

# **Agyagásványok reaktivitásának vizsgálata szén-dioxiddal telített vízben nagy nyomáson és hőmérsékleten**

**Páles Mariann<sup>1</sup>, Sendula Eszter<sup>2</sup>**

ELTE TTK, FFI, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor  
Környezettan BSc<sup>1</sup>, Geológia MSc<sup>2</sup>

Témavezetők:

**Dr. Falus György**

MFGI, Geokémiai és Laboratóriumi Főosztály

**Szabó Csaba Ph.D.**

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



**Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudomány Intézet**  
**Kőzettani és Geokémiai Tanszék**  
**Litoszféra Fluidum Kutató Labor**

**Budapest**  
**2014. november 24.**

## Tartalomjegyzék

Ábra és táblázatjegyzék.....	3
1. Bevezetés.....	4
2. A kísérletekhez használt agyagásványok bemutatása .....	7
3. Alkalmazott kísérleti és analitikai technológiák.....	9
3.1. Nagy nyomású kísérleti berendezések ismertetése.....	9
3.1.1. <i>Első típusú reaktor ('batch' reakciókhoz)</i> .....	9
3.1.2. <i>Második típusú reaktor (mintavételezős reakciókhoz)</i> .....	10
3.1. Röntgen-pordiffrakció (XRD).....	11
3.2. Csillapított totálreflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (ATR-FTIR) .....	11
3.3. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer (ICP-AES) .....	12
4. Laboratóriumi kísérletek .....	13
4.1. Első kísérletsorozat.....	13
4.2. Második kísérletsorozat .....	14
4.3. Harmadik kísérlet.....	16
5. Mérések eredményei.....	18
5.1. Szilárd minták .....	18
5.2. Folyadék minták.....	26
6. Egyensúlyi modellezés .....	28
6.1. A modell alapjai.....	28
6.2. Az egyensúlyi modellezés eredményei.....	29
7. Eredmények értelmezése.....	32
8. Összefoglalás.....	36
9. Köszönetnyilvánítás.....	37
10. Irodalomjegyzék.....	38

## Ábra és táblázatjegyzék

1. ábra: Az 1. és 2. kísérletsorozat során használt batch típusú reaktor felépítése.....	9
2. ábra: A 3. kísérlet során használt mintavételre alkalmas reaktor felépítése. ....	10
3. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása az első kísérletsorozat során. .	14
4. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása a második kísérletsorozat során.....	15
5. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása a harmadik kísérlet során. ....	16
6. ábra: Az első kísérlet ATR-FTIR eredményei a 4000-2500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban. ....	20
7. ábra: Az első kísérlet ATR-FTIR eredményei a 1700-500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban. ....	21
8. ábra: A második kísérlet ATR-FTIR eredményei a 4000-2500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban. ....	22
9. ábra: A második kísérlet ATR-FTIR eredményei az 1700-500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban.....	24
10. ábra: A harmadik kísérlet ATR-FTIR eredményei a 4000-2500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban. ....	25
11. ábra: A harmadik kísérlet ATR-FTIR eredményei az 1700-500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban. ....	26
12. ábra: Az egyensúlyi modellezés eredményei. ....	31
1. táblázat: A kísérletek során felhasznált nemzetközi agyag sztenderdek kémiai összetétele. ....	7
2. táblázat: A három kísérlet során bemért kőzet és víz tömegértékei, valamint az abból számolt kőzet-víz arány. ....	13
3. táblázat: A három kísérlet röntgen-pordiffrakciós (XRD) eredményei. ....	18
4. táblázat: Az ATR-FTIR spektrumok kiértékelése során használt karakterisztikus csúcsok és könyvészet. ....	19
5. táblázat: A második és harmadik kísérletsorozat folyadék fázisainak ICP-AES elemzési eredményei. ....	27
6. táblázat: Az ásványok egyensúlyi modell által használt összetétele. ....	29

## 1. Bevezetés

A klímaváltozásért felelős egyik fő üvegházhatású gáz a CO<sub>2</sub>. Ezen gáz nagymértékű kibocsátásának csökkentésére értelmes megoldást jelenthet a CO<sub>2</sub> geológiai tárolókban való elhelyezése. Az erre alkalmas rezervoárok közül a legnagyobb tárolási kapacitással a Föld üledékes medencéiben található sósvízes tárolók rendelkeznek (IPCC, 2005). Ezért TDK dolgozatunkban ezekkel a rendszerekkel foglalkozunk bővebben.

A CO<sub>2</sub> biztonságos tárolásához geológiai időskálán rövid távon (~100 év) fontos, hogy a fedőkőzet fizikai gátat képezzen a CO<sub>2</sub> migrációs útvonalában - ami víznél kisebb sűrűsége miatt felfelé áramlik - és megakadályozza annak felszín felé történő szivárgását (Gaus, 2010). Hosszú távon (n\*1000 év) a CO<sub>2</sub> oldódik a geológiai formáció vizében, ezáltal csökkentve a pórusvíz pH-ját, ami hatására geokémiai reakciók játszódhatnak le a rezervoárt és fedőkőzetet alkotó ásványok, valamint a CO<sub>2</sub>-vel telített pórusvíz között. Az ideális fedőkőzet fizikai és kémiai szempontból is ellenálló, ezért kis permeabilitással és porozitással, nagy szorpciós és ioncserélő képességgel kell rendelkeznie (Bildstein et al., 2009; Kaldi et al., 2011). A kémiai reakciók hatására megváltozhatnak a fedőkőzet fizikai tulajdonságai (porozitás-permeabilitás), amelynek következtében csökkenhet a záró/szigetelő tulajdonsága, elősegítve ezzel a CO<sub>2</sub> szivárgását (Gaus, 2010; Kaldi et al., 2011). Ezért az elmúlt néhány évben a fedőkőzetek fizikai-kémiai tulajdonságainak széleskörű tanulmányozása és ismerete előtérbe került a CO<sub>2</sub> tárolással foglalkozó szakirodalomban (Kaszuba et al., 2003, 2005; Gaus et al., 2005; Gaus, 2010; Kaldi et al., 2011) és elengedhetlenné vált a biztonságos tárolási körülmények megteremtéséhez.

A fedőkőzetekben található nagy agyagásvány tartalom (akár 20-80 v/v%, Espinoza & Santamarina, 2012) miatt fontos ezen ásványok viselkedésének alapos ismerete. A CO<sub>2</sub>-pórusvíz-agyagásvány rendszer megismerésére pár éven belül egyre több laboratóriumi kísérlet (Kaszuba et al., 2003; Alemu et al., 2011; Giesting et al., 2012; Romanov, 2013) és geokémiai modell (Xu et al., 2005; Liu et al., 2012) eredménye vált elérhetővé. A CO<sub>2</sub> tárolás szempontjából a duzzadó agyagásványok vizsgálata kiemelten fontos kutatási terület. A tiszta (vízmentes) scCO<sub>2</sub> (szuperkritikus szén-dioxid) hatására az agyagásványok kiszáradhatnak és a térfogatesökkenés hatására permeabilitás és porozitás növekedést eredményezhetnek (Gaus, 2010) az injektáló kút közvetlen közelében, mélyen a fedőkőzet alatt a tárolásra kiszemelt rezervoárban. A kúttól távolabb - ahol a szárító hatás nem érvényesül - a víz és CO<sub>2</sub> együttes

jelenlétében az agyagásványok akár meg is duzzadhatnak (Loring et al., 2011; Ilton et al., 2012; Schaef et al., 2012), így csökkentve a permeabilitást és a porozitást.

Az agyagásványok és fedőkőzetek CO<sub>2</sub>-vel való reaktivitásának vizsgálatára rövid idejű (néhány óra – néhány hónap) laboratóriumi kísérletek eredményei állnak rendelkezésre (fedőkőzetek: Kaszuba et al., 2003, 2005; Alemu et al., 2011; agyagásványok: Giesting et al., 2012; Hur et al., 2013; Loring et al., 2013; Romanov, 2013; Galán & Aparicio, 2014; Jong et al., 2014). A reakciók sebességének növelését laboratóriumi körülmények között a hőmérséklet, a fajlagos felület vagy a víz-kőzet arány növelésével biztosítják (Aagard & Helgeson, 1982; Chen & Brantley, 1997).

Az egyedi agyagásványok CO<sub>2</sub>-vel való reakciójának vizsgálata során számos kérdés merült fel a közelmúltban (pl. beépül-e irreverzibilis módon a CO<sub>2</sub> az agyagásvány rétegekőzi térébe; hogyan befolyásolja a víztelítettség a CO<sub>2</sub> megkötődésének mértékét, stb.) (Cole et al., 2010; Giesting et al., 2012; Loring et al., 2013; Romanov, 2013). Habár részeredmények már léteznek, e kérdések teljes körű megválaszolására további vizsgálatok szükségesek. A szakirodalom szerint egyetértés van abban, hogy a rétegekőzi tér víztelítettségének mértéke jelentősen befolyásolja a CO<sub>2</sub> szerkezetbe való beépülését, viszont egymásnak ellentmondó eredmények születtek arról, hogy a víz jelenléte segíti vagy hátráltatja ezt a folyamatot (Cole et al., 2010; Giesting et al., 2012; Loring et al., 2013; Romanov, 2013). Loring et al. (2013) eredményei szerint a rétegekőzi térben „versengés” zajlik a víz és a CO<sub>2</sub> között: ahogy a víz koncentrációja nő, úgy csökken a CO<sub>2</sub> koncentrációja a rétegekőzi térben. Giesting et al. (2012) és Romanov (2013) azonban kísérleti és modellezési tapasztalatok alapján jelentős mennyiségű víz jelenlétéhez köti a CO<sub>2</sub> rétegekőzi térbe való beépülését. Az általuk javasolt mechanizmusok között van a karbonát komplexek képződése, amelyek H-kötéssel maradnak az rétegekőzi térben (Cole et al., 2010), vagy a rétegekőzi kationokkal szemben fellépő Van der Waals-erők segítségével (Giesting et al., 2012). Romanov (2013) kísérletében a vizsgált duzzadó agyagásvány rétegekőzi térébe beépült CO<sub>2</sub> még 8 hónap után is kimutatható volt, ami arra enged következtetni, hogy ezek az ásványok irreverzibilis módon is képesek megkötni a CO<sub>2</sub>-t. Meg kell azonban jegyezni, hogy a jelenleg elérhető duzzadó agyagásványokkal foglalkozó kísérletekhez gyakorlatilag légnedves agyagásványokat használtak, ami a CO<sub>2</sub> tárolás körülményeihez képest jelentősen kisebb H<sub>2</sub>O tartalmat jelent.

TDK dolgozatunk célja éppen ezért a jelenlegi ismeretünk szerint kevésbé vizsgált CO<sub>2</sub>-vel telített H<sub>2</sub>O – agyagásvány rendszerben nagy nyomáson és hőmérsékleten történő változások pontosabb megismerése. Az általunk végzett kísérleteknek CO<sub>2</sub> tárolás szempontjából a CO<sub>2</sub>-injektáló kúttól távolabb (néhány száz méterre) eső területeken lejátszódó reakciók megértésében lehet jelentősége. Hosszú távon a beinjektált CO<sub>2</sub> oldódni fog a geológiai formáció vizében, ami a kísérleti körülményekhez hasonló állapotot hoz létre. Munkánk során nemzetközi agyag sztenderdek (illit, szmektit, montmorillonit) reakcióját vizsgáltuk H<sub>2</sub>O-val és CO<sub>2</sub>-vel nagy nyomáson (70-180 bar) és hőmérsékleten (85-105 °C) a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszékének laboratóriumában. A duzzadó agyagásványok mellett (montmorillonit), a hazai alsó pannon agyagkövekben és aleuritokban leggyakrabban megjelenő és vélhetően azok kis permeabilitásáért felelős illit és kaolinit, vizsgálatát is elvégeztük. Dolgozatunkban 2 típusú reaktorban elvégzett, összesen 3 db kísérletsorozat eredményét mutatjuk be, amelyekből az egyik kísérlet során több időpontban is vettünk folyadékmintát. Az ásványtani változások meghatározására a CO<sub>2</sub>-vel kezelt és a kezeletlen kontroll mintákat csillapított totálreflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (ATR-FTIR) és röntgen-pordiffrakcióval (XRD) vizsgáltuk. Továbbá a reakcióban részt vett folyadék fázisok összetételét (ahol az lehetséges volt) induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer (ICP-AES) segítségével határoztuk meg. TDK dolgozatunk további célja, hogy geokémiai modellek segítségével megpróbáljuk értelmezni a kísérletek során kapott eredményeket.

## 2. A kísérletekhez használt agyagásványok bemutatása

A kísérletekhez alkalmazott három különböző nemzetközi agyag sztenderd az illit (IMt-1), kaolinit (KGa-1b) és montmorillonit (szmektitiek közé tartozó agyagásvány, továbbiakban: szmektit) (SWy-2) volt. A sztenderdek ásványos összetétele a szakirodalom alapján a következő:

-**IMt-1**: illit [nyomokban kvarc, rutil, anatáz, 0.98% kalcit] (Köster, 1996);

-**KGa-1b**: 96% kaolinit és nyomokban dicit [3% anatáz, 1% crandallit + kvarc (?)] (Chipera & Bish, 2001);

-**SWy-2**: ~75% szmektit [8% kvarc, 16% földpát, 1% gipsz + csillám és/vagy illit + kaolinit(?) és/vagy klorit (?)] (Chipera & Bish, 2001).

Az agyag sztenderdek kémiai összetételét az 1. táblázat mutatja (www.clays.org). Az agyagok előzetesen közel 1 µm méretűre lettek porítva. Dolgozatunk beadásáig 3 db nagy nyomású (70-180 bar) és hőmérsékletű (85-105 °C) kísérletsorozat futott le a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék laboratóriumában.

1. táblázat: A kísérletek során felhasznált nemzetközi agyag sztenderdek kémiai összetétele.

*SWy-2 = montmorillonit, KGa-1b = kaolinit, IMt-1 = illit. LOI = izzítási veszteség (www.clays.org).*

Standard agyagásványok kémiai összetétele			
	SWy-2	KGa-1b	IMt-1
	%		
SiO <sub>2</sub>	62.9	44.2	49.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.6	39.7	24.25
TiO <sub>2</sub>	0.09	1.39	0.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35	0.13	7.32
FeO	0.32	0.08	0.55
MnO	0.006	0.002	0.03
MgO	3.05	0.03	2.56
CaO	1.68	n.d.	0.43
Na <sub>2</sub> O	1.53	0.013	0
K <sub>2</sub> O	0.53	0.05	7.83
F	0.111	0.013	n.d
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.049	0.034	0.08
S	0.05	n.d.	n.d
LOI	7.39	13.78	8.02
<b>Total</b>	100.656	99.422	100.92

Az első kísérletsorozatban a tiszta agyag sztenderdeket (IMt-1; KGa-1B; SWy-2), a második kísérlet során az egyes agyagok 1:1 tömegarányú keverékét (illit-kaolinit, kaolinit-szmektit, illit-szmektit), a harmadik kísérletben pedig az addig legreaktívabbnak tapasztalt kaolinit – szmektit keverékét használtuk. A mintákból minden kísérlet megkezdése előtt félretettünk légmentesen lezárt kontroll mintát, a CO<sub>2</sub>-kezelés hatására történő változások kimutatásának megkönnyítésére.



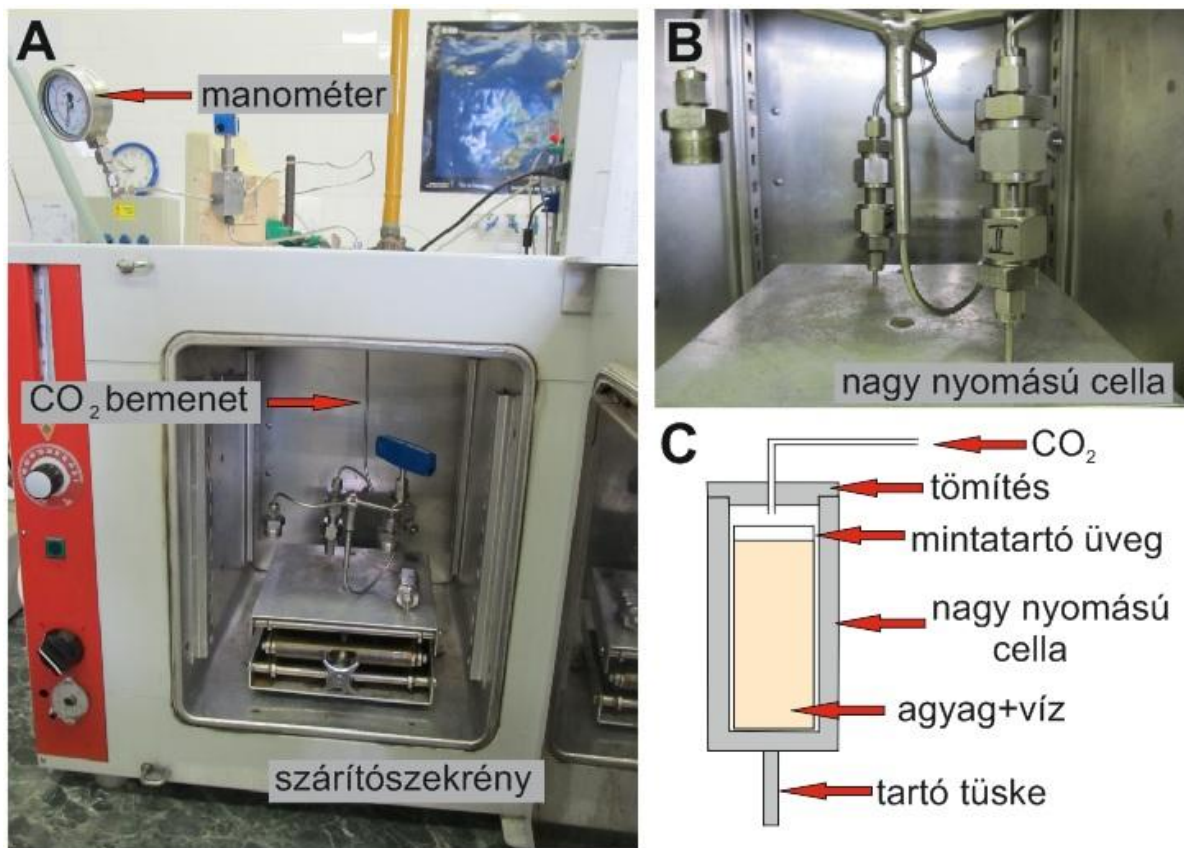
### 3. Alkalmazott kísérleti és analitikai technológiák

#### 3.1. Nagy nyomású kísérleti berendezések ismertetése

##### 3.1.1. Első típusú reaktor ('batch' reakciókhoz)

Az 1. és 2. kísérletsorozatban 'batch' típusú, vagy más néven bombás reakciók futottak az erre speciálisan kifejlesztett reaktorban, amelynek felépítését az 1. ábra mutatja.

A kísérletben részt vevő agyag sztenderdeket és a vizet – a reaktor korróziójának elkerülése érdekében – mintatartó üvegsétkben előzetesen összekevertük (1C. ábra). A mintatartó üvegséket ezután szárítószekrénybe beépített nagynyomású cellákba helyeztük (1B. ábra). Egy kísérlet alatt egy időben három minta reagáltatására volt lehetőség.



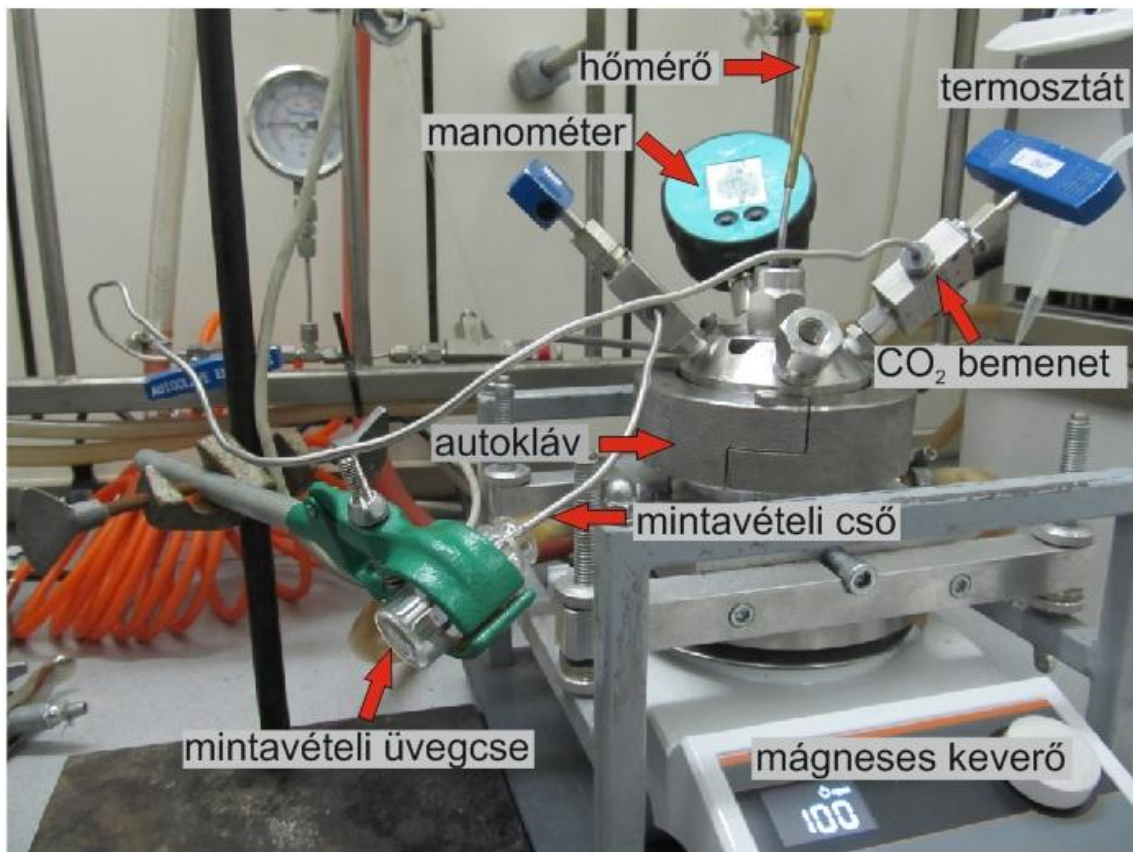
1. ábra: Az 1. és 2. kísérletsorozat során használt batch típusú reaktor felépítése: a reaktor (A), a szárítószekrényben található nagynyomású cellák (B), a nagynyomású cella felépítése (C).

A szárítószekrény biztosította a közel állandó hőmérsékletet és a kivezetett manométerről folyamatosan nyomon követhető volt a nyomásértékek változása, amelyet jegyzőkönyvben rögzítettünk (1A. ábra).

A nyomás csökkenése esetén a reaktorokkal folyamatos összeköttetésben álló CO<sub>2</sub>-pumpa segítségével a kísérletek során bármikor újratölthető volt a reaktor, a CO<sub>2</sub>-nyomás stabilizálásának érdekében. Minden kísérlet megkezdésekor elvégeztük a reaktorok szivárgásának vizsgálatát, szappanos vizet nyomva a kritikusnak ítélt eresztési pontokra (csatlakozások). A kísérletek csak a szivárgásmentesség megállapítása után indultak el.

### 3.1.2 Második típusú reaktor (mintavételezős reakciókhoz)

A 3. kísérlet a reakciók közben történő mintavételezésre alkalmas reaktorban futott (2. ábra). A mintatartó üvegcsé nagynyomású reaktorban (autoklávban) volt elhelyezve, amely külső manométerrel, hőmérővel és termosztátó közeggel volt felszerelve. A termosztátó közeg (víz) maximális hőmérséklete a termosztátban 95 °C volt (kísérletünkben 90 °C-ot alkalmaztunk).



2. ábra: A 3. kísérlet során használt mintavételre alkalmas reaktor felépítése.

A reaktorban ennél a hőmérsékletnél kb. 10 °C-kal volt kisebb a hőmérséklet. A nyomás és hőmérséklet adatokat folyamatosan számítógép regisztrálta. A szemcsék esetleges összetapadása és leülepedése ellen 100 rpm fordulatszámú mágneses keverőt alkalmaztunk, amely a mintát szuszpenzióban tartotta a kísérlet teljes időtartama (5 nap) alatt, így növelve annak vízzel érintkező fajlagos felületét.

A mintatartóba beleérő vékony, reaktorból kivezetett cső segítségével lehetséges volt a többszöri folyadékminta-vételezés. A reaktorban levő nyomásértékkel megegyező nyomású CO<sub>2</sub>-ot juttatva a rendszerbe, a be- és kimeneti csapok lassú, egyenletes megnyitásával a reaktor nyomása elhanyagolható mértékben csökkent a mintavételezés során. A kísérletek megkezdése előtt minden esetben szappanos vízzel ellenőriztük, hogy a csatlakozások mentén szivárgás ne léphessen fel.

### **3.1. Röntgen-pordiffrakció (XRD)**

Az ásványos összetétel (fél)kvantitatív meghatározása, valamint a kristályossági fok megállapítása röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal (XRD) történt az MFGI Philips PW 1730 típusú diffraktométerével. Az előkészítés során a minták szobahőmérsékleten száradtak légszáraz állapot eléréséig. Az XRD vizsgálatokat és az eredmények kiértékelését az MFGI munkatársa végezte. A műszer beállításai a következők voltak: Cu K $\alpha$  sugárzás, 40 kV gyorsítófeszültség, 30 mA áramerősség, grafit monokromátor, 2° 2 $\Theta$ /perc goniométersebesség, 2–66° 2 $\Theta$  léptetési tartomány.

### **3.2. Csillapított totálreflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (ATR-FTIR)**

Az ásványos összetétel kvalitatív meghatározásához használt módszer a csillapított totálreflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (ATR-FTIR) volt. Az e célra használt műszer a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet tulajdonában álló egyreflexiós Specac Golden Gate ATR feltétellel felszerelt Varian 2000 FTIR infravörös spektrométer volt. Az ATR-FTIR módszer segítségével az egyes ásványokra jellemző infravörös fényelnyelés alapján megfigyelhetők a sajátos rezgési régiók és a karakterisztikus sáv tartományok, amelyek alapján egyes ásványok jól elkülöníthetők. A kontroll és a CO<sub>2</sub>-vel kezelt agyagásvány mintákat minimum 30 percig 80 °C-on szárítószekrényben tartottuk közvetlenül a vizsgálatok előtt. Erre azért volt szükség, mert már nagyon kis mennyiségű nem szerkezetileg kötött víz jelenléte is befolyásolja a mérés eredményét (különösen a duzzadó agyagásványok esetében) (Udvardi et al., 2012). Az előkészítés során használt hőmérséklet nem okoz átalakulást az agyagásványok szerkezetében, viszont jelentősen megkönnyíti a mérések kiértékelését (Tóth et al., 2012). Az egyes mintákról, 400-4000 cm<sup>-1</sup> közötti hullámszám tartományban készült spektrum 4 cm<sup>-1</sup> felbontással. A kapott spektrumok kiértékelése OPUS 7.2 infravörös spektrumkiértékelő

szoftverrel történt a  $\sim 1800\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  hullámhossz tartomány kihagyásával, mivel ebben a tartományban a gyémánt ATR kristály jellegzetes csúcsainak megjelenése nem teszi lehetővé a kiértékelést. Az elemzés során különböző korrekciók elvégzésére volt szükség. Az esetleges hibák elkerülése érdekében három mérési eredmény átlagából történt a kiértékelés. ATR korrekcióra a behatolási mélység törésmutató- (illetve hullámszám) függése miatt, normalizációs korrekcióra a különböző minták könnyebb összehasonlíthatósága miatt került sor. A spektrumok kiértékeléséhez Van der Marel & Beutelspacher (1976), Madejová & Komadel (2001), Madejová (2003), Vaculicova & Plevova (2005), Jung et al. (2010), Tóth et al. (2012), Djongoue & Njopwouo (2013), Song et al. (2013) munkáit használtuk.

Az XRD módszer mellett azért volt érdemes ATR-FTIR-t is alkalmazni az anyagvizsgálat során, mert utóbbi igen érzékeny a víztartalmú fázisokra, így agyagok meghatározására – tehát esetünkben is – megfelelő vizsgálati módszer. Használatával például már igen kis mennyiségben kimutatható a kaolinit jelenléte a mintában, köszönhetően a  $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban igen intenzív  $\text{OH}^-$  rezgésének (Kodama & Oinuma, 1962).

### **3.3. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer (ICP-AES)**

A vízminták elemzése induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométerrel (ICP-AES) történt, a folyadék fázisban oldódott kationokra ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). ICP-AES segítségével az induktív csatolású plazma által gerjesztett atomból kibocsátott, az adott elemre jellemző hullámhosszú elektromágneses sugárzás intenzitásából mérhető az elemkoncentráció. A plazma előállítása argongáz segítségével történt. A kalibrációs görbe 0 pontjának meghatározásához vak oldatként still vizet alkalmaztak. A vizsgálatokat az MFGI munkatársai végezték Jobin Yvon ULTIMA 2C gyártmányú induktív csatolású plazma emissziós spektrométerrel.

A kísérletekből származó vízminták a mérések megkezdéséig hűtőszekrényben voltak. A mintaelőkészítés során a minták still vízzel való hígítása a műszer által megkívánt minimum 5 ml oldatig, a kísérlet után levett mintamennyiségnek megfelelően történt. A mintavételek során csak kis mennyiségű minta levételére volt lehetőség, így a méréshez elengedhetetlen mintamennyiség elérése érdekében 10 x-es, 26 x-os, és egy esetben 283x-os hígításra volt szükség. A mérési eredmények ennek megfelelően szemi-kvantitatívként értelmezendők.

## 4. Laboratóriumi kísérletek

Összesen három kísérletsorozat futott le, amelyből az első és második batch típusú volt, a harmadikat szakaszos mintavételezési eljárással végeztük.

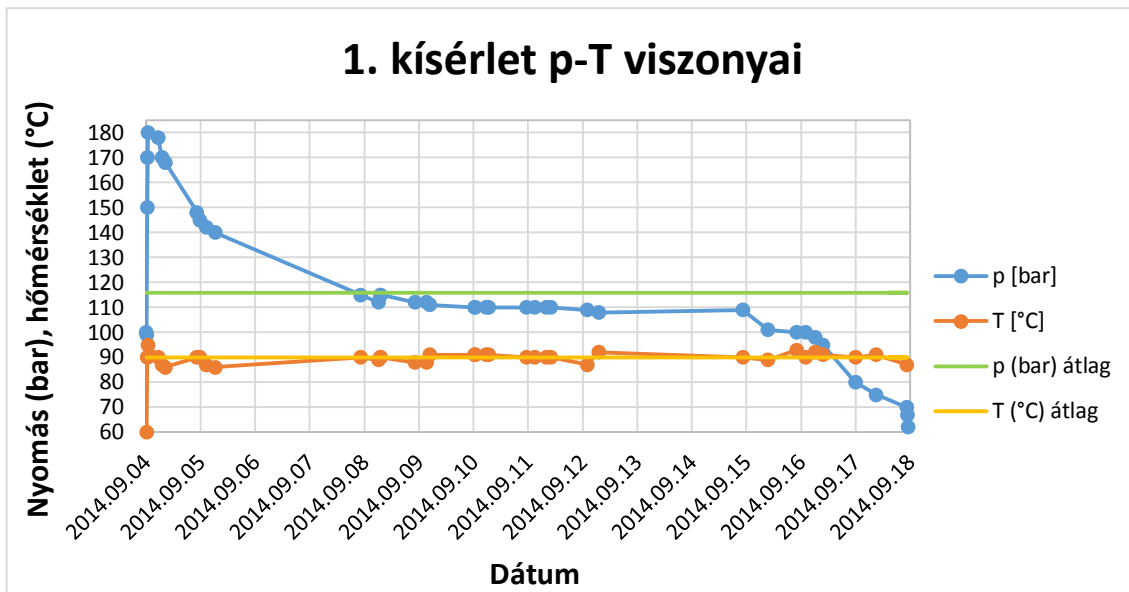
### 4.1. Első kísérletsorozat

Az első kísérletsorozatban a három agyag sztenderdet (illit–IMt-1, kaolinit–KGa-1b, montmorillonit–SWy-2) külön-külön vizsgáltuk. Az illit és a kaolinit esetében 5 mm belső átmérőjű, 35 mm hosszú üvegcsőbe felváltva desztillált vizet, illetve agyagmintát helyeztünk, folyamatosan mérve az aktuális tömeget. A SWy-2 montmorillonitot duzzadása miatt először egy szélesebb üvegedényben desztillált vízzel elegyítettük, majd homogenizálást követően a masszát az illit és kaolinit minták esetében használthoz hasonló üvegcsőbe fémpálcával helyeztük át. A bemért kőzet és víz tömegértékeit és az abból számolt kőzet-víz arányt a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A három kísérlet során bemért kőzet és víz tömegértékei, valamint az abból számolt kőzet-víz arány.

Agyag sztenderd neve	Agyag tömege [g]	Desztillált víz tömege [g]	Still víz tömege [g]	Kőzet : víz tömegarány	Kísérlet száma/típusa
KGa-1b	0.3231	0.3185	0	1 : 0.98	1. batch
IMt-1	0.4455	0.3547	0	1 : 0.80	1. batch
SWy-2	0.0886	0.5010	0	1 : 5.65	1. batch
SWy-2 + KGa-1b	0.1399	0	1.2185	1 : 8.71	2. batch
SWy-2 + IMt-1	0.2137	0	1.2278	1 : 5.75	2. batch
IMt-1 + KGa-1b	0.3338	0	1.1902	1 : 3.57	2. batch
SWy-2 + KGa-1b	0.6349	0	13.4049	1 : 21.11	3. mintavételes

A mintákat ezután a reaktor cellákba helyeztük egyenként és a 60 °C-ig előmelegített szárítószekrénybe raktuk (1. ábra), majd rátöltöttünk 13.95 ml, 100 bar nyomású, 25.2 °C hőmérsékletű CO<sub>2</sub>-ot. Ezután 95 °C-ra emeltük a hőmérsékletet a szárítószekrényben. Ennek hatására a nyomás 180 barra nőtt, ezért a fűtést visszavettük 90 °C-ra, amely (±3 °C ingadozással) állandó maradt a kísérlet végéig. A nyomás fokozatosan csökkenő tendenciával a 15 napos kísérlet végére 80 barra esett. Ezt követően CO<sub>2</sub> utántöltésére nem került sor. A hőmérséklet- és nyomásértékek változásai a 3. ábrán láthatók.



3. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása az első kísérletsorozat során.

A mintalevétel során a hőmérsékletet 35 °C-ra csökkentettük, majd fokozatosan megszüntettük a túlnyomást a rendszerben (kb. 4 perc). A mintatartó üvegcsövek kivételekor megfigyeltük, hogy a minták nedvesek voltak és kifolytak az üvegcsőből. Színük az eredetihez képest nem változott. A folyékony és szilárd fázis szétválasztásához 1000 rpm fordulaton 1 percig centrifugáltuk a mintákat, a várakozásokkal ellentétben azonban nem tudtunk kinyerni a mintákból folyadék fázist.

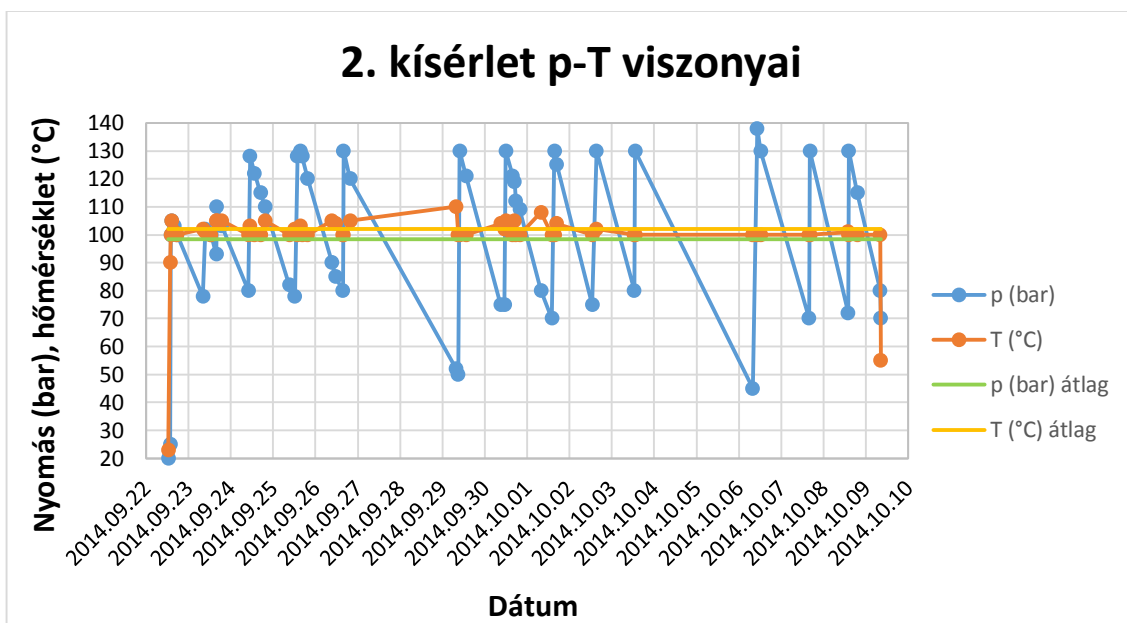
A mintákat a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben (MFGI) mértük meg ATR-FTIR és XRD módszerekkel. Az eredeti, kísérletben részt nem vett sztenderd agyagok mindkét műszerrel le lettek mérve, hiszen a továbbiakban ezekhez a kontroll mintákhoz képest történt változásokat vizsgáltuk. A mintaelőkészítés és a mérési kondíciók leírása a 3. fejezetben található.

#### 4.2. Második kísérletsorozat

A második kísérletsorozat során az első kísérletekhez képest több vizet kevertünk az agyagokhoz, mivel célunk volt a kísérlet végén mérhető mennyiségű folyadék fázis leválasztása, ami az első kísérlet során nem sikerült. Emiatt nagyobb, 6 mm belső átmérőjű, a reaktor méretei által megszabott maximális hosszúságú, 52 mm-es üvegcsövet használtunk. Az első kísérletsorozathoz képest további eltérés, hogy a továbbiakban still (desztillált, majd ioncserélt) vizet használtunk, amely a desztillált víznél nagyobb tisztaságú.

A porított agyag sztenderdekét párosával (illit-kaolinit, kaolinit-szmektit, illit-szmektit) 1:1 tömegarányban kevertük össze és homogenizáltuk. A minták bemérése az első kísérletnél bemutatott módon történt, a bemért víz- és kőzetmennyiségek a 2. táblázatban találhatóak. A szmektit tartalmú keverékek vízzel érintkezve megduzzadtak, így ezekben a mintákban kisebb kőzet-víz arány figyelhető meg.

Hogy elkerüljük a kezdeti nagy nyomást, a mintákat a reaktorba helyezve először 20 bar nyomásig töltöttük CO<sub>2</sub>-vel, majd 90 °C-ra fűtöttük a rendszert. Egy óra elteltével (amíg a hőmérséklet beállt) 4.59 ml, 100 bar nyomású, 24 °C-os CO<sub>2</sub>-vel töltöttük fel a rendszert. A hőmérséklet a kísérlet 17 napja során 100-108 °C között ingadozott. A berendezés részleges meghibásodása miatt a nyomás azonban folyamatosan csökkent, ezért minden nap újra kellett tölteni CO<sub>2</sub>-vel. A nyomás így igen nagy intervallumon belül, 70-138 bar között ingadozott. A hőmérséklet- és nyomásértékek változása a 4. ábrán figyelhető meg. Az ábrán látható nagyobb mértékű nyomáscsökkenést az eredményezte, hogy a laboratóriumban hétvégén nem lehet mérni, így ezeken a napokon a CO<sub>2</sub>-töltés elmaradt.



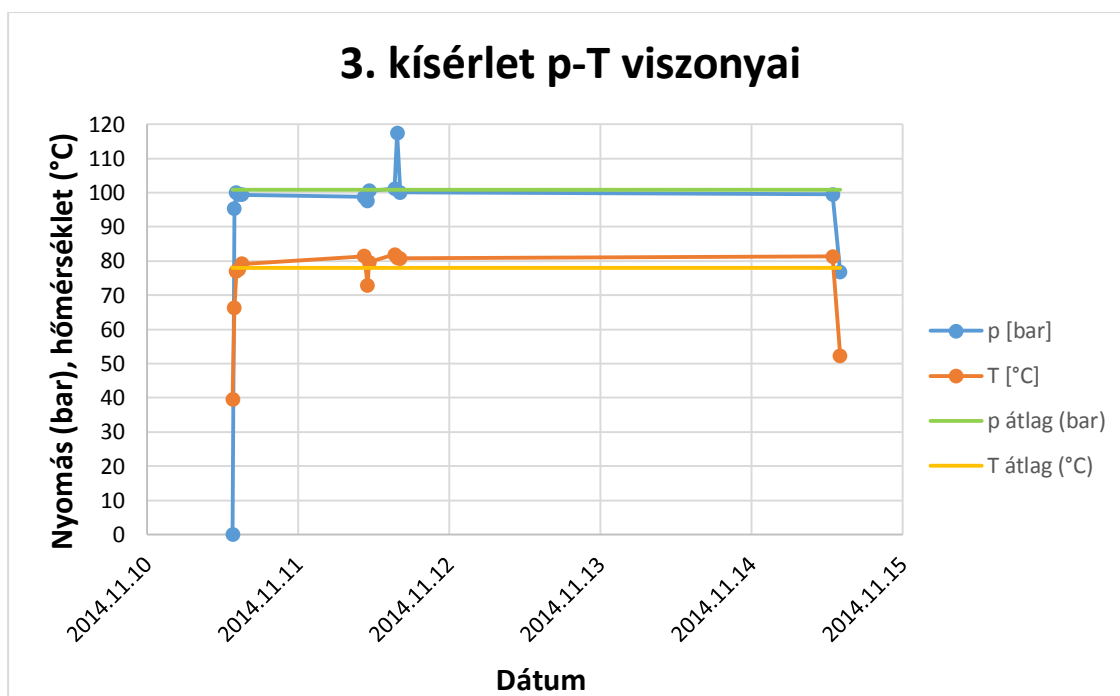
4. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása a második kísérletsorozat során. A hőmérséklet közel állandó volt, a nyomás 45-138 bar között ingadozott.

A minták levétele az első kísérlethez hasonlóan történt. A fűtés lekapcsolását követően 1 órával (40 °C és 60 bar) 4 perc alatt nyomásmentesítettük a rendszert. A szmektitet tartalmazó minták mennyisége látványosan csökkent, míg az illit-kaolinit keverék viszonylag sok, igen nedves mintát tartalmazott. A mintákat az első kísérlethez hasonló módon centrifugáltuk, amelynek

eredményeképpen a szmektit-kaolinit mintából nagyon kevés (1 csepp), az illit-kaolinit mintából mérhető mennyiségű vizet sikerült kinyerni, amelyeket 0.45  $\mu\text{m}$ -es filteren átszűrtünk. A szilárd minták (kontroll és kísérletben részt vett minták is) vizsgálata az első kísérlethez hasonló módon XRD és ATR-FTIR segítségével, a vízminták elemzése ICP-AES segítségével történt. A still víz nem tartalmazhat jelentős mennyiségű oldott iont, ezért itt kontroll minta lemérése nem volt indokolt.

### 4.3. Harmadik kísérlet

A harmadik kísérlet szakaszos folyadék minta vételére alkalmas speciálisan kifejlesztett reaktorban történt (2. ábra). A kísérlet folyamán a reaktorban lévő nyomás-hőmérséklet értékeket az idő függvényében számítógép rögzítette (5. ábra). A nyomás és hőmérséklet is állandónak tekinthető a reakció ideje alatt, a két kiugró érték a mintavételi kísérletek időpontját jelzi.



5. ábra: A nyomás (bar) és hőmérséklet (°C) változása a harmadik kísérlet során.

A reaktorban egyszerre egy (de nagyobb mennyiségű) minta elhelyezésére van lehetőség, ezért kiválasztottuk az addigi kísérletek során legreaktívabbnak bizonyult mintát, a második kísérletsorozat során is használt szmektit - kaolinit keverékét. Az agyagkeverékét a kísérlet



megkezdése előtt 2 órán keresztül 30 °C-on szárítottuk, ezt követően a mintatartó üvegcsében vízzel elegyítettük. A bemért közet-víz tömegértékek a 2. táblázatban találhatóak.

A mintát a reakció teljes hossza alatt 100 rpm fordulatszámmal, mágneses keverővel kevertettük, hogy a reakcióelegyet szuszpenzióban tartsuk, így növelve annak reaktív felületét. A reaktor lezárása után a termosztátot 70 °C-ra állítva, 4.45 ml 200 bar nyomású, 24,7 °C-os CO<sub>2</sub>-vel töltöttük fel a reaktort. Ezután a termosztátot 89.5 °C-ra állítottuk (ekkor a reaktorban kb. 78 °C és 100 bar volt). A feltöltést megelőzően a manométer 4,8 bart mutatott, amely eltérést minden leolvasáskor figyelembe vettünk.

A feltöltést követően megvártuk, amíg a nyomás-hőmérséklet értékek állandóvá váltak (kb. egy óra elteltével), majd megkezdtuk az első vízminta levételét. A mintavevő cső végéhez rögzített üvegcsé megtöltéséhez a reaktorban levő nyomásértékkel közel megegyező nyomású (105 bar) CO<sub>2</sub>-ot engedtünk a rendszerbe úgy, hogy egyszerre (nagyon lassan) nyitottuk a bemenő és kimenő csapot. Ezáltal a reaktorból egyenletesen lehet mintát venni úgy, hogy a nyomás ne csökkenjen jelentősen a rendszerben. A levett folyadékmintát átszűrtük, ezután az elemzésig hűtőben tartottuk.

A további tervezett mintavételezés (2 alkalom) sikertelen volt, mivel többszöri próbálkozásra is csak gáz távozott a mintavételi csövön. Ennek oka a mintavételi rendszer eltömődése, vagy a folyadékszint csökkenése lehetett. További folyadékmintát csak a kísérlet levétele után tudtunk venni a korábbiakhoz hasonló, szilárd fázistól való centrifugálás elválasztást követően. Az 5. napon, a termosztát lekapcsolása után 1 óra elteltével (81.68 bar, 52.31 °C) megkezdtuk a lassú (10 percig tartó) nyomásmentesítést. A folyadék és szilárd minták vizsgálata a korábbiakhoz hasonló módon, az MFGI-ben zajlott.

## 5. Mérések eredményei

### 5.1. Szilárd minták

#### 5.1.1. Első kísérlet

Az első kísérlet XRD eredményeit a 3. táblázat mutatja be, az ATR-FTIR mérés eredményei a 6. ábrán ( $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ , O-H rezgési régió) és 7. ábrán ( $1700-500\text{ cm}^{-1}$ , Si-O rezgési régió) láthatók. A spektrumok kiértékelése során használt lényeges irodalmakat és karakterisztikus csúcsokat a 4. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A három kísérlet röntgen-pordiffrakciós (XRD) eredményei. KGa-1b = kaolinit, IMt-1 = illit, SWy-2 = szmektit, SK = szmektit-kaolinit keverék, SI = szmektit-illit keverék, IK = illit-kaolinit keverék.

Minta	Kísérlet	Szmektit illit	Kaolinit	Kvarc	Kálföldpát	Plagioklász	Kalcit	Anatáz	Amorf	Félerékszélesség $^{\circ}2\theta_{sm}$	Félerékszélesség $^{\circ}2\theta_k$	Félerékszélesség $^{\circ}2\theta_i$	
KGa-1b kontroll	1		99					1		0.51			
KGa-1b kezelt			99					1		0.35			
IMt-1 kontroll		83		7	5		2		3			0.75	
IMt-1 kezelt		89		1	6		1		3			0.74	
SWy-2 kontroll		72	6	14		2	2		4	2.24			
SWy-2 kezelt		80	6	9		2			3	1.66			
SK kontroll	2	7	8?	70	7	2		1	5	1.48	0.34		
SK kezelt		27		61	6		2	1	3	2.14	0.36		
SI kontroll		35	47		8	3		3		4	2		0.66
SI kezelt		38	40		8	4				10	1.45		0.93
IK kontroll			37	53	2	3		1	1	3		0.34	0.72
IK kezelt			8	26	57	2	3		1	3	2.01	0.32	0.75
SK kontroll	3	16		64	8	3	4	ny	1	4	1.74	0.38	
SK kezelt		28		62	6	1	1			2	1.44	0.3	

4. táblázat: Az ATR-FTIR spektrumok kiértékelése során használt karakterisztikus csúcsok és könyvészet.

Hullámszám [cm <sup>-1</sup> ]	Rezgéstípus	Ásvány	Hivatkozás
3696	O-H rezgés	kaolinit	1, 2, 3
3685	O-H rezgés	kaolinit	5
3621	O-H rezgés	muszkovit, illit, szmektit, kaolinit	1, 3
~3400	O-H rezgés	rétegekőzi víz	1
1630	O-H deformációs rezgés	rétegekőzi víz	6
1116	Si-O rezgés	kaolinit	1
1030	Si-O rezgés	muszkovit, illit, kaolinit	2, 4
1009	Si-O rezgés	szmektit, kaolinit	1, 4
910	Al-Al-OH rezgés	muszkovit, illit, szmektit, kaolinit	1, 2

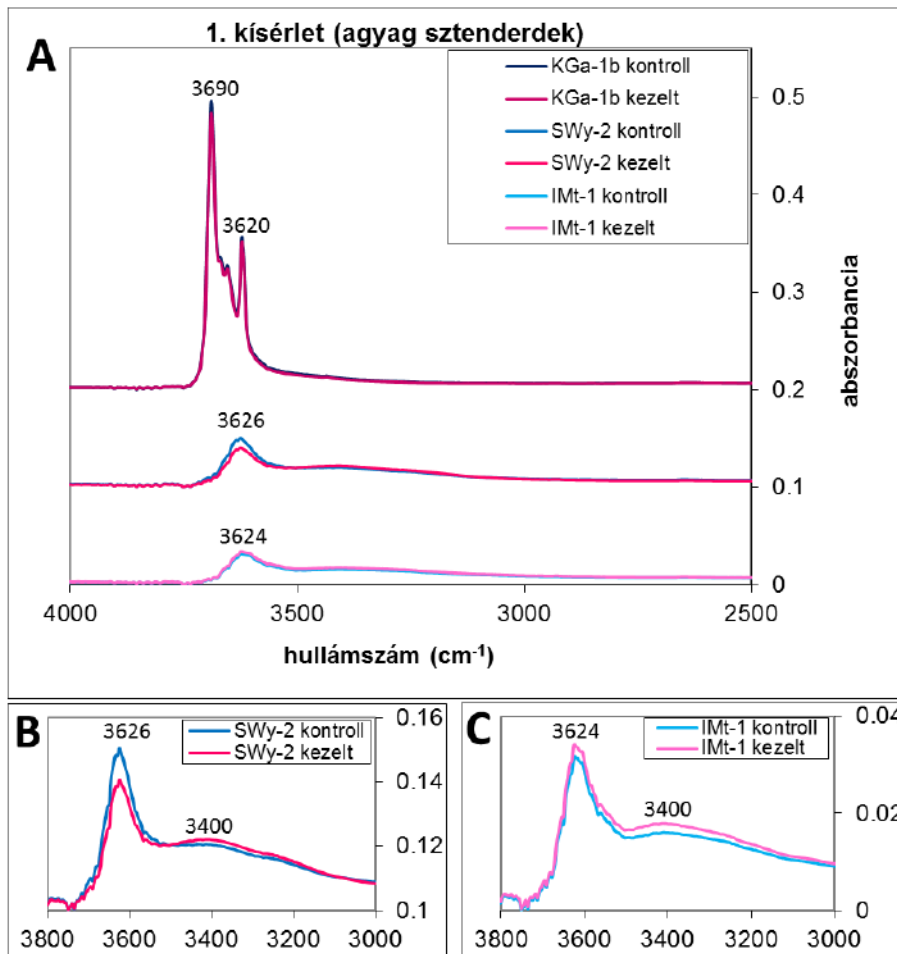
1: Madejova & Komadel, 2001    3: Jung et al., 2010    5: Djomgoue & Njopwouo, 2013  
 2: Vaculicova & Plevova, 2005    4: Van der Marel and Beutelspacher, 1976    6: Song et al., 2013

KGa-1b (kaolinit):

A kaolinit kezelése során az ATR-FTIR elemzés szerint nem történt jelentős mennyiségi és minőségi változás (6A. és 7. ábra) és az XRD vizsgálat sem mutat különbséget: 99% kaolinit és 1% anatáz van jelen a kezelt és kontroll mintában egyaránt (3. táblázat).

SWy-2 (montmorillonit/szmektit):

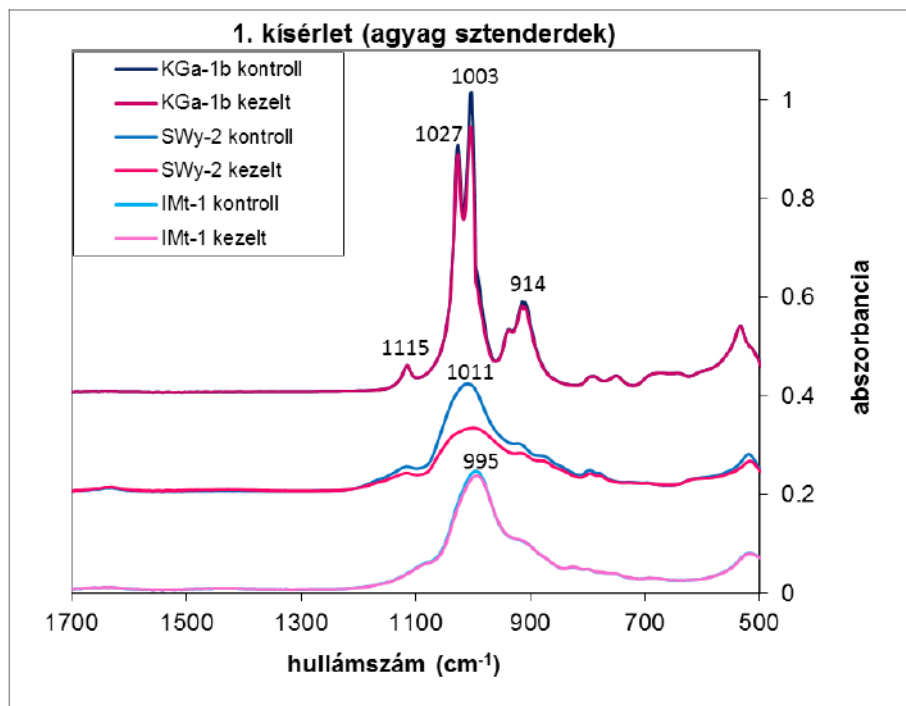
A szmektit ATR-FTIR vizsgálata szerint az O-H rezgési régióban (4000-2500 cm<sup>-1</sup>) a 3400 cm<sup>-1</sup> körüli molekuláris víz csúcs relatív intenzitásnövekedése látható (6B. ábra), amiből szmektitesezésre lehet következtetni. A Si-O régióban (1700-500 cm<sup>-1</sup>) az 1011cm<sup>-1</sup>-nél levő rétegszilikátokra jellemző csúcs intenzitása csökken a kezelt mintában, valamint ez a csúcs kiszélesedik (7. ábra). Az XRD eredményei (3. táblázat) az eredeti montmorillonit mintában szmektit (72%), illit (6%), kvarc (14%), plagioklász (2%), kalcit (2%) és amorf (4%) jelenlétét mutatják. A kezelt mintában nőtt a szmektit tartalom (80%-ra), a kvarc mennyisége csökkent (9%-ra), kalcit nem volt kimutatható. Az illit, plagioklász és amorf anyagok mennyisége nem változott jelentősen a kezelés során (3. táblázat).



6. ábra: Az első kísérlet ATR-FTIR eredményei a 4000-2500 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban. KGa-1b = kaolinit, SWy-2 = szmektit, IMt-1 = illit. A kaolinit és illit spektrumán nem látható jelentős változás (A, C), a szmektit esetében a 3400 cm<sup>-1</sup> körüli csúcs relatív intenzitásnövekedése látható (B).

#### IMt-1 (illit):

Illit esetében az ATR-FTIR vizsgálat a kezelt mintában megjelenő csúcsok intenzitásának növekedését mutatja az eredeti mintához képest (6C. ábra) a 3800-3000 cm<sup>-1</sup>, de a relatív intenzitások nem változtak kezelés során. Így jelentős minőségbeli változás nem történt. XRD vizsgálat szerint a mintákban illit, kvarc, kálföldpát, kalcit és amorf fázis van jelen. A kezelt mintában nőtt az illit mennyisége (83 %-ról 89 %-ra), és a kvarc tartalom (7 %-ról 1 %-ra) csökkent (3. táblázat).



7. ábra: Az első kísérlet ATR-FTIR eredményei a 1700-500 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban.

KGa-1b = kaolinit, SWy-2 = szmektit, IMt-1 = illit. A kaolinit és illit spektrumán nem figyelhető meg jelentős változás, a szmektit esetében az 1011 cm<sup>-1</sup> körüli csúcs intenzitás csökkenése és kiszélesedése látható.

Az XRD vizsgálat során sor került továbbá az illit, a szmektit és a kaolinit csúcsok félértékszélességének mérésére, amely érték a kezelés hatására mindhárom minta esetében csökkent. Ez a folyamat az egyes ásványok kristályosságának növekedését jelzi (3. táblázat).

### 5.1.2. Második kísérlet

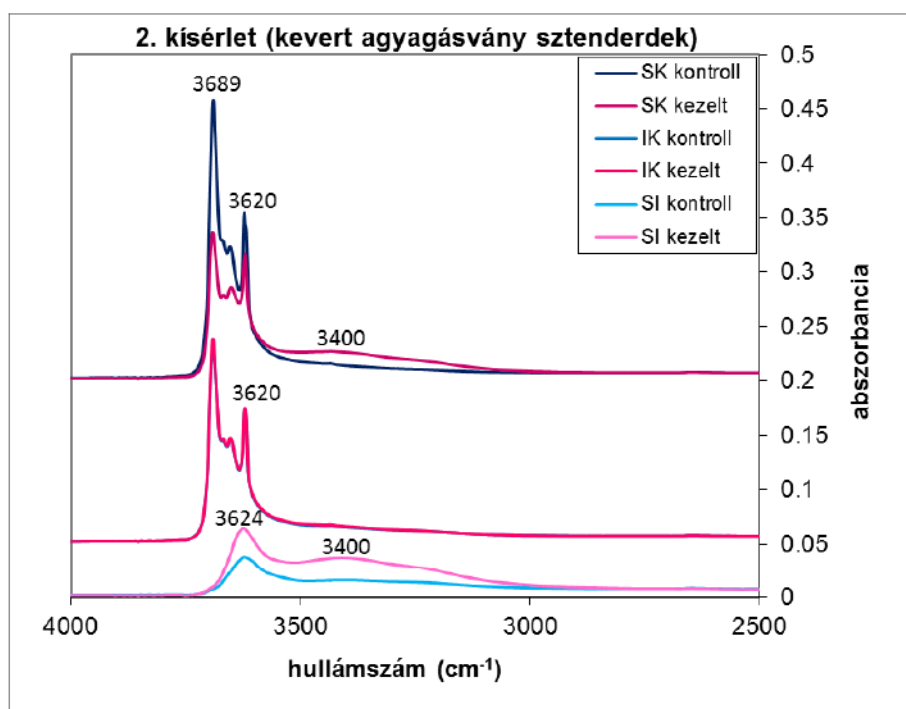
A második kísérlet XRD eredményeit a 3. táblázat mutatja be, az ATR-FTIR mérés eredményei a 8. ábrán (4000-2500 cm<sup>-1</sup>, O-H rezgési régió) és 9. ábrán (1700-500 cm<sup>-1</sup>, Si-O rezgési régió) láthatók.

#### SK (szmektit - kaolinit keverék)

A szmektit-kaolinit keverék ATR-FTIR elemzése során az O-H rezgési régióban (4000-2500 cm<sup>-1</sup>) a 3689 cm<sup>-1</sup> (kaolinit) és 3620 cm<sup>-1</sup> (szmektit/kaolinit) csúcsoknál figyelhető meg intenzitás csökkenés (8. ábra). A 3400 cm<sup>-1</sup> molekuláris vízrégió környékén intenzitás-

növekedés látszik. Az Si-O ( $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) régióban az  $1634\text{ cm}^{-1}$  körüli molekuláris vízcsúcs szintén jelentős növekedést mutat (9A,B. ábra). Utóbbiak a minta szmektitesedésére utalnak. Az XRD-n mért eredmények szerint (3. táblázat): 7 %-ról 27 %-ra nő a szmektit, és 70 %-ról 61 %-ra csökken a kaolinit részaránya a keverékben. Az eredeti mintában egy illithez hasonló, talán szmektit/illit kevert szerkezetű anyag, valamint káliciföldpát jelenik meg, ami a kezelés utáni mintákból hiányzik. Az eredeti mintában jelen lévő kvarc (7 %), anatóz (1 %), és amorf anyag (5 %) mennyisége számottevően nem változott. A kezelt mintában megjelenő kalcit (2 %) a kontroll mintában nem mutatható ki.

A kaolinit-csúcs félérték szélessége 0.34-ről 0.36-re, a szmektit-csúcs 1.48-ról 2.14-re nő, amely mindkét esetben a kristályossági fok csökkenését jelzi (3. táblázat).



8. ábra: A második kísérlet ATR-FTIR eredményei a  $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. SK = szmektit + kaolinit, IK = illit + kaolinit, SI = szmektit + illit. Az IK spektrumán nem látható jelentős változás, az SK és SI spektrumokon intenzitás növekedés figyelhető meg  $3400\text{ cm}^{-1}$ -nél. Az SK esetében  $3689\text{ cm}^{-1}$ -nél relatív intenzitás csökkenés látható.

### IK (illit – kaolinit keverék)

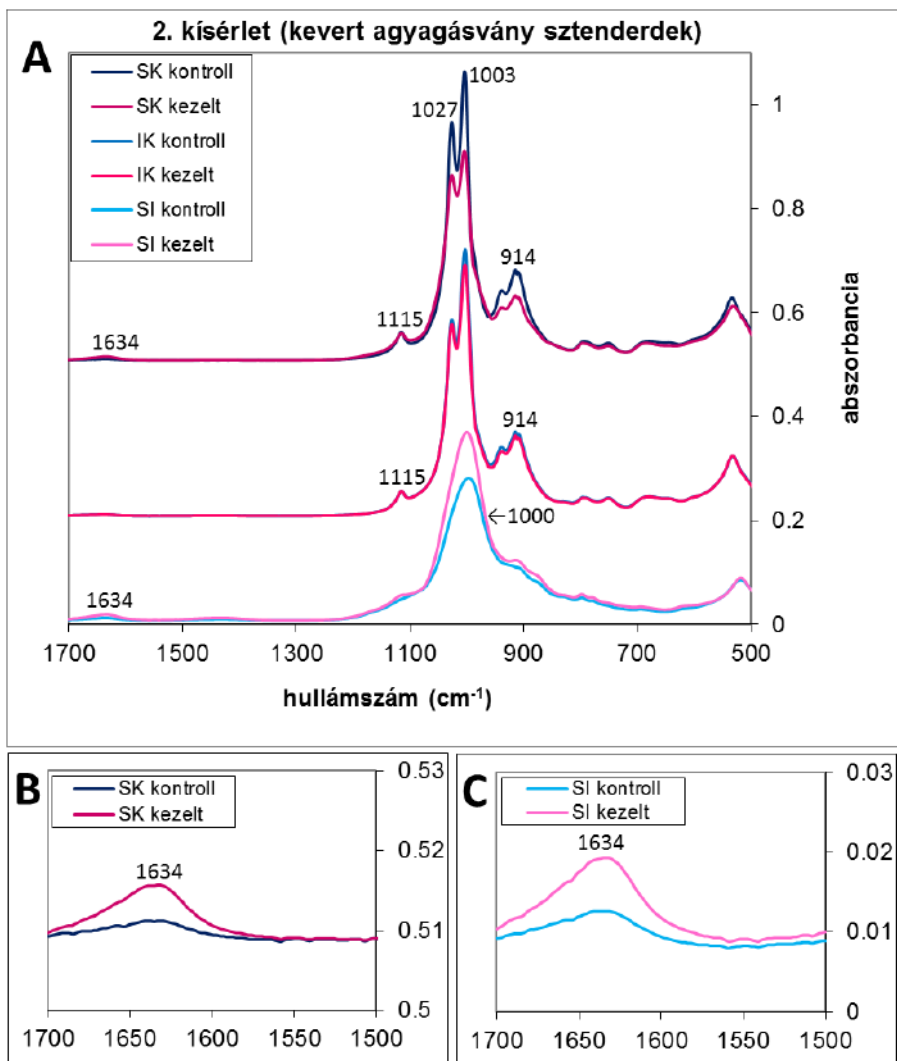
Az illit-kaolinit esetében a kezelt minta infravörös spektrumán nem történt számottevő változás az eredeti mintához képest (8. és 9. ábra). Az XRD vizsgálat szerint (3. táblázat) az illit mennyiségének csökkenése (37 %-ról 26 %-ra), és a kaolinit-tartalom növekedése (53 %-ról 57 %-ra) figyelhető meg. Az eredeti mintában jelen levő kvarc (2 %), kálföldpát (3 %), anatóz (1 %) és amorf anyag (3 %) mennyisége a kezelés során nem változott, a kalcit (1 %) a kezelt mintában nem volt kimutatható. Új szilárd fázisként 15,6 Å-nél szmektit jelent meg, amely érték a Ca-, Fe-, vagy Mg-dominanciájú (két vegyértékű kationt tartalmazó) szmektitek közül leginkább a Ca-tartalmúakra jellemző (Ayari et al., 2007). A kezelt mintában az illit- és a szmektittartalom százalékos összege nagyjából megegyezik az eredeti minta illit tartalmával. A félértékszélesség kaolinit esetén 0,34-ről 0,32-re csökkent, illit esetén 0,72-ről 0,75-re növekedett, ami a kaolinit kristályossági fokának növekedését, az illitnek pedig a csökkenését jelzi (3. táblázat).

### SI (szmektit - illit keverék)

A szmektit-illit keveréknél az ATR-FTIR elemzés szerint az O-H rezgési régióban (4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ ) a 3624  $\text{cm}^{-1}$ -hez (szmektit/illit) és a 3400  $\text{cm}^{-1}$ -hez (molekuláris víz) tartozó csúcs is nő (8. ábra). A Si-O (1700-500  $\text{cm}^{-1}$ ) régióban az 1000  $\text{cm}^{-1}$  (szmektit) és 1634  $\text{cm}^{-1}$  (molekuláris víz) csúcsok növekedése látható az eredeti mintához képest (9A/C. ábra).

A röntgen vizsgálat (3. táblázat) a szmektittartalom 3 %-os növekedését mutatja, valamint megfigyelhető az illit mennyiségének csökkenése (47 %-ról 40 %-ra). Az eredeti mintában jelen volt továbbá kvarc (8 %), kálföldpát (3 %), kalcit (3 %) és amorf anyag (4 %). A kvarc és kálföldpát mennyisége nem változott jelentősen a kezelés során. A kezelt mintában kalcit nem volt mérhető, viszont nagy mennyiségű amorf anyagtartalom megjelenése figyelhető meg (10 %).

A csúcsok félértékszélessége az XRD-n a szmektitnél csökkent (2-ről 1,45-re) és az illitnél nőtt (0,66-ről 0,75-re), azaz a szmektitnek nőtt, az illitnek csökkent a kristályossági foka (3. táblázat).

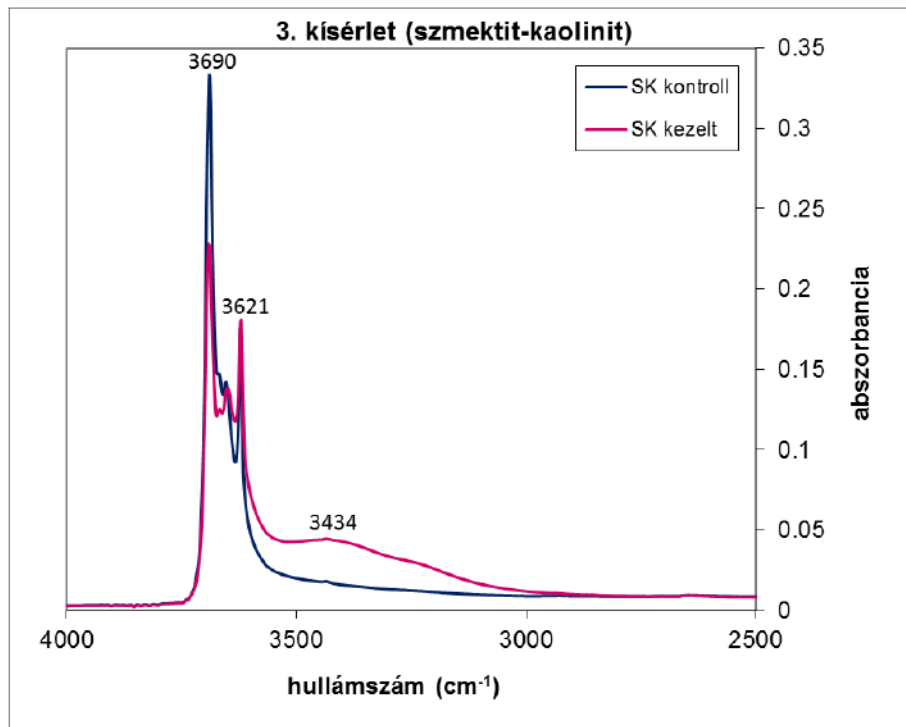


9. ábra: A második kísérlet ATR-FTIR eredményei az 1700-500 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban (A), valamint az SK = szmektit + kaolinit (B), illetve az SI = szmektit + illit minta (C) eredményei 1700-1500 cm<sup>-1</sup> hullámszám tartományban. Az IK spektrumán nem látható jelentős változás, az SK és SI spektrumokon intenzitás csökkenés figyelhető meg 1100 és 900 cm<sup>-1</sup> között (A). Az SK és SI esetében is intenzitás növekedés látható 1634 cm<sup>-1</sup>-nél (B, C).



### 5.1.3. Harmadik kísérlet

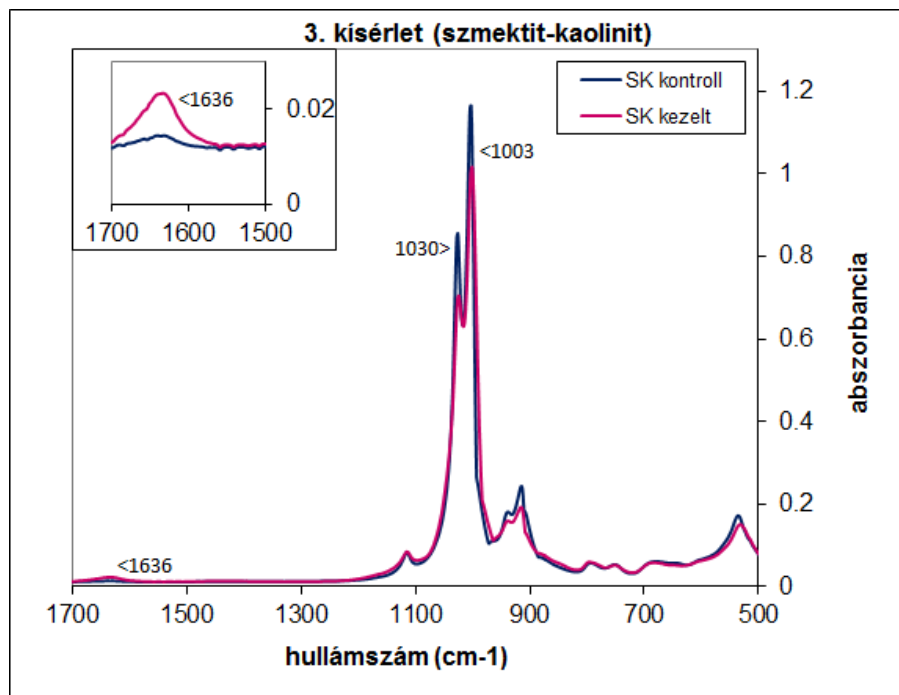
A kezelt szmektit-kaolinit keverék ATR-FTIR elemzése során az O-H rezgési régiójában (4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ ) megfigyelhető a 3690  $\text{cm}^{-1}$  (kaolinit) csúcs relatív intenzitásának csökkenése az eredeti mintához képest (10. ábra). 3621  $\text{cm}^{-1}$ -nél (szmektit-kaolinit) és 3434  $\text{cm}^{-1}$ -nél (molekuláris víz) a kezelt minta relatív intenzitása megnőtt az eredeti mintához viszonyítva.



10. ábra: A harmadik kísérlet ATR-FTIR eredményei a 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. SK = szmektit + kaolinit. A spektrumokon relatív intenzitás csökkenés figyelhető meg 3690  $\text{cm}^{-1}$ -nél, azonban intenzitás növekedés látható 3434  $\text{cm}^{-1}$ -nél.

A Si-O rezgési régióban (500-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) 1636  $\text{cm}^{-1}$ -nél (molekuláris víz) a kezelt minta relatív intenzitásának növekedése, 1003  $\text{cm}^{-1}$ -nél (szmektit-kaolinit) a csökkenése figyelhető meg (11. ábra).

Az XRD vizsgálat a kezelt mintában szmektit növekedését (16%-ról 28%-ra) mutatta (3. táblázat). A mintában további számottevő változás nem történt. A szmektit (1,74-ről 1,44-re) és a kaolinit (0,38-ről 0,3-ra) félértékszélessége is csökkent, amely kristályossági fokuk növekedését jelzi (3. táblázat).



11. ábra: A harmadik kísérlet ATR-FTIR eredményei az 1700-500  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban. SK = szmektit + kaolinit. az SK spektrumokon intenzitás csökkenés figyelhető meg 1100 és 900  $\text{cm}^{-1}$  között, ellenben intenzitás növekedés látható 1634  $\text{cm}^{-1}$ -nél.

## 5.2. Folyadék minták

Az 1. kísérlet során nem volt elegendő mennyiségű folyadékminta a vízkémiai elemzéshez. A 2. kísérlet során 2 vízminta elemzésére volt lehetőség: a szmektit-kaolinit (SWy-2 + KGa-1b) és az illit-kaolinit (IMt-1 + KGa-1b) mintákból származó folyadék fázisok vizsgálatára. A szmektit-kaolinit esetén 283 x-os, az illit-kaolinit esetén 26 x-os hígítás történt. A 3. kísérlet során a szmektit-kaolinit mintából 2 vízminta elemzési eredményei állnak rendelkezésre. Mindkét oldat minta esetén 10 x-es hígítás történt. Az ICP-AES eredményeit az 5. táblázat foglalja össze, a megadott értékek a hígítás nélküli (visszaszámolt) koncentráció értékeket mutatják.

5. táblázat: A második és harmadik kísérletsorozat folyadék fázisainak ICP-AES elemzési eredményei. n.d. = kimutatási határ alatt. A feltüntetett értékek a hígítás nélküli (visszaszámolt) koncentráció értékeket mutatják.

<b>Mért ionok</b>	<b>2. kísérlet</b>		<b>3. kísérlet</b>	
	<i>SK kezelt</i>	<i>IK kezelt</i>	<i>SK-1. mintavétel</i>	<i>SK-2. mintavétel</i>
	<b>mg/l</b>			
Ca <sup>2+</sup>	27.0	52.1	19.7	36.0
Mg <sup>2+</sup>	26.7	75.2	5.22	10.9
K <sup>+</sup>	16.0	63.2	12.0	14.8
Na <sup>+</sup>	436	137	171	203
Fe <sup>2+</sup>	n.d.	2.75	<0,05	<0,05
Mn <sup>2+</sup>	n.d.	0.041	0.154	0.662
Si <sup>4+</sup>	67.7	97.1	15.3	50.0
Al <sup>3+</sup>	1.41	107	<0,005	<0,005
<b>Hígítás</b>	<b>283x</b>	<b>26x</b>	<b>10x</b>	<b>10x</b>

## 6. Egyensúlyi modellezés

### 6.1. A modell alapjai

A TDK dolgozatunkban bemutatott CO<sub>2</sub>-víz-agyagásvány rendszerben lejátszódó reakciók megértéséhez közelebb vihet a geokémiai modellek felállítása és alkalmazása, amelyek segítségével a kísérletek során kapott eredményeket könnyebben értelmezhetjük. A modellek elkészítéséhez és a CO<sub>2</sub>-vel kezelt sztenderd agyagásványok reaktivitásának vizsgálatához a PHREEQC-3 (Parkhurst & Appelo, 2012) C++ programozási nyelven íródott geokémiai modellező programot használtunk. A programot széles körben alkalmazzák nemzetközi szinten a CO<sub>2</sub> tárolás problémaköréhez kapcsolódó modellszámításokhoz (Gundogan et al., 2011). A termodinamikai adatbázisok közül a modellezés során a nemzetközileg elfogadott Lawrence Livermore National Laboratory (USA) adatainak felhasználásával készített, *llnl.dat* termodinamikai adatbázist használtuk (pl. Hellevang et al., 2013). A reakciók irányának megértése érdekében egyensúlyi modelleket készítettünk a kevert agyagásványokat tartalmazó kísérletek leírására. A PHREEQC geokémiai modellező programban az egyensúlyi reakciók modellezése a tömeghatás törvényén alapul.

A modellezés során a 2. és 3. kísérletsorozatot próbáltuk reprodukálni, így a modell bemenő adatai a sztenderd agyagminták keverékének ásványos összetétele (kontroll minták XRD adatai alapján), valamint a kísérlet során fennálló átlagos nyomás (2. kísérlet = 102.1 bar, 3. kísérlet = 100.8 bar) és hőmérséklet (2. kísérlet = 100.4 °C, 3. kísérlet = 78 °C) adatok voltak. A modellezés során figyelembe vettük a kísérleti közet-víz arányokat is (2. táblázat). A reakcióban résztvevő különböző ásványok mennyiségét a mintában elfoglalt, közet-víz aránnyal súlyozott v/v %-os összetételük, valamint sűrűségük és moláris tömegük figyelembe vételével az alábbi egyenlettel számoltuk ki (Dr. Svenja Waldmann szíves szóbeli közlése alapján, 2013):

$$c_{\text{ásv}} = \left( \frac{\left( \left( \frac{v/v \% \text{ közet}}{v/v \% \text{ víz}} \right) * \left( \frac{\delta_{\text{közet}}}{\delta_{\text{víz}}} \right) \right) * m/m \% \text{ ásv}}{M_{\text{ásv}}} \right) * \frac{1000}{(v/v \% \text{ víz} * 10)} \quad (1)$$

ahol  $c_{\text{ásv}}$  = az adott ásvány mennyisége *mol/kg víz* alakban kifejezve (a modell ebben a formában képes vele számolni), v/v % = a közet és víz térfogatszázalékos aránya, m/m % = az adott

ásvány tömegszázalékos megoszlása a kőzetben:  $m/m \% = \left( \frac{v/v \% * \delta_{\text{ásv}}}{\delta_{\text{köz}}} \right)$ ,

$\delta$  = sűrűség:  $\delta_{\text{köz}} = \sum_i \frac{\delta_{\text{ásv}} * v/v \%}{100}$  és  $M_{\text{ásv}}$  = az adott ásvány moláris tömege. A különböző ásványok egyensúlyi modell által használt összetételét az 6. táblázat mutatja. Meg kell jegyezni, hogy a modellezés során csak abban az esetben kaptunk a kísérleti tapasztalatokhoz hasonló eredményt, ha alapfeltételként határoztuk meg, hogy kaolinit nem válhat ki a reakció során (ellenkező esetben minden kőzetösszetételében kaolinit és kvarc kristályosodott, az összes többi ásvány pedig teljesen beoldódott).

6. táblázat: Az ásványok egyensúlyi modell által használt összetétele.

<b>Ásvány</b>	<b>Modell által használt képlet</b>
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Kalcit	CaCO <sub>3</sub>
Illit	K <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.25</sub> Al <sub>1.8</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
K-földpát	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Kaolinit	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Na-montmorillonit	Na <sub>0.33</sub> Mg <sub>0.33</sub> Al <sub>1.67</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Ca-montmorillonit	Ca <sub>0.165</sub> Mg <sub>0.33</sub> Al <sub>1.67</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Mg-montmorillonit	Mg <sub>0.495</sub> Al <sub>1.67</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Kvarc	SiO <sub>2</sub>

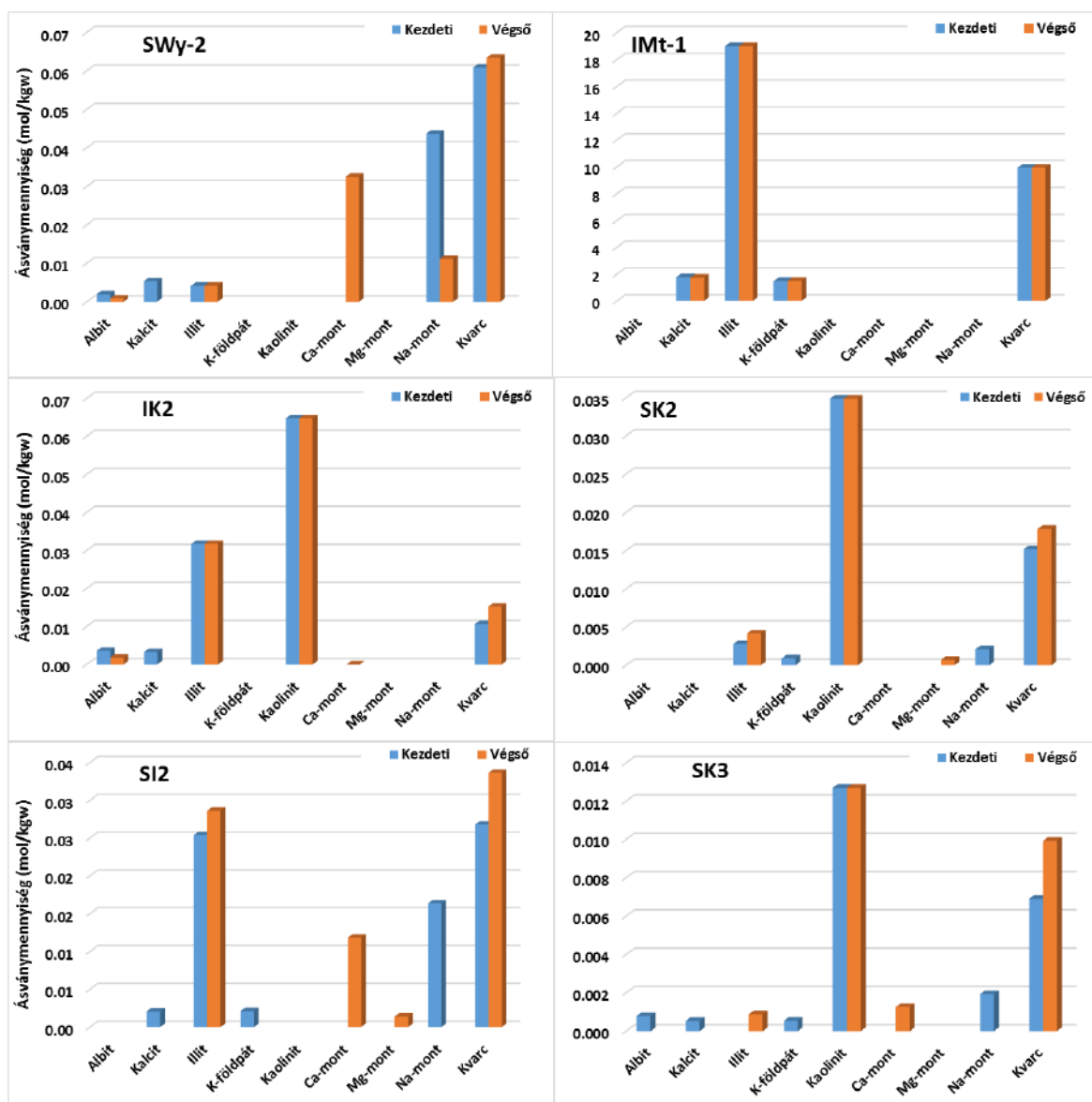
## 6.2. Az egyensúlyi modellezés eredményei

Az egyensúlyi modellezések eredményei minden esetben a rendszer egyensúlyi végállapotának tekinthető státuszt tükrözik, amikor is a különféle ásványfázisok, a pórusvíz és a rendszerhez adott CO<sub>2</sub> termodinamikai egyensúlyba kerül. Különösen fontos hangsúlyozni tehát, hogy a reakciókinetika nem játszik szerepet az általunk készített modellekben, így azok eredményei eltérhetnek a kísérletekben megfigyelt eredményektől. Ennek ellenére hasznosak lehetnek, hiszen olyan folyamatokat írhatnak le, amely kellően hosszú idő alatt lejátszódhat a fedőkőzetben, ha annak fizikokémiai paraméterei nem változnak jelentősen a reakció ideje alatt. Így olyan folyamatokra is következtethetünk, amelyek a kísérleti időtartam korlátai miatt nem voltak megfigyelhetők a laboratóriumban.

Az egyensúlyi modellezés eredményeit a 12. ábra mutatja be. A program *mol/kg víz* formában számol, így az ásványok mennyiségét is ilyen módon tüntettük fel. Az első kísérletsorozat mintái közül a szmektitre (SWy-2) és illitre (IMt-1) készült el a modellezés. A kaolinitben sem az XRD, sem az ATR-FTIR nem mutatott jelentős változást, így erre külön modell nem született. A SWy-2 (szmektit) sztenderd esetében a legnagyobb változás, amit a modell jelez, hogy csökken a Na-montmorillonit mennyisége, viszont új fázisként Ca-tartalmú montmorillonit jelenik meg (12. ábra/SWy-2). Ezen kívül megfigyelhető a kalcit teljes, és az albit részleges oldódása, valamint a kvarc kiválása. Elhanyagolható mennyiségű illit oldódását is jelzi a modell, ami olyan kismértékű, hogy nem jelenik meg elkülöníthető módon az ábrán. Az IMt-1 (illit) sztenderd esetében a szemléltető ábrán nem látszik jele változásnak (12. ábra/IMt-1), ám a numerikus adatokból a kalcit és a K-földpát oldódása, valamint a kvarc és az illit kristályosodása látható.

A második kísérletsorozat összes agyagásvány-keverékére (illit-kaolinit, szmektit-kaolinit, szmektit-illit) lefuttattuk a modellt. Az illit-kaolinit keverék (12. ábra/IK2) esetében a kalcit, az albit és az illit oldódását és kvarc kristályosodását és Ca-montmorillonit megjelenését tapasztaltuk. A szmektit-kaolinit (12. ábra/SK2) mintában a modellezés eredményeképpen a Na-montmorillonit és a kálföldpát oldódása, továbbá kvarc, illit és Mg-montmorillonit kiválás figyelhető meg. A szmektit-illit (12. ábra/SI2) kevert agyagásvány – víz – CO<sub>2</sub> rendszer esetében a Na-montmorillonit, a K-földpát és a kalcit oldódik. A kristályosodó kvarc és illit mellett két új montmorillonit ásvány is megjelenik, egy Ca- és egy Na-tartalmú.

A harmadik, mintavevős kísérlet modellezésekor tapasztaltuk, hogy a második és harmadik kísérlet szmektit-kaolinit keverékének modellezése során használt kezdeti közetösszetétel változása hatással van a modell végeredménye is. A harmadik kísérlet szmektit-kaolinit kontroll mintájában az XRD plagioklásztt és K-földpátot is mért, amiket beépítve a modellbe több különbség is látható az eredmények között (12. ábra/SK3). Az egyik az, hogy új fázisként illit jelenik meg, továbbá az, hogy az oldódó Na-montmorillonit mennyiségénél kevesebb Ca-tartalmú szmektit képződik. Ezen kívül megfigyelhető, hogy a kvarc a második kísérletsorozat eredményével ellentétben ebben a modellben kiválik, mindemellett az albit és a K-földpát teljes mértékben feloldódik.



12. ábra: Az egyensúlyi modellezés eredményei. A kék oszlopok a kezdeti ásvány mennyiségét, a narancssárga oszlopok az adott nyomáson és hőmérsékleten vízzel és CO<sub>2</sub>-vel egyensúlyban lévő ásványok mennyiségét mutatja. 1. kísérlet – sztenderd agyagásványok: SWy-2 (montmorillonit), IMt-1 (illit); 2. kísérlet – sztenderd agyagásványok 1:1 tömegarányú keverékei: IK2 (illit-kaolinit), SK2 (szmektit-kaolinit), SI2 (szmektit-illit); 3. kísérlet – mintavevős kísérlet: SK3 (szmektit-kaolinit).

## 7. Eredmények értelmezése

### 1. kísérlet

A kaolinit (KGa-1b) mintában az ATR-FTIR és XRD vizsgálatok eredményei szerint jelentős mennyiségi változás nem figyelhető meg a kezelés hatására. Az XRD mérés során vizsgált kaolinit csúcs félértékszélessége csökkent, amely a kristályossági fokának növekedésére utal.

Az illit (IMt-1) esetén az ATR-FTIR elemzés nem mutat jelentős ásványtani változást, viszont a 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ -es hullámszám tartományban kissé megnő az intenzitás, ami utalhat kis mennyiségű illit képződésére. Az XRD vizsgálat szerint illit keletkezett. A modellezés jelzi az illit képződését, ám csak igen csekély mennyiségben, amelyhez a szükséges  $\text{K}^+$  mennyiség káliciföldpát oldódásából származik. A káliciföldpát mennyiségének azonban csekély növekedése mérhető XRD-vel, így az illitesedés folyamata nem magyarázható egyértelműen. Az XRD félértékszélesség-vizsgálata az illit kristályossági fokának igen kismértékű növekedését jelzi, ami utalhat nem számottevő mennyiségű illit képződésre.

A szmektit (SWy-2) mintában az ATR-FTIR eredménye alapján szmektitesedés figyelhető meg (3400  $\text{cm}^{-1}$  körüli csúcs relatív intenzitásának növekedése), amelyet alátámaszt az XRD mérés szmektitre vonatkozó mennyiségi és félértékszélesség-változása is. A modellezés a Na-montmorillonit Ca-montmorillonittal való helyettesítődését jelzi, ami egy egyszerű kationcserével leírható, amelyhez a szükséges  $\text{Ca}^{2+}$  iont a kalcit oldódásából származtathatjuk.

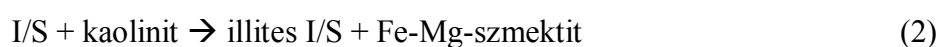
### 2. kísérlet

A szmektit-kaolinit (SWy-2 + KGa-1b) minta esetén az ATR-FTIR vizsgálat eredményei szerint a kaolinit mennyiségi csökkenése és szmektitesedés figyelhető meg, amit az XRD eredményei is alátámasztanak. A kontroll minta röntgen-pordiffraktogramján látható kevert szerkezetű, illithez hasonló struktúrájú anyag, valamint a 2%-nyi káliciföldpát a kezelt mintában nem jelenik meg. Az XRD segítségével mért félértékszélesség adatok a szmektit és kaolinit kristályossági fokának csökkenését mutatják. A mintára lefuttatott modell nem egyértelműen írja le a kísérlet során tapasztalt folyamatokat, hiszen a Na-smektit oldódása és a kis mennyiségű Mg-smektit képződése nem magyarázza a szmektit részarányának ilyen nagymértékű növekedését. Továbbá a kísérletek során nem figyeltünk meg illit képződést, éppen ellenkezőleg, a kevert szerkezetű, illithez hasonló anyag eltűnése volt feltűnő az elemzések alapján.



A szmektit-illit (SWy-2 + IMt-1) minta esetén az ATR-FTIR elemzés a szmektit-tartalom növekedését mutatja (3400 és 1634  $\text{cm}^{-1}$ -en növekvő intenzitások). Ez egyezik az XRD vizsgálat eredményével, amely kismértékű szmektitesedést és az illit-tartalom csökkenését mutatja. A folyamat könnyen magyarázható az illit-szmektit átalakulással (Alemu et al., 2011; Credo et al., 2009). Az eredeti mintában jelen levő kalcit ebben az esetben sem mutatható ki a kezelést követően, amely valószínűleg a karbonát oldódását jelzi, ami nem meglepő, hiszen a  $\text{CO}_2$  oldódása csökkenti a pH-t, ami kedvez a karbonát ásványok oldódásának. Az amorf anyagtartalom jelentős növekedésének oka tisztázatlan: megjelenése duzzadó agyagásványok esetén általánosnak mondható, ezek lehetnek még ki nem kristályosodott anyagok (pl. amorf kova), kristálycsírák vagy kisméretű szemcsék. A modellek jelzik a kvarc kiválását, ami a kísérlet során akár megjelenhet amorf kovaként is. Fontos azonban megjegyezni, hogy a kísérletek során a többi mintában elhanyagolható mértékű volt az amorf fázis változása (míg a modellek a legtöbb esetben jelezték a kvarc kiválását), ezért ez a folyamat nem magyarázható egyértelműen. Az XRD által mért félértékűség-változások (a szmektitnél csökkenése = kristályossági fok növekedése, az illit esetén növekedése = kristályossági fok csökkenése) alátámasztják az illit-szmektit fázisátalakulásokat. Ezzel némileg ellentmondásban van a mintára lefuttatott modell eredménye, ahol a szmektit képződése (Na-szmektit Ca- és Mg-szmektitté való átalakulása) mellett illit kristályosodását is megfigyelhetjük.

Az illit-kaolinit (IMt-1 + KGa-1b) minta esetén az ATR-FTIR elemzés során mennyiségi változás nem figyelhető meg, azonban az XRD vizsgálat eredményei a kezelt minta illit-tartalmának csökkenését, valamint kaolinit-tartalmának növekedését mutatja. A kontroll mintában jelen lévő kalcit ebben az esetben sem kimutatható a kezelt mintában, valószínűleg oldódik. Ezen kívül szmektit kiválása figyelhető meg, az XRD spektrum szerint 15,6 Å-nél, amely két vegyértékű kationok által dominált ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) montmorillonitokra jellemző (Ayari et al., 2007). Credo et al. (2009) 150 °C-on végzett nagy nyomású (max. 150 bar)  $\text{CO}_2$ -sóoldatos laboratóriumi kísérletében Fe-Mg-szmektit (15,5 Å) kiválását tapasztalta illit-szmektit kevert szerkezet és kaolinit együtteséből. Értelmezésük szerint a folyamat során a kevert szerkezetben lévő szmektit destabilizálódik, ezáltal a kevert szerkezet illitesebb lesz, valamint új fázisként szmektit keletkezik:



Az illit-kaolinit (IMt-1 + KGa-1b) mintában eredetileg nem volt jelen szmektit, így megjelenése egy másik ásványfázisból való átalakuláshoz, esetleg oldatból való kikristályosodáshoz

köthető. Legkézenfekvőbb az illit átalakulásával magyarázni a szmektit képződését, hiszen szerkezetileg ez az ásvány közelebb áll hozzá, mint a kaolinit. Az elmélet magyarázatot adna a mintában megjelenő szmektitre, például az oldódó kalcitból származó  $\text{Ca}^{2+}$  szmektitbe való beépülésével az illit szmektitesezése során. Ezt a feltevést az általunk készített modell is alátámasztja, hiszen a kalcit teljes és az illit részleges oldódását, valamint Ca-szmektit megjelenését jelzi.

A mért félértékszélességek változása (a kaolinit csúcsnál csökkenése, az illit csúcs esetén növekedése), ezáltal a kristályossági fokok változása megerősíti az illit-tartalom csökkenését és a kaolinit-tartalom növekedését. Utóbbit a modellek során nem tapasztaltuk, aminek oka a kezdeti határfeltételekben keresendő (ugyanis a kaolinit kiválását megtiltottuk).

### *3. kísérlet*

A szmektit-kaolinit minta ATR-FTIR vizsgálata alapján a kaolinit-tartalom csökkenése, valamint a szmektit-tartalom növekedése látható. Ez egyezik az XRD elemzés eredményével, amely jelentős szmektit-képződést és a kaolinit mennyiségének kismértékű csökkenését jelzi. Az XRD a szmektit és kaolinit csúcsok félértékszélességének csökkenését mutatja, amely kristályossági fokuk növekedését jelenti. Megfigyelhető továbbá az XRD adatok alapján, hogy a szmektit-kaolinit sztenderdek keverékét használó két, eltérő felépítésű reaktorban lezajlott kísérlet (szárítószekrényes és mintavételes) majdnem azonos eredményt hozott. További érdekesség, hogy a két kísérlet más időskálán történt (szárítószekrényes: 17 nap és mintavételes: 5 nap), ami arra enged következtetni, hogy a reakció intenzitása a kezdeti időszakban nagyobb volt, majd az idő haladtával lelassult. Ezt bizonyítják a harmadik, mintavételes kísérlet során vett két vízminta adatai is, hiszen már egy órával a kísérlet elindítása után jelentős mértékben megnőtt a folyadék fázis oldott anyag-tartalma (ha feltételezzük, hogy a still víz nem tartalmazott oldott ionokat). Az 5 nap után vett vízminta adatait időarányosan elosztva és ezzel összehasonlítva, szükségképpen azt kapjuk, hogy időegység alatt sokkal kisebb mennyiségű beoldódás történt, amiből szintén a reakciósebesség csökkenésére következtethetünk.

## *Vízminták*

A 2. kísérlet során a szmektit-kaolinit (Swy-2 + KGa-1b) mintából nyert vízminta eredményei a 283 x-os hígítás miatt tájékoztató jellegűek. Az illit-kaolinitből (IMt-1 + KGa-1b) származó minta 26 x-os, valamint a 3. kísérlet 10 x-es hígítású vizsgálatából kapott eredmények alkalmasak pontosabb mennyiségbeli összehasonlításra.

Az oldatokban a legszámottevőbb mennyiségben  $\text{Na}^+$  jelenik meg, amely felvetette a külső szennyezés lehetőségét is. Azonban a modellezés eredményei alapján valószínűsíthető, hogy a kalcitból származó  $\text{Ca}^{2+}$  a Na-montmorillonitba beépülve lecseréli a  $\text{Na}^+$ -ot, amely magyarázhatja a  $\text{Na}^+$  nagy mennyiségben való megjelenését az oldatban (Rytwo et al., 1996). Az oldat  $\text{Na}^+$  koncentrációját növelheti a plagioklászok oldódása is. Nagy mennyiségben megtalálható továbbá a  $\text{Si}^{4+}$  a vízmintákban, amely kvarc vagy alumíniumszilikátok oldódásával kerülhetett az oldatba. A legtöbb mintánál megfigyelhető a kalcit oldódása, amely az oldott fázisban  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  esetleg kis mennyiségű  $\text{Mn}^{2+}$  megjelenését eredményezheti. A vízminták adataiból megfigyelhető továbbá, hogy az illit-kaolinit mintához kapcsolódóan nagyobb oldott  $\text{K}^+$  tartalmat, míg a szmektit-kaolinit mintákhoz kapcsolódóan nagyobb oldott  $\text{Na}^+$  tartalmat mértek. Ennek oka, a kísérletek során alkalmazott ásványos összetételbeli különbség (illitből  $\text{K}^+$ , míg a Na-szmektitből  $\text{Na}^+$  tud beoldódni).

## 8. Összefoglalás

Az általunk elvégzett 3 nagy nyomású (70-180 bar) és nagy hőmérsékletű (85-105 °C) kísérletsorozat hozzájárult a geológiai rendszerekben a CO<sub>2</sub> hatására agyagásványokkal történő folyamatok jobb megértéséhez. Ez az ismeret a jövőben közelebb vihet bennünket a biztonságos CO<sub>2</sub> tárolásra alkalmas képződmények, fedőkőzetek nagyobb pontosságú kijelöléséhez és így a szivárgás kockázatának csökkentéséhez.

Megfigyeléseink szerint a kevert agyagok jelentősen reaktívabbnak mutatkoztak az egy fázisúaknál, valamint a szmektitet tartalmazó minták tekinthetők a legreaktívabbnak. Kétfázisú minták (szmektit-kaolinit, szmektit-illit, illit-kaolinit), valamint az egyfázisú SWy-2 montmorillonit reakciója esetén megfigyelhető volt szmektit kristályosodása a CO<sub>2</sub>-kezelés hatására. Az eredmények kiértékelése során felvetődött bizonytalanságok megválaszolására (pl. kationcsere) további vizsgálatok szükségesek. A karbonátot tartalmazó mintákban megfigyelhető volt a kalcit savas közeg hatására történő oldódása, amely kinetikailag gyorsan lejátszódó folyamat, így rövidtávú kísérletekben is vizsgálható. A vízanalízis alapján a kezelt oldatokban már 1 óra elteltével is kimutatható volt a vizsgált elemek oldódása, valamint megfigyelhető a reakciósebességek időbeli csökkenése.

A közeljövőben tervezzük hasonló kísérleti körülmények között (CO<sub>2</sub> helyett) argonnal végzett laboratóriumi kísérletek lebonyolítását, hogy elkülöníthessük a CO<sub>2</sub> okozta hatásokat a nagy nyomás és hőmérséklet által előidézett folyamatoktól. Ezenkívül sor kerülhet a minták etilén-glikolos előkészítési eljárást követő XRD-n történő vizsgálatára, amely segítségével elkülöníthetők lehetnének a kísérlet során észlelt kevert szerkezetű anyagok. A további kísérletekben a technikai okok miatt meghiúsult nagyobb mintamennyiségek alkalmazására kellene törekedni. Célszerű lehet továbbá a jelen kísérletben kezelt minták későbbi ismételt mérése a hosszú távú hatások kimutatására, valamint a reakciók irreverzibilizálásának megfigyelésére.

A geokémiai modellezést pontosítaná egy egységes adatbázis, amelyben a különböző kémiai összetételű agyagásványok termodinamikai és kinetikus viselkedésének leírására szolgáló paraméterek nagyobb felbontással lennének elérhetők.

## 9. Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk kifejezni köszönetünket mindazoknak, akik munkánk során segítséget nyújtottak, mindenekelőtt témavezetőinknek, **Falus Györgynek** és **Szabó Csabának** körültekintő tanácsaikért. Továbbá köszönet illeti **Székely Editet** aki lehetővé tette számunkra a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék laborjának és ott található eszközeinek használatát, és **Péter Szabó Barbarát** a kísérletek technikai megvalósításában nyújtott elengedhetetlen segítségéért. Köszönettel tartozunk a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet munkatársainak az anyagvizsgálatokért: **Kónya Péternek** az XRD eredményekért, **Freiler Ágnesnek** és **Besnyi Anikónak** a vízminták elemzéséért, **Udvardi Beának** és **Kovács Istvánnak** az ATR-FTIR mérésekben való segítségéért és a kiértékelés során felmerült kérdések megválaszolásához szükséges útmutatásukért. Köszönet jár az **LRG** tagjainak, különösen **Király Csillának** bátorító szavaiért és a mintaelőkészítés során nyújtott segítségéért.

## 10. Irodalomjegyzék

Aagaard, P. & Helgeson, H.C. 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction-rates among minerals and aqueous-solutions. 1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282, 237-285.

Alemu, B.L., Aagaard, P., Munz, I.A. & Skurtveit, E. 2011. Caprock interaction with CO<sub>2</sub>: A laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO<sub>2</sub> and brine. *Applied Geochemistry*, 26, 1975-1989

Ayari, F., Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. 2007. Effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of smectite. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 43/5, 369-378.

Bildstein, O., Jullien, M., Crédoz, A. & Garnier, J. 2009. Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia*, 1, 3237-3244.

Chen, Y. & Brantley, S.L. 1997. Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chemical Geology*, 135, 275-290.

Chipera, S.J. & Bish, D.L. 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49/5, 398-409.

Cole, D.R., Chialvo, A.A., Rother, G., Vlcek, L. & Cummings, P.T. 2010. Supercritical fluid behavior at nanoscale interfaces: implications for CO<sub>2</sub> sequestration in geologic formations. *Philosophical Magazine*, 90/17, 2339-2363.

Creoz, A., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Pétronin, J., Lillo, M., Pozo, C. & Geniaut, G. 2009. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO<sub>2</sub> in geological storage conditions. *Energy Procedia*, 1, 3445-3452.

Djomgoue, P. & Njopwouo, D. 2013. FT-IR Spectroscopy applied for surface clays characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3, 275-282.

Espinoza, D.N. & Santamarina, J.C. 2012. Clay interaction with liquid and supercritical CO<sub>2</sub>: The relevance of electrical and capillary forces. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 351-362.

Galán, E. & Aparicio, P. 2014. Experimental study on the role of clays as sealing materials in the geological storage of carbon dioxide. *Applied Clay Science*, 87, 22-27.

Gaus, I., Azaroual, M. & Czernichowski-Lauriol, I. 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology*, 217, 319-337.

Gaus, I. 2010. Role and impact of CO<sub>2</sub>–rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 73-89.

Giesting, P., Guggenheim, S., van Groos, A.F.K. & Busch, A. 2012. Interaction of carbon dioxide with Na-exchanged montmorillonite at pressures to 640 bars: Implications for CO<sub>2</sub> sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 8, 73-81.

Gundogan, O., Mackay, E. & Todd, A. 2011. Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO<sub>2</sub> storage in target sandstone reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, 89/9, 1805-1816.

Hellevang, H., Pham, V.T.H. & Aagaard P. 2013. Kinetic modelling of CO<sub>2</sub>–water–rock interactions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 15, 3-15.

<http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>

Hur, T-B., Baltrus, J.P., Howard, B.H., Harbert, W.P. & Romanov, V.N. 2013. Carbonate formation in Wyoming montmorillonite under high pressure carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 13, 149-155.

Ilton, E.S., Schaefer, H.T., Qafoku, O., Rosso, K.M. & Felmy, A.R. 2012. In situ X-ray diffraction study of Na<sup>+</sup> saturated montmorillonite exposed to variably wet super critical CO<sub>2</sub>, *Environmental Science & Technology*, 46, 4241-4248.

IPCC 2005. Special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 431.

Loring, J.S., Thompson, C.J., Wang, Z., Joly, A.G., Sklarew, D.S., Schaefer, H.T., Ilton, E.S., Rosso, K.M. & Felmy, A.R. 2011. In situ infrared spectroscopic study of forsterite carbonation in wet supercritical CO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology*, 45, 6204-6210.

Jong, S.M., Spiers, C.J. & Busch, A. 2014. Development of swelling strain in smectite clays through exposure to carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 24, 149-161.

Jung, H.-J., Malek, M.A., Ryu, J., Kim, B., Song, J.-C., Kim, H. & Ro, C.-U. 2010. Speciation of individual mineral particles of micrometer size by the combined use of Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform–Infrared Imaging and Quantitative Energy–Dispersive Electron Probe X–ray Microanalysis techniques. *Analytical Chemistry*, 82, 6193-6202.

Kaldi, J., Daniel, R., Tenthorey, E., Michael, K., Schacht, U., Nicol, A., Underschultz, J. & Backe, G. 2011. Caprock systems for CO<sub>2</sub> geological storage. IAE GHG report 2011/1, pp. 149.

Kaszuba, J.P., Janecky, D.R. & Snow, M.G. 2003. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, 18, 1065-1080.

Kaszuba, J.P., Janecky, D.R. & Snow, M.G. 2005: Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology*, 217, 277-293.

Kodama, H. & Oinuma, K. 1962. Identification of kaolin minerals in the presence of chlorite by X–ray diffraction and infrared absorption spectra. *Clays and Clay Minerals*, 11, 236-249.

Köster, M.A. 1996. Mineralogical and chemical heterogeneity of three standard clay mineral samples. *Clay Minerals*, 31, 417-422.

Liu, F., Lu, P., Griffith, C., W. Hedges, S.W., Soong, Y., Hellevang, H. & Zhu, C. 2012. CO<sub>2</sub>–brine–caprock interaction: Reactivity experiments on Eau Claire shale and a review of relevant literature. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 153-167.

Loring, J.S., Schaef, H.T., Thompson, C.J., Turcu, R.V., Miller, Q.R., Chen, J., Hu, J., Hoyt, D.W., Martin, P.F., Ilton, E.S., Felmy, A.R. & Rosso, K.M. 2013. Clay hydration/dehydration in dry to water-saturated supercritical CO<sub>2</sub>: Implications for caprock integrity. *Energy Procedia*, 37, 5443-5448.

Madejová, J. & Komadel, P. 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49/5, 410-432.

Madejová, J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.



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.

Romanov, V.N. 2013. Evidence of irreversible CO<sub>2</sub> intercalation in montmorillonite. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14, 220-226.

Rytwo, G., Banin, A. & Nir, S. 1996. Exchange reactions in the Ca-Mg-Na-montmorillonite system. *Clays and Clay Minerals*. 44/2, 276-285.

Schaefer, H.T., Ilton, E.S., Qafoku, O., Martin, P.F., Felmy, A.R. & Rosso, K.M. 2012. In situ XRD study of Ca<sup>2+</sup> saturated montmorillonite (STX-1) exposed to anhydrous and wet supercritical carbon dioxide. *International Journal Of Greenhouse Gas Control*, 6, 220-229.

Song, Y.-C., Eom, H.-J., Jung, H.-J., Malek, M.A., Kim, H.K., Geng, H. & Ro, C.-U. 2013. Investigation of aged Asian dust particles by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3463-3480.

Tóth, J., Udvardi, B., Kovács, I.J., Falus, Gy., Szabó, Cs., Troskot-Čorbić, T. & Slavković, R. 2012. Analytical development in FTIR analysis of clay minerals. *MOL Scientific Magazine*, 1, 52-61.

Udvardi, B., Kovács, I., Szabó, Cs., Mihály, J. & Németh, Cs. 2012. Aggregation of kaolinites and swelling–drying effect in microaggregates of bentonites. *Environmental Scientific Conference of the Carpathian Basin, Veszprém, Hungary*, (ISBN 978-963-86627-2-9), 140-145.

Vaculíková, L. & Plevová, E. 2005. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2, 167-175.

Van der Marel, H.W. & Beutelspacher, H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 396.

Xu, T., Apps, J.A. & Pruess, K. 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system. *Chemical Geology*, 217, 295-318.