

XVI. BÁNYÁSZATI, KOHÁSZATI ÉS FÖLDTANI KONFERENCIA



16th MINING,
METALLURGY
AND GEOLOGY
CONFERENCE

Székelyudvarhely, 2014. Április 3–6.
Odorheiu Secuiesc, April 3–6, 2014

Természetes CO₂ rezervoárok kutatásának szerepe az ipari szén-dioxid tárolásában

The role of Natural CO₂ Reservoirs Exploration in the Sequestration of Industrial CO₂

KIRÁLY Csilla¹, SZAMOSFALVI Ágnes², SENDULA Eszter¹, FÜRI Judit², KÓNYA Péter², KOVÁCS István², KÁLDOS Réka¹, FALUS György², SZABÓ Csaba¹

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Litoszféra Fluidum Kutató Labor, H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

² Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, 1143 Budapest, XIV., Stefánia út 14.

Abstract

The reduction of greenhouse gas (e.g. CO₂) emission has a key role in the European Union energy and climate change policy. One possible way is to mitigate the CO₂ emission and store it in geological formations. In Hungary the most abundant potential storage formations are mostly saline aquifers of the Great Hungarian Plain with sandstone reservoir and clayey cap rock. In addition, there is an opportunity to study natural, leak-proof CO₂ reservoirs occurring in the Little Hungarian Plain (W-Hungary) in the same geological formations.

Kulcsszavak: CO₂, geológiai, tárolás, geokémiai, modellezés, előfordulás

1. Bevezetés

Napjaink egyre sürgetőbb problémaköre a globális klímaváltozás, amelyben jelentős szerepet játszik az üvegházgázként is ismert szén-dioxid részarányának folyamatos növekedése a légkörben. A CO₂-emissziójának csökkentésére átmeneti megoldásként szolgálhat az ipari folyamatok során keletkezett szén-dioxid leválasztása, majd felszín alatti geológiai tárolókba való juttatása és megkötése.

A CO₂-tárolás során, a tárolóban lejátszódó geokémiai folyamatokról és ezek lehetséges produktumairól fontos információval szolgálhat a természetes CO₂-előfordulások tanulmányozása. Ilyen például az általunk vizsgált Kisalföldön elhelyezkedő szivárgásmentes, természetes CO₂-tárolórendszer is. Az ipari CO₂ tárolására perspektivikusnak tűnő CO₂-tárolórendszerek esetében azonban a CO₂ hatására lejátszódó geokémiai folyamatok időbeli lefutását is fontos ismernünk, nem csak a végterméket. Ebben nyújthat segítséget a geokémiai modellek felállítása, amit a CO₂-tárolás szempontjából legígéretesebb, Alföldön található sós vizet rétegek homokos képződményeire alkalmaztunk.

A két vizsgált terület rétegsora hasonló fizikai és geológiai környezetben alakult ki a késő-miocénben (pannóniaiiban), így együttes vizsgálatuk egyedülálló lehetőséget nyújt a CO₂ hatásának megismerésére, valamint a geokémiai modellezések eredményeinek tesztelésére, amelyek egy potenciális CO₂-tároló geokémiai viselkedését próbálják megbecsülni a CO₂-injektálás hatására.

2. Földtani háttér

A Pannon-medencét a pannóniai (késő-miocén) során a környező Alpok és Kárpátok térségéből érkező, nagy hozamú folyók jelentős mennyiségű hordalékanyaga töltötte fel. Az ÉNy-i, illetve DK-i irányból progradáló folyók deltaágaitól távoli medencebelsőben pelágikus agyagmárga és mészmárga üledékek rakódtak le, míg a delta előterében vastag turbidit összet halmazódott fel [2]. Ez utóbbi alkotja a CO₂-tárolás szempontjából perspektivikus homokos tároló kőzeteket, amelyek vastagsága a süllyedékekben meghaladhatja az 1 000 m-t is. E kőzetek felett, deltalejtőn képződött pélites üledékekkel jellemezhető sorozat található, ami regionális kiterjedése és kis permeabilitása miatt, kiváló fedőközet lehet a CO₂ geológiai tárolása során [1].

3. A természetes CO₂-előfordulás tulajdonságai

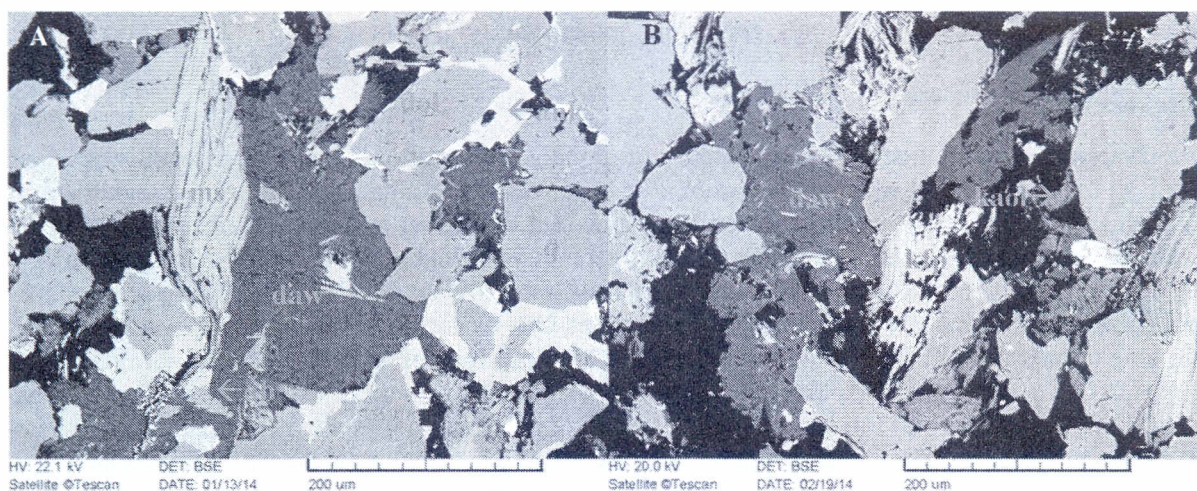
A Mihályi–Répcelak természetes CO₂-előfordulás kutatása 1933-ban kezdődött, geofizikai módszerekkel. Az első fúrást 1935-ben mélyítették, amelynek alsó-pannóniai homokos üledékében nagy mennyiségű CO₂-ot találtak. A mező intenzív termelése 1948-ban indult meg. A területen összesen 40 mély (1 100 m-nél mélyebb), illetve 6 sekély fúrás mélyült, amelyből 26 tárt fel CO₂-telepet (Mihályi: 15, Répcelak: 11) [4]. A területen található CO₂-telepek nagy része az alsó-pannóniai homokkőben fordul elő.

A területen mélyült fúrások kútkönyveiből kigyűjtött víz- és gázadatokat [3], továbbá 28 fúrás mélyfúrás-geofizikai szelvényeit értelmeztük. A szelvények hibajavítása és hitelesítése után, felülvizsgáltuk és kijelöltük a formációhatárokat. Majd a következő lépésként elvégzett egy- (ellenállás) és két-szelvényes (ellenállás, természetes potenciál) értelmezés eredményeként megállapítottuk a szén-dioxid tároló és fedő formáció agyagosságát, effektív porozitását és permeabilitását. E paraméterek eloszlás térképei is elkészültek külön-külön a mihályi és répcelaki területről.

A vizsgálataink részét képezte továbbá 5 Mihályi–Répcelak területén mélyült fúrásból származó 8 fúrómag is, amelyek mindegyike iparilag termelhető CO₂-telepből származik.

A minták ásványos összetételét polarizációs mikroszkóppal, XRD-vel, TG-vel, Raman-spektroszkópiával, SEM-vel és FTIR-vel határoztuk meg. A minták szemcseméret-eloszlását Horiba LA-950V2 műszerrel vizsgáltuk.

A minták mindegyike szürke, finom-/aprószemcsés, jól osztályozott, karbonátos cementtel kötött homokkő, amelyek szemcsemérete két csoportra osztható (egy kisebb szemcseméretű részre (12,44 +/- 0,23 µm), és egy nagyobb szemcseméretű frakcióra (153 +/- 52 µm)). A mikroszkópos vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a kis szemcseméretű frakcióba az agyagásványok tartoznak, míg a nagyobb szemcseméretű frakciót kvarc, karbonát-ásványok és csillámok alkotják.



1. ábra

Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült visszaszórt elektron képek, ahol az A ábra a dawsonit (daw) szöveti helyzetét mutatja, sejtetve, hogy a dawsonit az albit (ab) oldódása során alakulhatott ki. Továbbá a kép jelzi a dolomitra (dol) kivált ankerit kettős zónáját (ank). A B ábrán látható a káliföldpát (kfp) részleges oldódása, illetve jól kristályosodott kaolinitek (kaol) megjelenése.

További, az ábrán megjelenő ásványok a muszkovit (ms) és a kvarc (q).

Az XRD és TG mérések eredményei azt mutatják, hogy a homokkővek fő ásványai kvarc, dolomit és ankerit, továbbá csillám, ezen kívül megjelenik dawsonit is. A SEM vizsgálatok eredményeként elmondható, hogy a dawsonit póruskitöltő anyag, illetve szöveti helyzete alapján feltételezhetően az albit oldódását követően vált ki (1a. ábra). A dolomit szemcsék szegélye ankeritesedett az egyik minta esetében, amely általában két zónára osztható a vas koncentrációt tekintve (1a. ábra). Ezzel szemben, egy másik minta esetében, az ankerit megjelenése nem gyakori, így feltehetően a jelenség nem köthető szorosan a CO₂ hatásához. Továbbá, a mintákban megfigyelhetők jól kristályosodott kaolinitek is (1b. ábra).

4. A potenciális CO₂-tároló geokémiai folyamatainak vizsgálata

A Szolnok környéki terület tanulmányozása során kiértékeljük a meglévő mélyfúrási kútönyvekből származó vízadatokat [6] és tanulmányoztuk a mélyfúrás-geofizikai szelvényeket az előzőekben leírt módon.

Az alföldi területről származó 3 mélyfúrás 7 magmintáját elemeztük, az előzőekben leírt módszerekkel. Az eredmények alapján a kőzetek fő ásványos alkotói a kvarc, a karbonát-ásványok (dolomit, ankerit, kalcit), valamint a csillám, továbbá fontos kiemelni a CO₂-tárolás szempontjából jelentős plagioklász és kloritot. A SEM-vizsgálatok eredményeként elmondható hogy a dolomit-szemcsék szegélye szintén ankeritesedett.

A potenciális CO₂ tároló kőzet reaktivitás-vizsgálatához a PHREEQC-3 szoftvert használtuk [5], a nemzetközileg elfogadott Lawrence Livermore National Laboratory (USA) adatainak felhasználásával készített, *lnl.dat* termodinamikai adatbázist alkalmazva. A modell felállításához, hogy az minél jobban előre tudja jelezni a beinjektált CO₂ által okozott várható változásokat a kőzet pórusvízrendszerben, valós kőzet- és vízadatokra volt szükségünk, valamint a modellezett tároló nyomás és hőmérséklet viszonyaira, amelyet a mélység és a vonatkozó gradiensek figyelembevételével becsültünk.

A modellezés során egy reprezentatív kőzet modális összetételét használtunk a 2 056–2 061 m közötti mélységközből. A vízadatok forrása az adott fúrás 10 km²-es területéről származik, ahonnan a modellezés során a 2 000–2 100 m-es intervallumból származó vízadatok átlagát használtuk fel.

A modellezés eredményeként elmondható, hogy a CO₂ pórus-fluidumba való beoldódása során csökken a pH, valamint teljesen beoldódik a homokkőből a pórus-fluidumba az albit, a klorit és a kaolinit. Részlegesen oldódik a kalcit, a káliföldpát és a pirit. Továbbá, kiválnak a következő fázisok: kvarc, muszkovit, dolomit, ankerit és új fázisként megjelenik a dawsonit (NaAlCO₃(OH)₂). A modellek segítségével meghatároztuk, hogy az utóbbi ásvány a rendszerbe kerülő többlet CO₂ megkötésében játszik szerepet. Továbbá az is feltételezhető, hogy a dawsonit képződésében jelentős szerepet játszik az albit oldódása, mivel ebből az ásványból kapja Na⁺- és Al³⁺-tartalmát. A modellek továbbá arra engednek következtetni, hogy a kalcit oldódása, valamint a dolomit és az ankerit kiválása a CO₂-tárolás hatására a tárolás időtartamához viszonyítva gyorsan lejátszódó reakciók.

5. Eredmények összehasonlítása

A formációhatárok összehasonlítása alapján elmondható, hogy a geofizikai adatok alapján, a Szolnoki Formációt jelentő köteg az alföldi területhez képest a Mihályi–Répcelak területen ~600 méterrel kisebb mélységben helyezkedik el.

Répcelak esetében a szén-dioxidot az Endródi Formáció homokos rétegei tárolják, míg az Alföld területén a turbidites Szolnoki Formáció az, amely szén-dioxid tárolás szempontjából potenciális. Mivel ezek üledékképződés szempontjából hasonlóak, így összehasonlíthatók. Eredményeink alapján, a répcelaki legnagyobb és legjelentősebb telep paramétereit agyagosság és permeabilitás szempontjából rosszabb, míg effektív porozitást nézve jobb tárolási tulajdonságok jellemzik, mint az alföldi mintaterület.

A két terület ásványos összetételét összehasonlítva megállapítható, hogy a CO₂-gazdag telepekben a kvarc mennyisége kb. 10 %-val több, továbbá ezen mintákban több csillám van jelen, mint az alföldi kőzetekben. A karbonátok arányának változása a CO₂-gazdag terület és az Alföldi kőzetekben, a CO₂ hatására történt kalcitoldódással magyarázható leginkább, továbbá a répcelaki mintákban megfigyelhető sziderit kiválással.

A modellezés eredményei megfigyelhetők a Mihályi–Répcelak területén található CO₂-gazdag telepek közeiben is, azaz az albit oldódása és a CO₂ beoldódásának hatására dawsonit vált ki a vizsgált természetes CO₂-rezervoár közeiben, mely eredményt a geokémiai modellek során is megfigyeltünk. Továbbá, a kalcit oldódása, valamint a dolomit és az ankerit kiválása is megfigyelhető a CO₂-gazdag telepek mintáiban és a modellszámítások során is. A geokémiai modellek során kapott oldódások és kiválások időbeliségének lefutását 1–1 paraméter megváltoztatásával nagymértékben befolyásoljuk, így az eredmények kiértékelése során tisztában kell lenni vele, hogy ezen adatok az oldódások és kikristályosodások sorrendjét mutatják. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy a modellezés során kimutatott folyamatok lejátszódhatnak természetes körülmények között, azonban a teljes reak-

ciósorozatot, és annak időbeliségét egyelőre nem tudjuk teljes biztonsággal előre jelezni, a természetes rendszer túlzott komplexitása miatt.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk BENDŐ Zsoltnak, a pásztázó elektronmikroszkóppal történő mérések során nyújtott önzetlen segítségéért, továbbá a Litoszféra Fluidum Kutató Labor összes tagjának, bátorító szavaiért.

Irodalom

1. 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, Budapest.
2. JUHÁSZ GY. 1992: A pannóniai (s. l.) formációk térképezése az Alföldön: elterjedés, fácies és üledékes környezet, *Földtani Közlöny*, **122/2–4**, 133–165, Budapest.
3. KIRÁLY, CS. 2013: *A Mihályi-Répcelak természetes CO₂ tárolás analóg területnek fluidum geokémiai vizsgálata*, Diplomadolgozat, ELTE–TTK, 78 o. Budapest.
4. MÉSZÁROS L., DALLOS ERNŐNÉ, VÁGÓ LÁSZLÓNÉ, CZUPI JENŐNÉ, PAULIK D., DARABOS A., MARTON T., SIMÁN GYULÁNÉ, FERENCZY ZOLTÁNNÉ 1979: *A Mihályi kutatási terület lehatároló fázisú zárójelentése, a szén-dioxid- és a „nem égethető” kevert gáztelepek vagyonszámitása*, Országos Kőolajipari Tröszt, 116 o. Budapest.
5. 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*, 490 o.
6. SENDULA E., FORRAY V. 2014: *Szolnoki homokkőben CO₂ injektálás hatására lejátszódó kőzet pórusfluidum kölcsönhatás geokémiai modellezése*, Tudományos Diákköri Dolgozat, ELTE–TTK, 46 o. Budapest.