MODELOWANIE EFEKTÓW ZATŁACZANIA CO2 DO POZIOMÓW WODONOŚNYCH KARBONU GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

MODELLING OF THE EFFECTS OF CO₂ INJECTION INTO CARBONIFEROUS AQUIFERS OF THE UPPER SILESIAN COAL BASIN (POLAND)

KRZYSZTOF LABUS¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w celu rozwiązania zagadnień geochemicznej sekwestracji dwutlenku węgla w poziomach solankowych karbonu południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Polegają one w praktyce na sformułowaniu i przetestowaniu odpowiednich modeli opisujących interakcje gaz–woda–skała. Modele konceptualne środowiska hydrogeologicznego opracowano na podstawie precyzyjnych analiz składu mineralogicznego, charakterystyk przestrzeni porowej skał oraz parametrów wód złożowych serii paralicznej. Modelowanie kinetyki reakcji przeprowadzono dla zakładanych przedziałów czasowych, odpowiadających wymaganiom dotyczącym retencji gazu. Oszacowano ilość wiązanego dwutlenku węgla, zmiany porowatości skał zbiornikowych oraz charakterystyki przemian składu mineralogicznego matrycy skalnej na skutek kontaktu z zatłaczanym dwutlenkiem węgla.

Słowa kluczowe: sekwestracja CO₂, modelowanie reakcji kinetycznych, Górnośląskie Zagłębie Węglowe (GZW).

Abstract. The paper focuses on the problem of geochemical sequestration of CO_2 in saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). It describes the relevant models of gas–rock–water interactions, and discusses the results of modelling experiments. The conceptual models of hydrogeochemical environment were created based on mineralogical analyses, pore space characteristics and chemical analyses of groundwater representing the Paralic Series of the USCB. Modelling of the kinetic reactions concerned the assumed time limits that are required for gas trapping. The results of the modelling enable estimation of quantities of sequestered gas, changes in overall rock porosity, and characteristics of mineralogical transformation of the rock matrix due to the contact with injected CO_2 .

Key words: CO₂ sequestration, kinetic reaction modelling, Upper Silesian Coal Basin (USCB).

WSTĘP

Celem prowadzonych prac było oszacowanie wpływu dwutlenku węgla wtłaczanego do górotworu na zachowanie cech petrologicznych i wybranych cech petrofizycznych skały. Analiz dokonano na podstawie badań modelowych wykonanych przy zastosowaniu symulatora The Geochemist's Workbench 7.0.1 (GWB). Wykorzystanie symulatora jako swoistego laboratorium numerycznego pozwalającego na szereg eksperymentów obliczeniowych umożliwia równoczesne zdefiniowanie i kwantyfikację zależności pomiędzy efektami procesu sekwestracji a charakterystykami hydrochemicznymi, termodynamicznymi i kinetycznymi oraz właściwościami strukturalnymi, petrofizycznymi, petrologicznymi górotworu, związanymi z zatłaczaniem mediów do górotworu.

¹ Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; klabus@polsl.pl

ZAŁOŻENIA BADAŃ MODELOWYCH

Podstawowe znaczenie dla procesu mineralnej sekwestracji ma reakcja pomiędzy wodą a dwutlenkiem węgla, umożliwiająca formowanie kwasu węglowego:

 $CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$

Wynika to z faktu, iż głównie znajdujące się w roztworze fazy, nie zaś cząsteczkowa forma CO_2 , mogą oddziaływać z matrycą skalną poziomów wodonośnych. Rozpuszczalność CO_2 jest funkcją temperatury, ciśnienia i siły jonowej roztworów wodnych. Rozpuszczalność CO_2 w roztworze 1 molowym NaCl, przy temperaturze 40°C i przy ciśnieniu 100 bar (warunki zbliżone do występujących w analizowanych poziomach wodonośnych) wynosi około 1 mol i jest o około 23% mniejsza niż w czystej wodzie (obliczenia na podstawie Duan, Sun, 2003 oraz Duan i in., 2006).

Dysocjacja H_2CO_3 powoduje obniżenie pH roztworu, osiągające maksymalną wartość przy temperaturze około 50°C (Rosenbauer i in., 2005), co oznacza, że przy relatywnie niższych temperaturach podwyższona dostępność jonów H^+ umożliwia intensywniejszą hydrolizę minerałów matrycy skalnej:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H_2CO_3^- + H^+$$

Dysocjacja kwasu węglowego może zapoczątkować szereg reakcji angażujących matrycę skalną oraz płyny złożowe, a w konsekwencji prowadzących do wiązania CO₂ w fazach mineralnych bądź znajdujących się w roztworze.

Do modelowania wykorzystano pakiet oprogramowania geochemicznego Geochemist's Workbench 7.0.1. W artykule przedstawiono rezultaty modelowania kinetycznego reakcji przebiegających w środowisku górotworu podczas zatłaczania CO2 oraz w okresie po zakończeniu tego procesu. Na prezentowanym etapie prac koniecznym, ale także dopuszczalnym uproszczeniem dla przyjętego zakresu temperatury (40°C) i ciśnienia (f_{CO2}= 53,44 bar) okazało się nieuwzględnianie w reakcjach fazy nadkrytycznej CO2. Rozpatrywano jedynie fazę gazową oraz CO_2 (aq) – rozpuszczoną w wodzie. W modelowaniu reakcji kinetycznych brane jest tempo reakcji oparte na odpowiednich wartościach stałych reakcji. Umożliwia to obliczenie czasu, w jakim system (skała-gaz-woda) rozpoczyna blokowanie wprowadzonego doń CO₂ w formie faz mineralnych, oraz oszacowanie momentu, w jakim osiąga on stan ustalony lub równowagę dynamiczną.

Opisane obliczenia nie obejmują przepływu mediów w obrębie poziomu wodonośnego. Przepływ ten może być efektem gradientów ciśnienia lub gęstości mediów. Mimo to osiągnięte rezultaty pozwalają na prześledzenie wpływu poszczególnych parametrów, m.in. aktywności ciśnieniowej, składu matrycy skalnej, tempa reakcji na wiązanie CO₂ oraz jego efekty (krystalizacja oraz rozpuszczanie faz mineralnych i transformacje przestrzeni porowej) w górotworze.

Wykorzystane oprogramowanie wymaga, aby wartości ciśnienia CO_2 zostały wprowadzone jako aktywność ciśnieniowa f_{CO_2} (*fugacity*). Zakładaną wartość ciśnienia CO_2 dla głębokości około 800 m przyjęto na poziomie 80 bar (stan hydrostatyczny), a odpowiednią wartość aktywności ciśnieniowej obliczono na podstawie równania stanu wg Duan i in. (1992). Do obliczeń zastosowano bazę danych thermo.dat, wykorzystującą współczynniki aktywności obliczone wg rozszerzonego równania Debye-Hückela.

Równanie kinetyki rozpuszczania/krystalizacji wg Lasaga (1984 *vide* Bethke, 2008), po uproszczeniu, zastosowane w przeprowadzonych obliczeniach miało następującą postać:

$$r_k = A_S k_T \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$
^[1]

gdzie:

- r_k tempo reakcji (rozpuszczanie $r_k > 0$, krystalizacja r_k < 0), [mol·s⁻¹],
- A_S reaktywna powierzchnia minerału [cm²],
- $k_{\rm T}$ stała reakcji [mol·cm⁻²·s⁻¹],
- Q iloczyn aktywności,
- K stała równowagi reakcji rozpuszczania.

Zgodnie z równaniem [1] dany minerał krystalizuje, gdy roztwór jest nim przesycony (ulega rozpuszczaniu, gdy jest niedosycony), w tempie zależnym od stałej reakcji oraz od powierzchni właściwej minerału.

Zależność stałej reakcji od temperatury wynika z prawa Arrheniusa i może być obliczona na podstawie formuły:

$$k_r = k_{25} \exp\left[\frac{-E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right]$$
 [2]

gdzie:

- k_{25} stała reakcji w temperaturze 25°C (często podawana w literaturze), [mol·m⁻²·s⁻¹],
- E_A energia aktywacji, [J /mol],
- R stała gazowa = 8,3143 [J/K·mol],
- T temperatura reakcji, [K].

Wartości stałych reakcji zaczerpnięto z literatury (tab. 1) i przeliczono zgodnie z równaniem [2] dla temperatury 40°C.

Wymagane wartości powierzchni właściwej minerałów (SSM), zakładając model sferyczny ziaren mineralnych o jednostkowej szorstkości, obliczono na podstawie formuły:

$$SSM = \frac{A \cdot v}{V \cdot MW}$$
[3]

gdzie:

- A powierzchnia sfery, [cm²],
 - objętość molowa minerału, [cm³·mol⁻¹],

V – objętość sfery, [cm³],

MW – masa cząsteczkowa minerału, [g·mol⁻¹].

Parametry kinetyczne minerałów uwzględnionych w modelowaniu

Kinetic parameters	of	minerals	used	in	the	computer	simulation
--------------------	----	----------	------	----	-----	----------	------------

Minerał	k_{25} [mol·m ⁻² s ⁻¹]	<i>E_A</i> [kJ /mol]	Literatura
Kwarc	$1,26 \cdot 10^{-14}$	87,50	Tester i in., 1994
Skaleń potasowy	$1,00 \cdot 10^{-12}$	57,78	Blum, Stillings, 1995
Syderyt	$1,26 \cdot 10^{-09}$	62,76	Steefel, 2001
Muskowit	$1,00 \cdot 10^{-13}$	62,80	Knauss, Wolery, 1989
Albit	$1,00 \cdot 10^{-12}$	67,83	Blum, Stillings, 1995
Kaolinit	$1,00 \cdot 10^{-13}$	62,76	Nagy, 1995
Chalcedon	$2,00 \cdot 10^{-13}$	69,08	Rimstidt, Barnes, 1980
Annit	$3,16 \cdot 10^{-11}$	45,00	Acker, Bricker, 1992

Tabela 2

Tabela 1

Charakterystyka matrycy skalnej Rock matrix characteristics

Minerał	Udział	Średnice ziaren	Powierzchnia właściwa
	[% obj.]	[cm]	[cm ² /g]
Kwarc	54,9	0,033	68,66
Skaleń potasowy	4,3	0,033	71,12
Syderyt	14,0	0,033	44,93
Muskowit	3,9	0,002	1059,81
Albit	10,0	0,033	69,51
Kaolinit	2,6	0,002	1156,49
Chalcedon	8,1	0,033	68,66
Annit	2,2	0,002	904,30

Przyjęte do obliczeń średnice ziaren mineralnych zawarto w tabeli 2. Skład matrycy skalnej dla rozpatrywanego przykładu przyjęto na podstawie własnych oraz archiwalnych analiz petrograficznych piaskowców serii paralicznej (warstw porębskich wg podziału PIG), występujących na głębokości około 800 m w KWK Rydułtowy (Adamczyk, 1998; Kokowska-Pawłowska, 2005).

Badania modelowe prowadzono dla porowatości wynoszącej 10% (Różkowski, Witkowski, 1988 *vide* Kotas red., 1994), przy objętości szkieletu ziarnowego równej 10 dm³. Informacje na temat parametrów wód złożowych do celów modelowania (tab. 3) zaczerpnięto z bazy danych zgromadzonych podczas realizacji wcześniejszych projektów badawczych (Labus, 2003).

Tabela	3

Skład wód porowych uwzględnionych w modelowaniu

Chemical composition of pore waters used in the computer simulation

Parametr	Zawartość [mg/dm ³]
Na ⁺	19801
K ⁺	923
Ca ²⁺	1705
Mg ²⁺	1427,6
HCO ₃	146,4
Cl-	36270
SO_4^{2-}	2950
SiO ₂ (aq)	5,44
A1 ³⁺	1
Fe ²⁺	1,35
pH	6,87
TDS	61650

WYNIKI OBLICZEŃ MODELOWYCH

Obliczenia modelowe prowadzono w dwu etapach. Pierwszy etap modelowania miał na celu przybliżenie zmian w środowisku górotworu pod wpływem rozpoczęcia procesu zatłaczania, drugi – oszacowanie długotrwałych efektów oddziaływania CO₂ po zakończeniu procesu iniekcji do górotworu.

W pierwszym etapie wprowadzanie CO_2 , trwające jedną dobę, powoduje wzrost ciśnienia do zakładanej wartości f_{CO_2} – 53,44 bar (fig. 1a). Widocznym efektem jest radykalny wzrost stężeń CO_2 (aq) od 0,0001 do około 1 M, HCO_3^- od 0,006 do 0,012 M oraz spadek pH wód porowych z 6,87 do około 4,1 (fig. 1b, c). Porowatość wzrasta o 4,25% w stosunku do wartości początkowej (fig. 1d) – zjawisko to może okazać się korzystne w kontekście ułatwienia penetracji górotworu przez zatłaczany fluid. Figura 2 przedstawia objętość poszczególnych minerałów krystalizujących lub przechodzących do roztworu w trakcie analizowanych reakcji kinetycznych. Wzrost porowatości kontrolowany jest głównie



Fig. 1. Zmiany wartości: a – f_{CO2}, b – stężeń CO2(aq) i HCO3, c – odczynu pH, d – porowatości matrycy skalnej na etapie iniekcji gazu

Changes in: $\mathbf{a} - f_{CO_2}$, \mathbf{b} – concentrations of $CO_2(aq)$ and HCO_3^- , $\mathbf{c} - pH$, \mathbf{d} – rock matrix porosity at the stage of CO_2 injection

przez rozkład syderytu oraz annitu KFe₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ (zastosowanego w modelowaniu jako substytut biotytu), krystalizują natomiast, w znacznie mniejszej objętości, zeolit – mordenit potasowy KAlSi₅O₁₂ oraz ałunit KAl₃(OH)₆(SO₄)₂.

W etapie drugim od momentu zaprzestania iniekcji gazu rozpoczyna się proces obniżania ciśnienia, od początkowego $f_{CO_2} - 53,44$ bar do wartości około 0,015 bar, osiąganej w czasie 3 lat (fig. 3a, b). Zjawisko to sprzężone jest ze spadkiem stężeń CO₂(aq) i HCO₃ o odpowiednio około trzy i blisko dwa rzędy wielkości (fig. 3c) oraz szybkim wzrostem pH wód porowych do wartości około 7,5 (fig. 3d). Równocześnie porowatość spada o niemal 4% (fig. 3e). Modelowaniem objęto okres 20 ka od momentu zaprzestania zatłaczania gazu, stąd możliwe jest prześledzenie kolejnych zjawisk przebiegających w środowisku analizowanego górotworu. W okresie tym po upływie 3 lat od zakończenia iniekcji gazu porowatość ośrodka skalnego stale wzrasta, po czym jej wartość stabilizuje się na poziomie równym wartości maksymalnej.

Wyczerpanie annitu dostępnego w matrycy skalnej po okresie około 4 ka powoduje skokowy spadek pH z wartości 7,6 do 6,9. Reakcja układu równowagi węglanowej polega na spadku stężeń HCO_3^- oraz wzroście koncentracji CO_2 (aq). Wzrastają wartości $f_{CO_2} - 0,03$. Równocześnie zostaje



Fig. 2. Zmiany objętości składników mineralnych matrycy skalnej na etapie iniekcji gazu

Changes in the volume of rock matrix minerals at the stage of CO₂ injection

zatrzymana krystalizacja minnesotytu i spowolniona muskowitu, nabiera natomiast tempa rozkład skalenia potasowego i znacznie przyspiesza krystalizacja kwarcu.

Dla przyjętego składu matrycy skalnej reakcja na kontakt z CO_2 o początkowym f_{CO_2} na poziomie 53,44 bar, w czasie 20 ka, przejawia się przez krystalizację około 2,7 mol muskowitu (kosztem rozkładu kaolinitu oraz skalenia potasowego) oraz około 1,1 mol minnesotytu Fe₃Si₄O₁₀(OH)₂ (głównie wskutek rozkładu annitu).

Istotne znaczenie ma również krystalizacja kwarcu – 2,3 mol, wspierana wydatnie przez rozkład chalcedonu, skalenia potasowego, w mniejszym stopniu zaś zależna od pozostałych minerałów glinokrzemianowych (fig. 4).

W warunkach analizowanego środowiska minerałami zdolnymi do przechwytywania CO₂ okazują się dawsonit i syderyt (fig. 5). Rozkład skalenia potasowego w środowisku wód porowych o wysokich stężeniach jonów Na⁺ prowadzi do krystalizacji dawsonitu:

$$\begin{array}{l} \text{KAlSi}_{3}\text{O}_{8} + \text{CO}_{2}(\text{aq}) + \text{H}_{2}\text{O} \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \text{NaAlCO}_{3}(\text{OH})_{2} + 3\text{SiO}_{2} + \text{K}^{+} \\ \text{dawsonit} \end{array}$$

Jest to proces, którego istnienie udokumentowano np. w obrębie naturalnych złóż CO_2 Springerville-St.Johns (USA) (Moore i in., 2005). Efektem tego zjawiska jest cementacja przestrzeni porowej. W rozpatrywanych warunkach dawsonit ma jednak niewielkie znaczenie i to jedynie w początkowym okresie reakcji, przy relatywnie niskim pH wód porowych.

Spore możliwości mineralnej sekwestracji posiada natomiast syderyt. Gwałtowny przyrost ilości nowo powstającego syderytu (blisko 1,2 mol) możliwy jest dzięki dostawie jonów Fe²⁺, pochodzących z rozkładu bogatego w żelazo annitu:

$$KFe_{3}AlSi_{3}O_{10}(OH)_{2} + 7CO_{2} + H_{2}O \leftrightarrow$$
annit
$$\leftrightarrow FeCO_{3} + 3SiO_{2} + K^{+} + 4HCO_{3}^{-} + Al^{3+}$$
syderyt

Całkowita objętość modelowanego środowiska skalnego, w którym zachodzi krystalizacja 1,2 mol FeCO₃, wynosi $0,011 \text{ m}^3$ (10 dm³ szkieletu ziarnowego oraz 1 dm³ przestrzeni porowej). Pojemność sekwestracyjna obliczona na podstawie modelowanych warunków wynosi zatem 109 mol CO_2/m^3 (4,8 kg/m³). Jest to wartość zbliżona do uzyskiwanej w symulacjach dotyczących skał innych formacji, rozpatrywanych jako perspektywiczne w kontekście geologicznego składowania CO₂ (np. Xu i in., 2003).



Fig. 3. Zmiany po zakończeniu iniekcji gazu. Wartości f_{CO2}: a – krótkookresowe, b – czasie 20 ka; wahania: c – stężeń CO2(aq) i HCO3; d – odczynu pH; e – porowatości matrycy skalnej

Values of f_{CO_2} **a** – short term, **b** – during a period of 20 ka time; changes in: **c** – concentrations of CO₂(aq) and HCO₃⁻, **d** – pH; **e** – rock matrix porosity since termination of CO₂ injection



Fig. 4. Zmiany ilości składników mineralnych matrycy skalnej po zakończeniu iniekcji gazu

Changes in quantities of rock matrix minerals since termination of CO2 injection



Fig. 5. Krystalizacja dawsonitu i syderytu w początkowym okresie po zakończeniu iniekcji gazu

Precipitation of dawsonite and siderite at the beginning of the period after the termination of CO₂ injection

PODSUMOWANIE

W celu przeprowadzenia modelowania kinetycznego reakcji przebiegających w środowisku górotworu podczas zatłaczania CO₂ oraz w okresie po zakończeniu tego procesu przyjęto następujące założenia: temperatura 40°C, aktywność ciśnieniowa f_{CO_2} = 53,44 bar. Skład matrycy skalnej o porowatości 10% przyjęto na podstawie analiz petrograficznych piaskowców serii paralicznej. Przy obliczeniu wartości powierzchni właściwej minerałów posłużono się modelem sferycznym ziaren mineralnych.

Pierwszy etap modelowania dotyczył zmian w środowisku górotworu pod wpływem rozpoczęcia procesu zatłaczania, etap drugi – oszacowania długotrwałych efektów oddziaływania CO₂ po zakończeniu procesu iniekcji gazu. W pierwszym etapie wprowadzanie CO₂, trwające jedną dobę, powoduje radykalny wzrost stężeń CO₂(aq) oraz spadek pH wód porowych. Porowatość wzrasta o 4,25% w stosunku do początkowej wartości, co może okazać się korzystne w kontekście ułatwienia penetracji górotworu przez zatłaczany fluid. W etapie drugim rozpoczyna się gwałtowny proces obniżania ciśnienia CO₂ oraz szybki wzrost pH wód porowych, równocześnie porowatość spada o niemal 4%. Jednakże po upływie 3 lat od zakończenia iniekcji gazu porowatość ośrodka skalnego stale wzrasta, a jej wartość stabilizuje się na poziomie równym wartości maksymalnej.

W analizowanych warunkach jedynym minerałem o poważnym znaczeniu w kontekście mineralnej sekwestracji CO₂ okazuje się syderyt. Obliczona na podstawie modelowanych warunków pojemność sekwestracyjna piaskowców serii paralicznej wynosi 4,8 kg CO₂/m³.

Przedstawione rezultaty badań są elementem prac nad określaniem przydatności skał GZW do geologicznego składowania lub przechwytywania CO₂, migrującego do poziomów wodonośnych w przypadku niekompletnej sorpcji tego gazu, zatłaczanego do pokładów węgla.

Badania finansowane ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako część projektu badawczego N N525 2030 33.

LITERATURA

- ACKER J.G., BRICKER O.P., 1992 The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochim. Consmochim. Acta*, **56**: 3073–3092.
- ADAMCZYK Z., 1998 Studium petrograficzne wkładek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych niecki jejkowickiej. *Pr. Geol.*, 144. Komisja Nauk Geologicznych PAN w Krakowie.
- BETHKE C.M., 2008 Geochemical and biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press.
- BLUM A.E., STILLINGS L.L., 1995 Chemical weathering of feldspars. W: (A.F. White, S.L. Brantley red.), Chemical weathering rates of silicate minerals. *Min. Soc. Am. Rev. Min.*, 31: 291–351.
- DUAN ZH., MOLLER N., WEARE J.H., 1992 An equation of state (EOS) for CH_4 – CO_2 – H_2O I: pure systems from 0 to 1000°C and from 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 2605–2617.
- DUAN ZH., SUN R., 2003 An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem Geol.*, **193**, 3–4: 257–271.
- DUAN ZH., SUN R., ZHU C., CHOU I. M., 2006 An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine Chem.*, **98**, 2–4: 131–139.
- KOKOWSKA-PAWŁOWSKA M., 2005 Zmienność zawartości pierwiastków śladowych i podrzędnych w węglu i skałach towarzyszących pokładom węgla warstw porębskich (610 i 620). Raport merytoryczny projektu badawczego 5T12B 022 23, (niepublikowane).
- KNAUSS K.G., WOLERY T.J., 1989 Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1493–1501.

- KOTAS A. (red.), 1994 Coal-bed methane potential of the Upper Silesian Coal Basin, Poland. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **142**.
- LABUS K., 2003 Wpływ zmian drenażu górniczego na chemizm potencjalnie leczniczych wód mineralnych w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Raport merytoryczny projektu badawczego T12B 033 21, (niepublikowane).
- MOORE J., ADAMS M., ALLIS R., LUTZ S., RAUZI S., 2005 Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: an example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. Chem. Geol., 217: 365–385.
- NAGY K.L., 1995 Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. Chem. Weathering Rates Silic. Miner., 31: 291–351.
- RIMSTIDT J.D., BARNES H.L., 1980 The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 1683–1699.
- ROSENBAUER R.J., KOKSALAN T., PALNANDRI J.L., 2005 Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 86: 1581–1597.
- STEEFEL C.I., 2001 CRUNCH. Lawrence Livermore National Laboratory.
- TESTER J.W., WORLEY G.W., ROBINSON B.A., GRIGSBY C.O., FEERER J.L., 1994 – Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 258 to 625,8°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2407–2420.
- XU T., APPS J.A., PRUESS K., 2003 Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep Arenaceous Formations. *J. Geophys. Res.*, **108**: B2.