

Krzysztof LABUS
Politechnika Śląska, Gliwice

MOŻLIWOŚCI GEOLOGICZNEGO SKŁADOWANIA CO₂ W UTWORACH FORMACJI DĘBOWIECKIEJ – MIOCEN SW CZĘŚCI GZW

Streszczenie. Dla zakładanego przedziału czasowego 20000 lat przedstawiono hydrogeochemiczny model reakcji kinetycznych CO₂ ze skałami formacji dębowieckiej, stanowiącymi potencjalne repozytorium dwutlenku węgla. Model środowiska hydrogeologicznego utworzono na podstawie charakterystyk przestrzeni porowej skał, analiz składu mineralogicznego oraz parametrów chemizmu wód podziemnych. Określono zmiany składu mineralogicznego matrycy skalnej na skutek kontaktu z zatłaczanym CO₂. Ilość dwutlenku węgla trwale związanego w fazach mineralnych analizowanej formacji określono na 10,95 kg/m³.

POSSIBILITIES OF GEOLOGICAL CO₂ SEQUESTRATION WITHIN THE DĘBOWIEC FORMATION AQUIFER - MIOCENE, SW PART OF THE UPPER SILESIA COAL BASIN (POLAND)

Summary. The paper presents a hydrogeochemical model of carbon dioxide impact on rock matrix of the Dębowiec Formation (miocene, SW part of the Upper Silesian Coal Basin - Poland) forming a possible CO₂ repository. The conceptual model of hydrogeological environment, for the assumed period of 20000 years, was set basing on mineralogical analyses, pore space characteristics and chemical analyses of groundwater. Modeling results comprise characteristics of mineralogical transformations of the rock matrix due to the contact of the CO₂ injected. The value of calculated sequestering potential of the formation equals to 10,95 kg/m³.

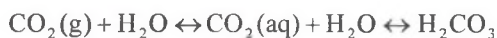
1. Wstęp

Problematyka geochemicznej sekwestracji dwutlenku węgla w poziomach wodonośnych południowej części GZW powinna obejmować między innymi testy modeli interakcji gaz-woda-skała.

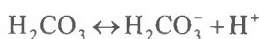
Celem prac przedstawionych w artykule było określenie rezultatów oddziaływania CO₂ wprowadzonego do poziomu wodonośnego formacji dębowieckiej (baden) na zmiany składu petrologicznego oraz porowatości matrycy skalnej. Posłużono się badaniami modelowymi, prowadzonymi przy zastosowaniu symulatora geochemicznego The Geochemist's Workbench 7.0.1 (GWB). Przeprowadzone eksperymenty modelowe pozwalają na jakościową i ilościową charakterystykę zmian zachodzących w skałe oraz określenie efektywności procesu sekwestracji.

2. Założenia modelu

Zasadnicze znaczenie dla procesu mineralnej sekwestracji dwutlenku węgla w przestrzeni geologicznej ma reakcja pomiędzy CO₂ a wodami podziemnymi, prowadząca do powstawania kwasu węglowego.



Jest to uzasadnione faktem, iż głównie fazy znajdujące się w roztworze, nie zaś cząsteczkowa forma CO₂, mogą oddziaływać z matrycą skalną poziomów wodonośnych. Kolejne zjawisko - dysocjacja H₂CO₃ powoduje obniżenie pH roztworu, którego maksymalna wartość osiągana jest przy temperaturze około 50°C [10], zatem przy odpowiednio niższych temperaturach podwyższona dostępność jonów H⁺ umożliwia intensywniejszą hydrolizę minerałów matrycy skalnej.



Dysocjacja kwasu węglowego zapoczątkowuje kolejne reakcje (w których uczestniczą matryca skalna oraz płyny złożowe) prowadzące do wiązania CO₂ w fazach mineralnych, bądź znajdujących się w roztworze.

W artykule zaprezentowano rezultaty modelowania kinetycznego reakcji zachodzących w środowisku geologicznym formacji dębowieckiej podczas zatłaczania CO₂ oraz w okresie po zakończeniu tego procesu. Dopuszczalnym uproszczeniem, dla przyjętego zakresu

temperatury (22°C) i ciśnienia ($f_{\text{CO}_2} = 42.74$ bar), okazało się nieuwzględnianie w reakcjach fazy nadkrytycznej CO₂. Rozpatrywano jedynie fazę gazową oraz CO₂ (aq) – rozpuszczoną w wodzie. W modelowaniu reakcji kinetycznych uwzględniona została szybkość reakcji oparta na odpowiednich wartościach stałych reakcji. Procedura ta umożliwia 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.

Przedstawione obliczenia nie biorą pod uwagę, mogącego wynikać z gradientów ciśnienia lub gęstości, przepływu mediów w obrębie poziomu wodonośnego. Mimo to osiągnięte rezultaty pozwalają na prześledzenie wpływu kolejnych 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 CO₂ zostały wprowadzone jako aktywność ciśnieniowa - f_{CO_2} (fugacity). Zakładaną wartość ciśnienia CO₂ dla głębokości około 700 m p.p.t. przyjęto na poziomie 70 bar (stan hydrostatyczny), a odpowiednią wartość aktywności ciśnieniowej obliczono na podstawie równania stanu wg [4]. Do obliczeń zastosowano bazę danych „thermo.dat”, wykorzystującą współczynniki aktywności obliczone wg rozszerzonego równania Debye-Hückela.

Zastosowane w przeprowadzonych obliczeniach równanie kinetyki rozpuszczania/krystalizacji wg Lasaga (1984 vide [2]) po uproszczeniu miało następującą postać:

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

gdzie:

r_k – szybkość reakcji ([mol·s⁻¹]; rozpuszczanie - $r_k > 0$, krystalizacja - $r_k < 0$),

A_S – reaktywna powierzchnia minerału [cm²],

k_T – stała reakcji [mol·cm⁻²·s⁻¹],

Q – iloczyn aktywności,

K – stała równowagi reakcji rozpuszczania.

Krystalizacja danego minerału, zgodnie z powyższą formułą, następuje w warunkach, gdy roztwór jest przesycony (rozpuszczanie zachodzi, gdy jest on niedosycony), w tempie zależnym od stałej reakcji oraz od powierzchni właściwej minerału.

Zależność stałej reakcji od temperatury jest zgodna z prawem Arrheniusa i może być obliczona na podstawie formuły:

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

gdzie:

k_{25} – stała reakcji w temperaturze 25°C (często podawana w literaturze) - [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$],

E_A – energia aktywacji [J mol^{-1}],

R – stała gazowa ($8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),

T – temperatura reakcji (K).

Wartości stałych reakcji (k_{25}) zaczerpnięto z literatury (tab. 1) i przeliczono zgodnie z powyższym równaniem dla temperatury 40°C. Annot, ze względu na wykorzystywaną w modelowaniu bazę danych termodynamicznych (thermo.dat), zastosowano jako substytut biotyty.

Tabela 1

Parametry kinetyczne minerałów uwzględnionych w modelowaniu

Minerał	Udział (% obj.)	SSM (cm^2/g)	k_{25} ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{25} Literatura
Kwarc	50,0	3,43	$1,26 \cdot 10^{-14}$	[12]
Skaleń potasowy	10,0	3,56	$1,00 \cdot 10^{-12}$	[3]
Syderyt	3,0	4,49	$1,26 \cdot 10^{-09}$	[11]
Kalcyt	9,0	6,71	$1,26 \cdot 10^{-09}$	[11]
Muskowit	2,0	106	$1,00 \cdot 10^{-13}$	[5]
Albit	5,0	3,48	$1,00 \cdot 10^{-12}$	[3]
Anortyt	5,0	3,29	$1,00 \cdot 10^{-12}$	[3]
Kaolinit	8,0	1157	$1,00 \cdot 10^{-13}$	[9]
Illit	4,0	1086	$1,00 \cdot 10^{-13}$	[9]
Annit	4,0	90,4	$3,16 \cdot 10^{-11}$	[1]

Powierzchnię właściwą ziaren (SSM) obliczono, zakładając model sferyczny dla danych objętości molowych i mas cząsteczkowych minerałów. Skład szkieletu ziarnowego skał formacji dębowieckiej przyjęto na podstawie własnych analiz petrograficznych. Modelowanie przeprowadzono dla objętości szkieletu ziarnowego równej 10 dm^3 , przy porowatości wynoszącej 16,8%, oznaczonej w porozymetrze rtęciowym AccuPyc. Dane chemizmu wód porowych (tab. 2) pochodziły z posiadanej bazy danych wód podziemnych GZW [6].

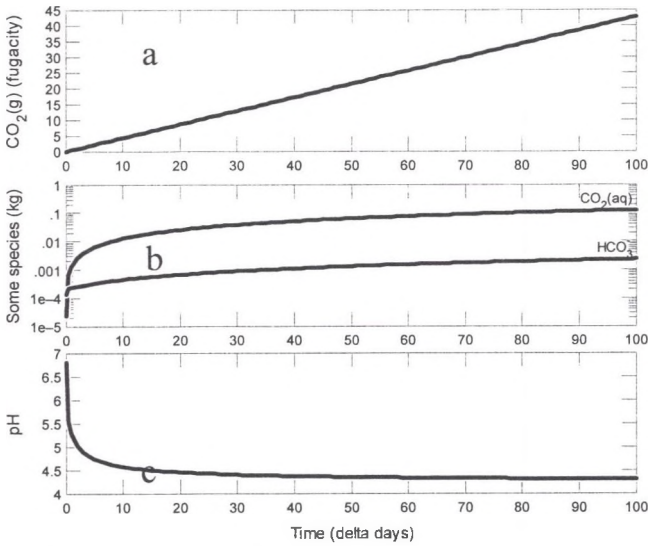
Tabela 2
Skład wód porowych
uwzględnionych w modelowaniu

Parametr	mg/dm ³
Na ⁺	10768
K ⁺	12
Ca ²⁺	412,3
Mg ²⁺	1291,8
HCO ₃ ⁻	142,0
Cl ⁻	36270
SO ₄ ²⁻	2712
SiO ₂ (aq)	6,4
Al ³⁺	0,3
Fe ²⁺	0,5
pH	8,22

3. Rezultaty modelowania

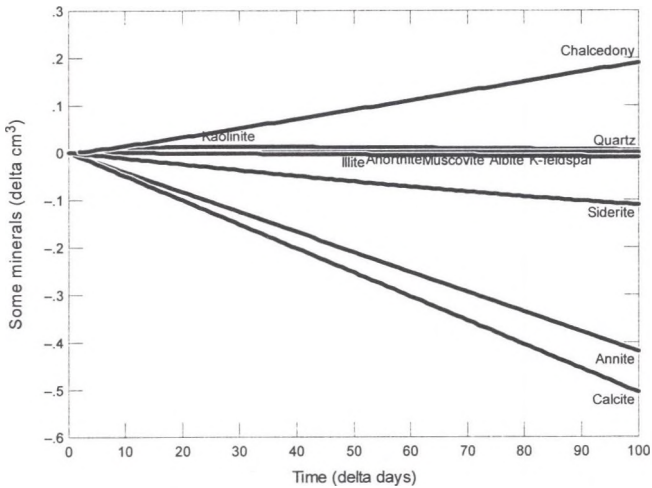
W badaniach modelowych uwzględniono dwa etapy. Etap pierwszy odpowiada trwającemu 100 dni wzrostowi ciśnienia gazu wprowadzanego w przestrzeń geologiczną poziomu wodonośnego warstw dębowieckich do wartości f_{CO_2} – 42,73 bar. Etap drugi – opisuje długotrwałe reakcje kinetyczne CO₂ z matrycą skalną, przebiegające po zakończeniu procesu iniekcji gazu do górotworu.

W etapie pierwszym następuje wzrost ciśnienią CO₂ do zakładanej wartości f_{CO_2} – 42,73 bar (rys. 1a). Widocznym tego efektem jest znaczny wzrost stężeń CO₂ (aq) i HCO₃⁻ oraz obniżenie odczynu pH wód porowych z 8,22 do około 4,3 (rys. 1b, 1c). Objętości minerałów krystalizujących lub przechodzących do roztworu w wyniku analizowanych reakcji kinetycznych są niewielkie (rys. 2). Za wzrost porowatości odpowiedzialny jest głównie rozkład kalcytu (około 0,5 cm³) oraz annitu - KFe₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ (ca 0,4 cm³); w mniejszym stopniu syderytu. Krystalizacja natomiast, w mniejszej znacznie objętości, dotyczy chalcedonu (0,2 cm³). Wzrost porowatości - około 0,8 cm³ jest znikomo mały w odniesieniu do objętości matrycy skalnej wynoszącej w analizowanym modelu 10⁴ cm³.



Rys. 1. Zmiany wartości: a – f_{CO_2} , b – stężenia $\text{CO}_2(\text{aq})$ i HCO_3^- i c – odczynu pH wód porowych na etapie iniekcji gazu

Fig. 1. Changes in: a – f_{CO_2} , b – concentrations of $\text{CO}_2(\text{aq})$ and HCO_3^- , and c – pH of pore waters on the stage of CO_2 injection

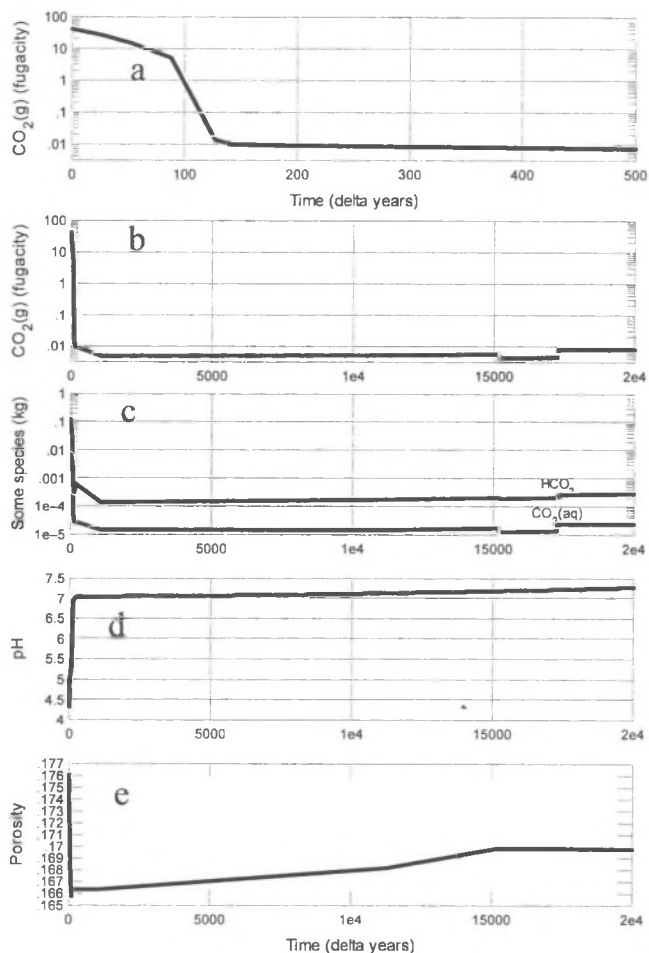


Rys. 2. Zmiany objętości składników mineralnych na etapie wprowadzania gazu

Fig. 2. Changes of minerals' volume on the stage of CO_2 injection

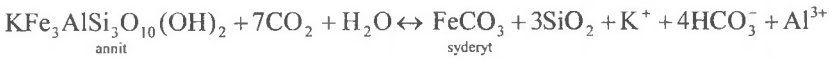
Początek etapu drugiego, trwającego 20 tysięcy lat (ka), odzwierciedlającego zjawiska reakcji CO_2 z matrycą skalną po zakończeniu procesu zatłaczania (jest to więc zasadniczy etap składowania), charakteryzuje, trwający około 130 lat, spadek ciśnienia od początkowego f_{CO_2} – 42,74 bar do około 0,01 bar (rys. 3a). W miarę postępu reakcji aktywność ciśnieniowa CO_2 osiąga wartość około 0,008 bar, w czasie 20 tysięcy lat (ka) (rys. 3b). Towarzyszą temu

odpowiednie zmiany odczynu oraz pozostałych parametrów powiązanych równowagą węglanową. Następuje spadek stężeń CO₂(aq) i HCO₃⁻ odpowiednio o niemal cztery i blisko dwa rzędy wielkości (rys. 3c). Zauważalny jest szybki wzrost pH wód porowych do wartości około 7,3 (rys. 3d). Spadek porowatości, o ponad 5%, do wartości nieco poniżej początkowej (rys. 3e) ma poważne znaczenie dla poprawy szczelności ośrodka stanowiącego repozytorium.

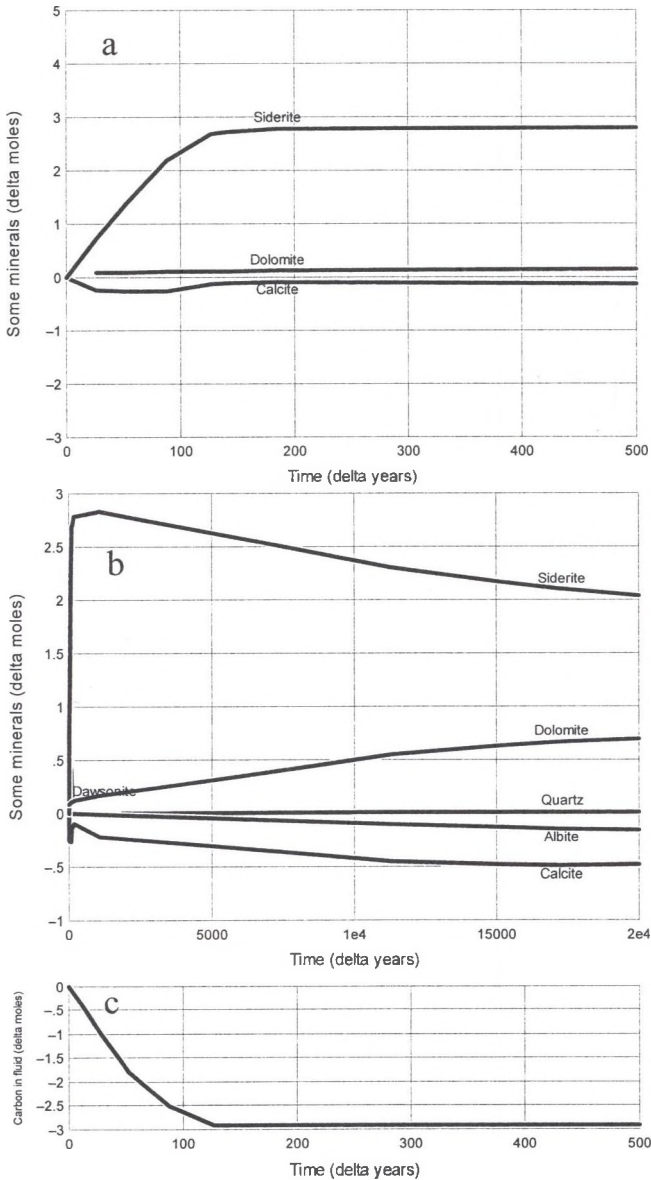


Rys. 3. Zmiany po zakończeniu iniekcji gazu. Wartości f_{CO_2} : a – krótkookresowe, b – w czasie 20 tysięcy lat (ka); wahania stężeń: c – CO₂(aq) i HCO₃⁻, d – odczynu pH oraz e – porowatości
 Fig. 3. Values of f_{CO_2} a – short term, b – in 20 ka time, changes in: c – concentrations of CO₂(aq) and HCO₃⁻, d – pH, and d – porosity, since termination of CO₂ injection

Dla początku etapu drugiego charakterystyczna jest szybka krystalizacja syderytu (rys. 4a) w ilości około 2,8 mol (w przestrzeni porowej modelowanej formacji). Jest ona możliwa dzięki dostawie jonów Fe²⁺, pochodzących z rozkładu bogatego w żelazo annitu [7]:



Odpowiada ona za, opisany wyżej, znaczący spadek porowatości. Dużo mniejszą wydajnością, w kontekście kształtowania przestrzeni porowej, charakteryzuje się krystalizacja dolomitu oraz rozkład kalcytu (rys. 4a).



Rys. 4. Zmiany po zakończeniu iniekcji gazu: ilości składników mineralnych matrycy skalnej po zakończeniu iniekcji gazu: a – krótkookresowe, b – w czasie 20 tysięcy lat (ka); zawartość pierwiastka węgla w składzie wód porowych – c

Fig. 4. Changes since termination of CO₂ injection in: quantities of rock matrix components: a – short term, b – in 20 ka time; concentration of elemental carbon in components of the pore waters – c

W czasie 20 tysięcy lat (ka), następuje dalsza krystalizacja dolomitu (0,7 mol), powolny rozkład nowo powstałego syderytu (ubytek około 0,8 mol) oraz kalcytu (0,5 mol), a także w niewielkich ilościach - albitu i kwarcu (rys. 4b). Krystalizacja dawsonitu (NaAlCO₃(OH)₂), zachodząca na początku drugiego etapu modelowania, ma jedynie charakter epizodyczny (rys. 4b). Mineral ten wkrótce ulega całkowitemu rozkładowi i ostatecznie nie bierze udziału w kształtowaniu pojemności sekwestracyjnej analizowanej formacji. Fazami mineralnymi, zdolnymi do przechwytywania CO₂ w modelowanym środowisku i w analizowanym przedziale czasu, okazują się zatem syderyt i dolomit (rys. 4b).

Objętość modelowanego środowiska skalnego, w którym następuje krystalizacja około 2,0 mol FeCO₃, 0,7 mol CaMg(CO₃)₂ oraz rozkład 0,5 mol CaCO₃, wynosi 0,01168 m³ (10 dm³ szkieletu ziarnowego oraz 1,68 dm³ przestrzeni porowej). W jednostkowej przestrzeni o objętości 1 m³ krystalizuje zatem 171,2 mol syderytu, 59,9 mol dolomitu oraz rozkłada się 42,8 mol kalcytu. Rezultatem tych procesów jest związanie 248,8 mol CO₂. Pojemność sekwestracyjna obliczona na tej podstawie wynosi więc 10,95 kg CO₂/m³. Jest to wartość dwuipółkrotnie wyższa od wyliczonej dla piaskowców serii paralicznej [8]. Osiągnięcie przez analizowaną formację pełnej pojemności sekwestracyjnej następuje już po około 130 latach od momentu zakończenia procesu zatłaczania CO₂ (rys. 4c).

4. Podsumowanie

Model reakcji zachodzących w środowisku potencjalnego repozytorium CO₂ w obrębie formacji dębowieckiej utworzono dla temperatury 22°C i aktywności ciśnieniowej $f_{CO_2} = 42,74$ bar. Skład matrycy skalnej dla rozpatrywanego przykładu określono na podstawie analiz petrograficznych; porowatość skał na poziomie 16,8% wyznaczono metodą porozymetrii rtęciowej. Do obliczenia wartości powierzchni właściwej faz biorących udział w modelowaniu zastosowano model sferyczny ziaren mineralnych.

Modelowanie prowadzono w dwu etapach. Pierwszy z nich dotyczył zmian w środowisku górotworu pod wpływem, wywołanego iniekcją, wzrostu ciśnienia CO₂, drugi natomiast, odzwierciedlał zasadniczy etap składowania, pozwalając na oszacowanie długotrwałych efektów oddziaływania CO₂ z matrycą skalną.

W etapie pierwszym wzrost ciśnienia CO₂, trwający 100 dni, powoduje znaczny wzrost stężeń CO₂(aq) oraz obniżenie odczynu wód porowych z 8,22 do wartości około 4,3 pH.

Porowatość matrycy skalnej wzrasta nieznacznie głównie za sprawą rozkładu obecnego w niej kalcytu i annitu.

Etap drugi charakteryzuje proces spadku ciśnienia CO₂ oraz wzrost pH wód porowych, równocześnie dzięki przewadze objętości minerałów krystalizujących z wód porowych, następuje spadek porowatości analizowanej skały.

W rozpatrywanym układzie gaz-woda-skała, w objętym modelowaniem przedziale czasu równym 20 ka, fazami mineralnymi umożliwiającymi przechwytywanie CO₂ są syderyt i dolomit. Pojemność sekwestracyjna obliczona na podstawie rezultatów modelowania wynosi 248,8 mol CO₂/m³ (10,95 kg/m³). Jest to wartość ponad dwukrotnie wyższa od obliczonej dla piaskowców serii paralicznej. Uzyskane rezultaty dowodzą, iż w obrębie formacji dębowieckiej istnieją strefy charakteryzujące się wysoką pojemnością sekwestracyjną - perspektywiczne z punktu widzenia składowania dwutlenku węgla. Pełna ocena przydatności analizowanej przestrzeni geologicznej do składowania CO₂ wymaga jednak określenia zmienności jej cech petrofizycznych i petrologicznych oraz precyzyjnej analizy strukturalno-tektonicznej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009, jako część projektu badawczego N N525 2030 33.

BIBLIOGRAFIA

1. Acker J.G., Bricker O.P.: The Influence of pH on Biotite Dissolution and Alteration Kinetics at Low Temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1992, p. 3073-3092.
2. Bethke C.M.: *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University Press, 2008.
3. Blum A.E., Stillings L.L.: Chemical weathering of feldspars. W: White A.F., Brantley S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. *Min. Soc. Am. Rev. Min.*, 31, 1995, p. 291-351.
4. Duan ZH., Moller N., Weare J.H.: An equation of state (EOS) for CH₄-CO₂-H₂O I: pure systems from 0 to 1000 C and from 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1992, p. 2605-2617.
5. Knauss K.G., Wolery T.J.: Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1989, p. 1493-1501.
6. Labus K.: Wpływ zmian drenażu górniczego na chemizm potencjalnie leczniczych wód mineralnych w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Raport merytoryczny projektu badawczego T12B 033 21, 2003 (niepublikowane).
7. Labus K.: Wybrane zagadnienia geologicznego składowania CO₂ w poziomach wodonośnych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Pierwszy Polski Kongres

- Geologiczny. Kraków 26-28 czerwca 2008. Polskie Towarzystwo Geologiczne, Kraków 2008a.
8. Labus K.: Modelowanie efektów zatłaczania CO₂ do poziomów wodonośnych karbonu GZW. 2008b (w druku).
 9. Nagy K.L.: Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. *Chem. Weathering Rates Silic. Miner.* 31, 1995, p. 291-351.
 10. Rosenbauer R.J., Koksalan T., Palnandri J. L.: Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology* 86, 2005, p. 1581-1597.
 11. Steefel C.I.: CRUNCH. Lawrence Livermore National Laboratory 2001.
 12. Tester J.W., Worley G.W., Robinson B.A., Grigsby C.O., Feerer J.L.: Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 258 to 625 8C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1994, p. 2407-2420.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Barbara Białecka