

## HYDROGEOCHEMIA SEKWESTRACJI CO<sub>2</sub> W POZIOMACH WODONOŚNYCH – WSTĘPNE BADANIA MODELOWE I EKSPERYMENTALNE

### HYDROGEOCHEMISTRY OF CO<sub>2</sub> AQUIFER SEQUESTRATION – PRELIMINARY MODELING AND EXPERIMENTAL EXAMINATIONS

KRZYSZTOF LABUS<sup>1</sup>, PETR BUJOK<sup>2</sup>

**Abstrakt.** W artykule przedstawiono wnioski z modelowania i eksperymentów wykonanych w celu określania hydrogeochemicznych efektów sekwestracji CO<sub>2</sub> w poziomach solankowych karbonu południowej części GZW. Symulacje polegały na testowaniu odpowiednich modeli opisujących interakcje gaz–woda–skała. Badania eksperymentalne prowadzono w specjalnie do tego celu skonstruowanym, prototypowym, reaktorze umożliwiającym reakcję pomiędzy próbką skały a płynem złożowym oraz gazem CO<sub>2</sub>, w zadanym czasie przy ciśnieniu i temperaturze odpowiadającym warunkom złożowym. Analizy próbek poddanych eksperymentowi pozwoliły na potwierdzenie przyjętych scenariuszy mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> w poziomach wodonośnych GZW. Prowadzone prace, pozwoliły także na przeprowadzenie testów oraz modyfikacje reaktora badawczego.

**Słowa kluczowe:** hydrogeochemia, eksperymentalna sekwestracja CO<sub>2</sub>, modelowanie reakcji kinetycznych, GZW.

**Abstract.** The paper presents conclusions of modeling and experiments focused on assessment of hydrogeochemical effects of carbon dioxide sequestration in saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). The relevant models of gas-rock-water interactions were tested. Laboratory experiments were conducted with the use of autoclave that was constructed for the purpose of the project. The procedure allowed the reactions between CO<sub>2</sub>, rock and pore water in PVT conditions equivalent to the real aquifer environment. Examinations of reacted rock samples confirmed, in general, the modeled scenarios of mineral CO<sub>2</sub> sequestration in the analyzed part of the USCB. The experiments allowed for the tests and modifications of the prototype autoclave.

**Key words:** hydrogeochemistry, experimental CO<sub>2</sub> sequestration, kinetic reaction modeling, the Upper Silesian Coal Basin.

## WPROWADZENIE

Wśród metod geologicznej sekwestracji CO<sub>2</sub> – składowania hydrodynamicznego w przestrzeniach izolowanych skałami o niskiej przepuszczalności, składowania w postaci rozpuszczonej – w fluidach złożowych, zwykle solankach lub ropie (np.: Duan, Sun, 2003), za najbardziej skuteczne uważane jest składowanie poprzez mineralizację (np. Xu i in., 2001, 2003; Labus, 2010). Polega ono m.in. na związa-

niu CO<sub>2</sub> z fazą stałą, np. poprzez krystalizację minerałów węglanowych lub sorpcję gazu w pokładach węgla, a w konsekwencji, mierzone czasem geologicznym odizolowanie wiązane w nich CO<sub>2</sub> (Perkins, Gunter, 1995).

Mimo że większość publikowanych opracowań, dotyczących geologicznego składowania CO<sub>2</sub> oparta jest na rezultatach modelowania hydrogeochemicznego, warunki równo-

<sup>1</sup> Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; e-mail: klabus@polsl.pl

<sup>2</sup> Vysoká Škola Báňská - Technická Univerzita, ul. 17 listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba; e-mail: petr.bujok@vsb.cz

wagi oraz kinetyka reakcji odpowiedzialnych za krystalizację minerałów węglanowych są nadal niewystarczająco poznane. Jedyne nieliczne badania eksperymentalne pozwalają na weryfikację oprogramowania komputerowego służącego do modelowania sekwestracji CO<sub>2</sub>.

Eksperymenty nad określaniem reakcji w systemach solanka–skała–gaz, prowadzone w przodujących światowych ośrodkach badawczych, mają często charakter badań podstawowych, jak np. dotyczące kinetyki rozpuszczania dolomitu i magnezytu w solankach przy zmiennym ciśnieniu (Pokrovsky i in., 2005), krystalizacji minerałów węglanowych w skutek kontaktu CO<sub>2</sub> z solankami o określonym pH (Druckemiller, Maroto-Valer, 2005), określania właściwości termodynamicznych wybranych minerałów węglanowych, np. dawsonitu (Benezeth i in., 2008). Niektóre z rezultatów badań podstawowych aplikowane są do modelowania konkretnych warunków złożowych, np.: zastosowanie dla warunków formacji Utsira (*Sleipner*) wyników eksperymentalnych badań roz-

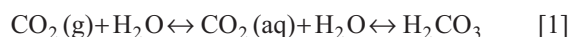
puszczalności CO<sub>2</sub> w wodach słodkich i wodach typu Na–Cl, w temp do 300°C i ciśnieniu do 300 bar (Portier, Rochelle, 2005). Za szczególnie wartościowe należy uznać zwłaszcza badania zespołu Kaszuby i in., 2005, dotyczące określenia reakcji między mieszaniną złożoną z solanki oraz nadkrytycznego CO<sub>2</sub> ze skałami kolektora oraz utworami izolującymi. Dowodzą one, iż skały izolujące są reaktywnym elementem repozytoriów, podobnie jak skały kompleksu zbiornikowego. Skały ilaste, uważane często za nieprzepuszczalne, ulegając reakcjom w środowisku zmienionym przez zatłoczenie CO<sub>2</sub>, mogą tracić właściwości izolujące i umożliwiać ucieczkę gazu. Krystalizacja uwolnionej na tej drodze krzemionki, może tworzyć dodatkowe spoiwo materiału warstwy wodonośnej, ograniczając jej przepuszczalność. Lateralne zróżnicowanie składu mineralogicznego poziomu wodonośnego nawet w obrębie pozornie jednolitej struktury (*Sleipner*), może powodować wzrost albo zmniejszenie porowatości i przepuszczalności matrycy skalnej oraz skał izolujących (Gaus i in., 2005).

## BADANIA MODELOWE

Dla określenia rezultatów oddziaływania CO<sub>2</sub> na zmiany składu petrologicznego oraz porowatości matrycy skalnej podczas zatłaczania oraz po zakończeniu tego procesu posłużono się modelowaniem kinetycznym reakcji. Analizowano skały poziomu wodonośnego formacji dębowieckiej (baden = środkowy miocen), serii paralicznej oraz iłowcowych utworów izolujących tę ostatnią (Labus, 2008a–d, 2009). Koniecznym uproszczeniem, możliwym dla przyjętego zakresu temperatury i ciśnienia, okazało się nieuwzględnianie w reakcjach fazy nadkrytycznej CO<sub>2</sub>. Rozpatrywano jedynie fazę gazową oraz CO<sub>2</sub> (aq) – rozpuszczoną w wodzie. W modelowaniu reakcji kinetycznych uwzględniona została szybkość reakcji, oparta na odpowiednich wartościach stałych reakcji. Powierzchnię właściwą ziaren (SSM) obliczono, zakładając model sferyczny dla danych objętości molowych i mas cząsteczkowych minerałów. Skład szkieletu ziarnowego skał określono na podstawie własnych analiz petrograficznych, a porowatość oznaczono w porozymetrze rtęciowym. Dane chemizmu wód porowych pochodziły z posiadanej bazy danych wód podziemnych. Modelowaniem objęto przedział czasu równy 20 tys. lat. W rozpatrywanym układzie gaz–woda–skała formacji dębowieckiej fazami mineralnymi, umożliwiającymi przechwytywanie CO<sub>2</sub>, są syderyt i dolomit. Pojemność sekwestracyjna obliczona na podstawie rezultatów modelowania wynosi 248,8 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (10,95 kg/m<sup>3</sup>). W środowisku iłowców serii paralicznej, fazą mineralną zdolną do przechwytywania CO<sub>2</sub> jest dawsonit; pojemność sekwestracyjna wynosi 95 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (4,18 kg/m<sup>3</sup>). Dla piaskowców serii paralicznej jedynym minerałem o poważnym znaczeniu w kontekście mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> okazuje

się syderyt. Pojemność sekwestracyjna mineralizacji wynosi 4,8 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Są to wartości zbliżone do uzyskiwanych w symulacjach dotyczących skał innych formacji, rozpatrywanych jako perspektywiczne w kontekście geologicznego składowania CO<sub>2</sub> (np. Xu i in., 2003).

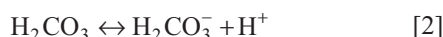
Obliczenia modelowe prowadzono w dwu etapach. Pierwszy etap modelowania miał na celu przybliżenie zmian w środowisku górotworu pod wpływem rozpoczęcia procesu zatłaczania, drugi – pozwalać miał na oszacowanie długotrwałych efektów oddziaływania CO<sub>2</sub> po zakończeniu procesu iniekcji do górotworu. Obliczenia modelowe pozwoliły na zidentyfikowanie przemian angażujących matrycę skalną oraz płyny złożowe, charakterystyczne dla zagłębia górnośląskiego (np. Labus, 2009). Przyjęto założenie, że dla mineralnej sekwestracji zasadnicze znaczenie ma reakcja pomiędzy wodą a dwutlenkiem węgla, umożliwiająca formowanie kwasu węglowego.



Wynika to z faktu, iż głównie znajdujące się w roztworze fazy, nie zaś cząsteczkowa forma CO<sub>2</sub>, mogą oddziaływać z matrycą skalną poziomów wodonośnych. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w roztworze 1 mol 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% niższa niż w czystej wodzie (obliczenia na podstawie Duan, Sun, 2003; Duan i in., 2006).

Dysocjacja H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> powoduje obniżenie pH roztworu, osiągające najniższą wartość przy temperaturze około 50°C

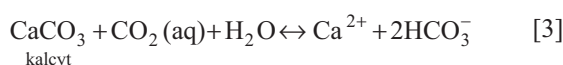
(Rosenbauer i in., 2005), co oznacza, iż przy niższych temperaturach podwyższona dostępność jonów H<sup>+</sup> intensyfikuje hydrolizę minerałów matrycy skalnej.



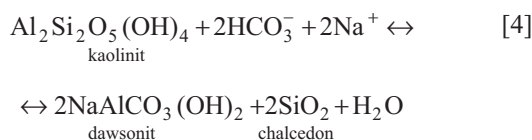
Dysocjacja kwasu węglowego może, w analizowanych układach woda–skała–gaz, możliwych do osiągnięcia w warunkach zatłaczania CO<sub>2</sub> do poziomów wodonośnych GZW, zapoczątkować szereg reakcji, w konsekwencji prowadzących do wiązania CO<sub>2</sub> w fazach mineralnych, bądź znajdujących się w roztworze. Scenariusze wybranych reakcji opisano poniżej:

### Scenariusz 1:

Rozpuszczanie kalcytu powoduje wzrost stężeń jonów wodorowęglanowych

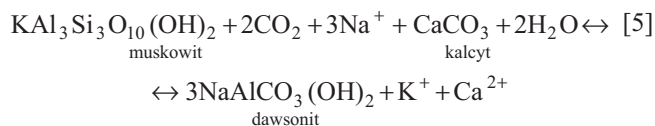


a w konsekwencji ułatwia rozkład kaolinitu, tworzący się dawsonit umożliwia blokowanie CO<sub>2</sub>:

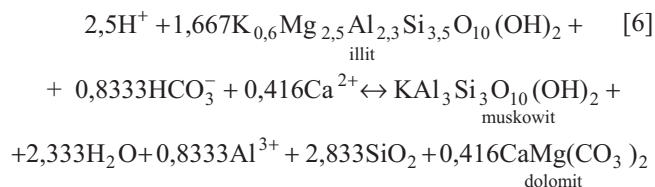


### Scenariusz 2:

Pałpkiwanie CO<sub>2</sub> może być także oparte na rozkładzie muskowitu:

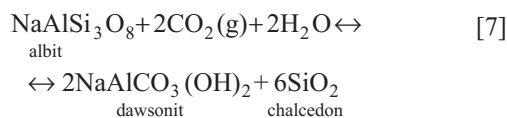


Rozkład illitu (K<sub>0,6</sub>Mg<sub>0,25</sub>Al<sub>2,3</sub>Si<sub>3,5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) na zaawansowanych stadiach reakcji matrycy skalnej z CO<sub>2</sub> umożliwia krystalizację dolomitu – CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i rekrystalizację muskowitu. Uwalniane są wówczas dodatkowe ilości SiO<sub>2</sub>, co pozwala na krystalizację minerałów krzemionki. Wykorzystanie jonów wodorowych w tej reakcji powoduje obniżenie odczynu pH:

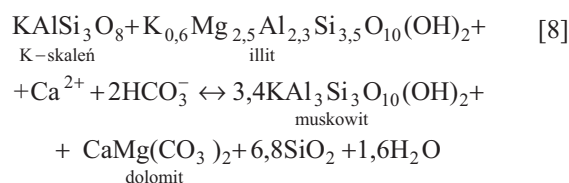


### Scenariusz 3:

W środowisku piaszczystych poziomów wodonośnych, o składzie typowym dla warstw dębowieckich, główną reakcją kontrolującą pałpkiwanie CO<sub>2</sub> jest rozkład albitu (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) i krystalizacja dawsonitu:

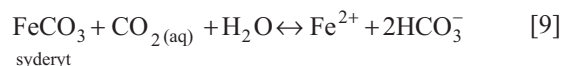


Illit i pozostała część skalenia potasowego może dalej uczestniczyć w poniższej reakcji, w której efekcie tworzony jest dolomit:

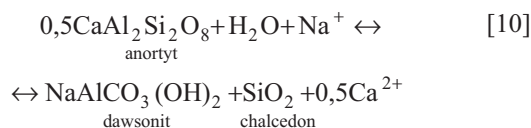


### Scenariusz 4:

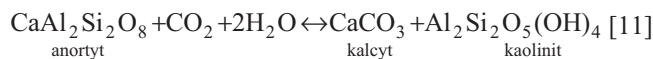
Rozkład syderytu przy udziale produktów dysocjacji kwasu węglowego jest typowy dla materiału poziomów wodonośnych górnośląskiej serii piaszczystej (GSS), zawierających węglany. Reakcja ta powoduje wzrost zawartości HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> w wodach porowych.



CO<sub>2</sub> wywołuje także rozkład, anortytu (obecnego w piaszczystych GSS) i krystalizację dawsonitu oraz chalcedonu, w środowisku wód porowych bogatych w sód:

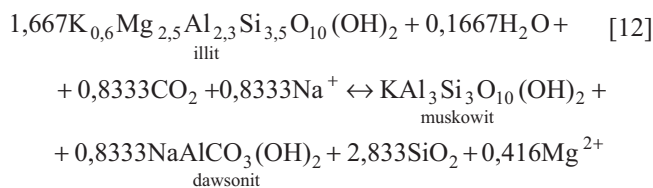


Postępujący z biegiem czasu spadek aktywności ciśnieniowej – f<sub>CO<sub>2</sub></sub> (i koncentracji CO<sub>2(aq)</sub>) w wodach porowych) w obecności rozkładającego się anortytu, który jest łatwiej reaktywny niż albit (Blum, Stillings, 1995), umożliwia krystalizację kalcytu i kaolinitu:



### Scenariusz 5:

W środowisku skał ilastych, formujących poziomy izolujące, główne znaczenie mają rozkład kaolinitu i krystalizacja dawsonitu. Produkcja dawsonitu (i muskowitu) jest możliwa także dzięki rozpuszczaniu illitu:



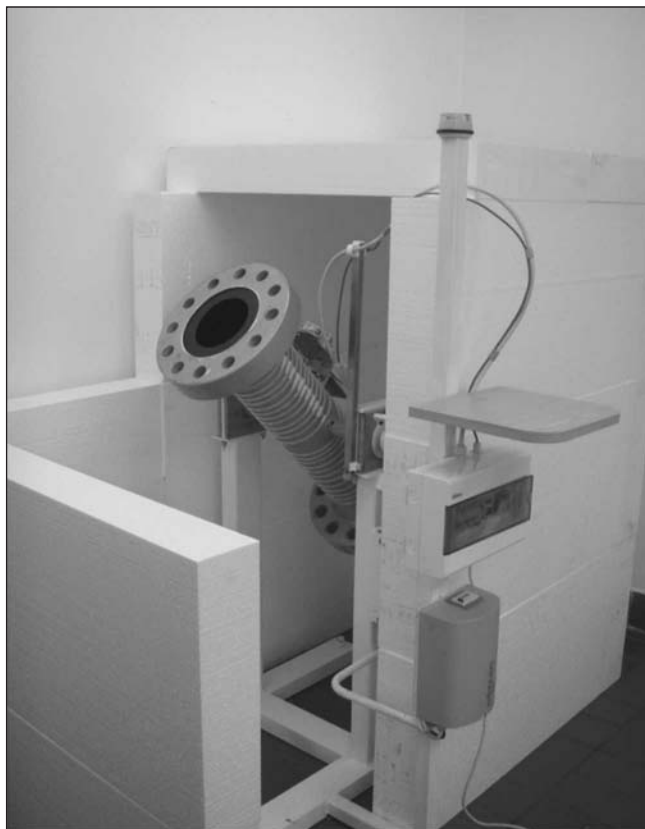
## BADANIA EKSPERYMENTALNE

Badania eksperymentalne w systemie woda-skała-gaz prowadzono w specjalnie do tego celu skonstruowanym, prototypowym, reaktorze – RK1 (fig. 1–2). Wykonano go w efekcie współpracy pomiędzy Wydziałem Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej a Wydziałem Górniczo-Geologicznym VŠB-TU w Ostrawie (Hornicko-Geologická Fakulta; Vysoká Škola Báňská – Technická Univerzita; Ostrava). Jego konstrukcja umożliwia reakcję pomiędzy próbką skały a płynem złożowym oraz gazem CO<sub>2</sub>. Reakcja odbywała się w zadanym czasie przy ciśnieniu i temperaturze odpowiadającym warunkom złożowym, w których stabilna jest faza nadkrytyczna CO<sub>2</sub>. Mieszanie płynów wewnątrz reaktora ułatwiało kontakt między fazami. Do badań posłużyły próbki skał poziomów wodonośnych karbonu GZW oraz warstw dębowieckich (pochodzące z otworów wiertniczych) oraz odpowiadające im wody złożowe. Czas reakcji wyniósł 75 dni – 1800h.

Zasadniczym elementem RK1 jest naczynie walcowe wykonane ze stali nierdzewnej. Urządzenie składa się z dwóch części – przedziałów, komór reakcyjnych A i B. Wewnętrzna średnica komór A, B, których wnętrze pokryto

farbą ochronną i wyłożono tworzywem sztucznym niereaktywnym wobec CO<sub>2</sub>. Na zewnątrz płaszcz umieszczono trzpienie stanowiące oś, mocowaną w łożysku, umożliwiającą wahadłowy ruch urządzenia, nadawany przez ramię odpowiedniego mechanizmu. Każda z pokryw komory posiada możliwość mocowania zaworu bezpieczeństwa, zaworu trójdrożnego dla: manometru, próbki do odbierania próbek płynów, przewodu tłoczenia gazów, komory termometrycznej, elektrod pehametrycznych. Maksymalne ciśnienie robocze wynosi 16 MPa, przedział temperatury roboczej 5–80°C. Utrzymanie temperatury komory reakcyjnej zapewnia spirala grzewcza. Monitoring przebiegających reakcji jest możliwy dzięki obserwacji zmian odczynu pH, przy pomocy zainstalowanych w urządzeniu elektrod oraz dzięki analizie próbek płynów, odbieranych przez przeznaczony do tego celu zawór. Stabilność cieplna urządzenia zapewniona jest m.in. przez zastosowanie izolacji łożyska komór od podstawy oraz umieszczeniu urządzenia w komorze termoizolacyjnej.

Po zakończeniu eksperymentu próbki poddano obserwacjom w mikroskopie elektronowym (SEM), z mikroanalizatorem (EDS), pozwalającym na określenie przemian matrycy skalnej oraz identyfikację nowopowstających faz krystalicznych pod wpływem reakcji z CO<sub>2</sub>. Zastosowana metoda jest zbliżona do wykorzystywanej w zaawansowanych ośrodkach badawczych (np. Lin I in., 2008). Na podstawie przeprowadzonych obserwacji i analiz zidentyfikowano efekty strukturalne i fazy mineralne (np. dawsonitu – opisywanego w każdym ze scenariuszy), będące produktami przemian matrycy skalnej w badanych próbkach skał (fig. 3). Pozwoliło to na potwierdzenie możliwości przebiegu mineralnej sekwestracji CO<sub>2</sub> w środowisku poziomów wodonośnych GZW, zgodnego z opisanymi reakcjami. Rezultaty badań eksperymentalnych – efekty jego oddziaływania na badane skały (krystalizacja oraz rozpuszczanie faz mineralnych i transformacje przestrzeni porowej) różnią się między sobą. Wynika to z odmiennego doboru parametrów, m.in. ciśnienia gazu, charakteru próbki reprezentującej określony poziom wodonośny lub kompleks izolujący. Oznacza to, że dla potrzeb modelowania warunków sekwestracji CO<sub>2</sub> w przestrzeni geologicznej GZW celowe jest uzyskanie na drodze eksperymentalnej informacji dotyczących specyfiki reakcji w systemach woda-skała-gaz.



**Fig. 1** Widok ogólny urządzenia RK 1 w komorze termoizolacyjnej

General view of the RK1 device in thermal insulation chamber



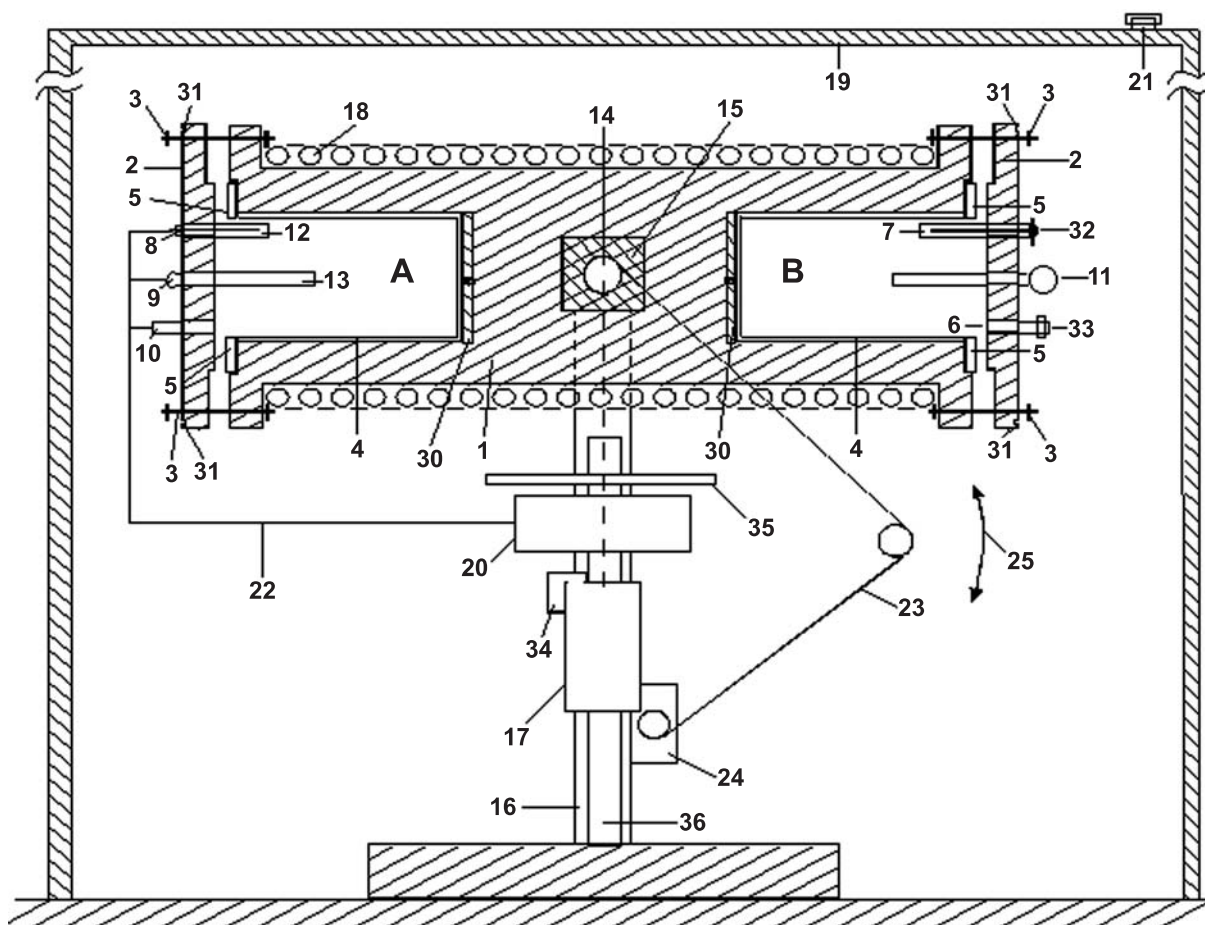
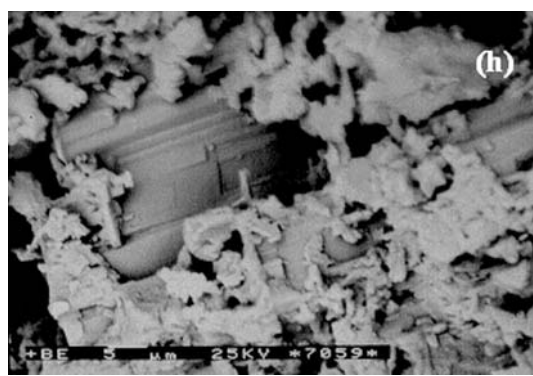
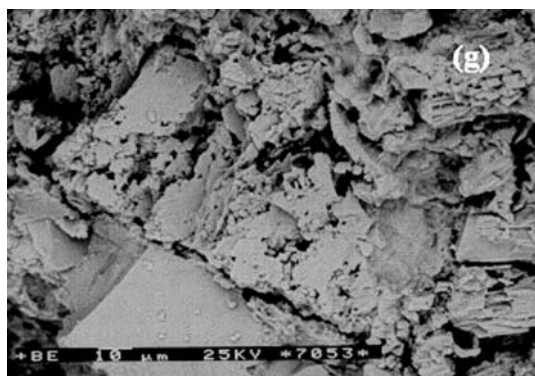
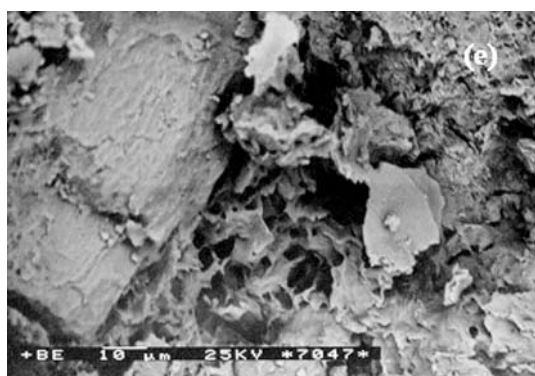
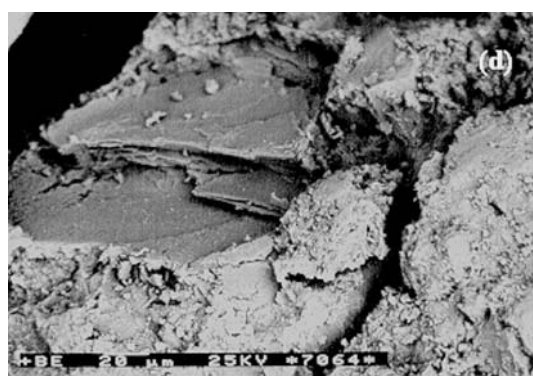
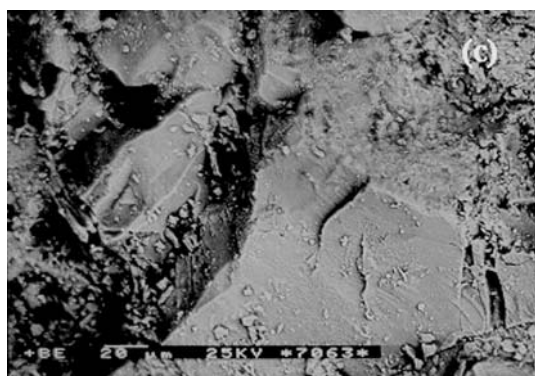
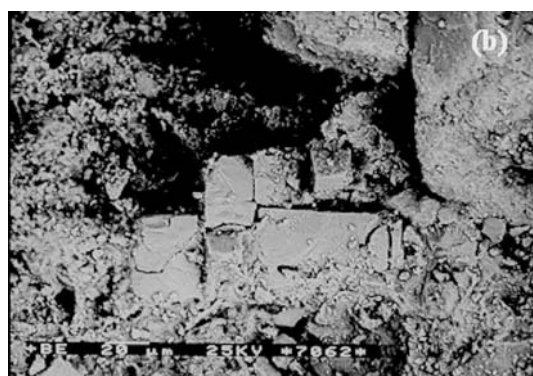
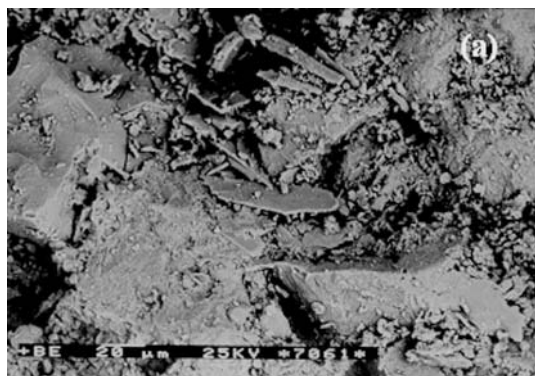


Fig. 2. Szkic urządzenia RK 1 – przekrój pionowy

A, B – przedziały komory reakcyjnej służące umieszczeniu próbek, 1 – korpus komory reakcyjnej (pojemnik ciśnieniowy), 2 – pokrywa przedziału komory reakcyjnej, 3 – śruba łącząca, 4 – wykładzina izolująca, 5 – uszczelka spiralna, 6 – otwór do mocowania zaworu bezpieczeństwa, 7 – otwór do mocowania zaworu trójdrożnego dla: próbnika płynów, przewodu ładzenia gazów, 8 – otwór mocowania komory termometrycznej, 9 – otwór mocowania pehametru, 10 – otwór rezerwowy, 11 – manometr, 12 – komora termometryczna, 13 – elektroda pH, 14 – oś, 15 – izolacja termiczna, 16 – stojak, 17 – urządzenie sterujące napędu, 18 – spirala grzewcza, 19 – komora termoizolacyjna, 20 – skrzynia rozdzielcza, 21 – lampa ostrzegania o ruchu komory, 22 – przewód zbiorczy, 23 – ramię mechanizmu kołyszącego, 24 – silnik elektryczny, 25 – kierunek ruchu komory, 26 – płyn wypełniający przedział komory (woda, CO<sub>2</sub>), 27 – próbki umieszczone w cienkościennym obwoju wykonanym z tworzywa sztucznego, 28 – perforowane przegrody z tworzywa sztucznego, zapewniające stabilizację próbek i umożliwiające przepływ cieczy, 29 – otwory na śruby mocujące pokrywę, 30 – płyta dna, 31 – otwór dla uchwytów transportowych, 32 – rurka do odbioru próbek płynu, 33 – zawór bezpieczeństwa, 34 – licznik ruchów, 35 – stolik roboczy – np. do umieszczenia pehametru, 36 – słupek nośny

Sketch of the RK 1 apparatus – vertical section

A, B – compartments of the reaction chamber for placing the samples, 1 – body of the reaction chamber (pressure vessel), 2 – covers of the reaction chamber, 3 – connecting bolt, 4 – insulating liner, 5 – spiral gasket, 6 – vent for fixing the safety valve, 7 – vent for fixing a three-way valve for pressure gauge, sampler to collect samples of fluids, gas recharge pipe, 8 – thermowell vent, 9 – pH-meter vent, 10 – reserve vent, 11 – pressure gauge, 12 – thermometer, 13 – pH electrodes, 14 – axis, 15 – thermal insulation, 16 – stand, 17 – power control unit, 18 – heating spiral, 19 – thermal insulation, 20 – fuse box, 21 – warning lamp – movement signalization, 22 – power wire, 23 – swinging mechanism, 24 – electric motor, 25 – direction of movement of the chamber, 26 – fluid filling the chamber compartment (water, CO<sub>2</sub>, etc.), 27 – rock samples wrapped in plastic – to ensure their stabilization, 28 – perforated plastic partition, providing stability and allowing the liquid flow, 29 – vents for the fixing screw, 30 – the base plate, 31 – vent for transport brackets mounting, 32 – fluid sampling tube, 33 – safety valve, 34 – move counter, 35 – pH-meter desk, 36 – side bracket



**Fig. 3. Przykładowe, mikrofotograficzne obrazy próbek przed reakcją z CO<sub>2</sub> (a, b, c, d) oraz po reakcji (e, f, g, h)**

a – detrytyczne ziarna kwarcu w otoczeniu masy min. ilastych, widoczne blaszki kaolinitu, b – skaień potasowy, spękany wzdłuż powierzchni łupliwości, c – ziarna kwarcowe w otoczeniu masy ilastej, d – ziarno biotytu wśród masy ilastej, e – skorodowane spoiwo międzyziarnowe, po lewej zdegradowany kryształ plagioklastu, f – szkieletowy kryształ dawsonitu, g – nadtrawione kryształy skalenia potasowego, u dołu ziarno kwarcu, h – kryształ kalcytu otoczony drobnymi kryształami węglanów i minerałów ilastych.

Exemplary microphotographs of fresh samples before the reaction with CO<sub>2</sub> (a, b, c, d), and reacted samples: (e, f, g, h)

a – detrital quartz grains surrounded by clay mineral mass, apparent kaolinite plates, b – K-feldspar, cracked along the cleavage planes, c – quartz grains surrounded by clay mineral mass, d – biotitic grain in clay mineral mass, e – corroded intergranular cement, degraded plagioclase crystal at the left, f – skeletal dawsonite, g – etched K-feldspars, a quartz grain in the bottom, h – calcite surrounded by tiny carbonate and clay minerals.



## PODSUMOWANIE

Rezultaty osiągnięte w wyniku przeprowadzonych badań pozwoliły na wstępne sprecyzowanie przemian składu mineralogicznego matrycy skalnej oraz porowatości skał zbiornikowych i izolujących, na skutek kontaktu z zatłaczanym CO<sub>2</sub>. Umożliwią one stworzenie skalibrowanych, na bazie eksperymentu, hydrochemicznych modeli numerycznych – odpowiadających początkowemu etapowi iniekcji. Ułatwią także szacowanie ilości dwutlenku węgla wiązanego poprzez rozpuszczanie oraz w fazach mineralnych w warunkach zbliżonych do realiów zatłaczania CO<sub>2</sub> w poziomach solankowych GZW, reprezentowanych przez analizowane próbki. Zaletą przeprowadzonego eksperymentu było uwzględnienie roli

nadkrytycznego CO<sub>2</sub> w procesie sekwestracji. Kolejne etapy modelowania powinny zatem obejmować zjawiska zachodzące w obecności tej właśnie fazy.

Prowadzone prace, oprócz uzyskania rezultatu naukowego, pozwoliły także na przeprowadzenie testów oraz modyfikacje istniejącego prototypu reaktora badawczego, o prostej konstrukcji, wykonanego przy niewielkim nakładzie kosztów.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2011, jako część projektu badawczego N N525363137.

## LITERATURA

- BENEZETH P., PALMER D.A., ANOVITZ L.M., HORITA J., 2007 — Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements. Implications for mineral trapping of CO<sub>2</sub>. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **71**: 4438–4455.
- BLUM A.E., STILLINGS L.L., 1995 — Chemical weathering of feldspars. *W: Chemical weathering rates of silicate minerals* (red. A.F. White, S.L. Brantley). *Min. Soc. Am. Rev. Min.*, **31**: 291–351.
- DRUCKENMILLER M.L., MAROTO-VALER M.M., 2005 — Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Process. Technol.*, **86**, 14/15: 1599–1614.
- DUAN ZH., SUN R., 2003 — An improved model calculating CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub>. *Marine Chem.*, **98**, 2/4: 131–139.
- GAUS I., AZAROUAL M., CZERNICHOWSKI-LAURIOL I., 2005 — Reactive transport modeling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.*, **217**: 319–337.
- KASZUBA J.P., JANECKY D.R., SNOW M.G., 2005 — Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem. Geol.*, **217**: 277–293.
- LABUS K., 2008a — Możliwości geologicznego składowania CO<sub>2</sub> w utworach formacji dębowieckiej – miocen SW części GZW. *Zesz. Nauk. PŚl., ser.: Górnictwo*, **286**: 25–35.
- LABUS K., 2008b — Modelowanie efektów zatłaczania CO<sub>2</sub> do poziomów wodonośnych karbonu GZW. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **431**: 111–120.
- LABUS K., 2008c — Hydrochemical issues of CO<sub>2</sub> sequestration in the Upper Silesian Coal Basin. *Proc. XXXVI Inter. Assoc. Hydrogeol. Congress. 26 October–1 November 2008, Toyama*: 357.
- LABUS K., 2008d — Model oddziaływania z utworami izolującymi CO<sub>2</sub> zatłaczanego do poziomów wodonośnych karbonu GZW. *Zesz. Nauk. PŚl., ser. Górnictwo*, **285**: 137–150.
- LABUS K., 2009 — Modeling hydrochemical effects of carbon dioxide sequestration in saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin. *Wyd. PŚl., Gliwice*.



- LABUS M., 2010 — Próba oceny krajowych zasobów złóż serpentynitu dla celów sekwestracji CO<sub>2</sub>. *Kwart. Gór. Geol.*, **5**, 2: 133–141.
- LIN H., FUJII T., TAKISAWA R., TAKAHASHI T., HASHIDA T., 2008 — Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure implications for CO<sub>2</sub> sequestration in deep-saline aquifers. *J. Material Sci.*, **43**: 2307–2315.
- PERKINS E.H., GUNTER W.D., 1995 — Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: Modeling of water-rock interaction paths in a siliciclastic aquifer. W: *Water-rock interactions* (red. Y.K. Kharaka, O.V. Chudaev): 895–898. Brookfield, Rotterdam.
- POKROVSKY O.S., GOLUBEV S.V., SCHOTT J., 2005 — Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 50 atm pCO<sub>2</sub>. *Chem. Geol.*, **217**: 239–255.
- PORTIER S., ROCHELLE C., 2005 — Modeling CO<sub>2</sub> solubility in pure water and Na-Cl type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chem. Geol.*, **217**: 187–199.
- ROSENBAUER R.J., KOKSALANT T., PALNANDRI J.L., 2005 — Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO<sub>2</sub> sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Process. Technol.*, **86**: 1581–1597.
- XU T., APPS J., PRUESS K., 2001 — Analysis of mineral trapping for CO<sub>2</sub> disposal in deep aquifers. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-46992, Berkeley, California.
- XU T., APPS J.A., PRUESS K., 2003 — Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO<sub>2</sub> disposal in deep Arenaceous Formations. *J. Geophys. Res.*, **108**: B2.

## SUMMARY

Mineral trapping of CO<sub>2</sub> is considered as the safest amongst the mechanisms of sequestration. This consists in precipitation of secondary, carbonate minerals within the pore space of host rock, and enables long-term (in geologic sense) isolation of trapped carbon from the atmosphere.

For the purpose of this work, hydrochemical kinetic modeling was applied. It enabled of CO<sub>2</sub> impact on petrographic composition and porosity of aquifer rocks (The Dębówiec formation – Miocene, and Paralic Series – Carboniferous of the Upper Silesian Coal Basin (USCB) during the injection as well as the subsequent process of storage. Several scenarios of hydrochemical changes in the mineral assemblages and pore space volume of the host and cap rocks, under reactions with CO<sub>2</sub> and pore water were identified in effect of the modeling. Additional laboratory experiments

were conducted with the use of high-volume autoclave allowing the reactions, lasting for 1800h, in gas-rock-water system, in PVT conditions equivalent to the real aquifer environment.

Scanning microscopic examinations (SEM-EDS) of the reacted rock samples were, in general, in accordance with the modeled scenarios of mineral CO<sub>2</sub> sequestration in the aquifers under consideration. The analysis confirmed the process of dissolution of skeletal grains, observed in all of the samples; leading to a slight increase of porosity of the rocks.

Results of this study allow for calibration of hydrochemical numerical models – representing the CO<sub>2</sub> injection stage. They also facilitate the quantitative assessment of CO<sub>2</sub> sequestered in precipitating carbonates.