

Krzysztof LABUS  
Politechnika Śląska, Gliwice

## MODEL ODDZIAŁYWANIA Z UTWORAMI IZOLUJĄCYMI CO<sub>2</sub> ZATŁACZANEGO DO POZIOMÓW WODONOŚNYCH KARBONU GZW

**Streszczenie.** Zaprezentowano hydrogeochemiczny model oddziaływania CO<sub>2</sub> ze skałami izolującymi potencjalne repozytorium sekwestracyjne dwutlenku węgla w obrębie serii paralicznej. Model koncepcyjny środowiska hydrogeologicznego opracowano na podstawie analiz składu mineralogicznego, charakterystyk przestrzeni porowej skał oraz parametrów wód podziemnych serii paralicznej. Modelowanie kinetyki reakcji przeprowadzono dla przedziału czasowego 20000 lat. Oszacowano ilość wiążanego dwutlenku węgla, zmiany porowatości skał izolujących oraz określono zmiany składu mineralogicznego matrycy skalnej na skutek kontaktu z zatłaczanym CO<sub>2</sub>.

## MODEL OF INSULATING LAYER REACTIONS WITH CO<sub>2</sub> INJECTED INTO CARBONIFEROUS AQUIFER OF THE UPPER SILESIAN COAL BASIN (POLAND)

**Summary.** The paper presents a hydrogeochemical model of carbon dioxide impact on rocks insulating a possible CO<sub>2</sub> repository within the Paralic Series of the Upper Silesian Coal Basin. The conceptual model of hydrogeological was set basing on mineralogical analyses, pore space characteristics and chemical analyses of groundwater representing the Paralic Series. Modeling the kinetic reactions comprised the period of 20000 years. Modeling results comprise quantities of sequestered gas, changes in insulating rocks' porosity, and characteristics of mineralogical transformations of the rock matrix due to the contact of the CO<sub>2</sub> injected.

## 1. Wstęp

Rozwiązanie zagadnień geochemicznej sekwestracji dwutlenku węgla w poziomach solankowych karbonu południowej części GZW powinno polegać między innymi na testowaniu odpowiednich modeli interakcji gaz-woda-skała. Potencjalne zagrożenia związane z sekwestracją spowodowane są możliwością ucieczki CO<sub>2</sub> na skutek zniszczenia nieprzepuszczalnej bariery izolującej przez kwaśne roztwory powstałe wskutek zatłaczania CO<sub>2</sub> do poziomów wodonośnych.

Opisane prace miały na celu określenie skutków oddziaływania CO<sub>2</sub> wprowadzonego do solankowego poziomu wodonośnego na zmiany składu petrologicznego oraz porowatości skał izolujących. 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 skale oraz określenie efektywności procesu sekwestracji i oszacowanie zmian szczelności poziomów izolujących.

## 2. Założenia metody badawczej

Podstawowe znaczenie dla procesu mineralnej sekwestracji dwutlenku węgla w górotworze ma reakcja pomiędzy wodą porową a CO<sub>2</sub>, prowadząca do formowania kwasu węglowego.



Wynika to z faktu, iż głównie fazy znajdujące się w roztworze, nie zaś cząsteczkowa forma CO<sub>2</sub>, mogą oddziaływać z matrycą skalną poziomów wodonośnych. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> jest funkcją temperatury, ciśnienia i siły jonowej roztworów wodnych. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w roztworze 1m 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 i Duan et al., 2006).

Dysocjacja  $\text{H}_2\text{CO}_3$  powoduje obniżenie pH roztworu, osiągające maksymalną wartość przy temperaturze około  $50^\circ\text{C}$  (Rosenbauer et al., 2005), co oznacza, iż przy relatywnie niższych temperaturach podwyższona dostępność jonów  $\text{H}^+$  umożliwi intensywniejszą hydrolizę minerałów matrycy skalnej.



Dysocjacja kwasu węglowego może zapoczątkować szereg reakcji angażujących matrycę skalną oraz płyny złożowe, a w konsekwencji prowadzących do wiązania  $\text{CO}_2$  w fazach mineralnych bądź znajdujących się w roztworze.

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty modelowania kinetycznego reakcji przebiegających w środowisku górotworu podczas zatłaczania  $\text{CO}_2$  oraz w okresie po zakończeniu tego procesu. Na prezentowanym etapie prac koniecznym ale także dopuszczalnym uproszczeniem, dla przyjętego zakresu temperatury ( $40^\circ\text{C}$ ) i ciśnienia ( $f_{\text{CO}_2} = 53,44$  bar), okazało się nieuwzględnianie w reakcjach fazy nadkrytycznej  $\text{CO}_2$ . Rozpatrywano jedynie fazę gazową oraz  $\text{CO}_2$  (aq) – rozpuszczoną w wodzie. W modelowaniu reakcji kinetycznych brane jest pod uwagę tempo reakcji oparte na odpowiednich wartościach stałych reakcji. Umożliwia to obliczenie czasu, w jakim system (skała-gaz-woda) rozpoczyna blokowanie wprowadzonego doń  $\text{CO}_2$  w formie faz mineralnych oraz oszacowanie momentu, w jakim osiąga on stan ustalony lub równowagę dynamiczną.

Opisane obliczenia nie obejmują przepływu mediów w obrębie poziomu wodonośnego. Przepływ ten może być efektem gradientów ciśnienia lub gęstości mediów. Mimo to osiągnięte rezultaty pozwalają na przesłedzenie wpływu poszczególnych parametrów, m.in. aktywności ciśnieniowej, składu matrycy skalnej, tempa reakcji, na wiązanie  $\text{CO}_2$  oraz jego efekty (krystalizacja oraz rozpuszczanie faz mineralnych i transformacje przestrzeni porowej) w górotworze.

Wykorzystane oprogramowanie wymaga, aby wartości ciśnienia  $\text{CO}_2$  zostały wprowadzone jako aktywność ciśnieniowa -  $f_{\text{CO}_2}$  (fugacity). Zakładaną wartość ciśnienia  $\text{CO}_2$  dla głębokości około 800 m p.p.t. przyjęto na poziomie 80 bar (stan hydrostatyczny), a odpowiednią wartość aktywności ciśnieniowej obliczono na podstawie równania stanu wg Duan et al. (1992). Do obliczeń zastosowano bazę danych „thermo.dat”, wykorzystującą współczynniki aktywności obliczone wg rozszerzonego równania Debye-Hückela.

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

$$r_k = A_S k_T \left( 1 - \frac{Q}{K} \right), \quad (3)$$

gdzie:

$r_k$  – tempo reakcji (  $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$  ; rozpuszczanie -  $r_k > 0$ , kryształizacja -  $r_k < 0$ ),

$A_S$  – reaktywna powierzchnia minerału  $[\text{cm}^2]$ ,

$k_T$  – stała reakcji  $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ ,

$Q$  – iloczyn aktywności,

$K$  – stała równowagi reakcji rozpuszczania.

Kryształizacja danego minerału, zgodnie z powyższą formułą, następuje w warunkach, gdy roztwór jest przesycony (rozpuszczanie zachodzi, gdy jest 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:

$$k_T = k_{25} \exp \left[ \frac{-E_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right], \quad (4)$$

gdzie:

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

$E_A$  – energia aktywacji  $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ,

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

$T$  – temperatura reakcji (K).

Tabela 1  
Stałe reakcji minerałów uwzględnionych w modelowaniu

Minerał	$k_{25}$ ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	Literatura
Kwarc	$1,26 \cdot 10^{-14}$	Tester et al., 1994
Syderyt	$1,26 \cdot 10^{-09}$	Steeffel, 2001
Muskowit	$1,00 \cdot 10^{-13}$	Knauss, Wolery, 1989
Albit	$1,00 \cdot 10^{-12}$	Blum, Stillings, 1995
Kaolinit	$1,00 \cdot 10^{-13}$	Nagy, 1995
Annit	$3,16 \cdot 10^{-11}$	Acker, Bricker, 1992

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

Powierzchnię właściwą ziaren minerałów (SSM) obliczono, zakładając model sferyczny, na podstawie formuły:

$$SSM = \frac{A \cdot v}{V \cdot MW} \quad [m^2/g], \quad (5)$$

gdzie:

A – powierzchnia sfery [ $m^2$ ],

v – objętość molowa minerału [ $m^3/mol$ ],

V – objętość sfery [ $m^3$ ]

MW – masa cząsteczkowa minerału [ $mol/m^3$ ].

Skład szkieletu ziarnowego skał ilastych serii paralicznej (warstw porębskich wg podziału PIG) dla rozpatrywanego przykładu (tab. 2) przyjęto na podstawie własnych oraz archiwalnych analiz petrograficznych, występujących na głębokości około 800 p.p.t w KWK „Rydułtowy” (Adamczyk, 1998; Kokowska-Pawłowska, 2005).

Tabela 2  
Charakterystyka szkieletu ziarnowego

Minerał	Udział (% obj.)	SSM ( $cm^2/g$ )
Kwarc	16,5	686,6
Syderyt	2,2	449,3
Muskowit	3,0	1059,81
Albit	1,1	695,1
Kaolinit	71,9	1156,49
Annit	530	904,30

Modelowanie przeprowadzono zakładając porowatość na poziomie 5%, przy objętości szkieletu ziarnowego równej 10  $dm^3$ . Dane chemizmu wód porowych do celów modelowania (tab. 3) zaczerpnięto z bazy danych zgromadzonych podczas realizacji wcześniejszych projektów badawczych (Labus, 2003).

Tabela 3

Skład wód porowych uwzględnionych w modelowaniu

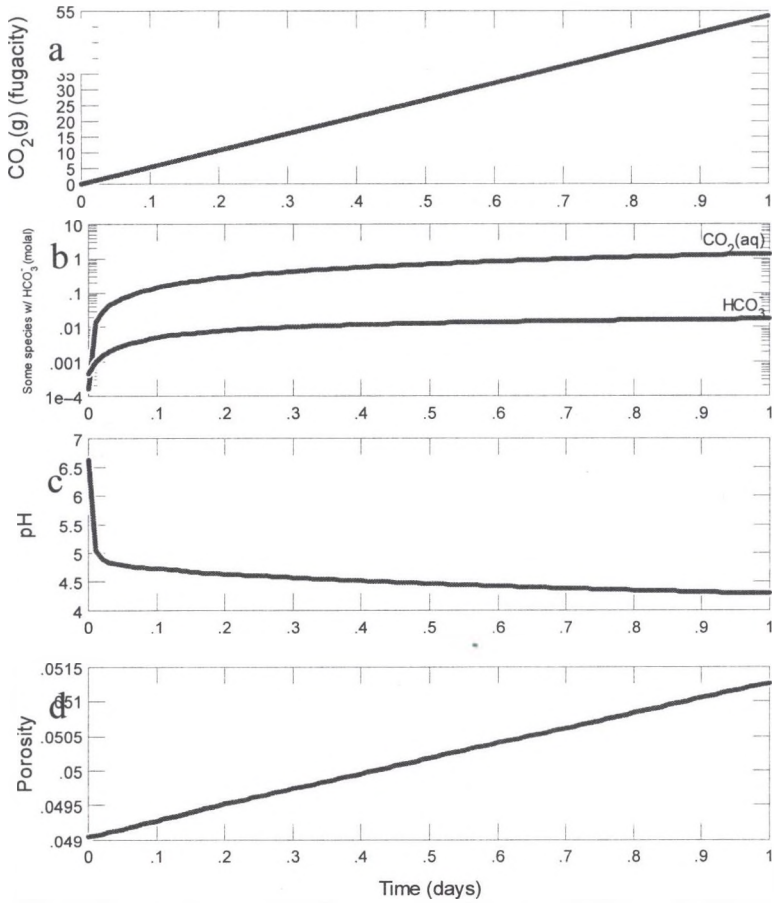
Parametr	mg/dm <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup>	19801
K <sup>+</sup>	923
Ca <sup>2+</sup>	1705
Mg <sup>2+</sup>	1427,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146,4
Cl <sup>-</sup>	36270
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2950
SiO <sub>2</sub> (aq)	5,44
Al <sup>3+</sup>	1
Fe <sup>2+</sup>	1,35
pH	6,87
TDS	61650

### 3. Rezultaty modelowania

Modelowaniem objęto dwa etapy. Etap pierwszy obejmuje czas jednej doby i odzwierciedla warunki, w których na granicy ośrodka repozytorium - wodonośnego poziomu solankowego serii paralizacyjnej oraz analizowanego poziomu izolującego następuje wzrost ciśnienia iniekowanego gazu do wartości  $f_{\text{CO}_2} = 53,44$  bar. Etap drugi pozwalać miał na oszacowanie długotrwałych efektów oddziaływania CO<sub>2</sub> ze skałami izolującymi po zakończeniu procesu iniekcji do górotworu.

W etapie pierwszym, trwającym jedną dobę, następuje wzrost ciśnienia CO<sub>2</sub> do zakładanej wartości  $f_{\text{CO}_2} = 53,44$  bar (rys. 1a). W efekcie obserwowany jest znaczny wzrost stężeń CO<sub>2</sub> (aq) od 0,0001 do około 1,1M, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> od 0,006 do 0.018M oraz obniżenie odczynu pH wód porowych z 6,87 do około 4,3 (Rys. 1b, 1c). Porowatość wzrasta o około 4,5% w stosunku do początkowej wartości (od 4.9% do 5,12%) (rys. 1d). Fenomen ten sprzyja nieznacznemu pogorszeniu własności izolujących ośrodka.

Objętość minerałów krystalizujących lub przechodzących do roztworu w wyniku analizowanych reakcji kinetycznych przedstawiono na rys. 2. Objętość minerałów krystalizujących lub przechodzących do roztworu w wyniku analizowanych reakcji kinetycznych przedstawiono na rys. 2. Za wzrost porowatości odpowiada głównie rozkład annitu -  $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  oraz syderytu. Krystalizacja natomiast, w mniejszej znacznie objętości, dotyczy chalcedonu oraz dawsonitu  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ .

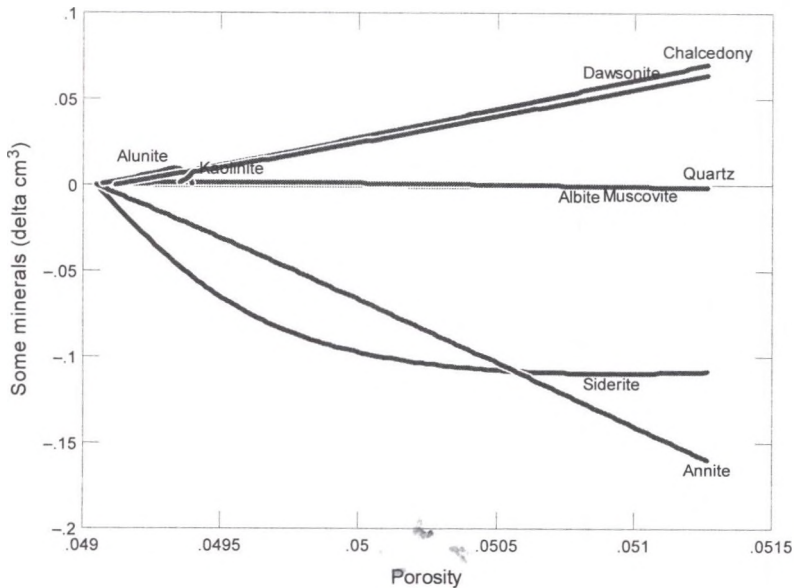


Rys. 1. Zmiany wartości: a -  $f_{\text{CO}_2}$ , b - stężenia  $\text{CO}_2(\text{aq})$  i  $\text{HCO}_3^-$ , c - odczynu pH oraz d - porowatości skalizolujących na etapie iniekcji gazu

Fig. 1. Changes in: a -  $f_{\text{CO}_2}$ , b - concentrations of  $\text{CO}_2(\text{aq})$  and  $\text{HCO}_3^-$ , c - pH, and d - insulating rock porosity on the stage of  $\text{CO}_2$  injection



Na początku etapu drugiego, trwającego 20 ka, który można utożsamiać z zakończeniem procesu zatłaczania (byłby to zatem właściwy etap składowania), rozpoczyna się proces spadku ciśnienia od początkowego  $f_{\text{CO}_2}$  – 53,44 bar do wartości około 0,04 bar, osiąganej w czasie 1 roku 3 lat (rys. 3a). Zjawisko to sprzężone jest ze spadkiem stężeń  $\text{CO}_2(\text{aq})$  i  $\text{HCO}_3^-$  o odpowiednio około cztery i blisko dwa rzędy wielkości (rys. 3c) oraz szybkim wzrostem pH wód porowych do wartości około 7,3 (rys. 3d). Równocześnie porowatość spada o ponad 4% do wartości nieco poniżej początkowej (rys. 3e).



Rys. 2. Zmiany objętości składników mineralnych na etapie iniekcji gazu  
 Fig. 2. Changes of minerals' volume on the stage of  $\text{CO}_2$  injection

Wraz z upływem czasu obserwowany jest dalszy spadek aktywności ciśnieniowej  $\text{CO}_2$  aż do wartości około 0,005 bar w czasie 60 lat. Wartość ta jest utrzymywana do czasu około 14000 lat licząc od początku etapu drugiego. Wówczas następuje skokowy wzrost do wartości  $f_{\text{CO}_2}$  – 0,015 bar, po czym obserwowana jest jej stabilizacja (rys. 3b). Opisanemu zjawisku towarzyszą odpowiednie zmiany odczynu oraz pozostałych parametrów powiązanych równowagą węglanową (rys. 3c i 3d). Istotnym z punktu widzenia szczelności ośrodka izolującego procesem jest ponowny wzrost porowatości, która osiąga ustabilizowaną wartość około 5.3% w czasie bliskim 14000 lat (rys. 3e).

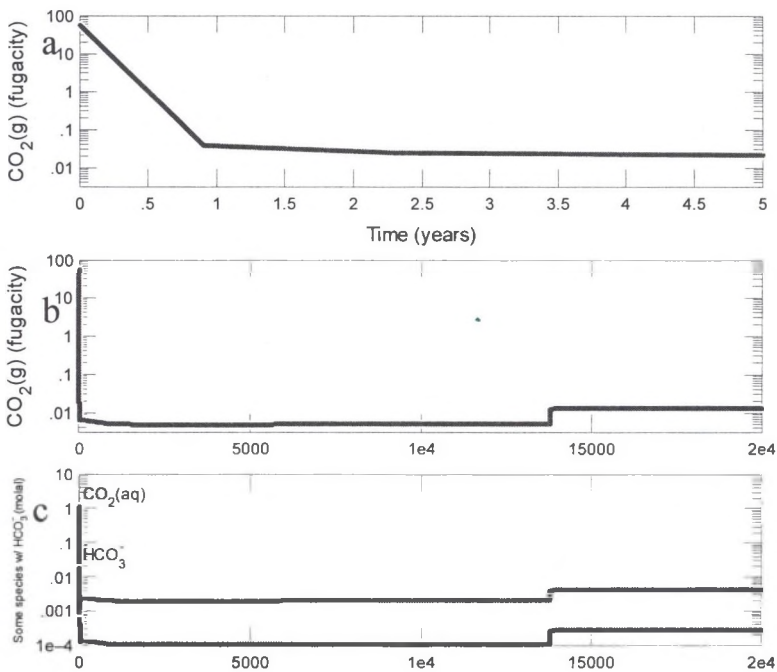


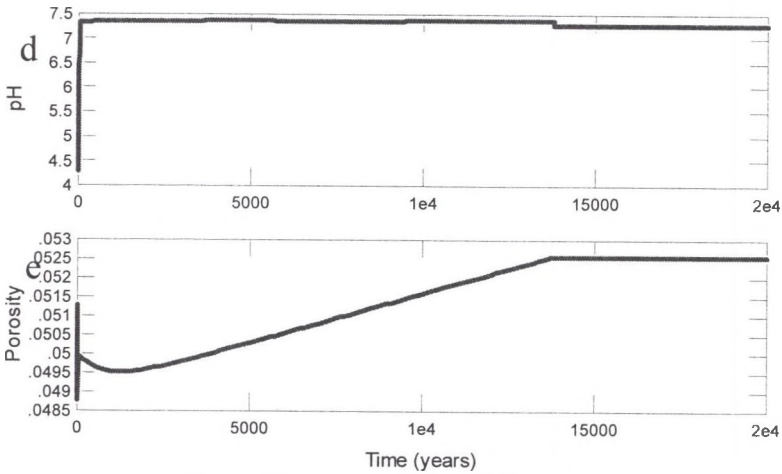
Początek etapu drugiego (II) charakteryzuje szybka krystalizacja syderytu w ilości około 0,5 mol, możliwa dzięki dostawie jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , pochodzących z rozkładu bogatego w żelazo annitu:



Powoduje ona zauważalny spadek porowatości - poniżej 0,049.

W miarę upływu czasu następuje całkowity rozkład nowo powstałego syderytu oraz dodatkowo około 0,5 mol  $\text{FeCO}_3$  obecnego w matrycy skalnej, równocześnie znaczenia nabierają kolejne reakcje o znacznie wyższej wydajności. Trwający do czasu około 5,75 ka od początku etapu II rozkład kaolinitu (około 4,7 mol) i annitu (3,4 mol – aż do wyczerpania reagenta) oraz kwarcu sprzyja powstawaniu około 3,6 mol minnesotyту -  $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  oraz około 3.45 mol muskowitu, równocześnie krystalizuje również gibbsyt. Dzięki przewadze objętości minerałów przechodzących do roztworu następuje wzrost porowatości analizowanej skały.





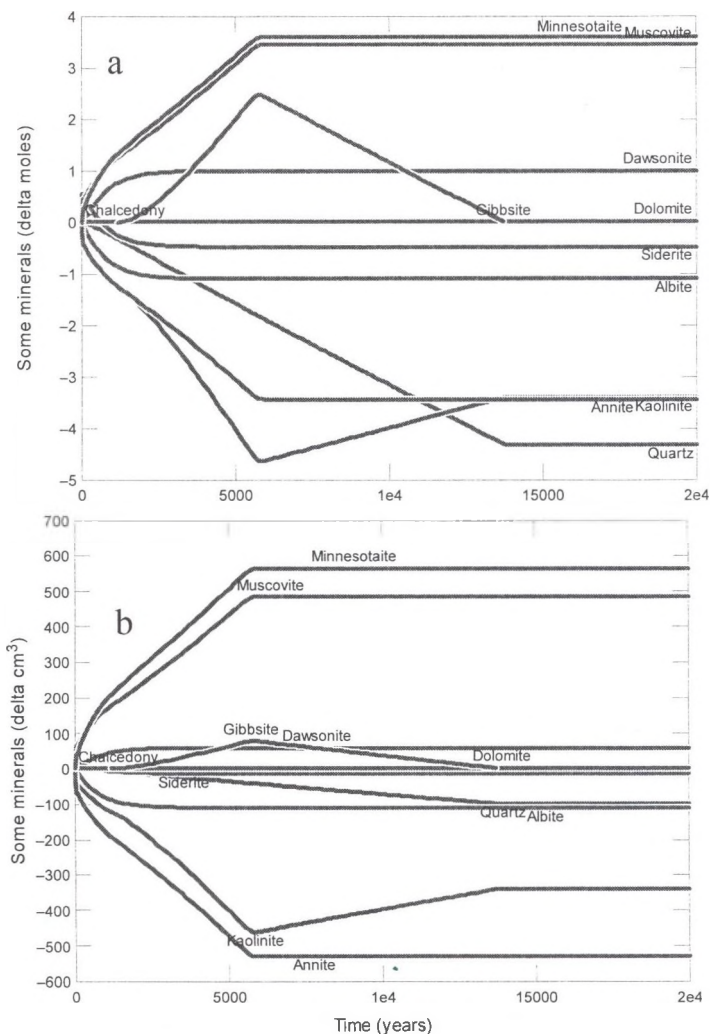
Rys. 3. Zmiany po zakończeniu iniekcji gazu. Wartości  $f_{\text{CO}_2}$ : a – krótkookresowe, b – w czasie 20 ka; wahania stężeń: c –  $\text{CO}_2(\text{aq})$  i  $\text{HCO}_3^-$ ; d – odczynu pH oraz e – porowatości  
 Fig. 3. Values of  $f_{\text{CO}_2}$  a – short term, b – in 20 ka time, changes in: c – concentrations of  $\text{CO}_2(\text{aq})$  and  $\text{HCO}_3^-$ ; d – pH, and e – porosity, since termination of  $\text{CO}_2$  injection

Wyczerpanie annytu dostępnego w matrycy skalnej po okresie około 5.75 ka powoduje zatrzymanie krystalizacji minnesotytu i muskowitu, równocześnie rozpoczyna się rozkład powstałego wcześniej gibbsytu oraz rekrystalizacja kaolinitu. Reakcje te ustają w czasie około 14 ka, kiedy to zatrzymany zostaje rozkład kwarcu, a porowatość stabilizuje się na poziomie około 0,053.

Krystalizacja dawsonitu trwa do czasu około 3 ka i odbywa się kosztem rozkładu albitu aż do jego całkowitego wyczerpania (około 1 mol).

W rozpatrywanym układzie gaz-woda-skała fazą mineralną, zdolną do przechwytywania  $\text{CO}_2$ , jest dawsonit (rys. 5). Jego powstawanie, przy relatywnym niedostatku kationów wapniowych, można opisać reakcją:





Rys. 4. Zmiany ilości – a i objętości – b składników mineralnych matrycy skalnej po zakończeniu iniekcji gazu

Fig. 4. Changes in quantities – a, and volume – b, of rock matrix components since termination of CO<sub>2</sub> injection

Całkowita objętość modelowanego środowiska skalnego, w którym następuje krystalizacja około 1,0 mol dawsonitu FeCO<sub>3</sub>, wynosi 0,0105 m<sup>3</sup> (10 dm<sup>3</sup> szkieletu ziarnowego oraz 0,5 dm<sup>3</sup> przestrzeni porowej). W jednostkowej przestrzeni o objętości 1 m<sup>3</sup> krystalizuje zatem 95 mol dawsonitu – NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Obliczona stąd pojemność sekwestracyjna wynosi zatem 95 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (4,18 kg/m<sup>3</sup>). Jest to wartość zbliżona do

uzyskiwanej w symulacjach dotyczących piaskowców serii paralicznej (Labus 2008 w druku) oraz skał innych formacji rozpatrywanych jako perspektywiczne w kontekście geologicznego składowania CO<sub>2</sub> (np. Xu et al., 2003).

#### 4. Podsumowanie

Modelowania kinetyczne reakcji przebiegających w środowisku iłowców serii paralicznej - utworów izolujących potencjalne repozytorium CO<sub>2</sub> przeprowadzono dla zakładanej temperatury 40°C i aktywności ciśnieniowej  $f_{\text{CO}_2} = 53,44$  bar. Skład matrycy skalnej, o porowatości 5%, dla rozpatrywanego przykładu określono na podstawie analiz petrograficznych. Przy obliczeniu wartości powierzchni właściwej minerałów posłużono się modelem sferycznym ziaren mineralnych.

Pierwszy etap modelowania dotyczył zmian w środowisku górotworu pod wpływem wzrostu ciśnienia CO<sub>2</sub>, etap drugi – oszacowania długotrwałych efektów oddziaływania CO<sub>2</sub> po zakończeniu procesu iniekcji gazu. W etapie pierwszym wzrost ciśnienia CO<sub>2</sub>, trwający jedną dobę, powoduje znaczny wzrost stężeń CO<sub>2</sub> oraz obniżenie odczynu pH wód porowych z 6,87 do około 4,3. Porowatość wzrasta o 4,5% w stosunku do początkowej wartości, co sprzyja nieznacznemu pogorszeniu własności izolujących ośrodka.

W etapie drugim rozpoczyna się proces spadku ciśnienia CO<sub>2</sub> oraz wzrost pH wód porowych, równocześnie dzięki przewadze objętości minerałów przechodzących do roztworu następuje wzrost porowatości analizowanej skały.

W rozpatrywanym układzie gaz-woda-skała fazą mineralną, zdolną do przechwytywania CO<sub>2</sub>, jest dawsonit. Obliczona pojemność sekwestracyjna wynosi 95 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (4,18 kg/m<sup>3</sup>). Jest to wartość zbliżona do uzyskiwanej w symulacjach dotyczących piaskowców serii paralicznej oraz skał innych formacji rozpatrywanych jako perspektywiczne w kontekście geologicznego składowania CO<sub>2</sub>.

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., 1992 - The Influence of pH on Biotite Dissolution and Alteration Kinetics at Low Temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3073-3092.
2. Adamczyk Z., 1998 - Studium petrograficzne włądek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych niecki jejkowickiej. *Prace Geologiczne 144*. Komisja Nauk Geologicznych PAN o w Krakowie. Wyd. Inst Gosp. Sur. Min. i Energią PAN. Kraków.
3. Bethke C.M., 2008 - *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University Press.
4. Blum A.E., Stillings L.L., 1995 - Chemical weathering of feldspars. W: White A.F., Brantley S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. *Min. Soc. Am. Rev. Min.*, 31: 291-351.
5. 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.
6. Duan ZH., Moller N., Weare J.H., 1992 - An equation of state (EOS) for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O I: pure systems from 0 to 1000 C and from 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2605-2617.
7. 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><sup>2-</sup>. *Marine Chem.*, 98, 2-4: 131-139.
8. Kokowska-Pawłowska M., 2005 - Zmienność zawartości pierwiastków śladowych i podrzędnych w węglu i skałach towarzyszących pokładom węgla warstw porębskich (610 i 620). Raport merytoryczny projektu badawczego 5T12B 022 23 (niepublikowane).
9. Knauss, K.G., Wolery, T.J., 1989 - Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1493– 1501.
10. Labus K., 2003 - Wpływ zmian drenażu górniczego na chemizm potencjalnie leczniczych wód mineralnych w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Raport merytoryczny projektu badawczego T12B 033 21 (niepublikowane).
11. Labus K., 2008, Modelowanie efektów zatłaczania CO<sub>2</sub> do poziomów wodonośnych karbonu GZW, (w druku).
12. Nagy, K.L., 1995 - Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. *Chem. Weathering Rates Silic. Miner.*, 31: 291–351.
13. Rosenbauer R.J., Koksalan 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 Processing Technology*, 86: 1581-1597.
14. Steefel, C.I., 2001 - CRUNCH. Lawrence Livermore National Laboratory.

15. Tester, J.W., Worley, G.W., Robinson, B.A., Grigsby, C.O., Feerer, J.L., 1994 - Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 258 to 625 8C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2407– 2420.
16. 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.

Recenzent: Doc. Ing. Nadě Rapantova, CSc.