

EKSPERYMENTALNE BADANIA INTERAKCJI H₂S Z MATERIAŁEM WARSTWY WODONOŚNEJ

EXPERIMENTAL TESTS OF H₂S INTERACTIONS WITH AQUIFER ROCK

KRZYSZTOF LABUS¹, KATARZYNA SUCHODOLSKA¹

Abstrakt. Przeprowadzone badania eksperymentalne w układzie solanka–skała–gaz, miały na celu zbadanie interakcji H₂S z matrycą skalną wybranych piaskowcowych poziomów wodonośnych bloku małopolskiego. Skaningowa analiza mikroskopowa próbek potwierdziła intensywne rozpuszczanie składników spoiwa (głównie hematytu i węglanów). Stwierdzono, że głównym procesem prowadzącym do mineralnego pułpkowania siarkowodoru jest jego reakcja z hematytem, prowadząca do powstawania siarczku żelaza (III). Na podstawie przeprowadzonego modelowania kinetyki reakcji dokonano wstępnej oceny ilości siarki pułpkowanej w postaci mineralnej oraz w wodach porowych. Wysłunęto przypuszczenie, że analizowane skały posiadają znaczny potencjał geologicznej sekwestracji H₂S w dłuższym horyzoncie czasowym.

Słowa kluczowe: sekwestracja geologiczna, siarkowodór, gazy kwaśne, modelowanie geochemiczne.

Abstract. The experimental research in brine–rock–gas was performed in order to investigate the interactions of hydrogen sulphide with selected aquifer rocks from the Małopolska Block (Poland). Scanning microscopic analysis of reacted samples confirmed intense dissolution of the cement components (mainly hematite and carbonates). It was also found that the main process leading to hydrogen sulphide mineral trapping is its reaction with hematite, leading to the formation of iron (III) sulphide. Based on modeling of kinetic reactions we also assessed the amounts of sulphur blocked in the mineral form and in solution. On this basis, it was hypothesized that the analyzed rocks have significant potential for geological sequestration of H₂S in the long term.

Key words: geological sequestration, hydrogen sulphide, acid gases, geochemical modeling.

WSTĘP

Zainteresowanie tematyką interakcji mieszanin gazów kwaśnych (CO₂, H₂S) ze skałami jest ściśle związane z zagadnieniami dotyczącymi efektu cieplarnianego oraz metod jego ograniczania (Holloway, 2005). Jedną z nich jest iniekcja tych gazów do głębokich wodonośnych formacji solankowych oraz wyeksploatowanych złóż węglowodorów. Źródłem cennych informacji dotyczących oddziaływania gazów kwaśnych ze skałami, w procesie sekwestracji są prace m.in. Guntera *et al.* (2000), Xu *et al.* (2007), Bachu *et al.* (2008) oraz Zhanga *et al.* (2011). Proces migracji gazów kwaśnych w złożach gazu ziemnego i ropy naftowej był także przedmiotem badań Lubasia i Stopy (2003) oraz Szotta *et al.*

(2009). Badania eksperymentalne oraz modelowe przydatności solankowych warstw wodonośnych w celu geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla były natomiast prowadzone w kraju m.in. przez Labusa i Bujoka (2011) oraz Tarkowskiego i Wdowin (2011).

Xu *et al.* (2007), w celu poznania procesów zachodzących na skutek iniekcji mieszanin H₂S (1,9%) oraz CO₂ (98,1%) z matrycą skalną wodonośnych formacji piaskowcowych w Gulf Coast (USA) wykorzystali modelowanie hydrochemiczne. Symulacje przeprowadzono przy temperaturze 75°C, ciśnieniu 200 bar i obejmowały okres 10 000 lat od momentu zakończenia iniekcji gazów. W modelowaniu

¹ Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; e-mail: krzysztof.labus@polsl.pl, katarzyna.suchodolska@polsl.pl.

Tabela 1

Skład mineralny matrycy skalnej formacji piaskowców w Gulf Coast (Xu i in., 2007)

Mineral composition of the rock matrix of sandstone formations in the Gulf Coast (Xu *et al.*, 2007)

Skład mineralny matrycy skalnej	Kwarc	Oligoklaz	Kaolinit	Skalenie potasowe	Illit	Kalcyt	Na-smektyt	Chloryt	Hematyt
Zawartość [%]	58	19,8	2,0	8,2	1	1,9	4	4,6	0,5

Tabela 2

Skład chemiczny wody złożowej formacji piaskowców w Gulf Coast (Xu i in., 2007)

Water chemistry of sandstone formations in the Gulf Coast (Xu *et al.*, 2007)

Skład solanki	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{tot}	Cl ⁻	SiO _{2(aq)}	pH
[mg/dm ³]	22 800	237	250	0,09	0,16	35 500	54,2	6,7

uwzględniono następujące parametry: skład mineralny matrycy skalnej (tab. 1) oraz skład chemiczny solanki w formacjach piaskowców (tab. 2). Porowatość pierwotna zbiornika wynosiła 30%.

Na podstawie symulacji zaobserwowano wyraźne zmiany pH wód porowych. Bezpośrednio po zakończeniu iniekcji nastąpił spadek pH do 3,6, natomiast po okresie 1000 lat zanotowano wzrost odczynu do wartości 6 pH. W wyniku wytrącenia anhydrytu i ałunitu nastąpiło unieruchomienie przeważającej części siarczanów powstających w strefie obniżonego pH, w początkowej fazie zatłaczania mieszaniny H₂S i CO₂. Największe znaczenie poza strefą zakwaszoną mają natomiast procesy wytrącania minerałów węglanowych (dawsonit, ankeryt, kalcyt). Znacząca zmiana porowatości miała miejsce w strefie zakwaszonej, od początkowej wartości 0,3 (30%) do 0,43 po 100 latach, natomiast w strefie mineralnej karbonatyzacji dwutlenku węgla porowatość maleje do 0,28.

Ważnych informacji w zakresie zmian matrycy skalnej na skutek zatłaczania gazów kwaśnych do wodonośnej formacji piaskowcowej jest praca Guntera *et al.* (2000). Autorzy zastosowali modelowanie komputerowe z uwzględnieniem średniego składu mineralnego matrycy skalnej piaskowca glaukonitowego reprezentującego jeden z poziomów wodonośnych Basenu Alberty w Kanadzie (tab. 3) oraz składu chemicznego solanki złożowej (tab. 4). Porowatość pierwotna formacji wodonośnej wynosiła 12%. Ciśnienie iniekcji gazów wynosiło 260 bar przy temperaturze 54°C.

Reakcje z gazami kwaśnymi (CO₂ i/lub H₂S) w wodonośnym zbiorniku skał węglanowych zachodziły bardzo szybko, a równowaga jonowa roztworu została osiągnięta w ciągu jednej doby. W przypadku zbiornika skał piaskowców w celu ponownego osiągnięcia równowagi jonowej potrzeba natomiast setek lat. W wodonośnych formacjach węglanowych zaobserwowano spadek pH do 5, ciśnienie p_{CO₂} wzrosło od 0,01 do 100 barów, a ciśnienie p_{H₂S} uległo obniżeniu z 30,00 do 0,03 bar. W wyniku rozpadu syderytu zostały uwolnione jony Fe²⁺, które wchodziły w reakcję z siarkowodorem, tworząc pirotyt. W wodonośnych formacjach piaskowców w wyniku rozpadu kaolinitu uwalniane są natomiast jony Al³⁺, które uczestniczą w tworzeniu muskowitu, a jony Fe²⁺, pochodzące z rozpuszczania annytu, biorą udział w tworzeniu syderytu. Zaobserwowano także wzrost porowatości piaskowców równy 5% obj. przestrzeni porowej skał.

W pracy Bachu *et al.* (2008) przedstawiono rezultaty iniekcji gazów kwaśnych (50% H₂S + 50% CO₂) do formacji dolomitycznej Wabamun w Kanadzie. Ilość zatłoczonych już mieszanin gazów kwaśnych do odpowiednich formacji geologicznych wynosi dotychczas ponad 60 tys. Według autorów istotną rolę w unieruchamianiu gazów kwaśnych odgrywają mechanizmy sekwestracji mineralnej.

Zhang *et al.* (2011) wykonali modele numeryczne zatłaczania mieszanin dwutlenku węgla i siarkowodoru do skał węglanowych formacji Ohio (USA) i wodonośnych formacji piaskowców Basenu Songliao (Chiny). Uzyskane wyniki

Tabela 3

Skład mineralny matrycy skalnej wodonośnych formacji piaskowca glaukonitowego w Basenie Alberty (Gunter i in., 2000)

Mineral composition of the rock matrix of glauconitic sandstone aquifers in the Alberta Basin (Gunter *et al.*, 2000)

Skład mineralny matrycy skalnej	Kwarc	Glaukonit	Kaolinit	Skalenie potasowe	Plagioklasy	Kalcyt	Dolomit	Syderyt
Zawartość [%]	87	5	2	2	1	1	1	1

Tabela 4

Skład chemiczny wody złożowej formacji piaskowca glaukonitowego w Basenie Alberty (Gunter i in., 2000)

Water chemistry of glauconitic sandstone formation in Alberta Basin (Gunter *et al.*, 2000)

Skład solanki	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃	pH
[mg/dm ³]	28 800	690	2970	578	51 600	366	198	7,2

wskazują, że w wyniku rozpuszczania chlorytu do roztworu uwalniane są jony Fe²⁺ oraz Mg²⁺, które biorą udział w późniejszej krystalizacji ankerytu i pirytu. Modelowanie potwierdziło także tezę, że obecność minerałów węglanowych i/lub bogatych w żelazo krzemianów w znaczący sposób może ułatwić wychwytywanie siarkowodoru w postaci mineralnej.

Mimo licznych publikacji na ten temat, wciąż istnieje potrzeba pogłębienia wiedzy dotyczących zjawisk, przebie-

gających w systemach hydrogeochemicznych przy udziale gazów kwaśnych lub ich mieszanin, a zwłaszcza tych, w których składzie znajdują się substancje silnie agresywne i toksyczne, takie jak siarkowodór. Temu właśnie zagadnieniu poświęcona jest prezentowana praca, której zasadniczym celem jest zbadanie, na podstawie badań eksperymen- talnych, wspomaganym modelowaniem hydrochemicznym, przebiegu interakcji H₂S z matrycą piaskowców, reprezentu- jących skały wodonośne bloku małopolskiego.

ZAKRES I METODY BADAŃ

W celu identyfikacji składu mineralnego badanych pró- bek skał wykorzystano metodę dyfraktometryczną, z zasto- sowaniem aparatu Bruker-AXS D8 X-ray (parametry: CoK α , napięcie 40 kV, natężenie 40 mA, 2 Θ : 6–80°, krok 0,014°) oraz skaningową mikroskopię elektronową z zastosowaniem mikroskopu elektronowego FEI Quanta-650 FEG (parame- try: 15 kV, 8–10 nA, 50 Pa) z analizatorem EDX. Do określe- nia parametrów przestrzeni porowej wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej, przy zastosowaniu aparatu AutoPore 9220 Micromeritics. Wszystkie analizy wykonano zarówno przed, jak i po badaniach eksperymen- talnych reakcji siarko- wodoru ze skałami złożowymi. Parametry solanki złożowej

określono na podstawie atomowej spektrometrii emisyjnej ICP-AES oraz chromatografii gazowej ze spektrometrią mas GC-MS.

W hydrochemicznych badaniach modelowych wykorzy- stano symulator Geochemist's Workbench (GWB) (Bethke, 2008). W obliczeniach zastosowano uproszczone równanie kinetyki rozpuszczania/ krystalizacji, wg Lasaga (1984). Zasto- sowane w modelowaniu stałe tempa reakcji minerałów zaczerpnięto z literatury (np. Palandri, Kharaka 2004). Uzy- skane rezultaty mają charakter orientacyjny, gdyż ze wzglę- du na brak informacji dotyczących tematu parametrów dla Fe₂S₃ w modelowaniu uwzględniono obecność FeS₂.

BADANIA EKSPERYMENTALNE

Badania eksperymen- talne w systemie woda–skała–gaz wykonano w autoklawie Hastelloy EZE Seal firmy Autoclave Engineers. Eksperyment przeprowadzono przy ciśnieniu odpowiadającemu warunkom złożowym (P = 120 barów) oraz temperaturze T = 25°C. Do badań posłużyły 4 próbki skał pochodzące z otworów wiertniczych z terenu bloku ma- łopolskiego (rejon Kęt i Andrychowa). Reprezentowały one dolnodewoński, piaskowcowy poziom wodonośny i charak- teryzowały się strukturą psamitową, dobrym wysortowa- niem oraz średnim stopniem obtoczenia ziaren. W składzie petrograficznym zidentyfikowano liczne okruchy skał krze-

mionkowych, krzemionkowo-ilastych oraz węglanowych (tab. 5). Spoiwo skał było ilasto-dolomityczno-żelaziste, typu kontaktowego. Porowatość efektywna analizowanej przykładowej próbki wynosiła 5,4%.

Próbki skał umieszczono w komorze reakcyjnej autoklawu, który w 3/4 objętości napełniono solanką przygotowaną w warunkach laboratoryjnych (tab. 6), o składzie odpowia- dającym wodom złożowym, a następnie wprowadzono gaz (H₂S). Czas eksperymentu wynosił 90 dni, co umożliwia analizę zmian zachodzących pod wpływem iniekcji gazu do warstwy wodonośnej.

Tabela 5

Przykładowy skład mineralny matrycy skał poziomu wodonośnego

Example mineral composition of the rock matrix of an aquifer

Skład mineralny matrycy skalnej	Kwarc	Muskowit	Kaolinit	Skalenie potasowe	Dolomit	Hematyt	Chloryty
Zawartość [%]	75	13	2	3	4	2	1

Tabela 6

Pierwotny skład wód porowych zastosowany w badaniach eksperymen- talnych

Original pore-water composition applied in experimental tests

Skład solanki	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH
[mg/dm ³]	12 328,7	53,4	1688,3	348,9	20 351,4	3482,5	245,9	7,19

REZULTATY PRAC EKSPERYMENTALNYCH

Przeprowadzona po eksperymencie skaningowa analiza mikroskopowa próbek potwierdziła, zaobserwowane we wszystkich próbkach, rozpuszczanie składników spoiwa (najbardziej widoczne w przypadku hematytu i węglanów) oraz w znacznie mniejszym stopniu – szkieletu ziarnowego

skał. Wśród minerałów wtórnych powstałych w trakcie eksperymentu zidentyfikowano liczne agregaty siarczków żelaza – głównie Fe_2S_3 , rzadziej FeS_2 (fig. 1). Powstawanie rozproszonego pirytu towarzyszyło głównie słabo zaznaczonej degradacji chlorytów.

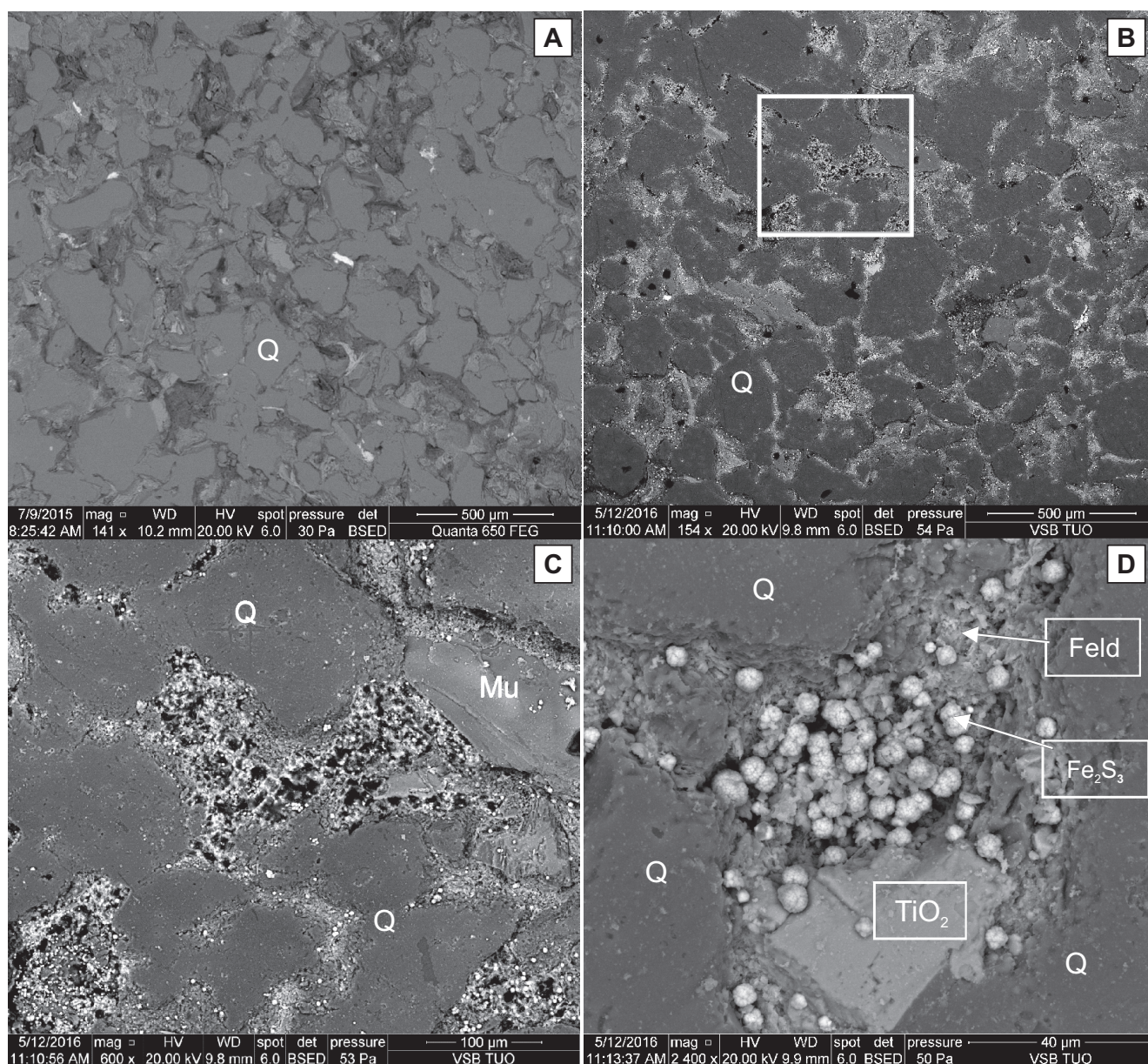


Fig. 1. Fotografie SEM ilustrujące zmiany składu mineralogicznego skał podczas eksperymentu

A. Próbkę przed eksperymentem: Q – ziarna kwarcu, pomiędzy nimi widoczne niezdegradowane spoiwo, nieliczne minerały ciężkie – kolor biały. **B.** Próbkę po eksperymencie. Widoczna degradacja spoiwa i jego wzbogacenie w siarczki żelaza – rozproszone białe punkty. **C.** Ukazana w powiększeniu strefa z ramki B. Degradacja spoiwa doprowadza do powiększenia przestrzeni porowej. Widoczne drobne agregaty siarczków żelaza. **D.** Fe_2S_3 – sferoidalne skupienia siarczku żelaza (III) w otoczeniu ziaren: kwarcu – Q, anatazu – TiO_2 oraz zdegradowanego skalenia potasowego – Feld

SEM images of the changes in mineral composition of rocks during the experiment

A. The sample prior to experiment: stable cement between quartz grains – Q, scarce heavy minerals – white. **B.** The sample after experiment. Degraded cement is enriched in iron oxides – scattered white dots. **C.** Enlarged area shown in frame B. Growth of the pore space due to the cement degradation, apparent small aggregates of iron sulphides. **D.** Fe_2S_3 – spheroidal aggregates of iron (III) sulphide are surrounded by grains of: quartz – Q, anatase – TiO_2 and degraded K-feldspar – Feld

DYSKUSJA

Wzrost aktywności ciśnieniowej H₂S wywołany na skutek wprowadzenia gazu do systemu powodował równoczesne podwyższenie stężenia H₂S_(aq) w wodach porowych oraz wyraźny spadek ich odczynu. Zmiany te były połączone z rozpuszczaniem składników spoiwa oraz powiększaniem

przeźrzeni porowej. Równocześnie następowała krystalizacja minerałów wtórnych, w znacznym stopniu ograniczając wzrost porowatości skał. Spostrzeżenia te potwierdzają wyniki modelowania hydrochemicznego, w którym wtórne siarczki żelaza są reprezentowane przez FeS₂ (fig. 2).

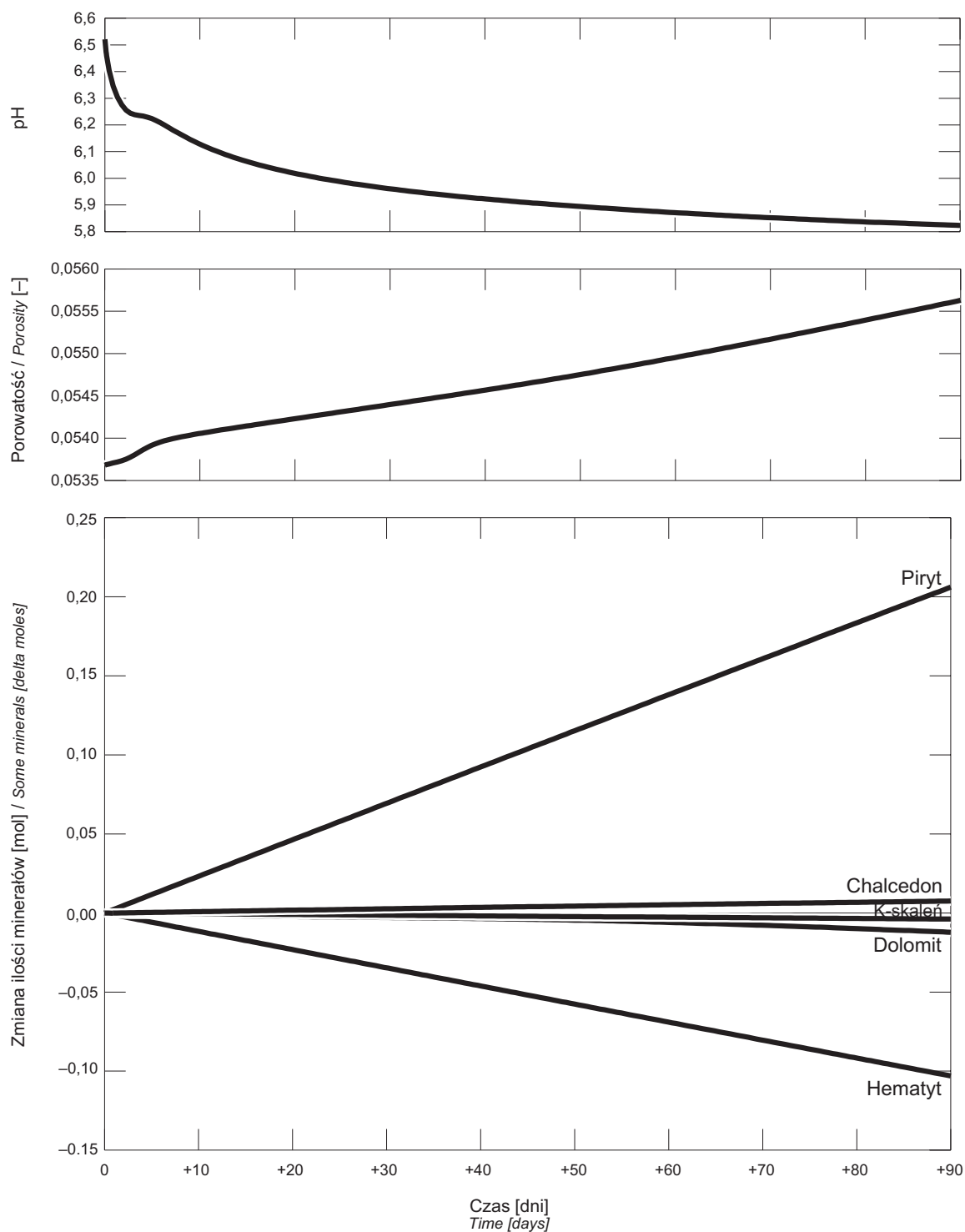


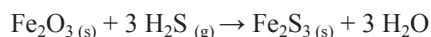
Fig. 2. Uproszczony model zmian pH, porowatości oraz składu mineralnego próbek skał podczas eksperymentu

Simplified model of changes in pH, porosity and mineral composition of rock samples during the experiment

Na podstawie przeprowadzonego modelowania kinetyki reakcji dokonano także wstępnej oceny ilości siarki blokowanej w postaci mineralnej oraz w wodach porowych. Obliczenia przeprowadzono zgodnie z metodyką podaną we wcześniejszych pracach, np. Labus, Bujok, 2011. Czas modelowanej reakcji wynosił 90 dni i odpowiadał początkowemu etapowi iniekcji gazu do warstwy wodonośnej, Przeciętna, obliczona na podstawie modelu, pojemność sekwestracyjna analizowanych próbek wynosiła około 1,3 kg S w postaci mineralnej (fazy: Fe_2S_3 oraz FeS_2) oraz 2,2 kg S w roztworze (głównie w fazach: $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ oraz HS^-). W analizowanym czasie rozkładowi uległo jedynie około 3% obecnego w skale hematytu, będącego substratem zachodzącej w warunkach eksperymentu krystalizacji siarczków żelaza. Można zatem wysunąć przypuszczenie, że analizowane skały mają znaczny potencjał geologicznej sekwestracji H_2S .

Interakcje między tlenkami lub wodorotlenkami żelaza a H_2S są badane najczęściej w kontekście usuwania H_2S

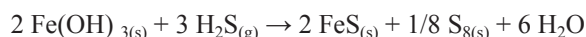
z gazu ziemnego lub koksowniczego. Liczne prace (np. Kattner *et al.*, 1988) wskazują, że produktem początkowej reakcji hematytu z siarkowodorem jest siarczek żelaza (III):



Zwraca się ponadto uwagę na fakt, że Fe_2S_3 jest termodynamicznie nietrwały i rozkłada się, tworząc piryt oraz Fe_3S_4 :



Można w tym miejscu dodać, że blokowanie H_2S w postaci mineralnej jest możliwe także dzięki reakcji z wodorotlenkiem żelaza (III) (np. Davydov *et al.*, 1998):



Należy podkreślić, że przytoczone wyżej równania opisują jedynie stechiometrię reakcji i tym samym sygnalizują ogólne drogi przebiegu analizowanych procesów. W rzeczywistości możliwe są inne, pośrednie etapy tych reakcji.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania eksperymentalne w połączeniu z symulacjami numerycznymi pozwoliły na wstępne określenie wpływu H_2S na skład mineralogiczny i porowatość matrycy skalnej na przykładzie skał reprezentujących dolnodowoński, piaskowcowy poziom wodonośny z rejonu bloku małopolskiego. Sformułowano następujące wnioski:

1. Na podstawie analizy SEM próbek poddanych eksperymentom stwierdzono, że na etapie iniekcji H_2S , procesem dominującym jest rozpuszczanie spoiwa (najbardziej widoczne w przypadku hematytu i węglanów). Zjawisko to potwierdzono także na drodze modelowania hydrogeochemicznego. Obliczone zmiany porowatości były nieznaczne dzięki krystalizacji wtórnych siarczków żelaza,

których objętość bilansowała rozkład pierwotnych minerałów matrycy badanych skał.

2. Dominującym minerałem wtórnym zidentyfikowanym w próbkach poddanych reakcji jest siarczek żelaza (III).
3. Pojemność sekwestracyjna oszacowana na podstawie kinetycznego modelu reakcji wynosi dla analizowanych formacji ok. 1,3 kg S w postaci mineralnej oraz 2,2 kg S w roztworze. Wysunięto przypuszczenie, że składowania analizowane skały mają znaczny potencjał geologicznej sekwestracji H_2S w dłuższym horyzoncie czasowym.

Przedstawione rezultaty uzyskano w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/B/ST10/00416.

LITERATURA

- BACHU S., BUSCHKUEHLE M., HAUG K., MICHAEL K., 2008 — Subsurface characterization of the Pembina-Wabamun acid gas injection area. Special report 093. Energy Resources Conservation Board 2008.
- BETHKE C.M., 2008 — Geochemical and biogeochemical reaction modeling. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
- DAVYDOV A.D., CHUANG D.T., SANGER A.R.J., 1998 — Mechanism of H_2S Oxidation by Ferric Oxide and Hydroxide Surfaces. *Phys. Chem.*, **102**: 4745–4752.
- GUNTER W.D., PERKINS E.H., HUTCHEON I., 2000 — Aquifer disposal of acid gases: modelling of water–rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.*, **15**: 1085–1095.
- HOLLOWAY S., 2005 — Underground sequestration of carbon dioxide: A viable greenhouse gas mitigation option. *Energy*, **30**: 2318–2333.
- KATTNER J.E., SAMUELS A., WENDT R.P.J., 1988 — Iron oxide slurry process for removing hydrogen sulfide *Petr. Technol.*, **40**, 9: 1237.
- LABUS K., BUJOK P., 2011 — CO_2 mineral sequestration mechanisms and capacity of saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (Central Europe) – modeling and experimental verification. *Energy*, **36**: 4974–4982.
- LASAGA A.C., 1984 — Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geoph. Res.*, **89**: 4009–4025.
- LUBAŚ J., STOPA J., 2003 — Doświadczenia i osiągnięcia górnictwa naftowego w zakresie zatłaczania gazów kwaśnych do stref złożowych – Polish oil industry's experience and achievements on underground disposal of acid gas. *Polityka Energetyczna*, **6**: 345–355.
- PALANDRI J.L., KHARAKA Y.K., 2004 — A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for applica-

- tion to geochemical modeling. US Geological Survey Open File Report 2004, **1068**: 1–64.
- SZOTT W., GOŁĄBEK A., MIŁEK K., 2009 — Symulacyjne badanie procesów sekwestracji gazów kwaśnych w wodach podścielających złoża naftowe. *Pr. Inst. Nafty i Gazu*, **165**: 1–89.
- TARKOWSKI R., WDOWIN M., 2011 — Petrophysical and mineralogical research on the influence of CO₂ injection on Mesozoic reservoir and caprocks from the Polish Lowlands. *Oil and Gas Science and Technology*, **66**: 137–150.
- XU T., APPS J.A., PRUESS K., YAMAMOTO H., 2007 — Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Chem. Geol.*, **242**: 319–346.
- ZHANG W., XU T., LI Y., 2011 — Modeling of fate and transport of co-injection of H₂S with CO₂ in deep saline formations. *J. Geoph. Res.*, **116**, B02202: 1–13.

SUMMARY

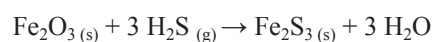
The interest in the interactions of mixtures of acid gases (CO₂, H₂S) with geological formations is closely related to the issues concerning the greenhouse effect and methods of its abatement. Despite numerous publications on this subject there is still a need to improve knowledge about the phenomena occurring in the hydrogeochemical systems under the impact of acid gases or mixtures thereof, and especially those which are composed of the highly aggressive and toxic substances such as hydrogen sulphide. Just this issue is the subject of the presented work.

Experimental tests in the system water–rock–gas were performed in an autoclave during 90 days at conditions corresponding to the reservoir pressure – 120 bar, and temperature T = 25°C. Core samples representing the Upper Devonian aquifer of the Malopolska Block were used in the experiments.

The scanning microscopic analysis of samples, carried out after the experiment, confirmed the dissolution of the cement (most evident in the case of hematite and carbonates)

and, to a much lesser extent, of the skeletal grains. Among the secondary minerals formed during the experiment, we identified numerous aggregates of iron sulphides – mainly Fe₂S₃, rarely FeS₂.

The main process leading to hydrogen sulphide mineral trapping is its reaction with hematite, leading to the formation of iron (III) sulphide:



Based on the modeling kinetic reactions (by means of the Geochemist's Workbench simulator) we also made a preliminary assessment of the amounts of sulphur blocked in the mineral form and in solution. The average calculated sequestration capacity per cubic metre of the formation reached 1.3 kg S in mineral phases (Fe₂S₃ and FeS₂), and 2.2 kg S in solution (mainly H₂S_(aq) and HS⁻) for the modelled reaction time – 90 days. On this basis, it was hypothesized that the analyzed rocks have significant potential for geological sequestration of H₂S in the long term.

