

RADOSŁAW TARKOWSKI\*, BARBARA ULIASZ-MISIAK\*\*

## Oddziaływanie CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe w celu określenia ich przydatności dla geologicznego unieszkodliwiania dwutlenku węgla

### Słowa kluczowe

Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>, geologia złóżowa, skały zbiornikowe, mineralogia, geochemia

### Streszczenie

Przedstawiono wyniki dotychczas prowadzonych badań oddziaływania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe, w celu określenia ich przydatności dla geologicznego unieszkodliwiania dwutlenku węgla. Zaproponowano przeprowadzenie laboratoryjnych badań oddziaływania CO<sub>2</sub> na próbki skalne z wybranych mezozoicznych poziomów zbiornikowych w warunkach złożowych (ciśnienia i temperatury, w obecności solanki). Ich wyniki powinny umożliwić wskazanie istotnych cech skał oraz problemów związanych z oddziaływaniem CO<sub>2</sub>–skała–płyny złożowe podczas zatłaczania dwutlenku węgla. Wyniki eksperymentów laboratoryjnych wykorzystane do komputerowej symulacji i modelowania równowag reakcji minerał–roztwór, przy użyciu programu PHREEQC, powinny pozwolić na odtworzenie z dużą dokładnością rzeczywistych procesów zachodzących w strukturze geologicznej podczas zatłaczania dwutlenku węgla.

### 1. Istota problemu oraz celowość badań

Zatłaczany do struktur geologicznych dwutlenek węgla oddziałuje na skały i płyny złożowe (rozpuszcza się w płynach złożowych, reaguje z minerałami wchodzącymi w skład matrycy skalnej). Efekty tych procesów mają wpływ na podziemne zatłaczanie dwutlenku

---

\* Dr hab. inż., \*\* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; tarkowski@min-pan.krakow.pl; umb@min-pan.krakow.pl

Recenzował prof. dr hab. inż. Eugeniusz Mokrzycki

węgla (zarówno w trakcie, jak i po jego zakończeniu). Wpływają one na: pojemność struktury geologicznej do której gaz jest zatłaczany, parametry zbiornikowe, szczelność skał nadkładu i inne.

Badania dotyczące oddziaływania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe w warunkach złożowych nie były w Polsce dotychczas prowadzone. Zagraniczne publikacje z tego zakresu przedstawiające wyniki szczegółowych i specyficznych badań wskazują na celowość przeprowadzenia tego typu prac na bazie skał zbiornikowych charakterystycznych dla danego kraju lub obszaru. Badania te dotyczą nowego obszaru badawczego związanego z podziemnym składowaniem dwutlenku węgla. Polska posiada uwarunkowania geologiczne dla podziemnego składowania CO<sub>2</sub> (Tarkowski, Uliasz-Misiak 2005). W szczególności dotyczy to składowania tego gazu w głębokich poziomach wodonośnych oraz złożach węglowodorów. Oprócz zakończonego powodzeniem projektu RECOPOL zrealizowanego przez zespół z Głównego Instytutu Górnictwa, polskie doświadczenia w zakresie podziemnego składowania CO<sub>2</sub> są niewielkie, co potwierdza celowość tego typu badań.

Proponowane prace mają istotne znaczenie dla operacji podziemnego zatłaczania CO<sub>2</sub>. Poznanie zachodzących zjawisk, interakcji CO<sub>2</sub>–skała–płyny złożowe, umożliwi optymalizację procesu zatłaczania dwutlenku węgla. Nieznajomość zachodzących procesów może doprowadzić do wycieków gazu poza strukturę złożową, a nawet do unicestwienia operacji sekwestracji dwutlenku węgla. Wyniki badań mogą znaleźć zastosowanie przy projektowaniu pilotowej instalacji podziemnego składowania CO<sub>2</sub> w Polsce.

## 2. Stan wiedzy w zakresie tematu badań

Zatłaczany pod ziemię dwutlenek węgla, jako kwaśny gaz, oddziałuje na skały i płyny złożowe. W długim okresie czasu podziemne składowanie tego gazu określone będzie przez oddziaływanie czterech podstawowych mechanizmów zależnych od rodzaju struktury wykorzystywanej do składowania CO<sub>2</sub> (Holloway 2002). Są to:

- hydrodynamiczne wiązanie – CO<sub>2</sub> może być uwięziony w pułapkach złożowych w fazie gazowej lub superkrytycznej; mechanizm ten dominuje w przypadku składowania w wyeksploatowanych złożach węglowodorów;
- rozpuszczanie CO<sub>2</sub> w płynach złożowych; mechanizm ten dominuje w przypadku składowania w poziomach wodonośnych oraz przy intensyfikacji wydobycia ropy z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> (EOR);
- geochemiczne reakcje z płynami złożowymi lub minerałami budującymi skały (minalne wiązanie) – CO<sub>2</sub> będzie wchodzić w reakcję z minerałami i substancją organiczną, stając się częścią matrycy skalnej;
- jeśli uszczelnienie nie jest doskonałe, migracja CO<sub>2</sub> poza złożę w którym prowadzi się geologiczne składowanie.

Składowanie CO<sub>2</sub> w formacjach geologicznych dotyczy setek, a nawet tysięcy lat. Dlatego też jednym z podstawowych zagadnień jest zrozumienie charakteru migracji tego

gazu i jego zachowania się w warstwach geologicznych, ocena mechanizmów chemicznego i fizycznego uwięzienia CO<sub>2</sub>, określenie ilości składowanego gazu (Tarkowski 2005). Poznanie oddziaływania CO<sub>2</sub>–skały zbiornikowe–płyny złożowe odgrywa tutaj podstawową rolę (Vision... 2002).

W projektach badawczych dotyczących geologicznej sekwestracji CO<sub>2</sub> zagadnienia możliwości wycieku, dróg migracji, spójności nadkładu i otworu, reakcji pomiędzy CO<sub>2</sub> a skałami zbiornikowymi są coraz częściej podejmowane. Pozwalają one lepiej zrozumieć naturę wycieków, długoterminowe fizyczne i chemiczne reakcje pomiędzy CO<sub>2</sub>, podziemnym zbiornikiem i skałami nadkładu. Należy podkreślić, że chemiczne reakcje pomiędzy zatłoczonym CO<sub>2</sub> a skałami mogą mieć korzystny wpływ na trwałe związanie dwutlenku węgla. Uważa się, że ucieczka małych ilości CO<sub>2</sub> do nadległych warstw może spowodować zwiększenie szczelności nadkładu. Oddziaływania te nie są jednak dobrze poznane, stąd istnieje zagrożenie, że mogą mieć również ujemny wpływ na spójność nadkładu (Putting... 2001).

Wiele problemów dotyczących podziemnego składowania CO<sub>2</sub> pozostaje do rozwiązania. Dotyczą one monitorowania przemieszczania się CO<sub>2</sub> w złożu, sprawdzenia efektywności stosowanych metod, lepszego zrozumienia kinetyki rozpuszczania się CO<sub>2</sub> i mineralnego wiązania, określenia sposobu w jaki wzrost ciśnienia wywołany zatłaczaniem CO<sub>2</sub> wpływa na trwałość nadkładu skalnego i inne. Część tych zagadnień podjął zrealizowany projekt *Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage* (SACS). Dotyczył on monitorowania formacji Utsira złoża Sleipner, kontroli rozprzestrzeniania się zatłoczonego CO<sub>2</sub>, charakterystyki złoża i próby przewidzenia zachowania się CO<sub>2</sub> w przyszłości (Vision... 2002).

W zagadnieniach podziemnego składowania dwutlenku węgla ważną rolę odgrywają właściwości fizyczne i chemiczne CO<sub>2</sub>, w tym jego rozpuszczalność. Gaz ten może występować w trzech stanach skupienia: stałym, ciekłym i gazowym. W temperaturach wyższych od krytycznej (31°C) występuje jedna faza zwana płynem (Występowanie... 2002). W warunkach ciśnienia i temperatury panujących w złożu (poniżej 1000 metrów, temperatura kilkadziesiąt stopni) zatłaczany CO<sub>2</sub> będzie znajdował się w postaci nadkrytycznej, określanej jako gęsta faza gazowa (Nodzeński, Hołda 2003; Tarkowski, Uliasz-Misiak 2005; Występowanie... 2002), a jego gęstość w tych warunkach utrzymuje się na względnie stałym poziomie, między 600–800 kg/m<sup>3</sup>.

Mineralna sekwestracja (karbonatyzacja) CO<sub>2</sub>, w wyniku której powstają trwałe związki węglanowe, odegrała istotną rolę w rozpoznaniu zjawisk związanych z oddziaływaniem CO<sub>2</sub> na skały i minerały (Huijgen, Comans 2003; Mazurkiewicz i in., 2004; Uliasz-Bocheńczyk i in. 2004). W szczególności dotyczy to takich minerałów jak: serpentyn, talk, oliwin, które mogą być zastosowane w sekwestracji CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji. Próbuje się w tym celu wykorzystać również odpady wytwarzane w wyniku działalności człowieka, np. popioły lotne, odpady betonowe, krzemiany wapniowe i magnezowe, odpady azbestowe, żużle hutnicze (Fuji i in. 2001; Huijgen, Comans 2003; Mazurkiewicz i in. 2004). Główną barierą wstrzymującą przed zastosowaniem tej metody jest wolne tempo zachodzących reakcji.

Rozważając oddziaływanie CO<sub>2</sub> na skały złożowe należy uwzględnić jego rozpuszczalność w płynach złożowych. Na rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie wpływa jej

mineralizacja, a istotne znaczenie ma obecność rozpuszczonych składników stałych powodujących powstawanie jonów wodorowęglanowych i węglanowych. Szczególnie ważna jest obecność węglanów: wapnia, magnezu, żelaza i manganu. Dwutlenek węgla podczas rozpuszczania wchodzi w reakcje nie tylko z wodą, ale i z wymienionymi minerałami (Nodzeński, Hołda 2003; Występowanie ...2002).

Wiele minerałów budujących skały może reagować z  $\text{CO}_2$  w warunkach ciśnienia i temperatury panującej w złożu. Reakcje jakie zajądą są uzależnione od rodzaju skał i ich składu mineralnego. Inne reakcje zachodzą w skałach węglanowych, inne zaś w piaskowcach (Olsen, Stentoft 2003). Zarówno minerały węglanowe, jak i krzemianowe mogą ulegać rozpuszczaniu i wytrącaniu. Prędkość reakcji z minerałami węglanowymi jest generalnie większa niż w przypadku minerałów krzemianowych. Zatlaczanie  $\text{CO}_2$  do formacji piaskowcowych może spowodować wzrost pojemności magazynowania  $\text{CO}_2$ , jakkolwiek jest to proces bardzo powolny. Składowanie w tych formacjach jest prostsze i łatwiej jest ocenić reaktywność matrycy skalnej (reagują głównie minerały węglanowe). Prędkość reakcji tych minerałów jest duża w porównaniu do reakcji z krzemianami. W pobliżu otworu zatłaczającego minerały węglanowe rozpuszczają się pod wpływem  $\text{CO}_2$  w zależności od porowatości, przepuszczalności i chłonności zbiornika. W dalszej odległości, w strefie niższego ciśnienia lub wyższej temperatury, minerały te mogą się wytrącać z wody nasyconej dwutlenkiem węgla. Kinetyka rozpuszczania i wytrącania węglanów jest szybsza w porównaniu do minerałów glinowo-krzemianowych. Reakcje chemiczne jakie zachodzą w matrycy skalnej zbiornika zależą od składu mineralogicznego, tekstury skał, temperatury i ciśnienia, prędkości przepływu i czasu reakcji; ich ogólne trendy są możliwe do przewidzenia (Czernichowski-Lauriol i in. 1996).

Badania zatlaczania  $\text{CO}_2$  do piaskowców wskazują, że zachodzą tu dwa rodzaje reakcji. Pierwsza grupa obejmuje reakcje z lepiszczem węglanowym, anhydrytowym i innym. Mogą one doprowadzić do zmiany przepuszczalności w strefie przyotworowej w wyniku rozpuszczenia lepiszcza; reakcje tej grupy są podobne do reakcji zachodzących w skałach węglanowych. Druga grupa to reakcje minerałów krzemianowych. Ich rezultatem może być rozpuszczanie skaleni oraz wytrącanie minerałów ilastych, zeolitów i węglanów (Olsen, Stentoft 2003).

Podczas eksperymentów zatlaczania  $\text{CO}_2$  do piaskowców stwierdzono w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczanie się skaleni. Obserwowano również korozję K-skaleni i wytrącanie się kryształów kaolinitu. Wymienione reakcje K-skaleni tworzących kaolinit lub illit będą dotyczyły tylko niektórych piaskowców w strefie przyotworowej podczas zatlaczania  $\text{CO}_2$  oraz w złożu podczas sekwestracji tego gazu (Olsen, Stentoft 2003). W formacjach piaskowcowych zaobserwowano również proces przekształcania krzemionki w minerały węglanowe (karbonatyzację). Jest to proces chemiczny, w którym minerały zawierające Ca, Mg, Na, K są przekształcane w stabilne węglany i wodorowęglany tych metali przez  $\text{CO}_2$  rozpuszczone w wodzie (Olsen, Stentoft 2003).

Jednym z istotnych zagadnień jest rozpoznanie problemów związanych z mineralnym wiązaniem  $\text{CO}_2$  poprzez wytrącanie minerałów węglanowych. Stwierdzono, że warunkiem

wytrącania węglanów jest dostępność kationów metali w wodzie, pochodzących z niewęglanowych minerałów, które mogą łączyć się z rozpuszczonym dwutlenkiem węgla. Analizowano prędkości rozpuszczania minerałów dostarczających tych kationów (Carroll, Knauss 2005; Oelkers i in. 1994; Golubev i in. 2005). Pozwoliło to stwierdzić, że nie ma jednoznacznego wpływu CO<sub>2</sub> na prędkość rozpuszczania tych minerałów, oraz że pH na kontakcie z powierzchnią tych minerałów jest głównym czynnikiem kontrolującym wahania prędkości rozpuszczania. Pokrovsky i in. (2005) pomierzyli prędkości rozpuszczania kalcytu, dolomitu i magnezytu w funkcji ciśnienia CO<sub>2</sub> i koncentracji NaCl w średnio kwaśnych roztworach. Zaobserwowano, że w przypadku każdego z tych minerałów prędkość rozpuszczania wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia CO<sub>2</sub> w zakresie od 1 do 10 atm., pozostaje natomiast stała przy dalszym zwiększaniu ciśnienia CO<sub>2</sub> do 60 atm. W przypadku dolomitu i magnezytu prędkości mogą być dokładnie prognozowane przy wykorzystaniu modelowania.

Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w solance była przedmiotem rozważań Portier'a i Rochelle'a (2005). Autorzy ci podsumowali istniejące wyniki badań dotyczące rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w wodzie i solance, przedstawili nowe dane eksperymentalne o rozpuszczalności w płynach, w typowych miejscach podziemnego składowania CO<sub>2</sub>. Podali równanie pozwalające prognozować rozpuszczalność jako funkcję temperatury, ciśnienia i składu solanki, a także przykłady jak rozpuszczalność może być wykorzystana do oszacowania pojemności składowania w poziomach wodonośnych. Soong i in. (2004) przeprowadzili badania mineralnego wiązania CO<sub>2</sub> w solance i stwierdzili, że ciśnienie i temperatura CO<sub>2</sub> mają mniejszy wpływ na proces tworzenia się węglanów niż pH roztworu.

Przebadano również oddziaływanie mieszaniny superkrytycznego CO<sub>2</sub> i solanki w warunkach złożowych na skały zbiornikowe i skały nadkładu. Badania pozwoliły na określenie reakcji zachodzących w skałach oraz zmian geochemicznych, które mogą być wykorzystywane jako wskaźniki wycieku CO<sub>2</sub> poza skałę zbiornikową. W badaniach tych odtworzono w warunkach geologicznej sekwestracji reakcje mieszaniny kwarcu, skalenia, biotyty i łupków z wzbogaconą w CO<sub>2</sub> solanką (NaCl), w temperaturze 200°C. Stwierdzono ważność procesu wytrącania magnezytu i syderytu w procesie mineralnego wiązania. Eksperymenty z reakcją superkrytycznego CO<sub>2</sub> w obecności i przy braku wapieni i arkoz bogatych w plagioklasy, w obecności naturalnej i syntetycznej solanki pokazały, że reakcja solanki nasyconej CO<sub>2</sub> z wapieniami powoduje zmiany mineralogiczne i porowatości skały, uzależniona jest od składu solanki, szczególnie od występowania rozpuszczonego wapnia i siarki. Kierunki i wielkość zmian porowatości są funkcją geochemicznych reakcji, włączając w to dolomityzację kalcytu i wytrącanie anhydrytu. Rozpuszczanie kalcytu i dolomityzacja zwiększa porowatość, natomiast wytrącanie anhydrytu ją obniża (Kaszuba i in. 2005).

Prowadzone są również badania modelowania geochemicznego mającego na celu prognozowanie zachowania i efektów zatłaczania CO<sub>2</sub> w zróżnicowanych uwarunkowaniach geologicznych. Xu i in. (2005) rozważyli efekty zatłaczania dwutlenku węgla do piaszczowców uszczelnionych łupkami. Całkowita ilość CO<sub>2</sub> unieruchomiona w minerałach węglanowych w głównej mierze zależała od składu skał. Autorzy ci stwierdzili, że w przypadku

skał o reprezentatywnym składzie, 90 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> może być unieruchomione w okresie 100 000 lat. Podkreśla się, że wiązanie CO<sub>2</sub> jest konsekwencją istnienia łupków, które są źródłem kationów tworzących węglany unieruchamiające dwutlenek węgla. Oddziaływanie kwaśnych płynów bogatych w CO<sub>2</sub> z łupkami z jednej strony może dostarczać kationów metali do wiązania CO<sub>2</sub> w minerałach węglanowych, z drugiej zaś ługowanie tych metali z łupków może zwiększyć ich przepuszczalność, doprowadzając do ucieczki CO<sub>2</sub> z podziemnego składowiska (Moore i in. 2005). Podobne wyniki otrzymali Gauss i in. (2005), którzy przeprowadzili modelowanie aktywnego transportu oddziaływania pomiędzy roztworami bogatymi w CO<sub>2</sub> i skałami nadkładu w złożu Sleipner. Stwierdzili oni, że porowatość i przepuszczalność skał nadkładu może się zmniejszać lub zwiększać w zależności od składu mineralnego skał poddanych oddziaływaniu dwutlenku węgla.

W ramach projektu CO2SINK realizowanego przez GFZ (Niemcy) w ramach 6 PR UE przeprowadzono wstępne prace badawcze mające na celu określenie oddziaływania solanki wzbogaconej w superkrytyczny dwutlenek węgla na skały zbiornikowe. Próbkę skalną były analizowane przed i po poddaniu oddziaływania dwutlenku węgla. Eksperymenty przeprowadzono przy wykorzystaniu specjalnej aparatury, w warunkach temperatury i ciśnienia jakie są spodziewane w miejscu składowania (w konkretnym przypadku: ciśnienie – 15 MPa, temperatura – 60°C). Stwierdzono, że przemianie uległy minerały z grupy biotytu, plagioklazów, skaleni alkalicznych oraz węglany. Analiza płynów wypełniających pory próbek wykazała mobilizację Ca, Fe, Mg, Mn, K, Si, Zn, jak również pierwiastków śladowych. Przy użyciu badań SEM stwierdzono znaczne zmiany K-skaleni w strukturze porowej.

Przegląd literatury dotyczącej oddziaływania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe, w szczególności w warunkach złożowych, wskazuje na złożoność tej problematyki.

### 3. Metodyka badań

Dla oceny wpływu zatłaczania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe proponuje się wykonanie badań na próbkach skał pochodzących z wybranych mezozoicznych poziomów zbiornikowych Niżu Polskiego, przy wykorzystaniu prototypowego urządzenia pozwalającego na przeprowadzenie doświadczeń w warunkach odpowiadających rzeczywistym warunkom złożowym (ciśnienia i temperatury, w obecności solanki). Te go typu badania pozwolą wskazać istotne cechy skał zbiornikowych oraz problemy związane z oddziaływaniem CO<sub>2</sub> na te skały, umożliwią określenie przydatności badanych skał do geologicznego unieszkodliwiania CO<sub>2</sub>.

Proponowane badania dotyczące określenia oddziaływania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe nie były dotychczas w Polsce realizowane. Stanowią one kontynuację wcześniejszych prac w zakresie podziemnego składowania CO<sub>2</sub> prowadzonych w IGSMiE PAN (Tarkowski 2005; Tarkowski i Uliasz-Misiak 2005a). Na świecie prowadzone były już podobne badania, a tematykę tę w Europie zapoczątkowano w ramach projektu GESTCO (5 PR UE). W każdym przypadku badania dotyczą specyficznych uwarunkowań geologiczno-złożowych; stąd celowość ich przeprowadzenia również dla obszaru Polski.



Proponowane badania wymagają połączenia wiedzy teoretycznej z przeprowadzonymi badaniami laboratoryjnymi. Wymagają one współpracy interdyscyplinarnego zespołu składającego się z geologów, mineralogów, geochemików i chemików, którzy posiadają wiedzę i doświadczenie wynikające ze znajomości problematyki podziemnego zatłaczania CO<sub>2</sub>, mineralnej karbonatyzacji CO<sub>2</sub>, geologii regionalnej i złożowej, mineralogii, geochemii i petrografii.

W Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnym i Energią PAN rozpoczęto doświadczalne badania oddziaływania CO<sub>2</sub> na skały zbiornikowe w warunkach złożowych (ciśnienia i temperatury, w obecności solanki) na próbkach skał pochodzących z wybranych mezozoicznych poziomów zbiornikowych Niżu Polskiego. Przewiduje się przeprowadzenie kompleksowych badań mineralogiczno-petrograficznych, petrofizycznych, geochemicznych próbek skał przed i po ich nasyceniu dwutlenkiem węgla.

W pierwszym etapie prac zaplanowane są szczegółowe badania mineralogiczne, petrograficzne i geochemiczne mające na celu opisanie charakterystyki badanych skał. Oznaczony zostanie skład mineralny, przeprowadzona zostanie analiza minerałów w spoiwie, badania petrograficzne, analiza zawartości węglanów, minerałów ilastych, analiza pierwiastków głównych i śladowych, badania petrofizyczne w celu szczegółowej charakterystyki parametrów zbiornikowych badanych skał i inne.

Drugi etap będzie dotyczył prac doświadczalnych związanych z nasycaniem próbek skał solanką i dwutlenkiem węgla. Badania zostaną wykonane przy wykorzystaniu solanek sporządzonych w oparciu o skład solanek występujących w rozważanych poziomach wodonośnych z których pochodzą próbki skalne. Prace doświadczalne związane z nasycaniem rdzeni skał solanką i dwutlenkiem węgla prowadzone będą w zbudowanej na potrzeby realizacji badań eksperymentalnej aparaturze, która daje możliwość stworzenia warunków złożowych.

W ostatnim etapie prac, po zakończeniu prac doświadczalnych, zostanie przeprowadzona analiza płynów oraz badanie rdzeni. Wykonane zostaną szczegółowe badania mineralogiczne, petrograficzne i geochemiczne mające na celu dokonanie szczegółowej charakterystyki skał zbiornikowych po nasyceniu solanką i dwutlenkiem węgla. Porównanie wyników badań skał przed i po nasyceniu dwutlenkiem węgla powinno pozwolić na określenie zmian jakie zaszły w składzie próbek skał oraz w solance.

Dla wszystkich eksperymentów laboratoryjnych przeprowadzona zostanie ich komputerowa symulacja i modelowanie równowag reakcji minerał – roztwór, przy wykorzystaniu programu PHREEQC (Parkhurst 1995). Program pozwala z dużą dokładnością odtwarzać rzeczywiste procesy zachodzące w środowisku. Wyniki modelowania będą weryfikowane rezultatami badań laboratoryjnych. Danymi wejściowymi sporządzanych modeli będą stwierdzone w analizach petrograficznych i w eksperymentach fazy mineralne. W modelach odtworzony zostanie rzeczywisty skład roztworów użytych w badaniach laboratoryjnych.

## LITERATURA

- Carroll S.A., Knauss K.G., 2005 – Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO<sub>2</sub> (aq), Al (aq), and temperature. *Chemical Geology* 217, 213–225.
- Czernichowski-Lauriol I., Snajuan B., Rochelle C., Bateman K., Pearce J., Blackwell P., 1996 – Analysis of the geochemical aspects of the underground disposal of CO<sub>2</sub>. In: Tsang C., Apps J.A. (red.): *Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Waste*. Academic Press, s. 565–583.
- Fuji M., Yamasaki A., Kakizawa M., Yanagisawa Y., 2001 – Reduction of CO<sub>2</sub> emission by treatment of waste concrete via an artificial process. *Division Fuel Chemistry* 46, 1, s. 75–77.
- Gauss I., Azaroual M., Czernichowski-Lauriol I., 2005 – Reactive transport modelling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology* 217, 319–337.
- Golubev S.V., Pokrovsky O.S., Schott J., 2005 – Experimental determination of the effects of dissolved CO<sub>2</sub> on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C. *Chemical Geology* 217, 227–238.
- Holloway S., 2002 – Underground sequestration of carbon dioxide – a viable greenhouse gas migration option. In: *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Int. Symp. On CO<sub>2</sub> Fixation and the Efficient Utilization of Energy (C&E 2002)*. March 4–6, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan: s. 373–380.
- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J., 2003 – Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. ECN-Publications. [www.ecn.nl](http://www.ecn.nl).
- 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. *Chemical Geology* 217, 277–293.
- Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Pomykała R., 2004 – Zawiesina popiołowo-wodna jako środek transportu CO<sub>2</sub> do złóż kopalni podziemnych. *Szkoła Gospodarki Odpadami*, Kraków.
- Moore J., Adams M., Allis R., Lutz S., Rauzi S., 2005 – Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO<sub>2</sub> in natural reservoirs: an example from the Springerville–St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology* 217, 365–385.
- Nodzeński A., Hołda S., 2003 – Oddziaływanie fizykochemiczne dwutlenku węgla ze środowiskiem centrów magazynowania. *Polityka Energetyczna* t. 6 (zeszyt specjalny), s. 357–366.
- Oelkers E.H., Schott J., Devidal J.-L., 1994 – The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2011–2024.
- Olsen D., Stentoft N., 2003 – Chemical and Physical Interaction of CO<sub>2</sub> and Carbonate Rock. Geological Survey of Denmark and Greenland Ministry of Environment, Raport 2003/41. *Archiwum BRGM*.
- Parkhurst D.L., 1995 – User's guide to PHREEQC\_A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95–4227.
- Pokrovsky O.S., Golubev S.V., Schott J., 2005 – Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology* 217, 239–255.
- Portier S., Rochelle C., 2005 – Modeling CO<sub>2</sub> solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chemical Geology* 217, 187–199.
- Putting carbon back into the ground., 2001 – Raport specjalny programu GHG IEA. J. Davison, P. Freund and A. Smith (red), <http://www.ieagreen.org.uk/>.
- Soong Y., Goodman A.L., McCarthy-Jones J.R., Baltrus J.P., 2004 – Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. *Energy Conversion and Management* 45, 1845–1859.
- Tarkowski R., 2005 – Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>. *Studia, Rozprawy, Monografie*, 132, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, pp. 106.
- Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., 2005b – Uwarunkowania i kryteria podziemnego składowania CO<sub>2</sub>. W: Tarkowski R. (red.): *Podziemne składowanie CO<sub>2</sub> w Polsce w głębokich strukturach geologicznych (ropo- gazo- i wodonośnych)*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 37–53.
- Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z., 2004 – Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację. *Polityka Energetyczna* 7, zesz. spec., 541–554.



- Vision for the 21st Century. Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels. Technology Status Report, Final Draft. IEA/OECD, 2002.
- Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny, pod red. W. Ciężkowskiego. Wydawnictwa WTN Wrocław. 2002.
- Xu T., Apps J.A., Pruss K., 2005 – Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. Chemical Geology, 217, 295–31.

RADOSŁAW TARKOWSKI, BARBARA ULIASZ-MISIAK

**RESERVOIR ROCK REACTION TO CO<sub>2</sub> – AN EXPERIMENT TO ESTIMATE THEIR USE FOR CARBON DIOXIDE GEOLOGICAL SEQUESTRATION NEEDS**

**Key words**

CO<sub>2</sub> geological sequestration, reservoir geology, reservoir rocks, mineralogy, geochemistry

**Abstract**

There have been presented results of research on reservoir rock reaction to CO<sub>2</sub>, obtained so far, due to estimate their use for carbon dioxide geological sequestration needs. Execution of laboratory test on CO<sub>2</sub> influence on rock samples from chosen Mesozoic aquifers, in deposit conditions (pressure, temperature, presence of brine) have been suggested.

The research results should allow to define substantial rock features and to display problems combined with mutual influence and reaction between CO<sub>2</sub>, rock and brine, when injecting carbon dioxide into a reservoir. Results of laboratory experiments used as a part of input data in digital simulation and modeling of mineral-solution reaction equilibria, employing the PHREEQC software, should allow to render precisely real processes occurring in geological structure when injecting carbon dioxide.