

MODELOWANIE POTENCJALNYCH EFEKTÓW GEOCHEMICZNYCH ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII HORYZONTALNYCH BARIER KRZEMIANOWYCH

MODELLING THE POTENTIAL GEOCHEMICAL EFFECTS OF THE TECHNOLOGY OF HORIZONTAL SILICATE BARRIERS APPLICATION

KRZYSZTOF LABUS¹, RENATA CICHA-SZOT², SŁAWOMIR FALKOWICZ², NORBERT MADETKO³

Abstrakt. Technologia Horyzontalnych Barierek Krzemianowych (THBK) może być uważana za jedną z metod ochrony wód gruntowych przed dopływem zanieczyszczeń. Do zidentyfikowania potencjalnych efektów geochemicznych użycia THBK w piaszczystych warstwach wodonośnych wykorzystano modelowanie geochemiczne: równowagowe, dróg reakcji i transportu reaktywnego. W artykule omówiono symulację rozprzestrzeniania się cieczy zabiegowej, zatłaczanej do warstwy piaszczystej o założonej miąższości 0,5 m. Symulacja nie bierze pod uwagę oddziaływania cieczy zabiegowej na głębsze strefy warstwy wodonośnej.

Słowa kluczowe: modelowanie geochemiczne, interakcje woda-skała-gaz bariera iniekowana, żel krzemianowy, THBK, ochrona wód podziemnych.

Abstract. The Technology of Horizontal Silicate Barriers (THSB) can be considered as a way of protecting groundwater against the inflow of pollutants. To identify potential geochemical effects of THSB technology in sandy aquifers, geochemical modelling (equilibrium, reaction path and reactive transport) was used. The paper discusses the simulation of the migration of working fluid injected into a sandy layer with the assumed thickness of 0.5 m. The simulation does not take into account the fluid impact on the deeper zones of the aquifer.

Key words: geochemical modelling, water-rock-gas interactions, injected barrier, silicate gel, groundwater protection.

WSTĘP

Na terenie Polski nadal istnieją nieodpowiednio zabezpieczone stare składowiska odpadów, z których zanieczyszczenia uwalniane są do wód podziemnych. Dotychczas brak było bezwypokopowej technologii pozwalającej w ekonomiczny i szybki sposób zablokować infiltrację tych zanieczyszczeń. Z tego powodu Technologia Horyzontalnych Barierek Krzemianowych (THBK), rozwijana przez INiG-PIB wraz z geoinżyn-

nieryjną firmą Soley sp. z o.o., wydaje się być ważnym krokiem w kierunku ochrony jakości wód podziemnych (fig. 1).

Od lat dwudziestych XX w. jest rozwijana metoda zatłaczania do warstw wodonośnych/złożowych preparatów, m.in. na bazie krzemianów, które przyczyniają się do likwidacji ich własności filtracyjnych. Preparaty te mogą mieć zastosowanie w przypadku warstw o pierwotnej przepuszczalności do 10 mD (Falkowicz i in., 2017). Krzemiany są od dawna stosowane w wielu gałęziach przemysłu, co wiąże

¹ Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; email: krzysztof.labus@polsl.pl.

² Instytut Nafty i Gazu – PIB (INiG-PIB), ul. Lubicz 25A, 30-001 Kraków; email: cicha@inig.pl, falkowicz@inig.pl.

³ Soley Sp. z o.o., ul. Przemysłowa 33, 32-083 Balice; email: n.madedko@soley.pl.

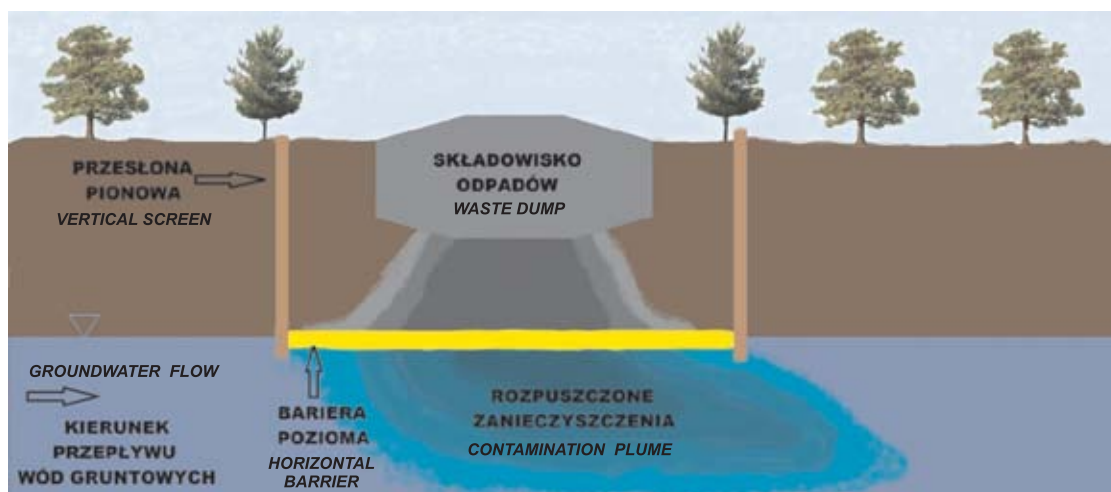


Fig. 1. Schemat przykładowego zabezpieczenia składowiska barierą THBK

An example scheme of a waste disposal site protected by a THSB barrier

się z ich unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, niskimi cenami oraz neutralnością wobec środowiska. Te właśnie cechy leżą u podstaw THBK, technologii iniekcyjnej, w której jednym narzędziem wiertniczym rozdzielnie zatłacza się do warstwy wodonośnej modyfikowany koloidalny roztwór krzemianu sodu a poniżej ditlenek węgla (CO_2), będący katalizatorem reakcji żelowania krzemianu. Wynoszony siłą wyporu ditlenek węgla napotyka zatłaczany krzemian sodu i, obniżając jego wyjściowe pH, inicjuje proces przejścia zol-żel (Falkowicz, Cicha-Szot, 2018). W tym miejscu warstwa wodonośna traci swoje właściwości filtracyjne i powstaje pozioma bariera izolacyjna (fig. 2). Ze względów praktycznych, tworząc rozwiązania stosowane w THBK, dążono do tego, aby z pojedynczego odwiertu uzyskiwać barierę o jak największej powierzchni.

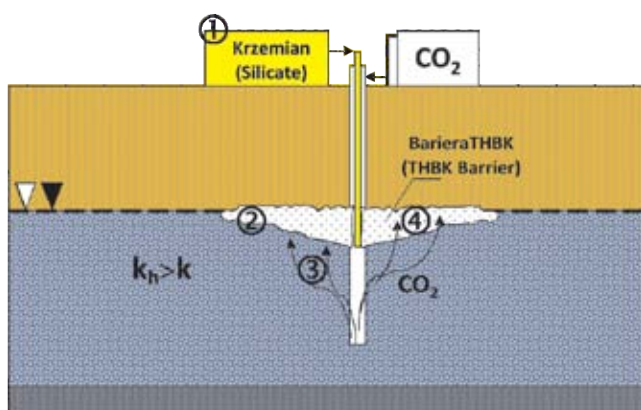


Fig. 2. Schemat ideowy etapów modelowania geochemicznego (objaśnienia w tekście)

Schematic diagram of geochemical modelling stages (explanations in the text)

BADANIA MODELOWE

Zasadniczym celem pracy było wskazanie potencjalnych efektów geochemicznych zastosowania THBK w przykładowej warstwie wodonośnej. Przy zastosowaniu modułowego symulatora geochemicznego The Geochemists' Workbench (GWB 10.0) (Bethke, 2008) analizowano interakcje pomiędzy substancjami wprowadzonymi do górotworu w celu wytworzenia barier, a matrycą skalną warstw wodonośnych i wypełniającymi je wodami porowymi o zdefiniowanym składzie chemicznym. Prace podzielono na następujące etapy, realizowane przy użyciu odpowiednich modułów GWB (fig. 2):

1. Określenie składu roztworu krzemianowego stosowanego w THBK – moduł React.
2. Prześledzenie zmian chemizmu wód porowych i zmian mineralogicznych w poziomie wodonośnym, pod wpływem rozprzestrzeniania się roztworu krzemianowego – moduł X2t.
3. Ocena zmian chemizmu wód porowych i zmian mineralogicznych ośrodka wodonośnego po wprowadzeniu do niego CO_2 – środka żelującego (poniżej strefy iniekcji roztworu krzemianowego – moduł React).
4. Określenie efektów interakcji pomiędzy zatłoczonym CO_2 , a wodą porową wraz z roztworem krzemianowym i matrycą poziomu wodonośnego – moduł React.

Przeprowadzone symulacje wymagały zgromadzenia danych wejściowych, opisujących następujące aspekty budowy modelu:

- skład mineralny warstwy wodonośnej, traktowanej jako zespół minerałów będących reagentami w reakcjach kinetycznych;
- tempo kinetyki reakcji oraz powierzchnia właściwa poszczególnych minerałów;
- skład wód porowych;
- porowatość warstwy wodonośnej;
- parametry pola przepływu cieczy oraz dyspersji substancji w domenie modelu;

- skład roztworu krzemianowego stosowanego w zabiegu THBK i tempo jego iniekcji;
- aktywność ciśnieniowa gazu CO_2 stosowanego w zabiegu THBK.

Interakcje pomiędzy substancjami wprowadzonymi do górotworu w celu wytworzenia barier THBK a matrycą skalną i wypełniającymi je wodami porowymi analizowano na przykładzie poziomu wodonośnego o porowatości 20%, zbudowanego z piasku kwarcowego (79,9% obj.) i dolomitu (0,01% obj.).

OKREŚLENIE SKŁADU ROZTWORU KRZEMIANOWEGO STOSOWANEGO W ZABIEGU THBK

Pierwszym etapem prac było określenie składu roztworu krzemianowego wykorzystanego w następujących krokach symulacji. Do tego zadania wykorzystano modelowanie reakcji pomiędzy wodą technologiczną a danym zestawem składników chemicznych; w tym celu zastosowano moduł React. Pozwala on na tworzenie modeli dróg reakcji, poprzez które system ma możliwość wymiany masy lub energii ze swym otoczeniem. W modelach tych za punkt wyjścia przyjmuje się obliczenie specjacji w roztworze początkowym, lecz następnie dokonują krokowo kolejnych obliczeń tego typu, w celu udokumentowania zmian w analizowanym systemie, związanych ze zmianami temperatury, Eh, pH, aktywnością ciśnieniową gazów, stężeniami faz w roztworze lub ich kombinacjami. Umożliwia to prognozowanie zmian chemizmu roztworów, składu mineralnego reagentów i wymiany masy wzdłuż założonej drogi reakcji. Wykonana symulacja pozwoliła na uzyskanie uproszczonego roztworu, zawierającego: 860 ml H_2O , 134 ml szkła wodnego o module krzemianowym – Mk 3,2 Na_2SiO_3 , 7 ml 85% kwasu mrówkowego.

Symulację składu roztworu przeprowadzono w następujących etapach:

1. Przygotowanie szkła wodnego. Do 1 dm³ wody, o składzie odpowiadającym wodzie destylowanej, dodano 4,73 mol SiO_2 oraz 0,87 mol Na_2SiO_3 . Uzyskano roztwór szkła wodnego o module krzemianowym (Mk) równym 3,2, pH = 10,8 i gęstości 1,37 g/cm³ oraz zawartości tlenków SiO_2 i Na_2O równej 39%, co odpowiada parametrom specyfikacji szkła wodnego R-137. Roztwór ten znajduje się w stanie silnego przesylenia fazą krzemianową (krzemionką amorficzną).

2. Przygotowanie roztworu szkła wodnego. Do 0,860 dm³ wody o składzie odpowiadającym wodzie wodociągowej Krakowa ze stacji uzdatniania Dłubnia, dodano szkło wodne w ilości 0,137 dm³, o składzie uzyskanym w etapie 1 symulacji.

3. Przygotowanie cieczy zabiegowej – roztworu szkła wodnego, z dodatkiem kwasu mrówkowego: do 0,998 dm³ roztworu szkła wodnego, uzyskanego w etapie 2 symulacji, dodano 2,75 ml 85% roztworu HCOOH (2,8 g HCOOH w 0,5 ml wody), uzyskując roztwór o pH = 9,98, lepkości 1,176 cp i gęstości 1,028 g/ml. Modelowana ciecz stanowi roztwór zawierający Na_2SiO_3 w stężeniu ok. 5,3%.

MODEL ZMIAN CHEMIZMU WÓD POROWYCH I ZMIAN MINERALOGICZNYCH W POZIOMIE WODONOŚNYM POD WPŁYWEM ROZPRZESTRZENIANIA SIĘ ROZTWORU KRZEMIANOWEGO

W celu zobrazowania scenariuszy rozprzestrzeniania się iniekowanych cieczy podczas stosowania THBK wykorzystano moduł X2t. umożliwiający konstruowanie dwuwymiarowych modeli transportu i reakcji, w których, w zadanej domenie przestrzennej, są usytuowane punkty, dla których wykonywano obliczenia modelowe typu dróg reakcji. Transport masy, rozpatrywany w poszczególnych modelach, pozwala na opisanie przepływu roztworu i transportu substancji wewnątrz domeny, z uwzględnieniem procesów adwekcji, dyspersji i dyfuzji. W symulacji należało określić skład mineralogiczny matrycy skalnej oraz skład roztworu porowego. Symulacja zakłada, że dwuwymiarowa domena modelu, jest zasilana przez roztwór o zadanym składzie i objętości (np. równej pewnemu ułamkowi przestrzeni porowej), który, przemieszczając się, reaguje z pozostałymi składnikami systemu. Symulacja wymagała też określenia pola przepływu wewnątrz domeny (w tym np. różnicy ciśnień na wejściu i wyjściu z modelu oraz wydatku iniekcji cieczy otworami). Celem modelowania było prześledzenie rozwoju zmian w symulowanym poziomie wodonośnym pod wpływem zabiegu THBK. Zakładano, że wprowadzenie cieczy zabiegowej do środowiska poziomu wodonośnego może spowodować zarówno zmiany chemizmu wód porowych, jak i składu mineralogicznego matrycy ośrodka wodonośnego. Ponadto iniekcja wywołuje zmiany w polu hydrodynamicznym poziomu wodonośnego na skutek wprowadzania dodatkowej objętości medium pod danym ciśnieniem roboczym, w określonym czasie.

Założenia modelu są następujące:

1. Warstwa wodonośna symulowana jest w domenie prostokątnej, o wymiarach 200 × 200 m. Domena składa się z 25 wierszy, po 25 komórek w każdej. Miąższość strefy warstwy wodonośnej, do której następuje iniekcja, wynosi 0,5 m (uproszczenie to nie pozwala na uwzględnienie mieszania cieczy roboczej z wodami porowymi stref niżej leżących). Pole hydrodynamiczne: granice modelu lewa i prawa – otwarte, pozostałe granice – zamknięte dla przepływu. Przepływ wód podziemnych jest wymuszony wynoszącą 1 bar różnicą ciśnień pomiędzy lewą (wejściową) granicą modelu, a granicą prawą (wyjściową) (Cicha-Szot i in., 2018).

3. Otwory iniekcyjne (9 otworów, w siatce kwadratowej, w węzłach co 8 m) usytuowano w lewym fragmencie modelu. Zależnie od rozpatrywanego przypadku otwory pracują z wydatkiem 0–36 m³/d. Czas iniekcji wynosi od 0 do 3 godzin.

4. Charakterystyka cech symulowanego ośrodka wodonośnego: współczynnik dyfuzji – $1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, porowatość – 20%, przewodnictwo cieplne – $4 \cdot 10^{-3}$ cal/cm·s·°C (1,675 W/m·K), stała dyspersji: podłużnej 100 cm, poprzecznej 20 cm, przepuszczalność – 1 D.

5. W skład matrycy skalnej wchodziły minerały, których parametry kinetyki reakcji zaczerpnięto z literatury (Palandri, Kharaka, 2004) lub obliczone na podstawie publikowanych informacji. Powierzchnia właściwa ziaren mineralnych jest obliczona na podstawie modelu sferycznego. Porowatość systemu wynika z proporcji pomiędzy objętością roztworu oraz sumy objętości roztworu i matrycy skalnej, i jest równa porowatości w danej komórce domeny modelu 2D.

Skład wód porowych ośrodka wodonośnego przyjęto arbitralnie w taki sposób, aby w przybliżeniu odpowiadał on płytkim niezanieczyszczonym wodom podziemnym. W tym celu założono początkowy skład wód (pH = 7,4, stężenia: Na^+ – 23 mg/dm³, Ca^{2+} – 30 mg/dm³, Mg^{2+} – 10 mg/dm³, Cl^- – 36 mg/dm³, SO_4^{2-} – 253 mg/dm³, HCO_3^{2-} – 130 mg/dm³), który następnie doprowadzono do równowagi hydrochemicznej z minerałami tworzącymi matrycę warstwy wodonośnej, uzyskując roztwór odpowiadający wodom podziemnym. Do realizacji tego etapu modelowania wykorzystano pakiet React oprogramowania GWB. W celu kontroli migracji cieczy roboczej w ośrodku wodonośnym zadano w niej sztucznie stężenie bromków – składnika konserwatywnego – wynoszące 0,1 mmol Br/kg roztworu.

Analiza warunków przepływu podczas iniekcji cieczy krzemianowej dowodzi, że średnie prędkości przepływu porowego cieczy w strefie okalającej zespół otworów iniekcyjnych sięgają 19,5 m/d w pobliżu lewej (fig. 3), otwartej granicy modelu (leży ona relatywnie blisko otworów). Po zaprzestaniu iniekcji prędkości przepływu porowego powracają do naturalnych, wymuszonych jedynie różnicą wysokości hydraulicznej na krańcach modelu i wynoszą ok. 0,2 m/d.

W poziomie wodonośnym, w którym odczyn wód podziemnych wynosi ok. 7,4 pH, iniekcja roztworu krzemianowego wymusza jego wzrost w zasięgu do ok. 6 m od osi otworu, maksymalnie do wartości 9,4. Proces rozpuszczania pierwotnego dolomitu nie jest obserwowany, ponadto minerały wtórne, które teoretycznie mogą krystalizować w matrycy skalnej – dolomit o uporządkowanej strukturze oraz krzemionka amorficzna (fig. 3) – powstają w niewielkich ilościach (udziały odpowiednio ok. 0,001 i 0,0018%), co praktycznie pozostaje bez wpływu na porowatość warstwy wodonośnej. Po przerwaniu iniekcji roztworu, w istniejących warunkach pH, obydwie te fazy nie ulegają wyraźnemu rozpuszczeniu. Krystalizacja dolomitu uporządkowanego wywołuje spadek stężeń wodorowęglanów, jak również jonów wapnia i magnezu, co wydaje się zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia tempa żelowania roztworu krzemianowego.

OCENA ZMIAN CHEMIZMU WÓD POROWYCH I SKŁADU MINERALNEGO OŚRODKA WODONOŚNEGO POD WPLYWEM INIEKOWANIA CO_2

Technologia THBK zakłada, że do warstwy wodonośnej, poniżej strefy nasyconej cieczą krzemianową, będzie zatłaczany gazowy CO_2 w celu obniżenia pH środowiska i zainicjowania przejścia zolu w żel. Ten etap modelowania miał za zadanie określenie konsekwencji geochemicznych, jakie wywoła wzrost ciśnienia parcjalego CO_2 w strefie poziomu

wodonośnego, wypełnionej wodami porowymi. W tym celu, stosując pakiet React programu GWB, wykonano odpowiednie modele kinetyki reakcji (modele dróg reakcji). Metodyka opisana jest szerzej m.in. w pracach Labusa i Bujoka (2011) oraz Tarkowskiego i in. (2010). Modele te nie uwzględniają zmian w polu hydrodynamicznym poziomu wodonośnego, na skutek wprowadzania gazu pod danym ciśnieniem roboczym w określonym czasie. Oznacza to, że dla danego, reaktywnego roztworu, jego ładunek jest związany jedynie z tempem reakcji chemicznych wzbogacających lub zubożających jego skład (np. w wyniku rozpuszczania gazu lub minerałów matrycy skalnej, bądź wytrącania faz mineralnych).

Założenia modelu kinetyki oddziaływania CO_2 z wodą porową są następujące:

1) w skład matrycy skalnej wchodziły minerały, które znajdowały się w niej pierwotnie; proporcje objętości mineralnych, parametry kinetyki reakcji i powierzchnia właściwa ziaren mineralnych są identyczne jak w poprzednio opisanych modelach 2D;

2) skład wód porowych jest określony poprzez modelowanie równowagi chemicznej ze składnikami matrycy skalnej. Początkowa porowatość systemu wynika z proporcji pomiędzy objętością roztworu oraz sumy objętości roztworu i matrycy skalnej, i jest równa 20%;

3) w analizowanym systemie jest zwiększana aktywność ciśnieniowa CO_2 , co symuluje wzrost ciśnienia parcjalego gazu, do wartości 0,5 bar, na skutek jego zatłaczania w czasie 2 h;

4) po zakończeniu zatłaczania CO_2 występuje, trwający 10 dni, symulowany przepływ wód o pierwotnym składzie i objętości równej pięciokrotnej wielkości przestrzeni porowej, co odpowiada rozcieńczaniu wód w strefie, w której odbywała się iniekcja.

W analizowanym poziomie wodonośnym, zbudowanym z piasku kwarcowego i dolomitu, początkowy odczyn wód porowych wynoszący ok. 7,4 pH, spada po iniekcji CO_2 do ok. 5,9 (fig. 4). Nieznaczny wzrost obliczonej porowatości systemu (ok. 0,009%), którego nie jest w stanie zrównoważyć krystalizacja dolomitu (0,00012 mol), wynika ze wzrostu objętości roztworu, na skutek rozpuszczania iniekowanego gazu. Obecne w roztworze specjacje krzemianowe, głównie H_3SiO_4^- i $\text{MgH}_3\text{SiO}_4^+$ ulegają przekształceniu, tworząc formę H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2(\text{aq})$ w notacji użytej bazy danych termodynamicznych – *thermo.dat*). W początkowym etapie zatłaczania zauważalnie także spadek koncentracji wodorowęglanów oraz związana z krystalizacją dolomitu konsumpcja jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , powodująca redukcję ich stężeń w wodach porowych (fig. 4).

Po zaprzestaniu zatłaczania CO_2 i wymianie wód, odpowiadającej pięciokrotnej objętości przestrzeni porowej, system powraca do stanu pierwotnego. Odczyn wód porowych osiąga wartość ok. 7,4 pH (fig. 5); równocześnie jest zauważalny spadek porowatości systemu, związany z krystalizacją form SiO_2 i dolomitu, co potwierdzają wartości indeksów nasycenia, bardzo zbliżone do początkowych. Zwraca uwagę fakt, że krzemionka amorficzna, która znajdowała się na granicy nasycenia, ma wówczas tendencję do krystalizacji.

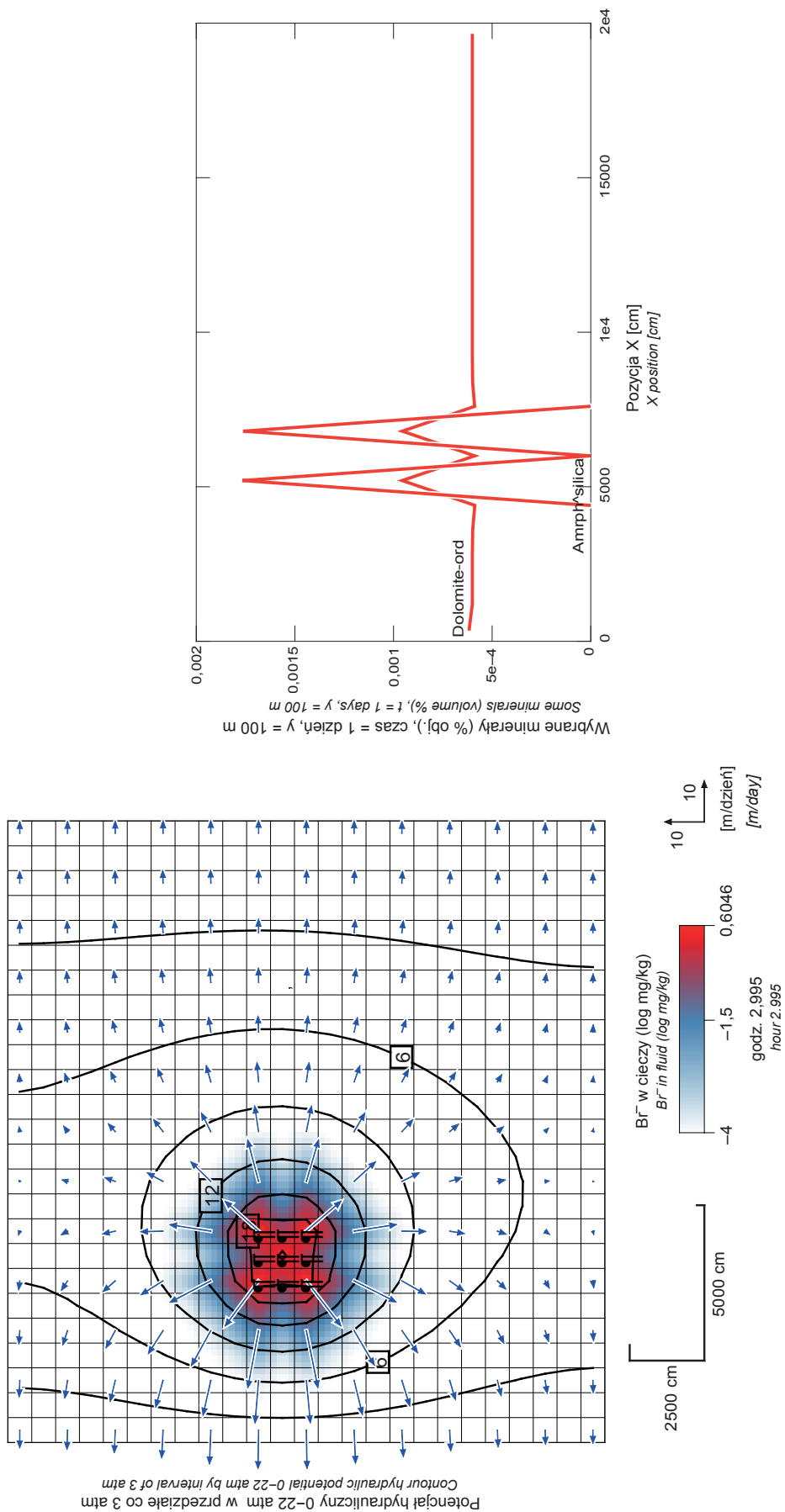


Fig. 3. Kierunki i średnie prędkości przepływu porowego, na tle zasięgu znacznika (Br) – po 3 h; udział krzemionki amorficznej i dolomitu uporządkowanego w matrycy poziomu wodonośnego po czasie 24 h

Directions and average pore flow rates against the background of the marker (Br) and hydrodynamic field lines – after 3 h; the fraction of amorphous silica and dolomite ordered in the aquifer matrix after 24 h

OKREŚLENIE EFEKTÓW INTERAKCJI POMIĘDZY
ZATŁOCZONYM CO_2 A WODĄ POROWĄ WRAZ
Z ROZTWOREM KRZEMIANOWYM I MATRYCĄ
POZIOMU WODONOŚNEGO

Ostatni etap modelowania miał na celu określenie geochemicznych efektów, jakie mogą wystąpić pod wpływem wzrostu ciśnienia parcjalnego CO_2 . Ciśnienie to jest związane z zatłaczaniem gazu, w celu przyspieszenia procesu żelowania w strefie poziomu wodonośnego, nasyconej roztworem krzemianowym. Zastosowano tutaj modelowanie kinetyki reakcji, przy pomocy modułu React.

Założenia modeli są następujące:

1) fragment systemu warstwy wodonośnej, o objętości 32 m^3 ($8 \times 8 \times 0,5\text{ m}$), odpowiadający pojedynczej komórce domeny modelu 2D – transportu i reakcji – opisywany przez zespół minerałów matrycy skalnej oraz roztwór cieczy zabiegowej w wodach porowych;

2) w skład matrycy skalnej wchodzi zarówno minerały, które znajdowały się w niej pierwotnie (kwarc i dolomit), jak i te, które prawdopodobnie będą krystalizowały na skutek interakcji z cieczą krzemianową (dolomit o uporządkowanej strukturze oraz krzemionka amorficzna). Objętość minerałów jest obliczona na podstawie modelu 2D, dla czasu iniekcji tej cieczy – 3 h;

3) roztwór cieczy zabiegowej w wodach porowych ma skład i objętość obliczoną na podstawie modelu 2D, dla czasu iniekcji – 3 h. Wartości te wynikają z interakcji z pierwotnym roztworem porowym i matrycą skalną poziomu wodonośnego;

4) porowatość systemu wynika z proporcji pomiędzy objętością roztworu a sumą objętości roztworu i matrycy skalnej i jest równa porowatości w danej komórce domeny modelu 2D po zakończeniu iniekcji roztworu krzemianowego, czyli po czasie 3 h;

5) Zatłaczanie CO_2 modelowano poprzez zwiększanie jego aktywności ciśnieniowej w analizowanym systemie do

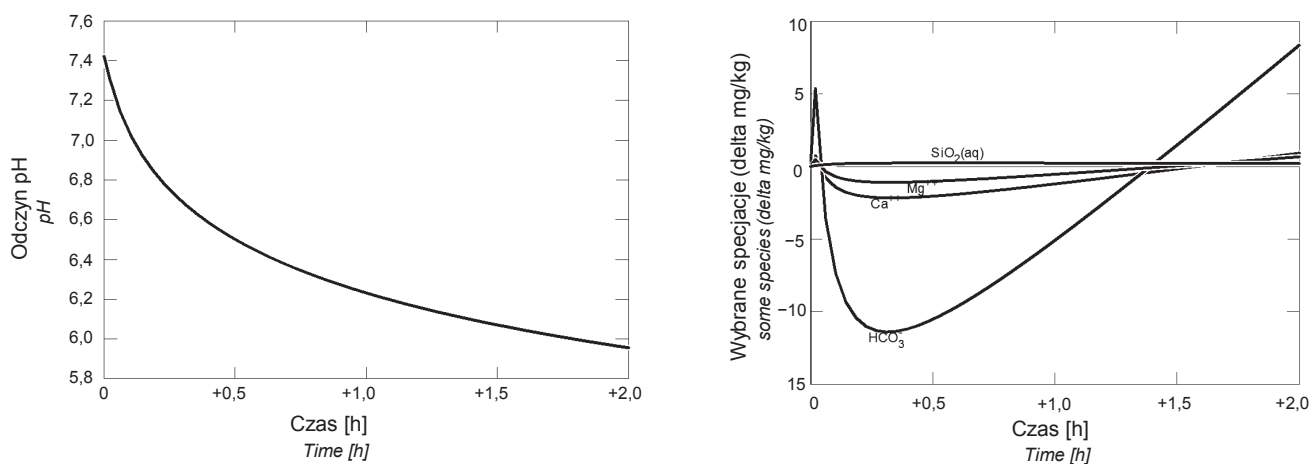


Fig. 4. Zmiany pH oraz stężeń wybranych substancji w wodach porowych pod wpływem zatłaczania CO_2 po czasie $t = 2\text{ h}$

Changes in pH, and concentrations of selected species in pore waters under the influence of CO_2 injection after 2 h

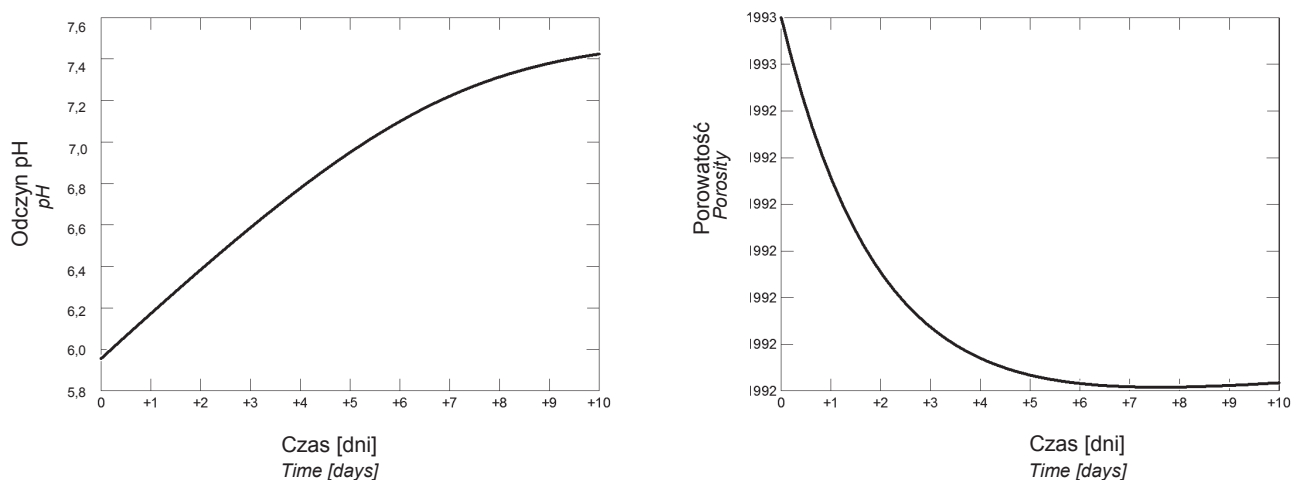


Fig. 5. Zmiany pH i porowatości 10 dni po zakończeniu zatłaczania CO_2

Changes in pH and porosity 10 days after the end of CO_2 injection

wartości 0,5 bar po czasie 2 h, co symuluje wzrost ciśnienia parcjalnego gazu.

Odczyn roztworu cieczy zabiegowej w wodach porowych poziomu wodonośnego wynosił początkowo ok. 9,4 pH, a po iniekcji CO₂, spadł do ok. 5,7. Nieznaczny wzrost porowatości systemu, wynoszący ok. 0,01%, był związany ze wzrostem objętości roztworu, na skutek rozpuszczania w nim iniekowanego gazu oraz dolomitu. Krystalizacja faz wtórnych nie miała praktycznie wpływu na porowatość. Obecne w roztworze specjacje krzemianowe, głównie NaH₃SiO₄ oraz H₃SiO₄⁻, uległy rozkładowi, generując formę SiO₂(aq). Zauważalny był także niewielki wzrost koncentracji wodorowęglanów i NaHCO₃ oraz związany z rozkładem dolomitu – przyrost stężeń jonów Mg²⁺ (fig. 6).

Roztwór cieczy zabiegowej w wodach porowych poziomu wodonośnego wykazuje przesylenie względem krzemianów oraz węglanów (tab. 1). Po zatłoczeniu CO₂ zaobserwowano zaś niedosylenie tymi ostatnimi. Zwraca uwagę fakt, że krzemionka amorficzna, która znajdowała się na granicy nasycenia, miała wówczas tendencję do krystalizacji.

Tabela 1

Wskaźniki nasycenia (SI) mieszaniny cieczy zabiegowej i wód porowych względem faz mineralnych przed i po zatłoczeniu CO₂

Saturation indices (SI) of selected minerals in the mixture of working fluid and pore water before and after CO₂ injection

Minerał Mineral	SI	
	przed iniekcją before injection	po iniekcji after injection
Dolomit	3,4266	≤ -3,0
Magnezyt	0,8728	-2,4627
Kalcyt	0,8620	-2,4678
Kwarc	1,3996	1,6472
Chalcedon	1,0889	1,3665
Krzemionka amorf.	0,0003	0,2779

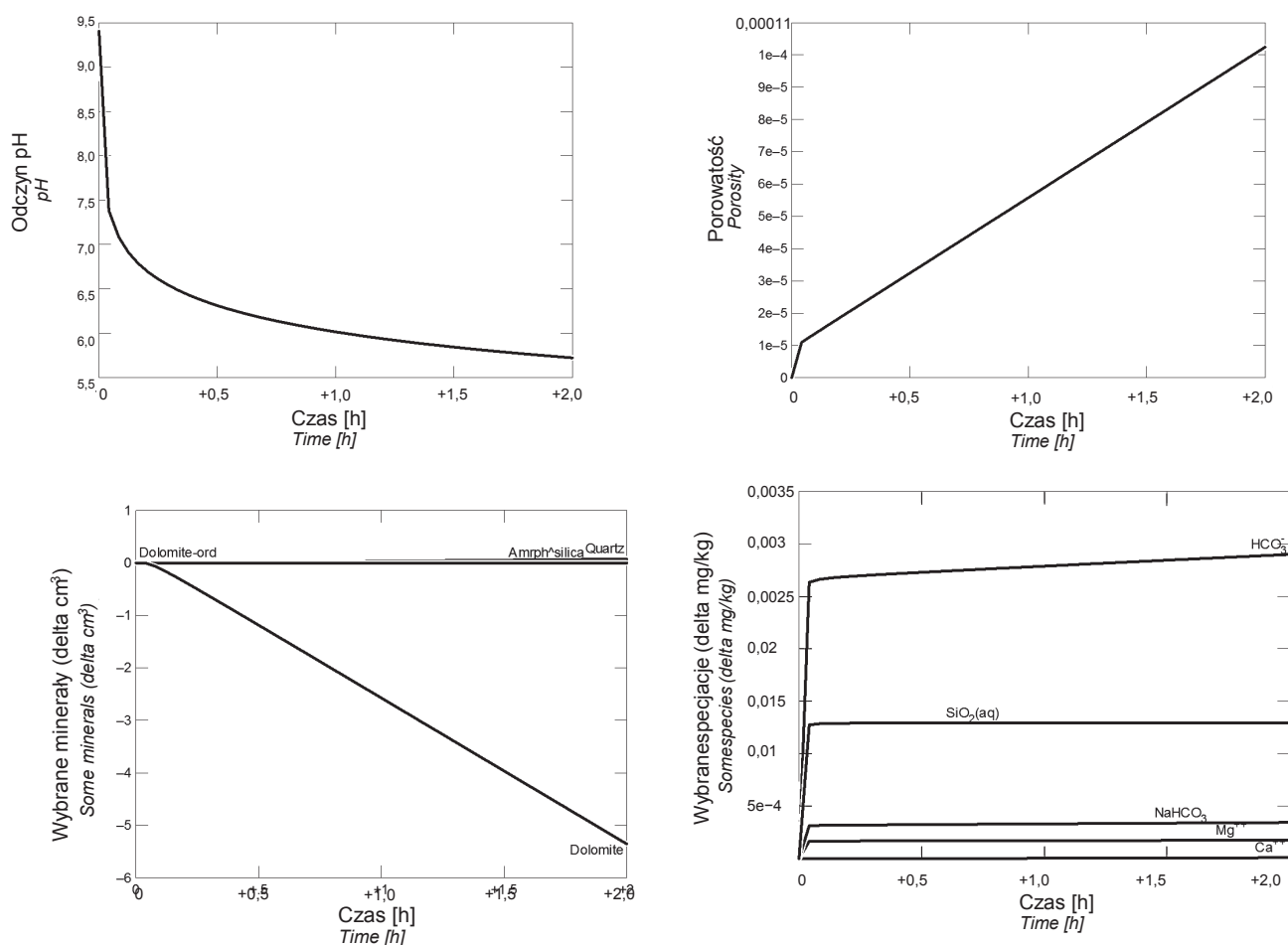


Fig. 6. Zmiany pH, porowatości, objętości niektórych minerałów oraz stężeń wybranych substancji, w roztworze cieczy zabiegowej w wodach porowych poziomu wodonośnego po 2 h zatłoczenia CO₂

Changes in pH, porosity, volume of some minerals and concentrations of selected species, in the working fluid solution in pore water after 2 h of CO₂ injection

PODSUMOWANIE

Przy zastosowaniu modelowania geochemicznego określono potencjalne efekty geochemiczne i mineralogiczne zastosowania THBK w przykładowej warstwie wodonośnej. Modelowanie równowagowe, dróg reakcji oraz reaktywnego transportu przeprowadzono dla modelu ośrodka wodonośnego o porowatości 20%, zbudowanego z piasku kwarcowego (79,9% obj.) i dolomitu (0,01% obj.).

Przeprowadzone symulacje nie odnoszą się do efektów blokowania przestrzeni porowej przez wytwarzane żełe krzemianowe a jedynie pozwalają na analizę i prognozowanie zjawisk geochemicznych zachodzących w systemie ciecz zabiogowa-skała-woda porowa. Wnioski płynące z przeprowadzonych badań modelowych są następujące:

1. Iniekcja cieczy krzemianowej do poziomu wodonośnego wywołuje, w zasięgu do ok. 6 m od osi otworu iniekcyjnego, wzrost pH od wartości 7,4 do 9,4. Krystalizacja dolomitu uporządkowanego wywołuje m.in. spadek stężeń jonów wapnia i magnezu, co wydaje się zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia tempa żelowania roztworu krzemianowego.

2. Zatlaczanie CO₂, prowadzone w celu przyspieszenia procesu żelowania, przez strefę poziomu wodonośnego położoną poniżej miejsca iniekcji cieczy krzemianowej, powoduje spadek pH do wartości ok. 5,9. Po wymianie wód odpowiadającej pięciokrotnej objętości przestrzeni porowej, system powraca do stanu pierwotnego.

3. Pod wpływem wzrostu ciśnienia parcjalego CO₂, w strefie poziomu wodonośnego, nasyconej roztworem krzemianowym, odczyn spada do wartości 5,7 pH. Zauważalny jest, związany z rozkładem dolomitu, przyrost stężeń jonów Mg²⁺.

4. Zmiany składu mineralogicznego pod wpływem iniekcji THBK są na tyle małe, że nie mają praktycznie wpływu na porowatość analizowanego poziomu.

5. Zmiany chemizmu wód będą przypuszczalnie niewielkie i nie spowodują ich degradacji jakościowej.

Podziękowania. Autorzy wyrażają wdzięczność Recenzentom: dr hab. inż. Dariuszowi Dobrzyńskiemu i dr hab. inż. Stanisławowi Witczakowi, prof. AGH, za wnikliwą recenzję i konstruktywne uwagi.

Publikacja powstała na podstawie wyników prac projektu pt. „Innowacyjna technologia THBK wykonywania proekologicznych poziomych barier izolacyjnych w warstwach wodonośnych”, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, Działanie 1.1 Nr umowy POIR.01.01.01-001038/15.

LITERATURA

- BETHKE C.M., 2008 – Geochemical and biogeochemical reaction modeling. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- CICHA-SZOT R., LABUS K., FALKOWICZ S., MADETKO N., 2018 – Horizontal insulating barriers as a way to protect groundwater. *W: Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences (PIAHS)*, **379**: 181–186.
- FALKOWICZ S., CICHA-SZOT R., 2018 – Iniekcja technologia tworzenia horyzontalnych barier izolacyjnych: z laboratorium do warstwy wodonośnej. *Górnictwo Odkrywkowe*, **59**, 2: 85–91
- FALKOWICZ S., CICHA-SZOT R., LEGINOWICZ A., LABUS K., MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ M., 2017 – Sposób wytwarzania poziomej bariery izolacyjnej w warstwie zawodnionej. Patent RP, decyzja nr 227191 z dn. 06.11.2017..
- LABUS K., BUJOK P., 2011 – CO₂ mineral sequestration mechanisms and capacity of saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (Central Europe) – Modeling and experimental verification. *Energy*, **36**: 4974–4982.
- PALANDRI J.L., KHARAKA Y.K., 2004 – A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. US Geological Survey. Open File Report 2004–1068: 1–64.
- TARKOWSKI R., WDOWIN M., LABUS K., 2010 – Results of mineralogic-petrographical studies and numerical modeling of Water-Rock-CO₂ system of the potential storage site within the Belchatow area (Poland). *Energy Procedia*, **11**: 3450–3456.

SUMMARY

The Technology of Horizontal Silicate Barriers (THSB) can be considered as a way of protecting groundwater against the inflow of pollutants. In this method, the treatment fluid (sodium silicate solution) and gelling agent (CO₂) are sequentially injected into different zones of the water-bearing profile, with the same tool. Carbon dioxide, introduced into the saturation zone, migrates due to buoyancy forces and reaches the silicate solution, which was previously injected at the water table level. Contact with the gas initiates the gelation of the silicate, resulting in the insulating barrier formation. Before using the THSB in real

conditions, it is necessary to determine the interactions of injected fluids with the aquifer system. To identify potential geochemical effects of THSB technology in sandy aquifers, geochemical modelling: equilibrium, reaction path and reactive transport were used. Petrophysical parameters and mineralogical composition of rocks building sample aquifer have been taken into account, considering working fluid, groundwater composition, and CO₂ injection. The analyzed technology does not have a negative impact on the water and soil environment, including the chemistry of the analyzed groundwater.