

Rezultaty badań eksperymentalnych i modelowania hydrogeochemicznego efektów interakcji między gazami kwaśnymi (CO₂ i H₂S) a środowiskiem geologicznym wybranych skał GZW

Krzysztof Labus¹, Katarzyna Suchodolska¹

Results of experimental study and hydrogeochemical modeling of interactions between acid gases (CO₂ and H₂S) and geological environment – case study of the Upper Silesian Coal Basin. Prz. Geol., 63: 887–892.

Abstract. Abatement of greenhouse effect, enhanced oil and gas recovery, and energized fluid fracturing technologies require thorough studies on acid gas impact on geologic formations. This contribution based on laboratory experiments coupled with hydrogeochemical models, considering the impact of CO₂ and H₂S and their mixtures on rocks representative for the Upper Silesian Coal Basin (USCB). In our study, by means of SEM and EDX analyses, we identified significant changes in structure and composition of rock samples influenced by acid gas in autoclave experiments. Dissolution of skeletal grains was the most distinct in carbonates and chlorite, and led to porosity increase. Experimental results were used in modeling, which allowed for geochemical reactions identification, assessment of the volume of secondary minerals, and amounts of gases sequestered in 10 000 years of simulated storage. The maximum calculated mineral-trapping capacity, for the mudstone of the USCB paralic series, reached 28.2 kg CO₂/m³ for CO₂ injection. The Dębowiec Formation rocks were characterized by high capacity for H₂S sequestration amounting to 15.5 kg H₂S/m³. Results of modeling demonstrated, that in the case of geological storage of H₂S, a release of significant amounts of CO₂, from dissolution of primary carbonates, should be expected.

Keywords: acid gases, carbon dioxide, hydrogen sulfide, geological sequestration, hydrogeochemical modeling

Interakcja gazów kwaśnych ze skałami jest w ostatnich dekadach przedmiotem intensywnych badań. Zainteresowanie tą tematyką wiąże się z przekonaniem o konieczności ograniczenia efektu cieplarnianego (np. Holloway 2005; Xu i in., 2007), a w przypadku dwutlenku węgla – z możliwością wykorzystania go w intensyfikacji wydobywania ropy naftowej i gazu, w tym również z zastosowaniem energetyzowanych cieczy szczelinujących (Sinal & Lancaster, 1987). Mimo przeprowadzenia licznych prac nadal istnieje wiele wątpliwości dotyczących zachowania się skał w wyniku iniekcji gazów kwaśnych do systemów hydrogeochemicznych. Wiedza na ten temat wymaga pogłębienia także w odniesieniu do skał osadowych Europy Środkowej. W celu częściowego rozpoznania tych zjawisk wykonano badania próbek skał z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Prace obejmowały badania eksperymentalne oraz modelowanie hydrogeochemiczne mające na celu określenie wpływu CO₂ i H₂S lub ich mieszanin na skały poziomów wodonośnych i izolujących GZW.

MATERIAŁ BADAWCZY I METODY BADAŃ

Przebadano 12 próbek skał z GZW. W artykule, na przykładzie dwóch próbek, przedstawiono szczegółowe wyniki badań skał o niskiej przepuszczalności (próbka C7) reprezentujących serię paraliczną (karbon) oraz skał o znacznej przepuszczalności (próbka D4) reprezentujących formację dębowiecką (miocen). Mułowce serii paralicznej (C7) to skały o wyraźnej teksturze kierunkowej, podkreślonej laminami substancji organicznej, ze znacznym udziałem chlorytów, kwarcu, skaleni i muskowitu, podrzędnie zawierające węglany. Skały okruczowe formacji dębowieckiej (D4) odznaczają się strukturą psefitową i słabym wysortowaniem ziaren o różnym stopniu obtoczenia. Zawierają liczne okruczki drobnokrystalicznych skał krzemionkowych, węglanowych i krzemionkowo-ilastych. Ziarna kwarcu są dobrze

obtroczone, skalenie (głównie plagioklasy) wykazują przejawy kaolinityzacji. Spoiwo węglanowo-ilaste stanowi ok. 15% objętości skały.

Skład mineralogiczny próbek skał określono metodą dyfraktometryczną (tab. 1) przy pomocy aparatu Bruker-AXS D8 X-ray o następujących parametrach: CoK α , napięcie 40 kV, natężenie 40 mA, zakres kątowy 2 θ : 6–80°, krok 0,014°. Interpretacja wyników, podczas której korzystano z oprogramowania Bruker Topas 4.1 i PDF-2 v. 2011, umożliwiła ilościową ocenę faz mineralnych. Parametry przestrzeni porowej skał scharakteryzowano metodą porozymetrii rtęciowej (AutoPore 9220 Micromeritics). Do identyfikacji faz mineralnych w próbkach przed badaniami eksperymentalnymi i po nich wykorzystano także mikroskop elektronowy FEI Quanta-650 FEG (15 kV, 8–10 nA, 50 Pa) z analizatorem EDX.

Podczas eksperymentów próbki umieszczano w autocławie (Hastelloy EZE Seal – Autoclave Engineers), który w 3/4 objętości wypełniano przygotowaną laboratoryjnie solanką pod względem składu odpowiadającą wodom złożowym (tab. 2). Następnie wprowadzano CO₂ i/lub H₂S do uzyskania ciśnienia 75 i 120 barów i temperatury 30 i 50°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) – odpowiednio dla próbek D4 i C7. Eksperyment trwał 75 dni. Na jego podstawie prześledzono zmiany zachodzące w początkowym okresie składowania gazów (po zakończeniu ich iniekcji).

Skład wód porowych, których substytut zastosowano w symulacjach hydrogeochemicznych, ustalono na podstawie modelowania równowagowego solanki złożowej (skład podano w tabeli 2) i minerałów występujących w szkieletcie ziarnowym analizowanej skały.

W badaniach modelowych ciśnienie zatłaczania zadano według reżimu hydrostatycznego, a temperaturę oszacowano na podstawie bezpośrednich pomiarów i danych archiwalnych (tab. 3). Wartości ciśnienia CO₂ i H₂S wprowadzono jako aktywność ciśnieniową, co wynikało z wymagań

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

Tab. 1. Skład mineralogiczny matrycy skalnej oraz powierzchnia właściwa minerałów i tempo reakcji uwzględnione w modelowaniu
Table 1. Mineral composition of the rock matrix and the parameters applied in modeling: specific surface of minerals and reaction rate

| Próbka / Sample | C7 | | D4 | | Tempo reakcji Reaction rate |
|--|--|---|--|---|--------------------------------|
| | Porowatość / Porosity | | 0,224 | | |
| Przepuszczalność [mD] Permeability [mD] | | 0,1 | | 205 | |
| Minerały/ Minerals | Udział [% wag.] Participation [vol %] | Powierzchnia właściwa [cm ² /g] Specific surface [cm ² /g] | Udział [% wag.] Participation [vol %] | Powierzchnia właściwa [cm ² /g] Specific surface [cm ² /g] | log K [mol/m ² /s] |
| Kwarc / Quartz | 31,0 | 226,56 | 34,0 | 22,66 | -13,99 |
| Muskowit / Muscovite | 18,0 | 211,96 | 22,0 | 105,98 | -11,85 |
| Mikroklin / Microcline | 10,0 | 234,69 | 0 | - | -10,06 |
| Syderyt / Siderite | 0,5 | 148,27 | 0,2 | 14,83 | -3,76 |
| Albit / Albite | 10,0 | 229,38 | 6,8 | 22,94 | -9,87 |
| Chloryt IIb / Chlorite IIb | 30,5 | 1117,91 | 10,0 | 1117,91 | -9,79 |
| Ortoklaz / Orthoclase | 0 | - | 2,0 | 23,47 | -10,06 |
| Kalcyt / Calcite | 0 | - | 9,0 | 22,14 | -0,03 |
| Ankeryt Fe 0,55 / Ankerite Fe 0.55 | 0 | - | 5,0 | 20,94 | -3,76 |
| Flogopit / Phlogopite | 0 | - | 11,0 | 1076,02 | -12,40 |

Tab. 2. Pierwotny skład wód porowych
Table 2. Primary composition of pore water

| Parametr/ Parameter | Wartość/ Value |
|--|------------------------|
| pH | 7,8 |
| Cl ⁻ [mol/kg] | 2,831 |
| SO ₄ ²⁻ [mol/kg] | 7,8 · 10 ⁻⁴ |
| HCO ₃ ⁻ [mol/kg] | 0,002 |
| Ca ²⁺ [mol/kg] | 0,939 |
| Mg ²⁺ [mol/kg] | 0,053 |
| Na ⁺ [mol/kg] | 0,842 |
| K ⁺ [mol/kg] | 0,005 |

Tab. 3. Parametry ciśnienia i temperatury uwzględnione w badaniach eksperymentalnych i modelowaniu**Table 3.** Pressure and temperature values applied in experimental and modeling

| Parametr Parameter | Gaz Gas | Próbka/ Sample | |
|---|-----------------------------------|----------------|-----------|
| | | C7 | D4 |
| Aktywność ciśnieniowa [bar] Fugacity [bar] | CO ₂ | 67,5 | 48,1 |
| | CO ₂ /H ₂ S | 63,8/34,8 | 41,8/14,5 |
| | H ₂ S | 39,4 | 15,5 |
| Ciśnienie [bar] / Pressure [bar] | | 120,0 | 75,0 |
| Temperatura [°C] / Temperature [°C] | | 50,0 | 30,0 |

oprogramowania (Geochemist's Workbench; Bethke, 2008). W obliczeniach zastosowano uproszczone równanie kinetyki rozpuszczania/kryształizacji (wg Lasagi, 1984). Wykorzystane w modelowaniu stałe tempa reakcji minerałów zaczerpnięto z literatury (np. Palandri & Kharaka, 2004). Modele interakcji w systemie woda-skała-gaz wykonano w dwóch etapach. W pierwszym analizowano zmiany zachodzące w poziomach wodonośnych i skałach izolujących pod wpływem iniekcji CO₂ i/lub H₂S. Podczas drugiego etapu prześledzono długotrwałe efekty sekwestracji, w tym zmiany porowatości skał oraz sekwestracji mineralnej C i/lub S.

WYNIKI BADAŃ

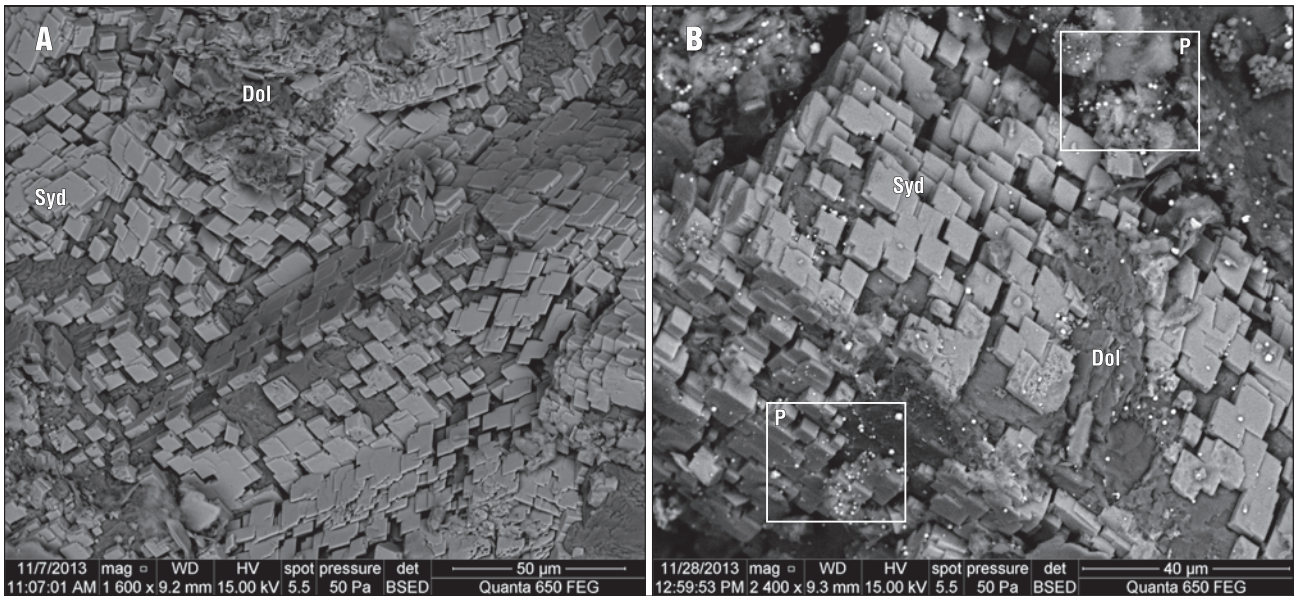
Badania eksperymentalne

Wyniki skaningowej analizy mikroskopowej próbek potwierdziły – zaobserwowane we wszystkich próbkach – rozpuszczanie składników szkieletu ziarnowego skał (najbardziej widoczne w przypadku węglanów i chlorytu). Wśród minerałów wtórnych powstałych w trakcie eksperymentu zidentyfikowano piryty, występujący w postaci licznych agregatów i pojedynczych kryształów (ryc. 1). Ponadto wzdłuż płaszczyzn łupliwości kryształów mikroklinu zaobserwowano ubytki, wytworzone na skutek preferencyjnego rozpuszczania stref wzbogaconych w potas względem stref zawierających więcej sodu (Kaszuba i in., 2003). Na powierzchni ziaren kwarcowych powstały niewielkie wgłębienia, typowe dla inicjalnego etapu degradacji kryształów kwarcu w agresywnym środowisku.

Kryształizacja minerałów wtórnych może prowadzić do częściowej okluzji porów, co zaobserwowano w przypadku dawsonitu (jego kryształy występowały sporadycznie, tylko w próbkach poddanych reakcji), powstające głównie w przestrzemiach międzyziarnowych. Degradacji chlorytów towarzyszyło powstawanie rozproszonego pirytu oraz agregatów złożonych z drobnych kryształów magnezytu. Niewielkie, liczne kryształy pirytu tworzyły się powszechnie w strefach rozpuszczania węglanów żelaza (ryc. 1).

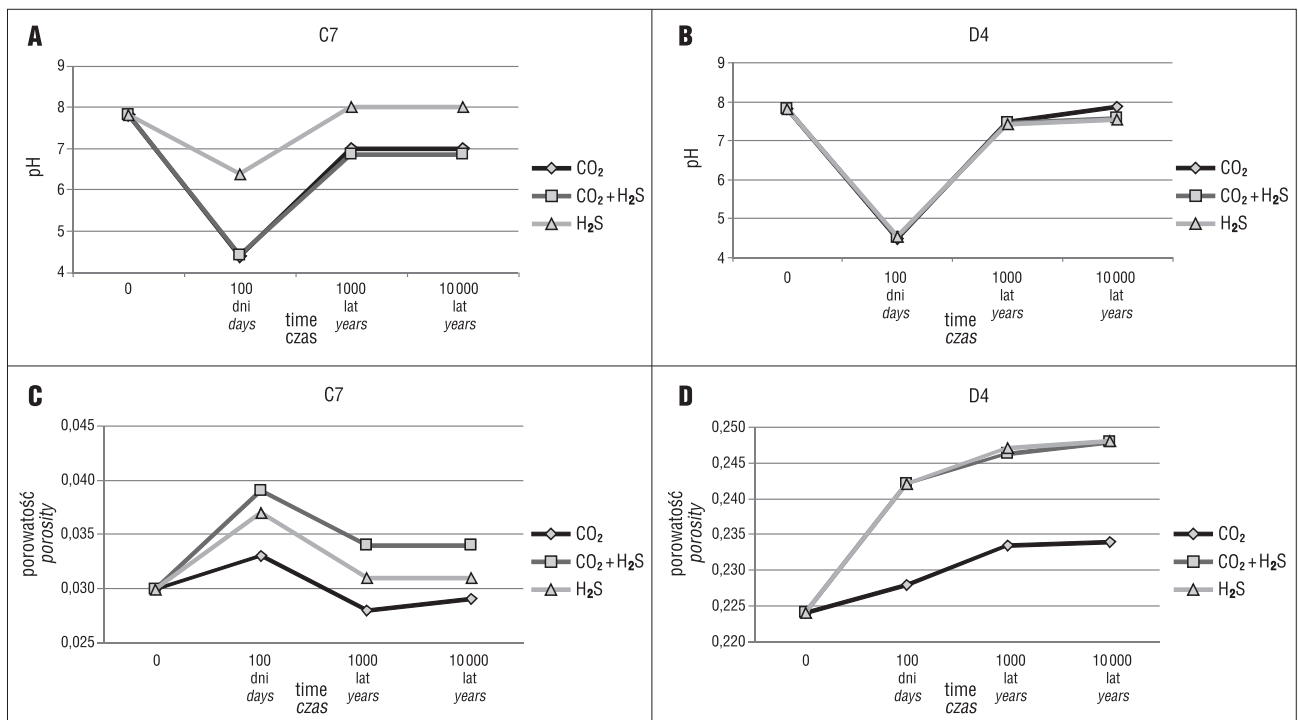
Modelowanie numeryczne

W pierwszym etapie modelowania przez 100 dni prowadzono iniekcję gazów kwaśnych. Wzrost aktywności ciśnieniowej gazów w tym czasie powodował równoczesne podwyższanie stężenia CO_{2(aq)} i/lub H₂S_(aq) w wodach porowych oraz gwałtowny spadek ich odczynu. Największy spadek pH stwierdzono w przypadku zatłaczania CO₂ i mieszaniny H₂S + CO₂ (ryc. 2), najmniejszy był on podczas iniekcji H₂S do bogatej w chloryt próbki C7. We wszystkich przypadkach spadek pH był gwałtowny jedynie podczas iniekcji. Potem następował powrót do wartości bliskiej wyjściowemu odczynowi wód i stabilizacja pH.



Ryc. 1. Romboedryczne kryształy syderytu (Syd) na dolomicie (Dol). **A** – przed reakcją; **B** – po reakcji (P – strefy występowania drobnych kryształów pirytu)

Fig. 1. Siderite rhombohedrons (Syd) on dolomite (Dol). **A** – before the reaction; **B** – after the reaction (P – zones of fine pyrite crystals occurrence)



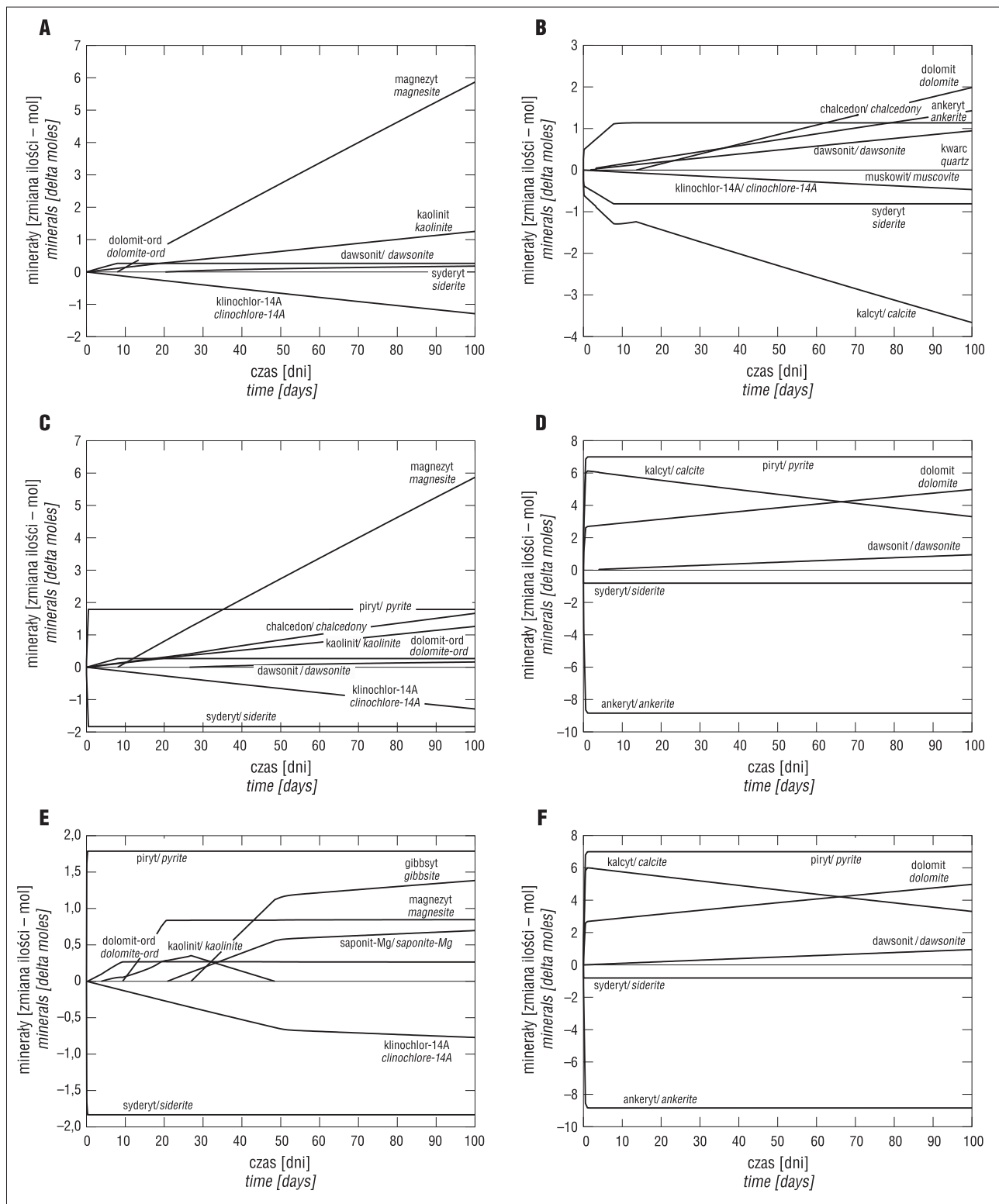
Ryc. 2. Zmiany odczynu i porowatości skał określone na podstawie modelu numerycznego

Fig. 2. Changes in pH and porosity of rocks, evaluated based on numerical modeling

Modelowanie wykonane dla próbki C7 początkowo, podczas zatłaczania (100 dni), wykazało wzrost porowatości, a następnie jej spadek w trakcie składowania (w przypadku czystego CO₂ nawet poniżej wartości pierwotnej), co wskazuje na możliwość ograniczenia przepuszczalności masywu. Dla próbki D4 (bogatej w węglany: ankeryt, kalcyt) początkowo nastąpił szybszy wzrost porowatości podczas zatłaczania (powiększenie przepuszczalności masywu), a następnie nieco mniejszy wzrost w trakcie składowania. W przypadku czystego CO₂ zmiany porowatości były najmniej intensywne na obydwu etapach.

W symulowanych warunkach iniekcji CO₂ wzrost porowatości bogatej w chloryt próbki C7 był prawie całkowicie kontrolowany rozpuszczaniem tego minerału. Zatłaczanie H₂S i mieszaniny CO₂+H₂S spowodowało również degradację syderytu (ryc. 3, tab. 4). Wśród minerałów wtórnych powstałych podczas zatłaczania zidentyfikowano: magnezyt, kaolinit i dawsonit (iniekcja CO₂); magnezyt, kaolinit, chalcodon, dawsonit, dolomit i piryt (iniekcja CO₂+H₂S); magnezyt, piryt, gibbsyt, saponit i dolomit (iniekcja H₂S).

Wzrost porowatości próbki D4, o znacznej zawartości minerałów węglanowych, był w warunkach iniekcji CO₂



Ryc. 3. Zmiany składu mineralogicznego skał podczas iniekcji CO₂: **A** – próbka C7, **B** – próbka D4; mieszaniny CO₂ i H₂S: **C** – próbka C7, **D** – próbka D4; oraz H₂S: **E** – próbka C7, **F** – próbka D4
Fig. 3. Changes in mineral composition of rocks during injection of CO₂: **A** – sample C7, **B** – sample D4; mixtures of CO₂ and H₂S: **C** – sample C7, **D** – sample D4; H₂S: **E** – sample C7, **F** – sample D4

zdeteminowany głównie rozpuszczaniem kalkcytu, syderytu i chlorytu, a w obecności H₂S lub mieszaniny CO₂ + H₂S dodatkowo następowało rozpuszczanie ankerytu (ryc. 3, tab. 4). Minerale wtórne powstałe w trakcie zatłaczania to: dolomit, ankeryt, chalcedon i dawsonit (iniekcja CO₂); kalkcyt, dolomit, dawsonit i piryty (iniekcja CO₂+ H₂S); magnezyt, piryty, gibbsyt, saponit i dolomit (iniekcja H₂S).

Na podstawie wyników drugiego etapu modelowania oszacowano długotrwałe efekty interakcji gazów kwaśnych ze skałami symulowanego reperytorium. W wyniku sekwestracji gazów trwającej 10 000 lat w przypadku modelu skał mułowcowych serii paralicznej (C7) porowatość spadła o kilka procent. Jej zmniejszenie nastąpiło wskutek krystalizacji saponitu, muskowitu, gibbsytu, dawsonitu i flo-

Tab. 4. Reakcje odpowiadające za zmiany składu mineralogicznego skał podczas iniekcji CO₂: A – próbka C7, B – próbka D4; mieszaniny CO₂ i H₂S: C – próbka C7, D – próbka D4; oraz H₂S: E – próbka C7, F – próbka D4 (zobacz też ryc. 3)
Table 4. Reactions responsible for changes of mineral composition of rocks during injection of CO₂: A – sample C7, B – sample D4; mixtures of CO₂ and H₂S: C – sample C7, D – sample D4; H₂S: E – sample C7, F – sample D4 (see also Fig. 3)

| | Reakcja/ Reaction |
|---|--|
| A | 0,2 klinochlor-14A + CO _{2(g)} = magnezyt + 0,2 kaolinit + 0,2 chalcedon + 0,4 H ₂ O <i>0.2 clinochlore-14A + CO_{2(g)} = magnesite + 0.2 kaolinite + 0.2 chalcedony + 0.4 H₂O</i> |
| B | 1,4 CO ₂ + kalcyt + 0,2 klinochlor-14A + 0,4 Na ⁺ = dolomit + 0,4 H ⁺ + 0,4 dawsonit + 0,2 H ₂ O + 0,6 chalcedon <i>1.4 CO₂ + calcite + 0.2 clinochlore-14A + 0.4 Na⁺ = dolomite + 0.4 H⁺ + 0.4 dawsonite + 0.2 H₂O + 0.6 chalcedony</i> 0,3 CO ₂ + 0,7 syderyt + kalcyt + 0,3 Mg ²⁺ + 0,3 H ₂ O = ankeryt + 0,6 H ⁺ <i>0.3 CO₂ + 0.7 siderite + calcite + 0.3 Mg²⁺ + 0.3 H₂O = ankerite + 0.6 H⁺</i> |
| C | 0,2 klinochlor-14A + CO _{2(g)} = magnezyt + 0,4 H ₂ O + 0,2 kaolinit + 0,2 chalcedon <i>0.2 clinochlore-14A + CO_{2(g)} = magnesite + 0.4 H₂O + 0.2 kaolinite + 0.2 chalcedony</i> syderyt + 2 H ₂ S _(aq) = piryt + H ⁺ + HCO ₃ ⁻ <i>siderite + 2 H₂S_(aq) = pyrite + H⁺ + HCO₃⁻</i> |
| D | 0,5 H ₂ S _(aq) + H ₂ O + 0,5 CO _{2(aq)} = H ⁺ + 0,5 CH _{4(g)} + 0,5 SO ₄ ²⁻ ankeryt + 0,35 H ⁺ + 1,225 H ₂ S _(aq) + 0,175 SO ₄ ²⁻ = 0,7 piryt + 0,7 CO _{2(aq)} + 0,7 kalcyt + 0,3 dolomit + 1,4 H ₂ O <i>ankerite + 0.35 H⁺ + 1.225 H₂S_(aq) + 0.175 SO₄²⁻ = 0.7 pyrite + 0.7 CO_{2(aq)} + 0.7 calcite + 0.3 dolomite + 1.4 H₂O</i> |
| E | 2 H ₂ S _(aq) + 0,4145 klinochlor-14A + syderyt = piryt + 0,7171 gibbsyt + magnezyt + 0,3388 saponit – Mg + H _{2(g)} + 1,243 H ₂ O <i>2 H₂S_(aq) + 0.4145 clinochlore-14A + siderite = pyrite + 0.7171 gibbsite + magnesite + 0.3388 saponite – Mg + H_{2(g)} + 1.243 H₂O</i> |
| F | H ₂ S _(g) = H ⁺ + HS ⁻ ankeryt + 0,35 H ⁺ + 1,225 H ₂ S _(aq) + 0,175 SO ₄ ²⁻ = 0,7 piryt + 0,7 CO _{2(g)} + 0,7 kalcyt + 0,3 dolomit + 1,4 H ₂ O <i>ankerite + 0.35 H⁺ + 1.225 H₂S_(aq) + 0.175 SO₄²⁻ = 0.7 pyrite + 0.7 CO_{2(g)} + 0.7 calcite + 0.3 dolomite + 1.4 H₂O</i> |

Tab. 5. Mineralna pojemność sekwestracyjna formacji reprezentowanych przez analizowane próbki skał
Table 5. Mineral sequestration capacity of the formations represented by the samples analysed

| Próbka/ Sample | | Wartość bazowa (t = 0) Base value (t = 0) | | Wartość końcowa (t = 10 000 lat) Final value (t = 10 000 years) | | | | | |
|--|------------------------------|--|--------|--|--------|------------------------------------|--------|------------------|--------|
| | | C7 | D4 | CO ₂ | | CO ₂ + H ₂ S | | H ₂ S | |
| | | | | C7 | D4 | C7 | D4 | C7 | D4 |
| Minerały [mol/UVR] Minerals [mol/UVR] | dawsonit <i>dawsonite</i> | 0 | 0 | 2,860 | 0 | 2,331 | 0 | 0,830 | 0 |
| | dolomit <i>dolomite</i> | 0 | 0 | 0,275 | 11,390 | 0,275 | 8,097 | 0,273 | 7,903 |
| | magnezyt <i>magnesite</i> | 0 | 0 | 5,293 | 0 | 4,035 | 0 | 0 | 0 |
| | syderyt <i>siderite</i> | 1,834 | 0,810 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | kalcyt <i>calcite</i> | 0 | 28,270 | 0 | 25,520 | 0 | 29,530 | 0 | 29,610 |
| | ankeryt <i>ankerite</i> | 0 | 8,843 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | piryt <i>pyrite</i> | 0 | 0 | 3·10 ⁻⁴ | 0,001 | 1,834 | 7,000 | 1,834 | 7,001 |
| Pojemność sekwestracyjna [kg/m ³] Sequestration capacity [kg/m ³] | | CO ₂ | | 28,240 | 4,460 | 20,770 | -2,990 | -1,920 | -3,870 |
| | | H ₂ S | | 0,001 | 0,003 | 5,800 | 15,530 | 5,940 | 15,530 |

gopitu i wpłynęło korzystnie na właściwości izolacyjne skał. W przypadku modelu skał formacji dębowieckiej (D4) zaobserwowano niewielki, zanikający wraz z upływem czasu wzrost porowatości. Zjawisko to jest związane z wyczerpywaniem się minerałów węglanowych, które w pierwszej kolejności ulegają rozkładowi.

Pojemność sekwestracyjna

Wyniki modelowania kinetycznego pozwoliły na ocenę zmian mineralogicznych zachodzących w matrycy skalnej

podczas symulowanych reakcji, a także na ocenę ich wpływu na porowatość skał. Umożliwiły one również oszacowanie mineralnej pojemności sekwestracyjnej rozpatrywanych skał względem gazów (tab. 5). Pojemność obliczono, uwzględniając następujące założenia: jednostkowa objętość modelowanej przestrzeni skał (UVR) wynosi 0,01 m³, a porowatość początkowa (przed okresem zatłaczania) – n_p . Objętość szkieletu ziarnowego w 1 m³ formacji, wyrażona w jednostkach UVR, wynosi zatem $100 \cdot (1 - n_p)$. W modelowanym górotworze – w każdym z elementów UVR – określona ilość (objętość) minerałów ulega rozkładowi lub

krystalizacji. Na podstawie ich bilansu można obliczyć ilość wiążanego przez nie CO₂ i/lub H₂S.

Maksymalna obliczona mineralna pojemność sekwestracyjna próbki reprezentującej skały mułowcowe serii paralicznej GZW wynosi ok. 28,2 kg CO₂/m³ przy iniekcji CO₂; 20,8 kg CO₂/m³ i 5,8 kg H₂S/m³ przy iniekcji mieszaniny CO₂+H₂S oraz 5,9 kg H₂S/m³ przy iniekcji samego H₂S (w tym przypadku zaobserwowano równoczesny ubytek 1,9 kg CO₂/m³, co było związane z rozkładem minerałów węglanowych występujących w matrycy skalnej). Obliczona pojemność sekwestracyjna skał mułowcowych serii paralicznej GZW dla CO₂ jest blisko dwa razy większa niż w przypadku arenitów formacji Gulf Coast (Xu i in., 2003) uważanych za perspektywiczne repozytorium CO₂ i niemal 15-krotnie przekracza wartości dla serii mułowcowej GZW podane w pracy Labusa i Bujoka (2011).

Skały formacji dębowieckiej odznaczają się wysoką pojemnością sekwestracyjną dla H₂S – 15,5 kg H₂S/m³ przy składowaniu zarówno czystego H₂S, jak i jego mieszaniny z CO₂. W obydwu tych przypadkach, na skutek rozkładu pierwotnych minerałów węglanowych, można się spodziewać uwalniania znacznych ilości CO₂.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań określono wpływ gazów kwaśnych na skład mineralogiczny i porowatość matrycy skalnej, a także oceniono pojemność sekwestracyjną wybranych skał GZW.

1. Na podstawie wyników analizy SEM stwierdzono, że podczas iniekcji gazów głównym procesem było rozpuszczanie szkieletu skalnego (najbardziej widoczne w przypadku węglanów i chlorytu). Zjawisko to potwierdzono na podstawie wyników modelowania hydrogeochemicznego. Obliczony wzrost porowatości wynikał z tego, że objętość ulegających rozkładowi węglanów i chlorytu była większa niż objętość powstających minerałów wtórnych (m.in. piryt, dawsonit i magnezyt).

2. W modelu wykonanym dla próbki o niskiej porowatości (C7) zaobserwowano początkowy wzrost porowatości podczas zatłaczania gazów (100 dni), a następnie spadek w trakcie ich składowania (do 10 000 lat). W przypadku czystego CO₂ spadek ten wyniósł kilka procent poniżej wartości pierwotnej, co wskazuje na możliwość ograniczenia

przepuszczalności masywu. Dla próbki o znacznej porowatości (D4), bogatej w węglany, zaobserwowano niewielki, zanikający wraz z upływem czasu wzrost porowatości.

3. Rezultaty modelowania kinetycznego pozwoliły na oszacowanie mineralnej pojemności sekwestracyjnej rozpatrywanych skał względem gazów. W przypadku iniekcji CO₂ maksymalna obliczona mineralna pojemność sekwestracyjna próbki reprezentującej skały mułowcowe serii paralicznej GZW wynosi ok. 28,2 kg CO₂/m³. Skały formacji dębowieckiej charakteryzuje z kolei wysoka pojemność sekwestracyjna dla H₂S (15,5 kg H₂S/m³). W przypadku skał formacji dębowieckiej przy składowaniu zarówno czystego H₂S, jak i jego mieszaniny z CO₂ należy oczekiwać uwalniania znacznych ilości CO₂ powstającego na skutek rozkładu pierwotnych minerałów węglanowych.

Przedstawione wyniki badań, stanowiące fragment pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Suchodolskiej, uzyskano w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki (decyzja nr DEC-2012/05/B/ST10/00416).

LITERATURA

- BETHKE C.M. 2008 – Geochemical and biogeochemical reaction modeling. Cambridge Univ. Press., Cambridge.
- HOLLOWAY S. 2005 – Underground sequestration of carbon dioxide – a viable greenhouse gas mitigation option. *Energy*, 30: 2318–2333.
- KASZUBA J.P., JANECKY D.R. & SNOW M.G. 2003 – Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *App. Geochem.*, 18: 1065–1080.
- 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.
- LASAGA A.C. 1984 – Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 89: 4009–4025.
- PALANDRI J.L. & KHARAKA Y.K. 2004 – A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *US Geol. Surv. Open File Rep.* 2004-1068.
- SINAL M.L. & LANCASTER G. 1987 – Liquid CO₂ fracturing: advantages and limitations. *J. Can. Petrol. Technol.*, 26: 26–30.
- 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: 2071–2084.
- 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.