008)	1.10E-12	65	0.10
Ankerit	2.95E-08	5.22	0.16
Kaolinit (Yang and Steefel, 2008)	1.20E-13	29.3	1.58
Kalcit	1.55E-06	2.35	0.15
Klinoklór-14A (Brandt et al., 2003)	7.10E-13	88 (Nagy, 1995)	1.60
Dolomit	2.95E-08	5.22	0.14
K-földpát (Brantley, 2008)	2.30E-13	51.7 (Palandri and Kharaka, 2004)	0.11
Muszkovit (Oelkers et al., 2008)	3.10E-14	58.2	0.68
Kvarc (Rimstidt and Barnes, 1980)	4.50E-14	72	0.02
Pirit (Palandri and Kharaka, 2004)	9.60E-11	56.9	0.01
Dawsonit (Hellevang et al., 2010)	1.80E-09	63.8	9.80

A modellt az átlagos vízösszetételt és az adott kőzetösszetételt használva futtattuk le, az egyensúly eléréséhez kellően nagy (800.000 éves) idő intervallumot figyelembe véve. A 7.

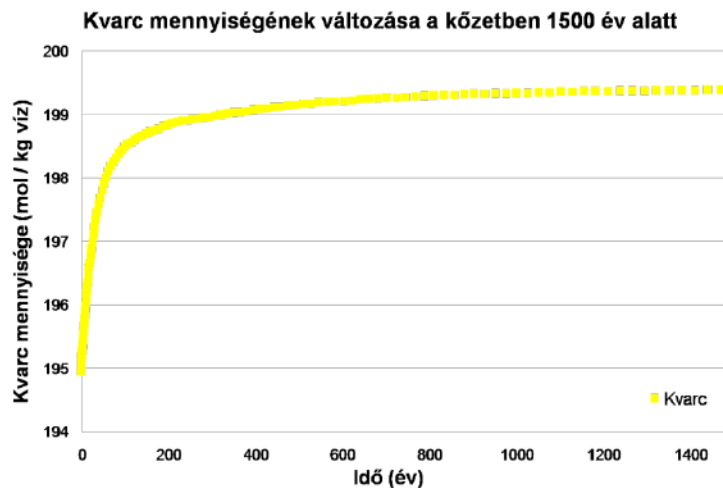
ábra sejteti, hogy az egyensúlyi állapotot közel 200 év elteltével megközelíti a rendszer, ám kismértékű változások továbbra is megfigyelhetők többek között a muszkovit, a kaolinit, a kvarc és a K-földpát esetében. Fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy a jobb megjeleníthetőség érdekében a kvarc értékeit százzal, a kalcitét tízzel osztottuk, valamint a kloritét tízzel szoroztuk.

A modell eredményei összhangban vannak az egyensúlyi modellekkel, azaz megfigyelhető (7. ábra) az albit, a klorit és a kaolinit teljes, valamint a kalcit, a K-földpát és a pirit részleges beoldódása a porusfluidumba, amiből viszont a következő fázisok válnak ki: kvarc, muszkovit, dolomit, ankerit. Emellett új fázisként megjelenik a dawsonit.



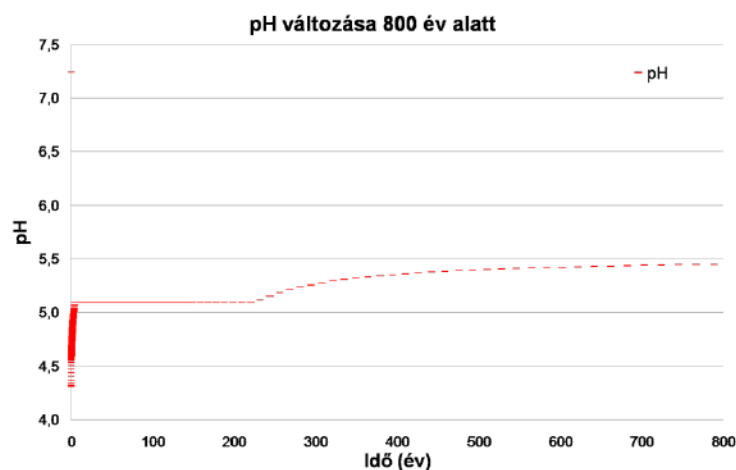
7. ábra: A tároló homokkő ásványos összetételének változása 250 év alatt kinetikus modellezéssel. A jobb megjeleníthetőség érdekében a kvarc értékeit százzal, a kalcitét tízzel osztottuk, valamint a kloritét tízzel szoroztuk. Az ábra jelzi, hogy a termodinamikai egyensúly a modell szerint kb. 200 év alatt beáll.

Mivel a kvarc az előző diagramon (7. ábra) torzítva (százzal osztva) szerepelt, így a 8. ábrán külön is szemléltetjük a kvarc kiválást, amelyen feltűnő, hogy – habár mennyisége már 200-300 év után megközelíti az egyensúlyi állapothoz tartozó értéket – lassú kiválása tovább folyik még 1000 év után is.



8. ábra: A kvarc mennyiségének változása a tároló homokkőben az idő függvényében kinetikus modellezéssel.

A CO₂ injektálását követően a pórusfluidum pH értéke hirtelen lecsökken 7,24-ről 4,31-re (9. ábra). A folyamatot jól magyarázza a 2. fejezetben leírt (1) egyenlet. Majd ezt követően egy, két lépcsős növekedési trendet figyelhetünk meg, amelynek első szakaszában gyorsan, majd második szakaszában (egy lokális egyensúlyi helyzet után) lassan nő a pH.



9. ábra: A pH változása a pórusfluidumban 800 év alatt. Az ábra jelzi a pH gyors csökkenését (7,24-ről 4,31-re) a CO₂ megjelenésének (injektálásának) időpillanatában, majd ezt követően lassú növekedését az egyensúly beállásáig, amelyre 800 év után kerül sor.

7.3 A modellezés eredményeinek értelmezése

A tároló homokkőből készült vékonycsiszolatok petrográfiai vizsgálatával kapott modális összetétel, valamint a területre jellemző átlagos pórusfluidum összetétel felhasználásával

készített egyensúlyi és kinetikus modellek hasonló eredményhez vezettek. Mindkét modell jelezte az albit, a klorit és a kaolinit teljes, valamint a kalcit, a K-földpát és a pirit részleges oldódását homokkőből. Továbbá a következő fázisok kiválása is megfigyelhető: kvarc, muszkovit, dolomit és ankerit. Ezen kívül új fázisként dawsonit ($\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) jelent meg. Utóbbi ásvány képződését nagy CO_2 parciális nyomás és alumínium tartalmú szilikátok oldódása mellett több modellező, valamint laboratóriumi kísérleti munka is bizonyította (pl. Hellevang et al., 2005). Továbbá természetes CO_2 rezervoár kőzetben is azonosították már (Gao et al., 2009; Liu et al., 2011). Így megjelenése a modellben nem meglepő. A dawsonit képződése mellett Gao et al. (2009) és Liu et al. (2011) is kimutatta természetes CO_2 tároló kőzetben a kvarc továbbnövekedését, illetve mikrokristályos kvarc kiválását, amit az általunk készített modell is jelzett.

A kinetikai modellezés eredményét alapul véve kiszámítható az egyes ionok megoszlása az ásványfázisok között. Így képet kaphatunk arról, hogy az ásványok beoldódása során felszabaduló ionok mely, újonnan kiváló ásványfázisokba épülnek be. A számolás végeredményét a 7. táblázat szemlélteti, amelyben az ionok mennyisége *mol/kg víz* alakban van megadva a könnyebb összehasonlítás érdekében. A negatív előjel az oldódást, míg a pozitív a kiválást jelzi. Látható, hogy a Na^+ az albit oldódása során felszabadul, amelyet részben a dawsonit kiválása köt le. A többlet Na^+ – amit a dawsonit nem tud megkötni – a pórusvízben marad. Utóbbi bizonyítására elkészítettük a 8. táblázatot, ami a pórusvíz Na^+ , Ca^{2+} , K^+ és C^{4+} (összes oldott szén) tartalmának változását szemlélteti a modellezés során. A táblázatban látszik, hogy a pórusvíz Na^+ tartalma ugyanannyival nő, mint amennyit a dawsonit kiválása nem tud megkötni (8. táblázat). A Ca^{2+} a kalcit oldódása során szabadul fel, amit az ankerit és dolomit kiválása használ fel. Ám a kalcit oldódása nem tudja fedezni a két kiváló karbonát ásvány Ca^{2+} igényét, így azok Ca^{2+} -ot vesznek fel a pórusvízből. A K^+ a K-földpát oldódásából származik és a muszkovit használja fel képződése során. A többlet K^+ , amelyet a muszkovit nem használ fel, a pórusvízbe kerül. Az újonnan kiváló ásványfázisok Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} és Si^{4+} szükségletét pontosan fedezik a beoldódó ásványok. A Mg^{2+} a klinoklór-14A oldódásából származik, amelyet a dolomit és ankerit köt le. Az ankerit Fe^{2+} igényét a pirit oldódása biztosítja. A dawsonit és muszkovit Al^{3+} tartalmát az albit, a kaolinit, a klinoklór-14A és a K-földpát oldódása fedezi. Utóbbi ásványok beoldódásából származó Si^{4+} egy része beépül a muszkovitba, ám nagyobb részét a kvarc használja fel kiválása során.

7. Táblázat: A kőzet-pórusfluidum-CO₂ kölcsönhatás során, az egyes ásványfázisok oldódásakor felszabaduló, illetve a másodlagos ásványok kiválása során beépülő elemek a kinetikus modellezés eredménye alapján.

Tároló homokkő ásványos összetétele	Ásvány képlete	Kezdeti mennyiség	Egyensúlyi állapot	Változás mértéke	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	C ⁴⁺
					(mol/kg víz)							
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	1.12	0	-1.12	-1.12	0	0	0	0	-1.12	-3.36	0
Ankerit	CaMg _{0.3} Fe _{0.7} (CO ₃) ₂	1.50	1.52	0.02	0	0.02	0	0.01	0.02	0	0	0.05
Dawsonit	NaAlCO ₃ (OH) ₂	0	0.78	0.78	0.78	0	0	0	0	0.78	0	0.78
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	7.08	8.02	0.94	0	0.94	0	0.94	0	0	0	1.89
Kalcit	CaCO ₃	38.35	37.39	-0.96	0	-0.96	0	0	0	0	0	-0.96
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.09	0	-0.09	0	0	0	0	0	-0.18	-0.18	0
K-földpát	KAlSi ₃ O ₈	3.01	2.38	-0.63	0	0	-0.63	0	0	-0.63	-1.89	0
Klinoklór-14A	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	0.19	0	-0.19	0	0	0	-0.95	0	-0.38	-0.57	0
Muszkovit	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4.31	4.82	0.51	0	0	0.51	0	0	1.53	1.53	0
Pirit	FeS ₂	1.43	1.41	-0.02	0	0	0	0	-0.02	0	0	0
Kvarc	SiO ₂	194.95	199.42	4.47	0	0	0	0	0	0	4.47	0
Összesen					-0.34	0.01	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	1.76

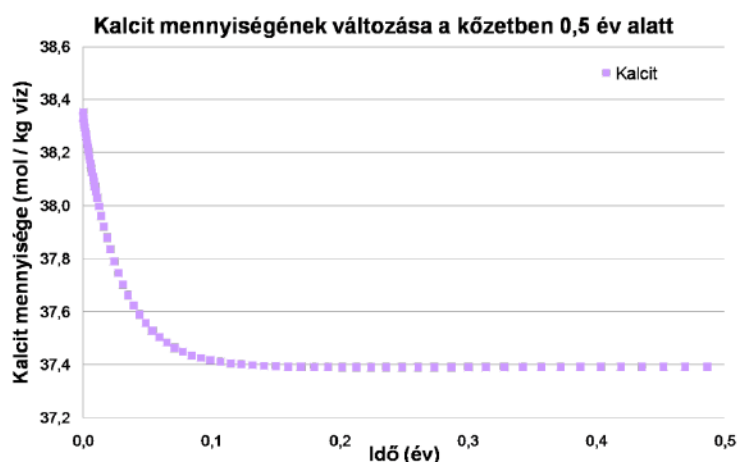
8. Táblázat: A pórusfluidum Na⁺, Ca²⁺, K⁺ és C⁴⁺ tartalmának változása a kőzet-pórusfluidum-CO₂ kölcsönhatás során, a kinetikus modellezés eredményének felhasználásával.

Ionok a pórusfluidumban	Kezdeti állapot	Egyensúlyi állapot	Változás mértéke
	(mol/kg víz)		
Na ⁺	0.23	0.56	0.34
Ca ²⁺	0.01	0.00	-0.01
K ⁺	0.00	0.12	0.12
C ⁴⁺	0.03	2.42	2.40

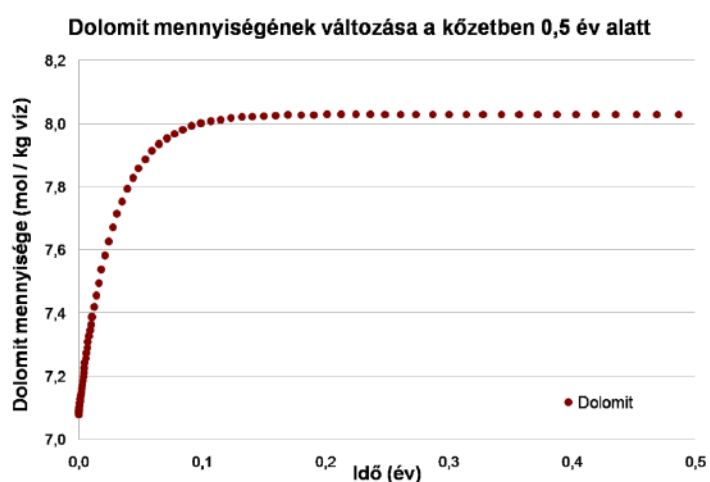
A 7. táblázat talán legérdekesebb része az utolsó oszlop, amely a C^{4+} tartalom eredetének meghatározásához ad támpontot. Utóbbi vizsgálata azért lehet fontos, mert a CO_2 tárolóba történő injektálását követően pH csökkenés hatására a kalcit egy része oldódik, így karbonát-tartalma HCO_3^- formájában a pórusfluidumba kerül. Ha az újonnan képződő ásványok csak a beoldódó kalcitból felszabaduló CO_2 -vel egyenlő mennyiséget kötnek meg, akkor a homokkő nem köti meg ásványos formában a rendszerhez hozzáadott CO_2 -t. Esetünkben a C^{4+} a kalcit oldódásakor szabadul fel, ám mennyiségénél több kötődik meg az ankeritben, dolomitban és a dawsonitban. Tehát ezen ásványok kiválásához szükséges többlet szén a besajtott CO_2 -ból származik. A 8. táblázat segítségével megállapítható, hogy nem csak az ásványos fázisok kötnek meg CO_2 -t a kőzet-pórusfluidum- CO_2 kölcsönhatás során, hanem a pórusvízben is nő a C^{4+} – azaz összes oldott szén – tartalom. Utóbbi a CO_2 megkötésének egy másik formáját jelzi, ami a CO_2 pórusvízben való oldódásával megy végbe és oldódási csapdázásnak hívunk (Bachu et al., 2007).

Felvetődhet a kérdés, hogy meghatározható-e a modellezés segítségével, hogy mely karbonát tartalmú ásványfázis köti meg a rendszerhez hozzáadott CO_2 -t és melyik a kalcit oldódása során felszabaduló CO_2 tartalmat. Ennek eldöntése érdekében külön is ábrázoltuk a rendszer főbb karbonát ásványainak, a kalcitnak (10. ábra), a dolomitnak (11. ábra) és a dawsonitnak (12. ábra) mennyiség-változását az idő függvényében. Az ankeritet külön nem vizsgáltuk, mivel a kinetikus modell szerint csak nagyon kis mennyiségben keletkezik, így kevés CO_2 -t köt meg (ld. 7. táblázat), tehát nincs meghatározó szerepe a reakcióban.

A kalcit oldódása és a dolomit kiválása gyorsan (kevesebb, mint fél év alatt) végbemenő folyamat, míg a dawsonit kiválása a 12. ábra szerint csak a 4. évben kezdődik el. Ezenfelül megállapítható, hogy közel 1 mol kalcit oldódik be és 1 mol dolomit válik ki, továbbá, hogy a két ásvány közel azonos időtartam alatt stabilizálódik. Így valószínűsíthető, hogy a kalcitból származó C^{4+} -t a dolomit építi magába. Mivel a kalcit ($CaCO_3$) csak 1 mol C^{4+} -t tartalmaz, a dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) viszont 2 mol-t, a dolomit a rendszerbe injektált CO_2 -ból is köt meg.

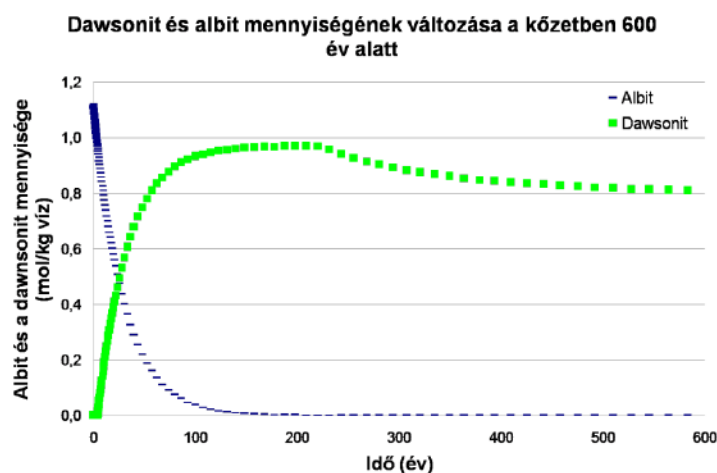


10. ábra: A kalcit mennyiségének változása a tároló homokkőben a kinetikus modell alapján, ami kevesebb, mint egy év alatt eléri az egyensúlyi állapotot.



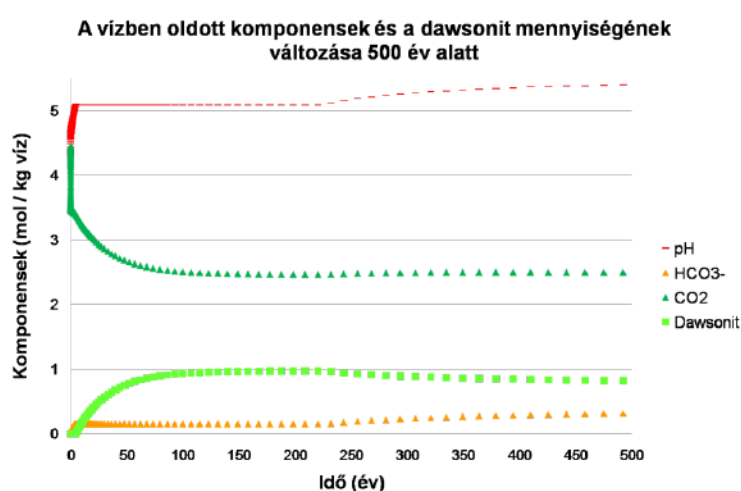
11. ábra: A dolomit mennyiségének változása a tároló homokkőben a kinetikus modell alapján, ami kevesebb, mint egy év alatt eléri az egyensúlyi állapotot.

Ezzel szemben úgy tűnik, hogy a dawsonit kiválása inkább az albit oldódásával hozható összefüggésbe (12. ábra). Ez nem meglepő, mivel a dawsonit képződéséhez a Na^+ mellett Al^{3+} is szükséges, amely az albit oldódásából származik. Mivel az oldódó kalcitból származó CO_2 -t a dolomit már korábban megkötötte, mint ahogy a dawsonit képződése elkezdődött, így a dawsonit kiválása már csak a rendszerhez injektálással hozzáadott CO_2 megkötésével magyarázható.



12. ábra: A tároló homokkő dawsonit és albit mennyiségének változása az idő függvényében a kinetikus modell alapján. A dawsonit kiválása csak a 4. évben kezdődik el, míg az albit oldódása folyamatos. Míg a dawsonit 200 év után stabilizálódik, ez alatt az idő alatt az albit teljesen beoldódik.

A fenti diagramok magyarázatának fényében tehát kijelenthető, hogy a kalcit oldódása és a dolomit kiválása összefügg, míg a dawsonit kiválása az albit oldódásához (ha termel elegendő Al^{3+} -t) és a rendszerbe érkező CO_2 -hoz kötődik. Továbbá a 12. ábra szerint a dawsonit mennyisége kb. 250 év elteltével csökkenni kezd. A 13. ábra azt sugallja, hogy a vízben oldott CO_2 mennyisége a CO_2 tárolóba injektálását követő kezdeti nagy mennyiségről elkezd csökkenni, majd 150-200 év múlva megközelíti az egyensúlyi állapotot. A 13. ábra jelzi továbbá, hogy a dawsonit oldódásával összefügg a pH növekedése, valamint a pórúsvízben oldott HCO_3^- mennyiségének növekedése is, ám ezen folyamatok ok-okozati viszonyait nem sikerült kiderítenünk. Az okok feltárása további céljaink között szerepel.



13. ábra: A dawsonit oldódása összefügg a pH, valamint a pórúsvízben oldott HCO_3^- mennyiségének növekedésével. Az ábra jelzi továbbá a vízben oldott CO_2 mennyiségének változását az idő függvényében.

9. Összefoglalás

Munkánk során 3 db Szolnok környékén – Tószeg és Zagyvarékas területén – mélyült fúrásból származó 7 db, a Szolnoki Homokkő Formációba sorolható alsó-pannon homokkő petrográfiai vizsgálatát végeztük el. Megállapítottuk, hogy a homokkő kvarcot, karbonát ásványt, muszkovitot, agyagásványt, szericitet, K-földpátot, albitos plagioklásztt, kloritot, rutilt, piritet, opakásványt, valamint különböző közettörmelékeket tartalmaz. Utóbbiak lehetnek aleuritos-agyagos közettörmelékek, csillámot és kvarcot tartalmazó metamorf közettörmelékek, valamint mikrites mészkő törmelékek is. A vizsgált minták közül a ZA1-11/1R homokkő modális összetételét – reprezentatív kőzetösszetételként – felhasználtuk geokémiai modellszámítás bemenő ásványos összetételének meghatározásához. Ezen kívül a kutatási területről 66 db vízkémiai elemzést vizsgáltunk részletesen, amelyeket víztípus szerint csoportosítottunk. Az elemzett minták közül mindegyiket nátrium típusúnak ítéltük, míg anion szerint 3 csoportot különítettünk el: átmeneti (Cl^- és HCO_3^-), Cl^- illetve HCO_3^- -ban dús vizek. Az egyes mintákat Piper-diagramban ábráztuk. A hiányos pH adatsor pótlására a víztípus szerint becslést adtunk. A vizsgált vízadatok segítségével egy, a tárolóra jellemző általános modell összetételt határoztunk meg, amelyet a geokémiai modellezések során használtunk fel.

A modellezés célja a tároló homokkő geokémiai viselkedésének előrejelzése volt CO_2 besajtolása esetén. Egyensúlyi és kinetikus modelleket futtattunk az adott kőzetösszetételre a tárolóra jellemző nyomás és hőmérsékleti viszonyok mellett, valós vízkémiai adatok felhasználásával. Az egyensúlyi modellek a CO_2 injektálását követő egyensúlyi helyzetet adják meg, míg a kinetikus modellek figyelembe veszik a reakciók sebességét is, így a rendszerben lejátszódó geokémiai folyamatok időbeli változását is rögzítik. Mindkét modell azonos végeredményt jelzett, mivel kimutatta az albit, a klorit és a kaolinit teljes, valamint a kalcit, a K-földpát és a pirit részleges beoldódását, továbbá a kvarc, a muszkovit, a dolomit és az ankerit kiválását. Ezen kívül új fázisként a dawsonit ($\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) megjelenését mutatja. A pH csökkenése (7,24-ről 5,48-ra) mindkét modellben kimutató. A modellezések adatait elemezve megállapítható továbbá, hogy az egyes ionok (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} és C^{4+}) mely ásványok oldódásából kerülnek be a porusfluidumba és mely, újonnan kiváló ásványokba épülnek be. A kinetikus modellezés eredményeinek segítségével bizonyítható, hogy a dawsonit teljes egészében a rendszerhez injektált CO_2 -t köti meg,

valamint a dolomit is használja a hozzáadott CO₂-t a képződése során. Az eredmények azt is sejtetik, hogy nem csak az ásványos fázis köt meg CO₂-t, hanem a pórusfluidum is.

Jelen dolgozat egy folyamatban lévő kutatás előzetes eredményeit ismertette, ami az MGFI Geokémiai és Laboratóriumi Főosztálya és az LRG (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudomány Intézet, Kőzettani és Geokémiai Tanszék) közötti együttműködés keretében fut. A kutatás további közeli lépése a kőzetösszetétel pontosítása egyéb analitikai és képalkotó módszerekkel (XRD, SEM). A tároló kőzetben a CO₂ hatására végbemenő ásványtani átalakulások során a kőzet petrofizikai tulajdonságai, így porozitása és permeabilitása is változhat. Mivel ezen változások visszahatnak a geokémiai folyamatokra, így későbbiekben célunk a kőzetek CO₂ hatására történő petrofizikai változásának vizsgálata is.

10. Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk kifejezni köszönetünket mindazoknak, akik munkánk során segítséget nyújtottak, mindenekelőtt témavezetőinknek, **Falus Györgynek** és **Szabó Csabának** a folyamatos, sokszor órákig tartó konzultációkért, valamint körültekintő tanácsaikért. Továbbá köszönet illeti **Király Csillát** a dolgozatóz nyújtott szakmai és technikai segítségéért, **Svenja Waldmann**t, aki többször sietett segítségünkre a modellezés folyamatában építő tanácsaival. Kiemelt köszönet jár az **LRG** „kiscsoportjának” bátorító szavaiért és gyors segítségeiért.

11. Irodalomjegyzék

7/2012. MBFH - A szén-dioxid föld alatti elhelyezésre potenciálisan alkalmas területek lehatárolása és jellemzése. Működési jelentés a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet 2012. évi tervének keretében végzett tevékenységéről, Összeállította: Balázs Regina, Budapest, 2013.

145/2012 (VII.3) Kormányrendelet; 2012: Magyar Közlöny, 84

Allen, D.E. Strazisar, B.R., Soong, Y., Hedges, S.W. 2005: Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: Significance of elevated pressures and salinities. *Fuel Processing Technology*, 86, 1569-1580.

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? *CO₂GeoNet*, 3-19.

Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., Mathiassen, O. M. 2007: CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 430–443.

Berta, M. & Király, Cs. 2010: Szén-dioxid felszín alatti elhelyezése szempontjából döntő geokémiai folyamatok tanulmányozása. TDK dolgozat, ELTE TTK, pp. 46.

Bérczi, I., Phillips, R.L. 1985: Processes and depositional environments within deltaic-lacustrine sediments, Pannonian Basin, Southeast Hungary. *Geophysical Transactions*, 31, 55-74.

Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., Bernhard, G. 2003: Chlorite dissolution in the acid pH-range: a combined microscopic and macroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (8), 1451-1461.

Brantley, S.L. 2008: Kinetics of mineral dissolution. In: Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interactions*. Springer Science Business Media, LLC, New York, 151-196.

Duan, Z., & Li, D. 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.

Falus, Gy., Szamosfalvi, Á., Jencsel, H., Hámor-Vidó, M., Török, K. 2011: A hazai földtani szerkezetek felmérése a szén-dioxid-visszasajtolás szempontjából. *Magyar Tudomány*, 4, 450-458.

Fancsik, T., Török, K., Törökné Sinka, M., Szabó, Cs., Lenkey, L. 2007: Az ipari tevékenységből származó szén-dioxid hosszú távú elhelyezésének lehetőségei Magyarországon. *Stratégiai Kutatások 2006-2007, kutatási jelentések*. A Magyar Tudományos Akadémia és a Miniszterelnöki Hivatal kiadványa, 89-119.

Fischer, S., Liebscher, A., Wandrey, M., CO₂SINK Group 2010: CO₂–brine–rock interaction — First results of long-term exposure experiments at in situ P–T conditions of the Ketzin CO₂ reservoir. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 70, Supplement 3, 155-164.

Gao, Y., Liub, L., Hua, W. 2009: Petrology and isotopic geochemistry of dawsonite-bearing sandstones in Hailaer basin, northeastern China. *Applied Geochemistry*, 24, 1724–1738.

Gundogan, O., Mackay, E., Todd, A. 2011: Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO₂ storage in target sandstone reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, 89/9, 1805-1816.

Gunter, W. D., Wiwchar, B., Perkins, E. H. 1997: Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the timescale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineralogy and Petrology*, 59, 121–140.

Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E.H., Kvanne, B. 2005: Can dawsonite permanently trap CO₂? *Environmental Science and Technology*, 39, 8281-8287.

Hellevang, H., Declercq, J., Kvanne, B., Aagaard, P. 2010: The dissolution rates of dawsonite at pH 0.9 to 5 and temperature of 22, 60 and 77 °C. *Applied Geochemistry*, 25 (10), 1575-1586.

Hellevang, H., Pham, V.T.H., Aagaard P. 2013: Kinetic modelling of CO₂–water–rock interactions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 15, 3-15.

http://www.met.hu/eghajlat/magyarorszag_eghajlata/altalanos_eghajlati_jellemzes/homersekl-et/)

IPCC, 2007 - Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. (Eds.) 2007: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

Jámbor, Á., Balázs, É., Bérczi, I., Bona, J., Horváth, F., Gajdos, I., Geiger, J., Hajós, M., Kordos, L., Korecz, A., Korecz-Laky, I., Korpás-Hodi, M., Kövály, J., Nagy, E., Németh, G., Nusszer, A., Pap, S., Pogácsás, Gy., Révész, I., Rumpler, J., Sütő-Szentai, M., Szalay, Á., Szentgyörgyi, K., Széles, M., Völgyi, L. 1987: General characteristics of Pannonian s.l. deposits in Hungary – Jámbor, Á. 1991: Review of the geology of the s.l. pannonian formation of Hungary. *A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve*, 70, 137-140.

Juhász, Gy. 1992: A pannóniai (s.l.) formációk térképezése az Alföldön: elterjedés, fácies és üledékes környezet. *Földtani Közlöny* 122/2-4, 133-165.

Kampman, N., Bickle, M., Wigley, M., Dubacq, B. (in press): Fluid flow and CO₂–fluid–mineral interactions during CO₂-storage in sedimentary basins. *Chemical Geology*; accepted: 12 November 2013

Király, Cs. 2013: A Mihályi-Répcelak természetes CO₂ tárolás analóg területnek fluidum geokémiai vizsgálata. Diplomadolgozat, ELTE, TTK, pp.78.

Király, Cs., Szamosfalvi, Á., Falus, Gy., Szabó, Cs., Sendula, E. 2013a: Ipari eredetű széndioxid beszajtolásának várható fizikai és kémiai hatásai a pórus fluidumra és a tároló kőzetre a Mihályi-Répcelak természetes CO₂-előfordulás vizsgálata alapján. Magyar Geofizika, 54, 43-52.

Király, Cs., Sendula, E., Szamosfalvi, Á., Falus, Gy., Szabó, Cs., Szócs, T. & Forray, V. 2013b: Inverse modeling in a CO₂ natural analogue – long term processes in carbon dioxide storage. 23rd Goldschmidt Conference, August 25-30., Firenze, Italy, Goldschmidt2013 Conference Abstracts, 1468

Liu, N., Liu, L., Qu, X., Yang, H., Wang, L., Zhao, S. 2011: Genesis of authigene carbonate minerals in the Upper Cretaceous reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: A natural analog for mineral trapping of natural CO₂ storage. Sedimentary Geology, 237, 166–178.

Magyar, I., Geary, D.H., Müller, P. 1999a: Paleogeographic evolution of the Late Miocene Lake Pannon in Central Europe. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 147, 151–167.

Nagy, K.L. 1995: Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 173-233.

Oelkers, E.H., Schott, J., Gauthier, J.-M., Herrero-Roncal, T. 2008: An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72 (20), 4948-4961.

Ortoleva, P. J., Dove, P., Richter, F. 1998: Geochemical perspectives on CO₂ sequestration. Manuscript prepared for US Department of Energy Workshop on „Terrestrial Sequestration of CO₂ — An Assessment of Research Needs”, Gaithersburg, MD.

Palandri, J.L., Kharaka, Y.K. 2004: A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 04-1068

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N. 1980: PHREEQE—A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources investigations Report 80-96, pp. 195. (Revised and reprinted August, 1990.)

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2012: Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Open-File Report, pp. 490.

Pearce J. M. (ed.) 2002: NASCENT, Natural Analogues for the Storage of CO₂ in the Geological Environment, Work Package 1: Data collation, review and site selection. First Interim Report of Energy, Environment and Sustainable Development Programme, project No. ENK5-CT-2000-00303, pp. 188.

Piper, A.M. 1944: A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Trans. Amer. Geophys. Union, 25, 914-923.

Pogácsás, Gy., Lakatos, L., Ujszászi, K., Révész, G., Várkonyi, L., Várnai, P., Révész, I. 1988: Seismic facies, electro facies and Neogene sequence chronology of the Pannonian basin. Acta Geologica Hungarica, 31, 175-207.

Révész, I., Bérczi, I., Phillips, R.L. 1989: A Békési-medence alsópannóniai üledékképződése. Magyar Geofizika, 30, 98-113.

Rimstidt, J.D., Barnes, H.L. 1980: The kinetics of silica-water reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (11), 1683-1699.

Rubin, E.S. 2008: CO₂ Capture and Transport. Elements, 4, 311-317.

Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J. 2003: CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, 3015-3031.

Sztanó, O., Szafián, P., Magyar, I., Horányi, A., Bada, G., Hughes, D.W., Hoyer, D.L., Wallis, R.J. 2013: Aggradation and progradation controlled clinothem and deep-water sand delivery model in the Neogene Lake Pannon, Makó Trough, Pannonian Basin, SE Hungary. *Global and Planetary Change*, 103, 149–167.

Waldmann, S. 2011: Geological and mineralogical investigation of Rotliegend gas reservoirs in the Netherlands and their potential for CO₂ storage. PhD dissertation, Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, pp. 252.

Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K. 2004: Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, 19/6, 917-936.

Yang, L., Steefel, C.I. 2008: Kaolinite dissolution and precipitation kinetics at 22°C and pH 4. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (1), 99-116.