

A Szolnoki Homokkő Formáció mint potenciális szén-dioxid rezervoár - petrográfiai vizsgálatok és geokémiai modellszámítások

Sendula Eszter

ELTE TTK, FFI, Közettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor
Geológia MSc

Témavezetők:

Szabó Csaba Ph.D.

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

Dr. Falus György

MFGI főosztályvezető



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz- és Földtudomány Intézet

Közettani és Geokémiai Tanszék

Litoszféra Fluidum Kutató Labor

Kolozsvár

2015.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. CO ₂ csapdázódása geológiai tárolókban	6
3. A vizsgált terület földtani háttere	8
4. Alkalmazott módszerek.....	9
4.1 Modális összetétel és porozitás meghatározása	9
4.2 Egyensúlyi és kinetikus modellezés	9
5. A vizsgált kőzetek makroszkópos és mikroszkópos leírása	12
5.1 Általános kőzetleírás	12
5.2 Egyedi minták kőzetleírása	16
6. A modális összetétel meghatározásának eredményei	20
7. A porozitás meghatározásának eredményei	22
8. A potenciális tároló komplexum homokkővének reaktivitás-vizsgálata szén-dioxid besajtolása esetén.....	23
8.1 Modellezéshez használt bemenő adatok.....	23
8.1.1 Ásványos összetétel mint bemenő adat	23
8.1.2 Vízkémiai adatok	25
8.1.3 A modellben használt nyomás, hőmérséklet és CO ₂ parciális nyomás adatok: ..	26
8.2 A modellezés eredményei.....	26
8.2.1 Egyensúlyi modellezés	26
8.2.2.Kinetikus modellezés	27
9. Adatok értelmezése, következtetések	31
10. Összefoglalás	36
Köszönetnyilvánítás	38
Irodalomjegyzék	39
1. Függelék	44
2. Függelék	45

Ábra- és táblázatjegyzék

1. ábra: A CO ₂ csapdázását elősegítő folyamatok időfüggése	7
2. ábra: A vizsgált csiszolatok általános szöveti képe	13
3. ábra: Muszkovit; kvarc; szerves anyag, karbonát ásvány, opakásvány, plagioklász, K-földpát	14
4. ábra: Aleuritós-agyagos közettörmelék és karbonát cement	15
5. ábra: Póruskitöltő agyagásvány	15
6. ábra: Romboédes karbonát a detritális szemcsék közti pórustérben.....	16
7. ábra: Diagenetikus karbonát továbbnövekedés korábbi karbonát szemcsék felületén ...	17
8. ábra: Szöveti kép a főbb ásványfázisokkal: kvarc, karbonát, valamint szerves anyag	18
10. ábra: Mikroclin (K-földpát).....	19
11. ábra: A ZA1-11/1R minta modális összetételének meghatározására használt egyik, véletlenszerűen kiválasztott terület	20
12. ábra: A tároló kőzet ásványos összetételének változása 1000 év alatt.....	29
13. ábra: A tároló kőzet ásványos összetételének változása 250 év alatt	29
14. ábra: A kvarc mennyiségének változása a kőzetben az idő függvényében.....	30
15. ábra: A pH változása 250 év alatt	30
16. ábra: A kalcit mennyiségének változása a homokkőben.....	34
17. ábra: A dolomit mennyiségének változása a tároló homokkőben	34
18. ábra: A homokkő dawsonit és albit mennyiségének változása az idő függvényében....	35
1. táblázat: A vizsgált homokkő minták mélység, talpnyomás és hőmérsékleti adatai	12
2. táblázat: A ZA1-11/1R-es magminta modális összetétele	21
3. Táblázat: A modellezés során használt ásványos összetétel.	24
5. táblázat: Az egyensúlyi modellezés eredménye	27
6. táblázat: A kinetikus modellezés során használt termodinamikai paraméterek.	28
7. táblázat: A kőzet-pórusfluidum-CO ₂ kölcsönhatás során felszabaduló, illetve a másodlagos ásványok kiválása során beépülő elemek.....	32
8. táblázat: A pórusfluidum Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ és C ⁴⁺ tartalmának változása a kőzet-pórusfluidum-CO ₂ kölcsönhatás során.....	32

1. Bevezetés

Napjaink egyik kiterjedt föld- és környezettudományi problémaköre a globális klímaváltozás, valamint ennek hatása Földünk ökoszisztémáira, vízháztartására. A klímaváltozásban jelentős szerepet játszik az üvegházgázként is ismert szén-dioxid (CO_2) részarányának folyamatos növekedése a földi légkörben. Koncentrációja az ipari forradalom óta 280 ppm-ről csaknem 400 ppm-re nőtt, ami a Föld átlaghőmérsékletének növekedését vonta maga után (IPCC, 2007). Ennek negatív hatását felismerve az 1997-es Kyotói Jegyzőkönyv óta számos nemzetközi megállapodás született a CO_2 kibocsátás mértékének csökkentésére. Ezek közé tartozik az Európai Unió 2009/31/EK irányelve is a CO_2 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. Az áttérés időszakára hatékony megoldás lehet az ipari folyamat során keletkezett szén-dioxid füstgázból való leválasztása, majd felszín alatti geológiai tárolókba való visszajuttatása és megkötése (Carbon Capture and Storage - CCS).

Nemzetközi gyakorlatban a szén-dioxid tárolására 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 2001 óta tartó hazai kutatások során a pannon Szolnoki Homokkő Formáció tűnt legalkalmasabbnak a CO_2 elhelyezésére, mivel teljesíti a legtöbb, geológiai időskálán biztonságos, ökoszisztémára veszélytelen felszín alatti tároló kritériumait (Fancsik et al., 2007). Ilyen kritérium többek között, hogy a tároló kőzet megfelelő porozitású, permeabilitású és tárolási kapacitású legyen, valamint rendelkezzen kis permeabilitású fedőkőzettel, ami megakadályozza a CO_2 felfelé történő migrálását. További kritérium a tároló kőzet 800 m-nél mélyebb elhelyezkedése, amely a CO_2 szuperkritikus állapotához szükséges nyomás-hőmérsékleti feltételeket teremti meg, így a maximális mennyiség tárolását teszi lehetővé (Arts et al, 2008). Jelenleg is folyik a Szolnoki Homokkő Formáció, valamint az Algyői Formáció tároló- és fedőkőzetként értelmezett képződményeinek integrált petrográfiai, geokémiai és geofizikai vizsgálata, amelynek egy részterületét mutatja be a TDK dolgozat, a Szolnoki Homokkő Formáció homokköveinek petrográfiai és reakcióképesség vizsgálatára fókuszálva.

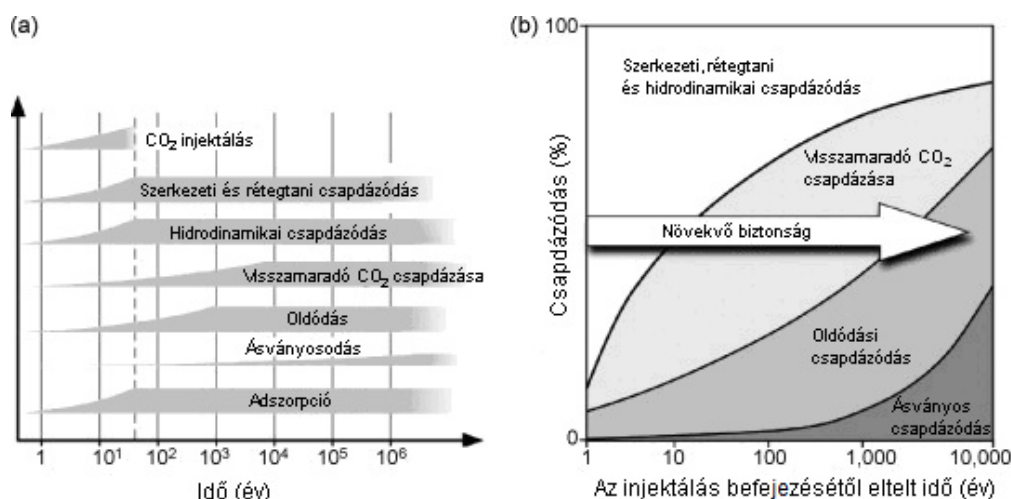
A dolgozat célja a Szolnoki Homokkő Formáció ásványos összetételének pontosabb megismerése, amely potenciális CO₂ tároló közetként szolgálhat egy esetleges ipari CO₂ elhelyezési projekt számára. A CO₂ tárolás biztonságosságát és a tárolóba besajtolt CO₂ hatására végbemenő geokémiai folyamatokat vizsgáló egyensúlyi, valamint kinetikus geokémiai modellek számára fontos bemeneti paramétert jelent a tároló közet modális összetétele. Ez a paraméter lokálisan változhat, így minél pontosabb megismerése minden potenciális tároló közet esetében alapvető elem. A munkám során tanulmányozott terület Szolnok környéke, ahonnan 3 db, Tószeg és Zagyvarékas területén mélyült fúrásból (Za-1, G6, Tosz-1) származó, 7 db homokkő fúrómag ásványos összetételét vizsgáltam. A magmintákból készült csiszolatok segítségével meghatároztam a kőzetek modális összetételét, amelyből egy reprezentatív minta eredményeit mutatom be TDK dolgozatomban. A kimért ásványos összetétel és a területről származó vízkémiai adatok segítségével egyszerű geokémiai modelleket készítettem. A modellezés fő célja, hogy kezdeti becslést adjon egy esetleges CO₂ tárolási projekt keretében történő, CO₂ besajtolást követő geokémiai és ásványtani változásokra a tároló közetben. A tárolóban lezajló geokémiai és ásványtani folyamatok hatására a közet petrofizikai tulajdonságai is megváltozhatnak, ami például a porozitás és permeabilitás változásával visszahat a geokémiai mechanizmusokra. Dolgozatom fő szempontja a geokémiai változások vizsgálata, így annak petrofizikai hatását jelen munka nem tárgyalja.

2. CO₂ csapdázódása geológiai tárolókban

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 csapdázódásba tartozik az oldódási befogás, amikor a CO₂ oldódik a pórusfluidumban, továbbá az ásványos csapdázódás 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 csapódhatnak ki a pH és ásványösszetétel 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 az, hogy az injektált CO₂ migrációja a felszín alatt (a CO₂ tároló kőzetek 800 m-nél mélyebb elhelyezkedésének kritériumát teljesítő kőzetekben) rendkívül lassú lehet, akár tízezer évtől millió évig terjedő 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 tárolási biztonságosság 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:



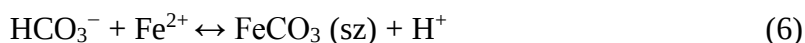
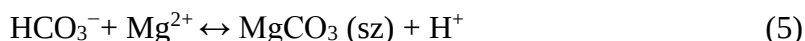
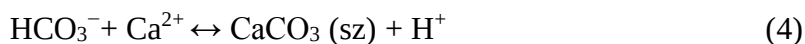
Ezt követi a szénsav gyors disszociációja:



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 hidrogénkarbonátok 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 kőzethez 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 csökkentsósvízű, 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. 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 turbiditösszlet halmozódott fel. Utóbbi alkotja a CO₂ tárolás szempontjából potenciális Szolnoki Homokkő Formációt, amelynek vastagsága a süllyedékekben meghaladhatja az 1000 m-t is. Fedője a deltalejtőn képződött pélites üledékekkel jellemezhető Algyői Formáció, amely regionális kiterjedése és kis permeabilitása miatt kiváló fedőközet 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).

4. Alkalmazott módszerek

4.1 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 csiszolatok elkészítéséhez a fúrómagokból levágott kőzetlemezeket kétkomponensű epoxy gyantába ágyaztam, majd mindkét oldalán polírozott, mintegy 50-80 μm vastag csiszolatokat készítettem. A mikroszkópos megfigyeléseket egy NIKON DS-Fil digitális kamerával felszerelt NIKON Eclipse LV100 POL típusú kőzettani polarizációs mikroszkóp segítségével végeztem a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumban (ELTE TTK, Kőzettani és Geokémiai Tanszék).

A ráeső fénnel készített képeken a Photoshop szoftver segítségével körbekerített és különböző színűre színezett ásványok térfogat (v/v) %-os összetételét pixelszámlálós módszerrel határoztam meg. A teljes kép méretéből az ásványokkal kitöltött térrész levonása után a pórusok v/v %-os arányára kaptam 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 mutatom be, amelyet a dolgozatban geokémiai modellszámítások során használok fel. A csiszolatok egy részének modális kimérése jelenleg is folyamatban van, ám a dolgozatban használt modális összetétel a jelenlegi adatok alapján reprezentatív kőzetösszetételt jelöl.

4.2 Egyensúlyi és kinetikus modellezés

A potenciális CO_2 tároló kőzet reaktivitás-vizsgálatához a PHREEQC-3 (Parkhurst & Appelo, 2012) C++ programozási nyelven íródott geokémiai modellező programot használtam, amely a PHREEQE program (Parkhurst et al., 1980) többszörös átírásával és fejlesztésével jött létre. A programot széles körben alkalmazzák nemzetközi szinten a CO_2 tárolás problémaköréhez kapcsolódó modellszámításokhoz (Gundogan et al., 2011). Számos termodinamikai adatbázist tud használni, amelyek közül a modellezés során a

nemzetközileg elfogadott és használt Lawrence Livermore National Laboratory (USA) adatainak felhasználásával készített, *lnl.dat* termodinamikai adatbázist használtam (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 készítettem. A modell bemenő adatai a potencilis tárolókőzet – Szolnoki Homokkő Formáció - ásványos összetétele, a nyomás és hőmérséklet, valamint a pórusfluidum összetétele voltak.

Mivel a modellező program csak *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 számoltam ki (Dr. Svenja Waldmann szíves szóbeli közlése alapján, 2013):

$$c_{\text{ásv}} = \left(\frac{\left(\left(\frac{v/v \%_{\text{kőz}}}{v/v \%_{\text{víz}}} \right) * \left(\frac{\delta_{\text{kőz}}}{\delta_{\text{víz}}} \right) * m/m \%_{\text{ásv}} \right)}{M_{\text{ásv}}} \right) * \frac{1000}{(v/v \%_{\text{víz}} * 10)} \quad (7)$$

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: $m/m \% = \left(\frac{v/v \% * \delta_{\text{ásv}}}{\delta_{\text{kőz}}} \right)$, σ a sűrűség: $\delta_{\text{kőz}} = \sum_i \frac{\delta_{\text{ásv}} * v/v \%}{100}$ 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):

$$r_{\beta} = k_{\beta} A_{\beta} \left(1 - \frac{Q_{\beta}}{K_{\beta}} \right) \quad (8)$$

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):

$$k = k_{25} \exp\left(\frac{-E_a}{R(1/T - 1/298.15)}\right) \quad (9)$$

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 vizsgált kőzetek makroszkópos és mikroszkópos leírása

A vizsgált homokkővek hasonló ásványos összetétele és litológiai jellegei miatt általános kőzetleírást adok, majd az egyes mintákban ettől észlelt eltéréseket az adott minta leírásában említem. 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 (50 °C/1000 m, 100 bar/1000 m) 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.

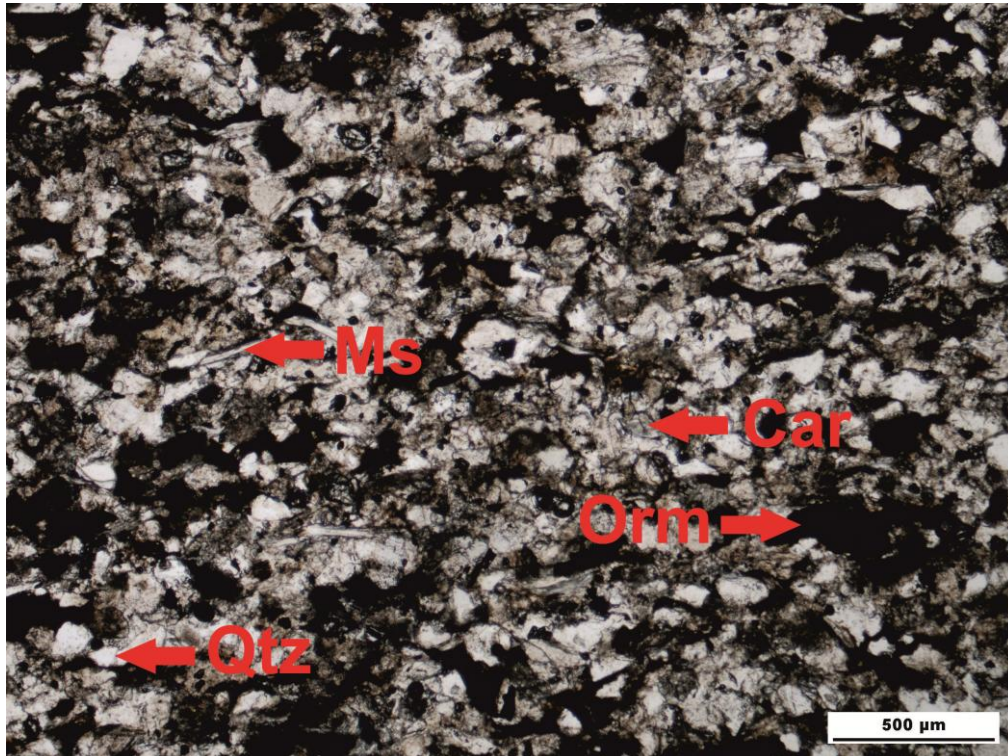
1. táblázat: A vizsgált homokkő minták mélység, talpnyomás és hőmérsékleti adatai

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 Általános kőzetleírás

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 határoztam meg. A homokkő mintákra általánosan jellemző szöveti kép a 2. ábrán látható. Mátrixvázú finomszemcsés homokkő vékonycsiszolati képen enyhe rétegzés figyelhető meg, amelyet a szerves anyag és muszkovit szemcsék irányítottága jelez.



2. ábra: A vizsgált csiszolatok általános szöveti képe a főbb ásványfázisokkal: kvarc (Qtz), muszkovit (Ms), karbonát (Car), valamint szerves anyaggal (Orm) (ZA1-11/2R, áteső fény, 1N)

Törmelékes elegyrészek:

Kvarc:

A kvarcok szemcsemérete 40-230 μm közötti, lekerekített és sarkos szemcse egyaránt előfordul. A mintákban többféle kvarc található:

- 1, egyenes kioltású, víztiszta, fluidumzárványban szegény kvarc (3.ábra)
- 2, hullámos kioltású, víztiszta, fluidumzárványban szegény kvarc
- 3, egyenes kioltású, fluidumzárványban gazdag kvarc (3.ábra)
- 4, alszemcsésedett, hullámos kioltású kvarc
- 5, nagy fluidumzárványokat tartalmazó, valószínűleg hidrotermás eredetű kvarc

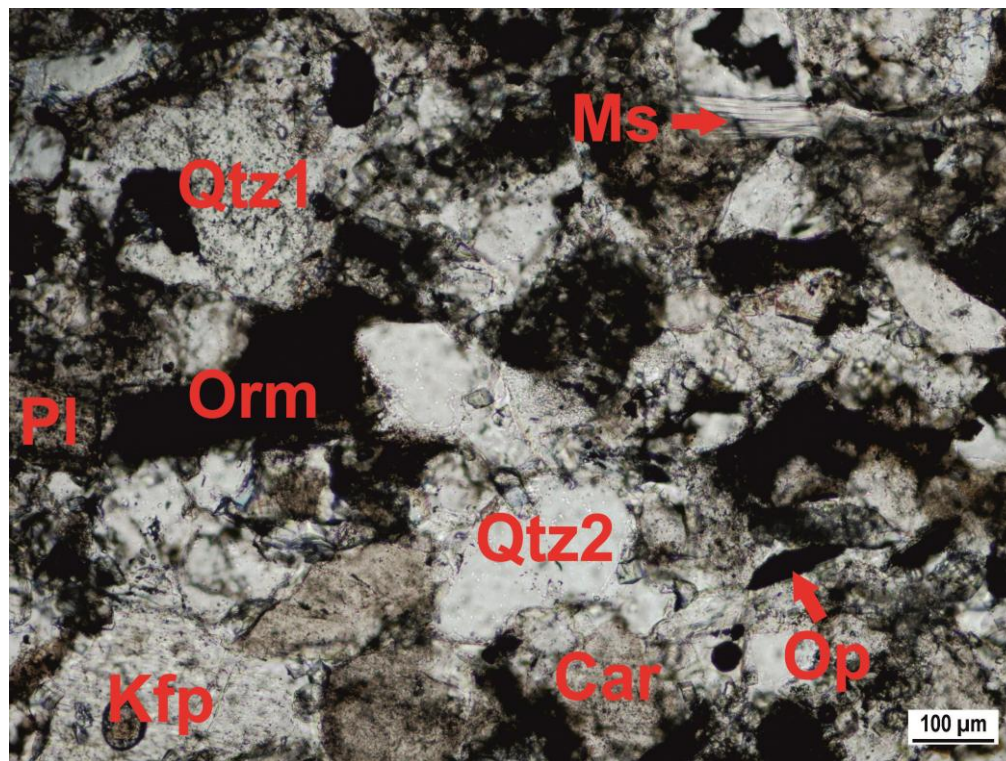
Karbonát ásványok:

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

Szilikátok:

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

Ezen kívül 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.



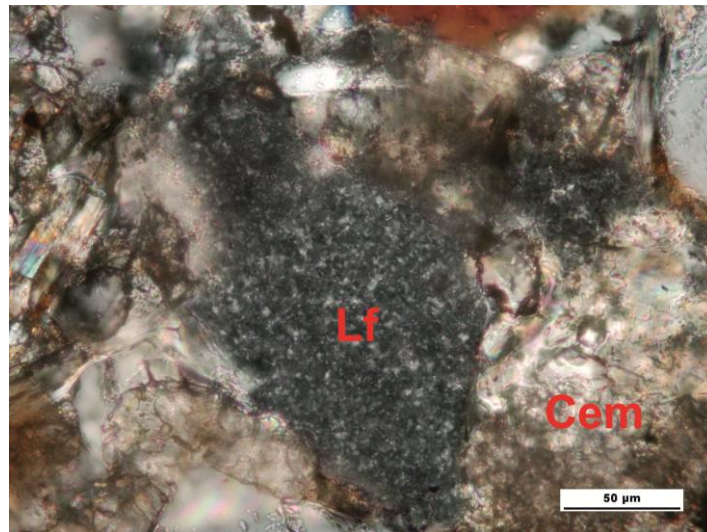
3. ábra: Muszkovit (Ms); víztiszta, fluidumzárványban szegény kvarc (Qtz1); fluidumzárványban gazdag kvarc (Qtz2), szerves anyag (Orm), karbonát ásvány (Car), opakásvány (Op), plagioklász (Pl), K-földpát (Kfp) (ZA1-11/1R, áteső fény, 1N)

Akcessóriák:

Akcessóriaként 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 gyakran szerves anyaghoz kötődően jelenik meg. Egy-két nagyobb szemcse kivételével 10 μm alatti szemcseméretű. A klorit detritális szemcseként jelenik meg, mérete 80-120 μm . Rutil 50-100 μm -es ásványtöredékként jelenik meg.

Kőzettörmelékek:

Különböző kőzettörmelékek is megjelennek a homokkövekben úgy, mint finomszemcsés, aleuritós-agyagos kőzettörmelék (4. ábra); csillámot és kvarcot tartalmazó metamorf kőzettörmelék; valamint finomkristályos karbonátos anyagú, valószínűleg mikrites mészkő törmelék.



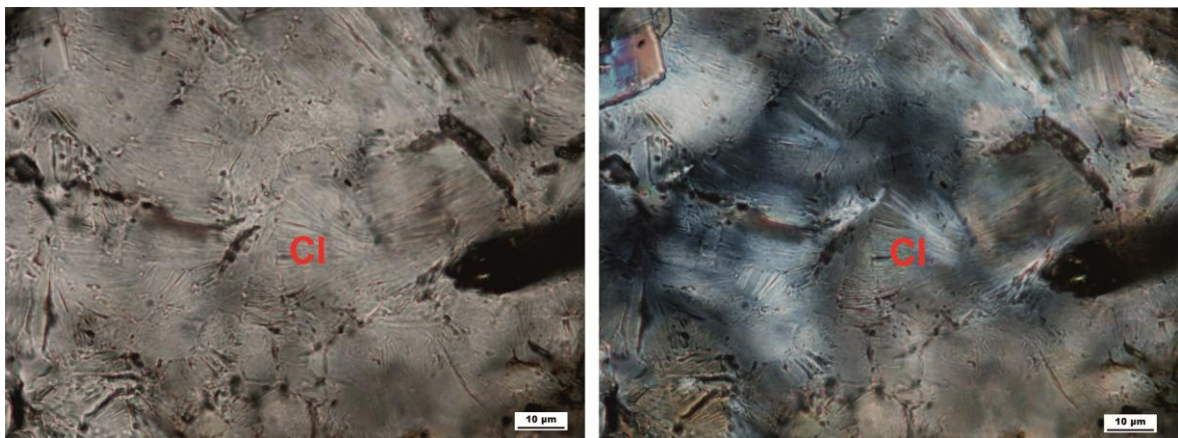
4. ábra: Aleuritos-agyagos közettörmelék (Lf) és karbonát cement (Cem) (ZA1-10/2R, áteső fény, XN)

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 (5. ábra). A fennmaradó 1 v/v %-ban vékony szálak, legyező alakú rétegszilikát található a pórustérben (pár µm - ~20 µm), ami optikai tulajdonságai alapján agyagásvány, nagy valószínűséggel kaolinit (5. ábra).



5. ábra: Póruskitöltő agyagásvány (Cl) (ZA1-10/2R, áteső fény, 1N és XN). A kép jobb alsó sarkában elhelyezett léptékhossza 10µm

5.2 Egyedi minták kőzetleírása

ZA1-10/2R

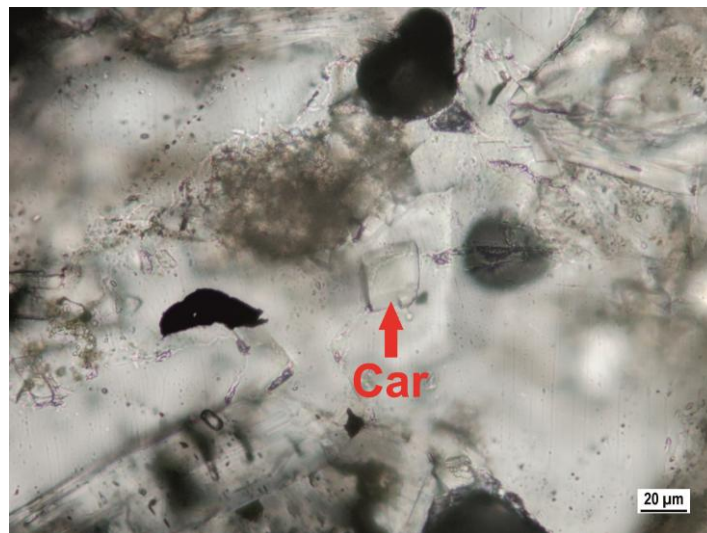
A fűrőmag minta 1867-1868,5 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

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). Plagioklásztt nem sikerült azonosítani a mintában. Akcesszóriaként turmalin is megjelenik a kőzetben nagyon kis mennyiségben (1-2 szemcse).

ZA1-11/1R

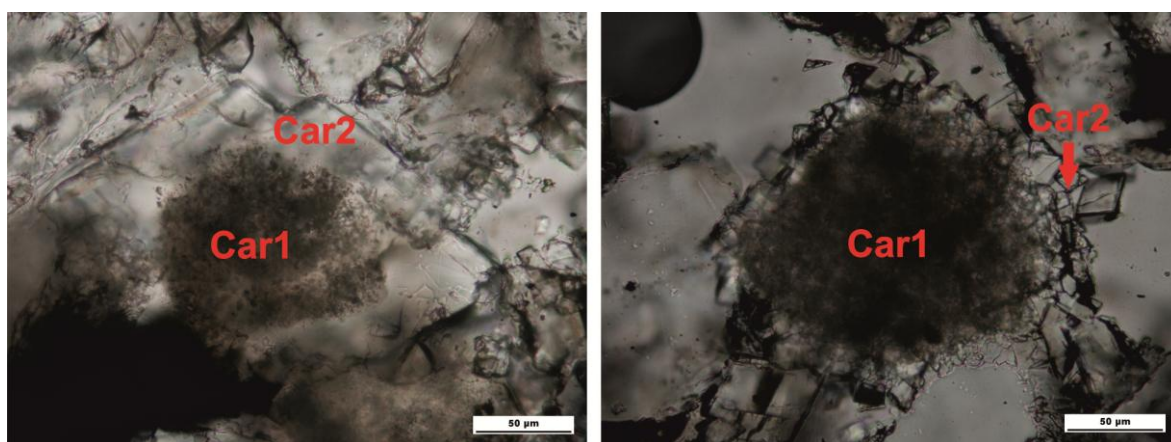
A fűrőmag minta 2056-2061 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

A pórustérben gyakran (a pórusok 50 %-ban) jelennek meg 5-40 μm nagyságú romboéderes karbonátok, amelyek valószínűleg diagenetikus eredetűek, és erre a csiszolatra jellemzők. (6. ábra).



6. ábra: Romboéderes karbonát (Car) a detritális szemcsék közti pórustérben (ZA1-11/1R, áteső fény, 1N). A kép jobb alsó sarkában elhelyezett lépték hossza 20 μm

Ezen kívül a mintában gyakori a diagenetikus, karbonátos továbbnövekedés korábbi karbonátok felületén, amely gyakran egykristályként vagy cementként jelenik meg (7. ábra).



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

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

ZA1-11/2R

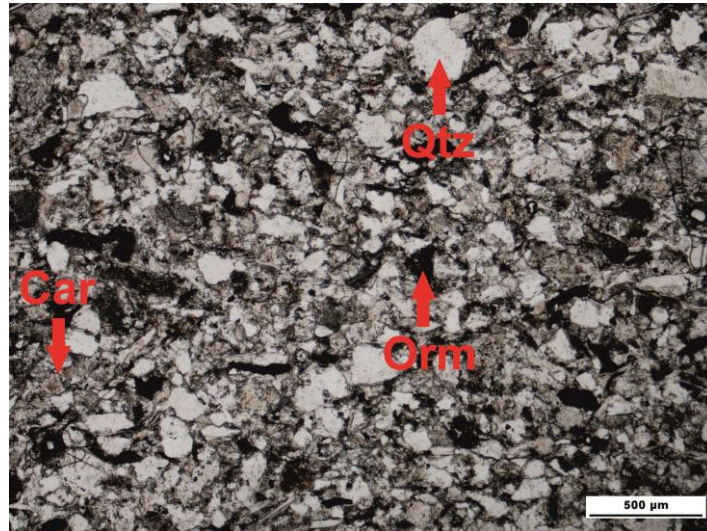
A fűrőmag minta 2056-2061 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolat tanulmányozása során nem találtam K-földpátot.

ZA1-13R

A fűrőmag minta 2224-2229 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

A csiszolat szövete kissé eltér az általános kőzetszövettől, 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 (8. ábra). A minta pórusaiban a ZA1-11/1R jelű csiszolathoz hasonlóan megjelenik kisméretű romboéderes karbonát (<1 v/v %). A pórustérben nem figyelhető meg a vékony szálas, legyező alakú agyagásvány (kaolinit).

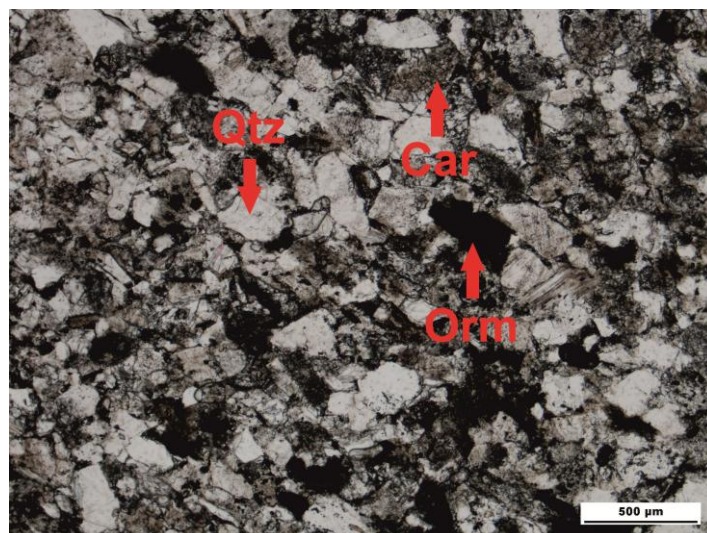


8. ábra: Szöveti kép a főbb ásványfázisokkal: kvarc (Qtz), karbonát (Car), valamint szerves anyag (Orm) (ZA1-13R, áteső fény, 1N)

TOSZ1-1/3R

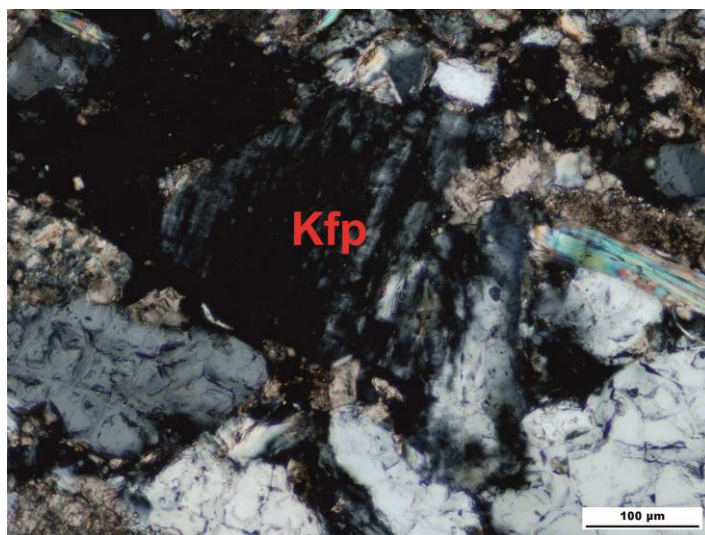
A fúrómag minta 2015-2025 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

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 (9. ábra).



9. ábra: Szöveti kép a főbb ásványfázisokkal: kvarc (Qtz), karbonát (Car), valamint szerves anyag (Orm) (TOSZ1-1/3R, áteső fény, 1N)

A mintában nem találtam nagy fluidumzárványokat tartalmazó hidrotermás kvarcot, továbbá 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 karbonátos továbbnövekedések is megjelennek. A csiszolatban ezen kívül kissé átalakult mikroklin (K-földpát) figyelhető meg (10. ábra).



10. ábra: Mikroklin (K-földpát) (Kfp) (TOSZ1-1/3R, áteső fény, XN)

G6-1/1R1

A fűrómag minta 1490-1499 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

Nagy fluidumzárványokat tartalmazó hidrotermás, valamint alszemcsésedett kvarcból is csak nagyon kevés fordul elő a mintában (<1 v/v %). A csiszolat vizsgálata során nem találtam plagioklást.

G6-1/1R2

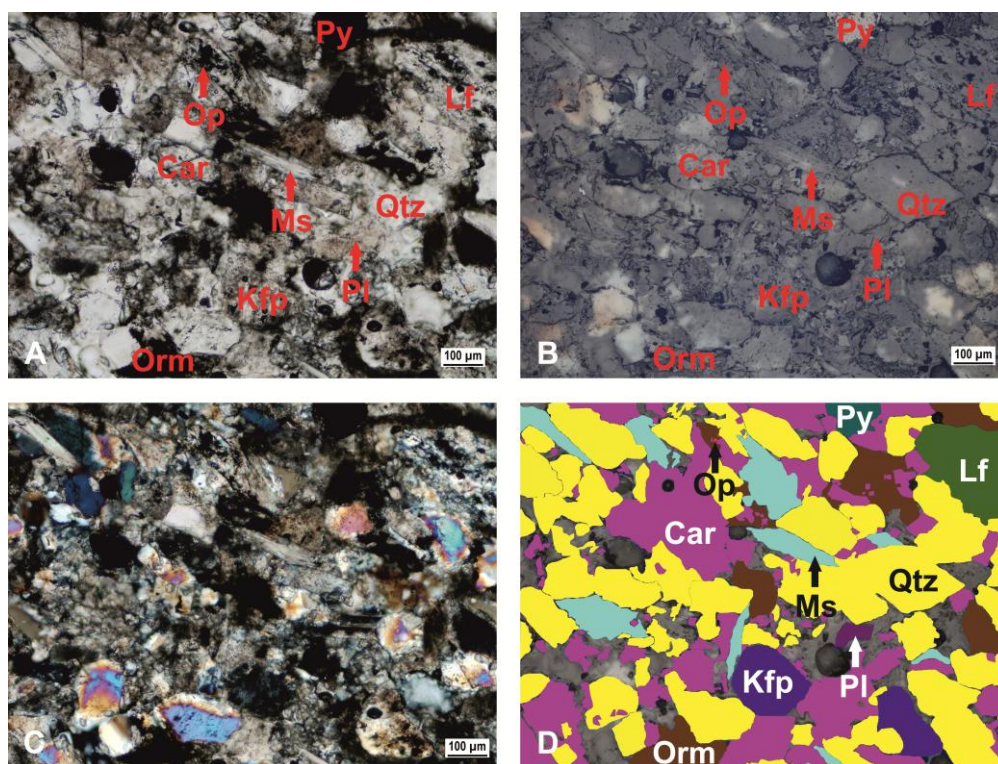
A fűrómag minta 1490-1499 m-es mélységközből származik. Az általános leírástól eltérő jellegei:

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, a finomabb szemcsés réteg elhelyezkedéséről nem mondható pontosabb adat. Nagy fluidumzárványokat tartalmazó hidrotermás kvarc csak kis mennyiségben (<1 v/v %) fordul elő a mintában. A csiszolat tanulmányozása során nem találtam plagioklást.

6. A modális összetétel 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 csiszolatának modális összetételét mutatom be, amely reprezentatív összetételnek tekinthető. A kapott modális összetételt a CO₂ besajtolását követő geokémiai változásokat modellező program bemeneti ásványos összetételének meghatározásához használtam fel.

A minta modális összetételének megadásához 3 véletlenszerűen kiválasztott, majd a módszerek fejezetben megadott módon kimért 0,9 mm x 1,2 mm nagyságú terület értékeit átlagoltam. A kiméréshez használt egyik véletlenszerűen választott területet, és a modális összetétel számolásához használt színes térképet a 11. ábra mutatja be. A térképen az egyes színek egy-egy meghatározott ásványt vagy közettörmelékét jelölnék.



11. ábra: A ZA1-11/1R minta modális összetételének meghatározására használt egyik, véletlenszerűen kiválasztott terület egy nikolos (1N) (A), ráeső fénnel 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 be.

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

ZA1-11/1R	Átlag (v/v%)
Kvarc	44.3
Karbonát	20.7
Szervesanyag	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

7. A porozitás meghatározásának eredményei

A teljes kép méretéből az ásványokkal kitöltött térrész levonása után a pórusok v/v %-os arányára kaptam 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 számoltam, és az ásványok v/v %-os összetételét úgy számoltam ki, hogy összegük a teljes közet kb. 90 v/v %-át tegye ki (Dr. Svenja Waldmann szíves szóbeli közlése alapján, 2013).

8. A potenciális tároló komplexum homokkővének reaktivitás-vizsgálata szén-dioxid besajtolása esetén

A tárolókőzetek CO₂ besajtolás hatására mutatott geokémiai viselkedésének vizsgálatára három fő módszer létezik. Egyik a természetes CO₂ tárolók ásványtani és geokémiai vizsgálata (Pearce (ed.), 2002; Király et al., 2013a). Ez a módszer azért lehet hasznos az egyes tároló kőzetek viselkedésének becslésében, 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 kimért ásványos összetétel (11. ábra és 2. táblázat) és a fűrúshoz közeli területekről származó vízzadatok (lásd: Modellezéshez használt bemenő adatok c. fejezetet) segítségével egyszerű geokémiai modelleket futtattam a PHREEQC-3 geokémiai modellező program segítségével a ZA1-11/1R mintára.

8.1 Modellezéshez használt bemenő adatok

8.1.1 Ásványos összetétel mint bemenő adat

A mikroszkópos kimérések eredményeit úgy alakítottam át, hogy a szerves anyag és opakszemcsék mennyiségét levontam, mivel ezeknek a fázisoknak a modellezése még nem kiforrott. Az így kapott összetételt úgy számoltam át a mélyfűrés 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 vettem figyelembe a modellezés során. A karbonátokat a formáció homokköveivel kapcsolatos előzetes tapasztalatok alapján (a Kun1-es fűrés

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 osztottam 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 feltételeztem (Király et al., 2013b SEM-EDS vizsgálatainak alapján). A metamorf közettörmelék 80 v/v %-ban a kvarchoz, 20 v/v %-ban a muszkovithoz soroltam. Ezenkívül a szericitként leírt ásványt is muszkovitként vettem figyelembe a modellezés során. Továbbá a csiszolat leírása során megfigyelt, de a kimérési területeken nem megjelenő ásványokat is belefoglaltam a modellbe. Így a pórustérben található legyezőszerű, szálal rétegszilikátokat kaolinitként 0,1 v/v %-os arányban, a kloritot pedig 0,5 v/v %-ban adtam a modell bemenő ásványos összetételéhez. Utóbbit a modell adatbázisában megtalálható klinoklór-14A ásvánnyal modelleztem. A fenti módon megkapott, modellezéshez használt ásványos összetételt a 3. táblázat mutatja.

3. Táblázat: A modellezés során használt ásványos összetétel.

Ásványnév	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	-

Mivel a modellező program csak *mol/kg víz* alakban tudja figyelembe venni az ásványos összetételt, így ezt az értéket az ásványok v/v %-os összetételét, sűrűségét, moláris tömegét, valamint a közet porozitását figyelembe véve számoltam ki a módszerek leírásánál ismertetett (7) képlet alapján.

8.1.2 Vízkémiai adatok

A modellezéshez használt legmegfelelőbb vízkémiai adat megtalálásához 49 Szolnok környéki mélyfúrás kútkönyvét vizsgáltam át, amelyből 30-ban találtam vízkémiai elemzést. Ezekből a fúrásokból közel 130 vízkémiai elemzését gyűjtöttem ki. Az egyes vízkémiai elemzések jóságának szűrését PHREEQC-3 program segítségével végeztem el, a kation-anion arány kiszámításával. Ahol a kation-anion arány nem volt elfogadható (az érték 10%-os hibahatár fölé esett), kizártam a további vizsgálatokból. Azok közül a vízadatok közül, amelyeknek 10%-os hibahatáron belül egyezett a kation-anion arányuk, kiválasztottam a minta mélységének (2056-2061 m) legjobban megfelelő, lehetőleg 100 m-es mélységközön belül nyert vízadatot. A vízkémiai elemzések alapvetően hasonló vízösszetételeket jeleznek, ám a kőzetminta 100 m-es mélységközéből összesen 2 elemzést találtam. Egyik a SZ-17-es fúrás 2074-2080 m-es szakaszából, míg másik a ZaÉ-1-es fúrás 2092-2092,5 m-es mélységközéből származik. (Utóbbit sajnos később ki kellett zárnom, mivel a vízkémiai elemzés során pH-ra vonatkozó adatot nem adtak meg. Így a program automatikusan 7-es pH-val számol, ami kis mértékben eltolhatja a kapott eredményeket, ha a víz eredeti pH-ja ettől eltérő volt.) A modellben végső soron használt, a SZ-17-es mélyfúrásból származó vízkémiai adatokat a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat: A modellben használt vízkémiai adatok a SZ-17-es fúrás 2074-2080 m-es szakaszából

T (°C)	115
nyomás (atm)	213.11
pH	6.73
Mért ionok	mg/l
Na ⁺	4895.99
Ca ²⁺	1791.34
Mg ²⁺	8.3
NH ₄ ⁺	20.97
Cl ⁻	10620
SO ₄ ²⁻	49.9
HCO ₃ ⁻	35.43
Br ⁻	3.2
HBO ₂	289.13
H ₂ SiO ₃	115.7

A kőzetösszetételt és a vízkémiai adatokat adó fúrások viszonylag közel, 10 km-es távolságban helyezkednek el egymástól. Az adott vízadat esetében a kation-anion arány hibájának mértéke 0,84 %-os, tehát kifejezetten jónak mondható.

8.1.3 A modellben használt nyomás, hőmérséklet és CO₂ parciális nyomás adatok

A modellben használt nyomás adatokat a vízkémiai adatot szolgáltató SZ-17 fúrás talpmélyiségéből, 100 bar/1000 m-es nyomásnövekedés mellett, a felszíni légnyomás (1 atm) hozzáadásával számoltam. A hőmérséklet adatokat ugyanebből a fúrásból, 50°C/1000 m geotermikus gradienssel számolva, a felszíni +11 °C-os évi átlag középhőmérséklet hozzáadásával adtam meg (4. táblázat). A modellbe beépítettem 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 feltételeztem Waldmann, 2011 alapján.

8.2 A modellezés eredményei

8.2.1 Egyensúlyi modellezés

Az egyensúlyi modellezés során kapott eredmények egy, a rendszer végállapotának tekinthető státuszt tükröznek, amikor a különféle ásványfázisok, a pórusvíz és rendszerhez adott CO₂ termodinamikai egyensúlyba kerül. Az egyensúlyi modellezés eredményeit az 5. táblázat mutatja be. Mivel a program *mol/kg víz* formában számol, így az eredményeket is ilyen módon adom meg. Ha a telítettségi index (SI) =0, a tároló homokkő adott ásványa egyensúlyban van a pórusfluidummal és gáz fázissal. Pozitív érték esetén túltelített a pórusfluidumra nézve, így az egyensúlyi helyzet elérése érdekében – megfelelő körülmények között – kiválhat. Ha a telítettségi index negatív értéket vesz fel, akkor telítetlen az oldat 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 az ásvány beoldódását, míg a pozitív a kicsapódását (kristályosodását) jelzi (Parkhurst & Appelo, 2012).

5. táblázat: Az egyensúlyi modellezés eredménye

	Kezdeti állapot	Egyensúlyi állapot
pH	6.73	5.46

	P (atm)	Kezdeti állapot (mol/kg víz)	Egyensúlyi állapot (mol/kg víz)	Változás (mol/kg víz)
CO ₂ (g)	213.1	6.691	2.579	-4.112

Ásvány	Telítettségi index (SI)	Kezdeti állapot (mol/kg víz)	Egyensúlyi állapot (mol/kg víz)	Változás (mol/kg víz)
Albit	-1.22	1.12	0	-1.12
Ankerit	0	1.5	1.523	0.02328
Kalcit	0	38.35	37.43	-0.9222
Klinoklór-14A	-19.49	0.19	0	-0.19
Dawsonit	0	0	0.7065	0.7065
Dolomit	0	7.08	8.023	0.9433
K-földpát	0	3.01	2.333	-0.6766
Kaolinit	-1.06	0.09	0	-0.09
Muszkovit	0	4.31	4.86	0.5501
Pirit	0.38	1.43	1.414	-0.01631
Kvarc	0	194.9	199.4	4.49

Az egyensúlyi modellezés eredményei jelzik, hogy a CO₂ pórusfluidumba való beoldódása során csökken a pH, valamint a homokkőből teljesen beoldóik a pórusfluidumba az albit, klorit és kaolinit a. Részlegesen oldódik a kalcit, K-földpát és pirit. Továbbá kiválnak a következő fázisok: kvarc, muszkovit, dolomit, ankerit és új fázisként megjelenik a dawsonit (NaAlCO₃(OH)₂).

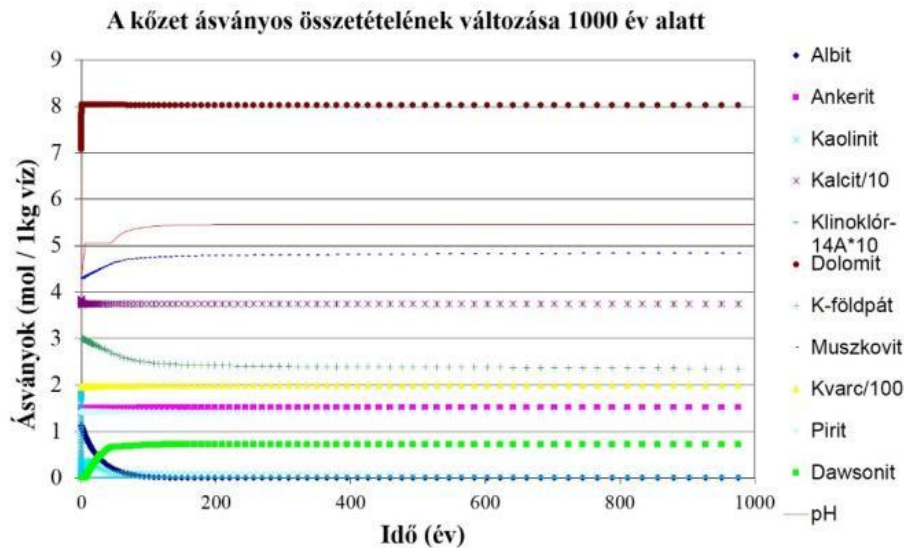
8.2.2. Kinetikus modellezés

A kinetikus modellek a tárolóban lejátszódó geokémiai folyamatok időbeli lefutására adnak hasznos információt, mivel figyelembe veszik a geokémiai reakciók sebességét (szemben az egyensúlyi modellekkel, amelyek csak a rendszer végső egyensúlyi állapototát tükrözik). A modellezéshez használt termodinamikai adatokat a 6. táblázat mutatja, amelyet Hellevang et al. 2013 alapján állítottam össze. A táblázatban jelölt termodinamikai adatokat a program a módszerek fejezetben tárgyalt (8), illetve (9) 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)

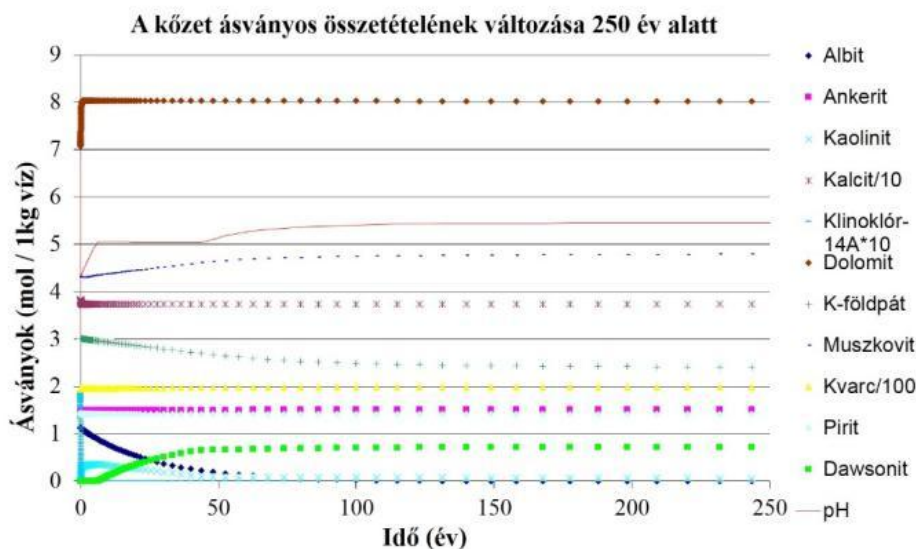
Ásvány	k_+ (mol/m ² s)	$E_{a,+}$ (kJ/mol)	S(m ² /g)
Albit (Brantley, 2008)	1.10E-12	65	0.10
Ankerit	2.95E-08	5.22	0.16
Kaolinit (Yang and Steefel, 2008)	1.20E-13	29.3	1.58
Kalcit	1.55E-06	2.35	0.15
Klinoklór-14A (Brandt et al., 2003)	7.10E-13	88 (Nagy, 1995)	1.60
Dolomit	2.95E-08	5.22	0.14
K-földpát (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 modelleket lefuttattam 1000 éves, 250 éves, és egyes ásványok (pl. dolomit, kalcit) esetében 1 éves idő intervallumban is. A 12. ábra mutatja, hogy az egyensúlyi állapotot közel 200 év után megközelíti a rendszer, ám kismértékű változások továbbra is megfigyelhetők többek között a muszkovit, a kaolinit, a kvarc és a K-földpát esetében. A jobb megjeleníthetőség érdekében a kvarc értékeit százszal, a kalcitét tízzel osztottam, valamint a kloritét tízzel szoroztam. Meg kell említenem, hogy a modell által számolt reakcióidők a bemenő paraméterek (fajlagos felület, aktiválási energia és reakciósebességi együttható) függvényei, így semmiképpen nem tekinthetők abszolútnak. Ezzel szemben az egyes reakciók egymáshoz viszonyított időbeli lefutására reálisnak gondolt képet ad.



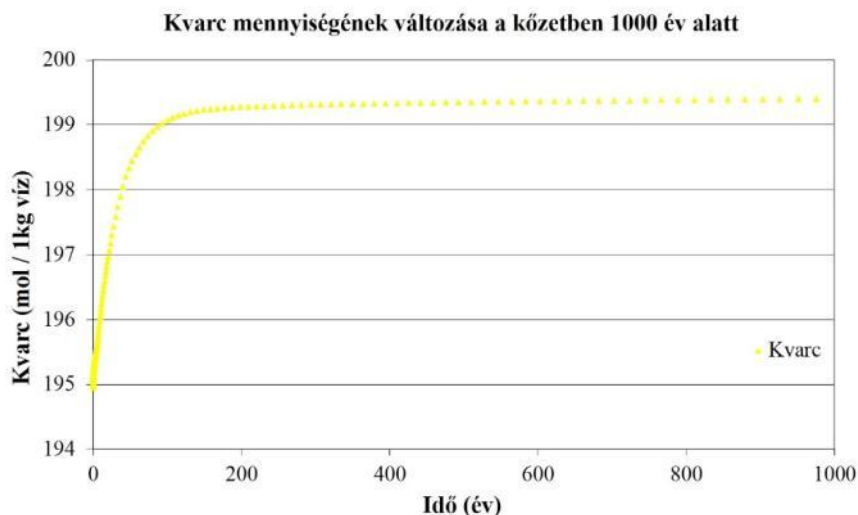
12. ábra: A tároló kőzet ásványos összetételének változása 1000 év alatt kinetikus modellezéssel. A jobb megjeleníthetőség miatt a kvarc értékeit százszal, a kalcitét tízzel osztottam, valamint a kloritét tízzel szoroztam. Az ábrán látható, hogy a termodinamikai egyensúly közel 200 év alatt beáll

A modell eredményei összhangban az egyensúlyi modellekkel az albit, klorit és kaolinit teljes, valamint a kalcit, K-földpát és pirit részleges beoldódását jelzik. Továbbá a következő fázisok válnak ki: kvarc, muszkovit, dolomit, ankerit. Ezenkívül új fázisként megjelenik a dawsonit. A jobb áttekinthetőség miatt a kőzet 250 év alatt lejátszódó ásványtani átalakulásait a 13. ábra szemlélteti.



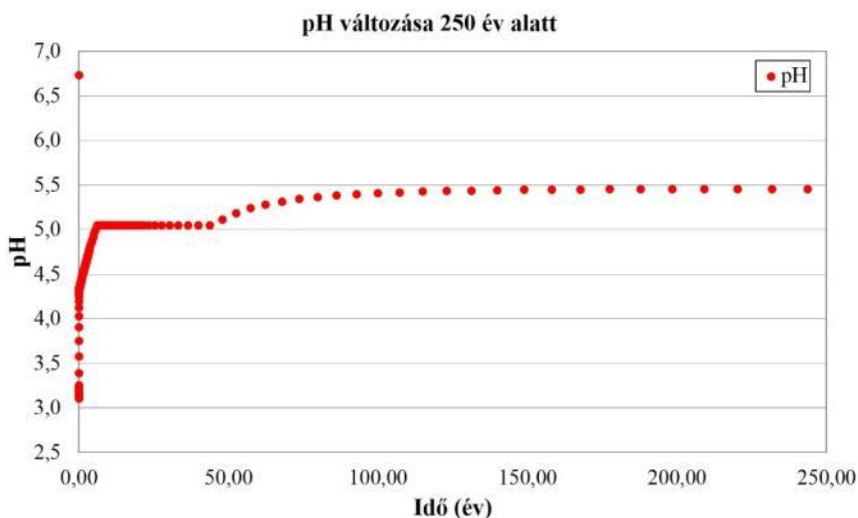
13. ábra: A tároló kőzet ásványos összetételének változása 250 év alatt kinetikus modellezéssel. A jobb megjeleníthetőség miatt a kvarc értékeit százszal, a kalcitét tízzel osztottam, valamint a kloritét tízzel szoroztam. Az ábra jelzi, hogy a termodinamikai egyensúly kb. 200 év alatt beáll

Mivel a kvarc az előző diagramokon (12. és 13. ábra) torzítva (100-al osztva) szerepelt, így a 14. ábrán külön is szemléltetem, amelyen feltűnő, hogy habár mennyisége már 200 év után megközelíti az egyensúlyi állapothoz tartozó értéket, ám lassú kiválása tovább folyik még 1000 év után is.



14. ábra: A kvarc mennyiségének változása a kőzetben az idő függvényében a kinetikus modell szerint

A reakciók során a pórusfluidum pH-ja kezdetben hirtelen lecsökken, majd feltehetően a karbonát ásványok reakciója miatt gyorsan kezd el növekedni kb. 5-ös pH-ig (15. ábra). Ezt követően egy plató után újabb, kisebb mértékű és lassabb növekedés tapasztalható.



15. ábra: A pH változása 250 év alatt. Az ábra jelzi a pH gyors csökkenését (6,73-ról 3,1-re) a CO₂ megjelenésének (injektálásának) időpillanatában, majd ezt követően a lassú növekedését az egyensúly beállásáig, amelyre 200 év után kerül sor

9. Adatok értelmezése, következtetések

A homokkő minták petrográfiai vizsgálata alapján elmondható, hogy a minták közel azonos ásványfázisokból és közettörmelékekből épülnek fel. A legtöbb homokkőben megjelenő főbb eltérés csupán a K-földpát és plagioklász meglétéhez vagy hiányához köthető.

A csiszolatok kimérése során kapott modális összetétel felhasználásával készített egyensúlyi és kinetikus modellek igen hasonló eredményhez vezettek. Mindkét modell jelezte az albit, klorit és kaolinit teljes, valamint a kalcit, K-földpát és pirit részleges oldódását. Továbbá a következő fázisok kiválása is megfigyelhető: kvarc, muszkovit, dolomit és ankerit. Ezenkívül új fázisként dawsonit ($\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) jelent meg. Utóbbi ásvány megjelenését nagy CO_2 parciális nyomás és alumínium tartalmú szilikátok oldódása mellett több modellező, valamint laboratóriumi kísérleti munka is bizonyította (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 a 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^+ hogy 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 elkészítettem a 8. táblázatot, ami a pórusvíz Na^+ , Ca^{2+} , K^+ és C^{+4} (összes oldott szén) tartalmának változását szemlélteti a modellezés során. A táblázatban jól látható, 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 használ fel kristályosodása során. Ám a kalcit oldódása nem tudja fedezni a két kiváló 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.

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)					(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	0,01	0	0	0,03
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0,09	0	-0,09	0	0	0	0	0	-0,18	-0,18	0
Kalcit	CaCO ₃	38,35	37,43	-0,92	0	-0,92	0	0	0	0	0	-0,92
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
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	7,08	8,03	0,95	0	0,95	0	0,95	0	0	0	1,89
K-földpát	KAlSi ₃ O ₈	3,01	2,34	-0,67	0	0	-0,67	0	0	-0,67	-2,00	0
Muszkovit	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4,31	4,85	0,54	0	0	0,54	0	0	1,63	1,63	0
Kvarc	SiO ₂	194,95	199,43	4,48	0	0	0	0	0	0	4,48	0
Pirit	FeS ₂	1,43	1,42	-0,01	0	0	0	0	-0,01	0	0	0
Dawsonit	NaAlCO ₃ (OH) ₂	0	0,72	0,72	0,72	0	0	0	0	0,72	0	0,72
Összesen					-0,40	0,04	-0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	1,72

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 (mol/kg víz)	Változás
Na ⁺	0,22	0,62	0,40
Ca ²⁺	0,05	0,00	-0,04
K ⁺	0,00	0,12	0,12
C ⁴⁺	2,16	2,40	0,24

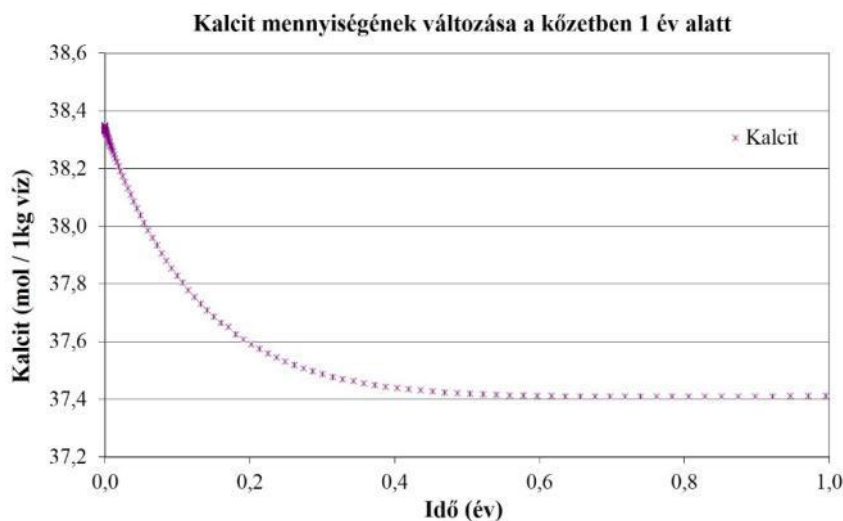
Az újonnan kiváló ásványfázisok Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} és Si^{4+} szükségletét fedezik a beoldódó ásványok. A Mg^{2+} a klinoklór-14A oldódásából származik, és a dolomit, valamint az ankerit köti le. Az ankerit Fe^{2+} igényét a pirit oldódása biztosítja. A dawsonit és muszkovit Al^{3+} tartalmát az albit, kaolinit, klinoklór-14A és K-földpát oldódása fedezi. Utóbbi ásványok beoldódásából származó Si^{4+} egy része beépül a muszkovitba, ám nagyobb része kvarc kiválása során kötődik meg.

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 kőzet 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 -ből származik. A 8. táblázat adataiból 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 (ld. 2. fejezet) (Bachu et al., 2007).

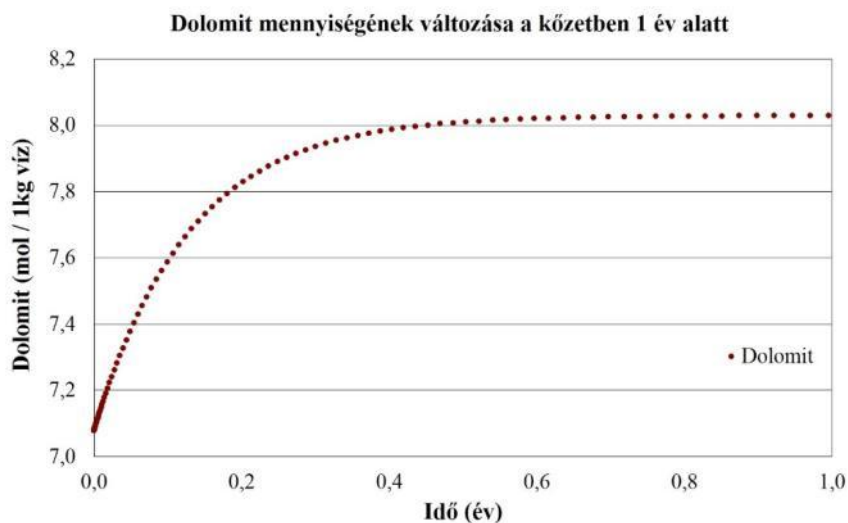
Felvetődhet a kérdés, hogy meghatározható-e a modellezés segítségével, hogy mely karbonát tartalmú ásványfázis köti meg a rendszerhez hozzáadott CO_2 -t, és melyik a kalcit oldódása során felszabaduló CO_2 tartalmát. Ennek eldöntése érdekében külön is ábrázoltam a rendszer főbb karbonát ásványainak, a kalcitnak (16. ábra), a dolomitnak (17. ábra) és a dawsonitnak (18. ábra) mennyiség-változását az idő függvényében. Az ankeritet külön nem vizsgáltam, mivel mindkét modell szerint csak nagyon kis mennyiségben keletkezik, így elhanyagolható mennyiségű CO_2 -t köt meg (ld. 7. táblázat), tehát nincs meghatározó szerepe a reakcióban.

A kalcit oldódása és a dolomit kiválása gyorsan (kb. az első 1 évben) végbemenő folyamat, míg a dawsonit kiválása a 18. ábra szerint csak ennek a két karbonát ásványnak a reakcióját követően (kb. a 6. 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

($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) viszont 2 mol-t, a dolomit a rendszerbe injektált CO_2 -ből is szükségszerűen köt meg.

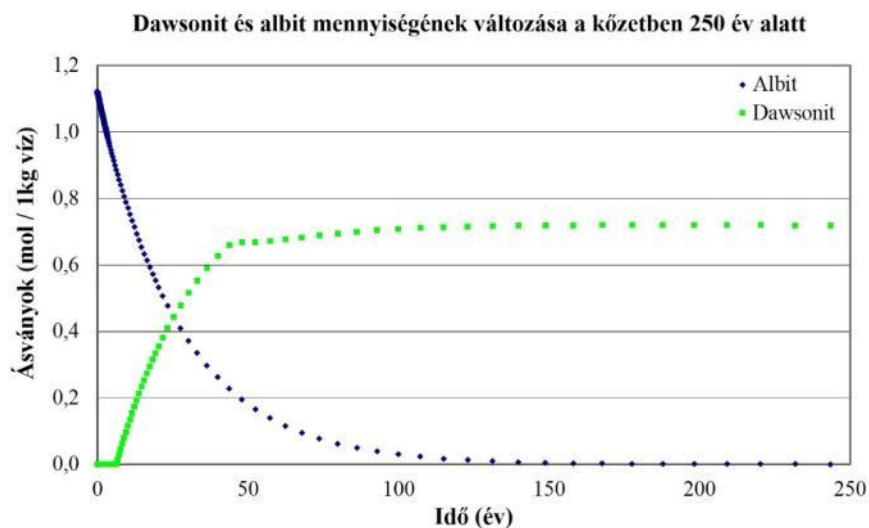


16. ábra: A kalcit mennyiségének változása a homokkőben a kinetikus modell alapján, ami kevesebb, mint egy év alatt eléri az egyensúlyi állapotot



17. 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 (18. 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.



18. ábra: A homokkő dawsonit és albit mennyiségének változása az idő függvényében a kinetikus modell alapján. A dawsonit kiválása csak a 6. évben kezdődik el, míg az albit oldódása folyamatos. A dawsonit stabilizálódásának ideje 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 biztosít elegendő Al^{3+} -t) és a rendszerbe érkező CO_2 -hoz kötődik.

10. Összefoglalás

Munkám során 3 db Szolnok környéki, Tószeg és Zagyvarékas területén mélyült fúrásból származó 7 db, a Szolnoki Homokkő Formációba sorolható alsó-pannon homokkő petrográfiai vizsgálatát végeztem el. Megállapítottam, hogy a homokkő többféle kvarcot és karbonát ásványt, muszkovitot, agyagásványt, szericitet, K-földpátot, plagioklász, kloritot, rutilt, piritet, opakásványt, valamint különböző közettörmeléket tartalmaz. Utóbbiak lehetnek aleuritos-agyagos közettörmelékek, csillámot és kvarcot tartalmazó metamorf közettörmelékek, valamint mikrites mészkő törmelékek is. Ezenkívül a ZA1-10/2R jelű mintában 1-2 turmalin szemcsét is azonosítottam. A vizsgált minták közül a ZA1-11/1R homokkő modális összetételét – reprezentatív közetösszetételként – felhasználtam geokémiai modellszámítás bemenő ásványos összetételének meghatározásához. A modellezés célja a közet geokémiai viselkedésének előrejelzése volt CO₂ besajtolása esetén. Egyensúlyi és kinetikus modelleket futtattam az adott közetösszetételre a tárolóra jellemző nyomás és hőmérsékleti viszonyok mellett, valós vízkémiai adatok felhasználásával, amelyet 130 vízkémiai elemzés közül választottam ki. Az egyensúlyi modellek a CO₂ beinjektálását 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 eredményt 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. Ezenkívül új fázisként dawsonit (NaAl(CO₃)(OH)₂) jelent meg. A pH csökkenése (6,73-ról 5,46-ra) mindkét modellben kimutatható. A modellezések adatait elemezve megállapítható továbbá, hogy az egyes ionok (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺ és C⁴⁺) mely ásványok oldódásából kerülnek be a pórusvízbe és mely, újonnan kiváló ásványokba épülnek be. A kinetikus modellezés eredményeinek segítségével bizonyítható, hogy a dawsonit teljes egészében a rendszerhez injektált CO₂-t köti meg, valamint a dolomit is felhasználja a besajtolás hatására megjelenő többlet CO₂-t a képződése során. Az eredmények továbbá azt is jelzik, hogy nem csak az ásványos fázis köt meg CO₂-t, hanem kisebb mennyiségben 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, Közettani és Geokémiai Tanszék) közötti együttműködés keretében fut. A kutatás további közeli lépése a közetösszetétel pontosítása

egyéb analitikai és képalkotó módszerekkel (XRD, SEM). A tárolókőzetben 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.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni köszönetemet mindazoknak, akik munkám során segítséget nyújtottak, mindenekelőtt témavezetőimnek, **Falus Györgynek** és **Szabó Csabának** a folyamatos sokszor órákig tartó konzultációkért, valamint körültekintő tanácsaikért. Továbbá köszönet illeti **Király Csillát** a dolgozatom nyújtott szakmai és technikai segítségéért, **Dr. Svenja Waldmannt**, aki többször sietett segítségemre a modellezés folyamatában építő tanácsaival. Kiemelt köszönet jár az **LRG** tagjainak bátorító szavaiért és gyors segítségéért. Külön köszönet **Kovács Zoltánnak** a csiszolatkészítés során, valamint **Liptai Nórának** a dolgozat formázásában nyújtott tanácsaiért. Végül köszönettel tartozom **Dr. Török Kálmánnak** a kari Tudományos Diákköri Konferenciára benyújtott dolgozat körültekintő javításáért.

Irodalomjegyzék

Arts, R., Beaubien, S., Benedictus, T., Czernichowski-Lauriol, I., Fabriol, H., Gastine, M., Gundogan, O., Kirby, G., Lombardi, S., May, F., Pearce, J., Persoglia, S., Remmelts, G., Riley, N., Sohrabi, M., Stead, R., Vercelli, S., Vizika-Kavvadias, O. 2008; Fordította: Hartai, É. 2009: Mit jelent valójában a CO₂ geológiai tárolása? 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.

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.

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., Kvamme, B. 2005: Can dawsonite permanently trap CO₂? *Environmental Science and Technology*, 39, 8281-8287.

Hellevang, H., Declercq, J., Kvamme, 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.

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., Köváry, 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.

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 közetre 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 authigenic 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.

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.

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*, 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 clinothems 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.

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.

1. Függelék

A pályamunka szerzője témavezetőitől azt a feladatot kapta, hogy valós közettani összetételt és vízkémiai adatokat felhasználva készítsen egy olyan geokémiai modellt, amely előre jelzi, hogy a vizsgált területen (Szolnok környékén) milyen geokémiai változásokat okozna a lehetséges tárolókőzetekben a CO₂ besajtolása. Ez a részfeladat szervesen kapcsolódik a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, Geokémiai és Laboratóriumi Főosztálya által koordinált kutatáshoz, melynek célja a magyarországi szén-dioxid föld alatti tárolási lehetőségeinek vizsgálata, és azoknak a geológiai objektumoknak a feltérképezése, amelyek alkalmasak lehetnek az ipari eredetű szén-dioxid hosszú távú, biztonságos tárolására.

A pályamunka szerzője által végzett önálló munka:

- 7 db vékonycsiszolat elkészítése, és petrográfiai elemzése a témavezetőkkel közösen begyűjtött 7 db homokkő fűrőmagból.
- A vékonycsiszolatok alapján a kőzetminták modális összetételének meghatározása. Ehhez a pályamunka szerzője polarizációs mikroszkóp segítségével azonosította az egyes ásványokat, majd a kiválasztott területekről a Photoshop program használatával manuálisan készített színes térképek segítségével pixelszámlálós módszerrel határozta meg a kőzetösszetételt.
- 49 Szolnok környéki kútönyv átnézése, és az azokban található vízelemzések kigyűjtése, valamint az adatok ellenőrzése anion-kation arány számolással, a PHREEQC-3 program segítségével. Így a szerző ki tudta szűrni a nem megfelelően mért vízösszetételeket, amelyeket ki tudott zárni a további vizsgálatokból.
- A pályamunka szerzője a feladat megoldásához elsajátította a nemzetközi szakirodalomban gyakran alkalmazott, ám Magyarországon kevésbé ismert PHREEQC-3 geokémiai modellező szoftver használatát.
- A PHREEQC-3 szoftver segítségével a pályamunka szerzője egyensúlyi és kinetikus modelleket készített (felhasználva egy reprezentatív kőzetösszetételt a potenciális tárolókőzetre, valamint a legmegfelelőbb kigyűjtött vízkémiai adatot), amelyeknek célja a tárolóba injektált CO₂ tárolókőzetre, illetve porusfluidumra gyakorolt hatásának modellezése volt.
- Ezen felül a pályamunka szerzője saját ötlettől vezérelve további számításokat végzett a modellek végeredményeit felhasználva, így meg tudta mondani az egyes ionok megoszlását a lejátszódó reakciók során, továbbá igazolni, hogy a tároló kőzet alkalmas a CO₂ ásványos megkötésére. Emellett jelezni tudta, hogy melyek a CO₂ ásványos megkötésében fő szerepet játszó ásványok.
- A pályamunka szerzője önállóan értelmezte a modellek és számítások végeredményeit, és vont le azokból a következtetéseit.

2. Függelék

A pályamunka szerzője várhatóan 2015 tavaszi félévében szerzi meg abszolutóriumát, szakdolgozatának témája az OTDK pályamunka leadásáig még került kidolgozásra.