

Ipari eredetű szén-dioxid besajtolásának várható fizikai és kémiai hatásai a pórusfluidumra és a tárolókőzetre a Mihályi-Répcelak természetes CO₂-előfordulás vizsgálata alapján

KIRÁLY Cs.¹, SZAMOSFALVI Á.², FALUS Gy.², SZABÓ Cs.^{1,@}, SENDULA E.¹

¹Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Közöttani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Labor (ELTE LRG), 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

²Magyar Földtani és Geofizikai Intézet (MFGI), 1143 Budapest, Stefánia út 14.

@E-mail: cszabo@elte.hu

Az ipari eredetű szén-dioxid elhelyezésének biztonságával, a felszín alatti pórusterbe besajtolt CO₂ hosszú távú viselkedésével kapcsolatosan a természetes szén-dioxid-előfordulások vizsgálatából olyan értékes információhoz juthatunk, amelyet sem laboratóriumi kísérletek, sem modellezési munkák nem tudnak reprodukálni. A besajtolás következtében létrejövő fluidumrendszer hosszú távú viselkedésének ismerete azonban elengedhetetlen a CCS-technológia (Carbon Capture and Sequestration) hosszú távú biztonságosságának szavatolásához.

Magyarország legrégebben ismert és termelt CO₂-előfordulása Ny-Magyarországon, a Répcelak-Mihályi területen található. A több tucat, ipari termelésre is alkalmas szén-dioxid-telepről sok, szabadon hozzáférhető információ áll rendelkezésre, amelynek segítségével átfogó kép kapható – többek között – a fluidumrendszer összetételéről is, amely a kőzet–fluidum kölcsönhatás megismerésének egy fontos eleme.

Jelen tanulmány a Mihályi-Répcelak CO₂-előfordulás két reprezentatív telepének fluidumrendszerét tanulmányoztuk, és meghatároztuk kísérleti adatok segítségével, hogy a telepekben uralkodó nyomás–hőmérsékleti viszonyok mellett a fluidumrendszer szuperkritikus (sc.) CO₂, oldott CO₂-ot tartalmazó H₂O és vízgőz alkotja. A becslések alapján az adott rendszer 1 m³-nyi pórusterfogatából, fázisátalakulás nélkül ~210 kg CO₂ termelhető ki. Ennek hatására közel 0,2 egységgel növekszik a maradék oldat pH-ja, és csökken az ásványok oldhatósága. A CO₂ tárolásakor fordított reakció zajlik, azaz pH-csökkenés és az ásványok – különös tekintettel a kalcit és a földpát – oldhatóságának növekedése következik be. Ez pedig hatással van a tárolókőzetek petrofizikai (porozitás, permeabilitás) és kőzetmechanikai tulajdonságára.

Király, Cs., Szamosfalvi, Á., Falus, Gy., Szabó, Cs., Sendula, E.: Expected physical and chemical effects of injecting industrial carbon dioxide on pore fluids and reservoir rocks based on the study of Mihályi-Répcelak natural CO₂ occurrence

Natural CO₂ analogues are very important in studying the safety of geological storage of industrial CO₂. In these analogues we can study the long term rock–fluid reactions, which cannot be reproduced in the lab or with computer models. Nevertheless, this information is essential to assure the long-term safety of CCS-technology.

The Mihályi-Répcelak area (Western Hungary) is the oldest known and produced CO₂ occurrence in Hungary. In this area there are dozens of CO₂ sites that are suitable for industrial production. As a consequence, many of the data are publicly available. Using these information we can build a comprehensive picture about the composition of the fluid system which is essential to understand the interactions within the given rock–fluid system.

In this study, the fluid system of two representative occurrences from the Mihályi-Répcelak CO₂ sites are studied, and characterized using the experimental data of the CO₂–H₂O–(NaCl) system. We determined that in the given pressure and temperature conditions of the fluid system, it is composed of supercritical (sc.) CO₂, CO₂ dissolved in H₂O, and vapor H₂O. We concluded that in the studied system ~210 kg of CO₂ could be produced from 1 m³ of pore volume, without phase change. As a result, nearly 0.2 unit pH increase of the residual solution system and a decrease of the solubility of the minerals are foreseen. In case of CO₂ storage inverse reactions take place, i.e. a decrease of pH and an increase of solubility of the minerals – especially calcite and feldspar. This in turn affects the petrophysical (porosity and permeability) and mechanical properties of the storage rocks as well.

Beérkezett: 2012. október 15.; *elfogadva:* 2013. június 6.

Bevezetés

Az emberi tevékenység által felszabadított és légkörbe jutott üvegházhatású gázok – elsősorban a szén-dioxid – kibocsátásának mérséklésében és ezáltal a klímaváltozás visszafogásában jelentős szerepe lehet a föld alatti szén-dioxid-tárolásnak (pl., Holloway 2007, Wildenborg et al. 2009). Az ipari szén-dioxid tárolásának egyik legfontosabb kérdése, hogy a tárolásra kiválasztott földtani közeg alkalmas-e a besajtott CO₂ biztonságos tárolására és hosszú távú visszatartására. Mivel a természetes szén-dioxid-tárolók bizonyítottan több százezer évig szivárgás és tönkremenetel nélkül képesek a pórusokban tárolt CO₂-ot visszatartani, az ipari szén-dioxid felszín alatti tárolási lehetőségének vizsgálata a természetes tárolók részletes tanulmányozása nélkül nem képzelhető el. Jól tükrözi ezt, hogy a természetes előfordulások vizsgálata már az európai kutatási programok korai stádiumában is nagy szerepet kapott (pl., NASCENT-projekt, Czernikowski-Lauriol et al. 2002, Pearce et al. 2002).

A természetes tárolók vizsgálatából egyrészt információ nyerhető azokról a hosszú távon lejátszódó közet–fluidum reakciókról, amelyek laboratóriumi kísérletek között nem, vagy csak részben rekonstruálhatók. Másrészt megismerhetők azok a természetes ásvány-közzetani illetve fluidum-geokémiai feltételek, amelyek hozzájárultak a természetes tárolórendszer hosszú távú stabilitásához.

A Pannon-medence területén számos természetes CO₂-gáztelep, CO₂-gázszivárgás és nagy CO₂-tartalommal jellemezhető termásvíz előfordulása ismert (Pearce et al. 2005, Vető et al. 2003). Ez utóbbi tanulmány a Mihályi-Répcelak gázmezők és a Mátradercske gázszivárgás és az ehhez kapcsolódó termásvizek CO₂ gázai geokémiai adatainak tárházának tekinthető, ami kiváló alapot ad további kutatásokhoz.

Jelen tanulmányban a rendelkezésre álló geokémiai és mélyfúrás adatok felhasználásával bemutatjuk, hogy a Répcelak-Mihályi természetes szén-dioxidos rendszer termelése milyen fizikai és kémiai változásokat okoz a rezervoárban, és milyen fizikai paraméterek mellett lehetséges a CO₂ gáz biztonságos kitermelése. Továbbá számításaink arra is rávilágítottak, hogy fordított esetben – azaz a szén-dioxid mint szuperkritikus fluidum besajtolásakor – melyek azok a fizikai és kémiai körülmények, amelyekre feltétlenül figyelni kell egy CO₂-tárolási projekt tervezésekor.

Kutatástörténet

A Répcelak-Mihályi kutatási terület a Kisalföld területén, a Rábaköz nyugati felén található. A térségben 1933-ban kezdődött meg a geofizikai kutatás. 1935-ben mélyítették az első fúrást és 32 évvel később az utolsót. A geofizikai mérések a Kisalföldön nagy kiterjedésű maximumot jeleztek, amely 3 részre – Répcelak, Mihályi és Mosonszentjános – tagolja a területet.

Az említett első, M-1 jelű fúrást 1935-ben a Mihályi részmaximumra telepítették. A fúrás 1602 méterben paleozoos metamorf fillitet ütött meg pliocén üledéksor alatt; ez utóbiből jelentős CO₂-termelés kezdődött meg. A későbbiekben itt mélyített M-2 (1937) és M-3 (1941) fúrások meddőnek bizonyultak. Ezt követően Mihályitól ÉÉK-re, Mosonszentjános közelében folytatódott a fúrás tevékenység (M-4, 1944), amelynek célja az északi részmaximum felderítése volt. Azonban ez a fúrás is meddőnek bizonyult. Végül a répcelaki részmaximum feltárása 1944–45 között történt. Az M-5 fúrás elszerencsétlenedése után, a mellette lefűrt M-5/b már sikeresnek bizonyult. A fúrás 1410–1444 m között két alsó-pannóniai homokkőréteget harántolt, amelyből nagymennyiségű CO₂-termelés folyt, és a neogén üledéksor aljzatát – a paleozoos metamorf összlet tetejét – 1460 m-ben érte el. Ezzel megkezdődött a mihályi és répcelaki CO₂-telepek iparszerű termeltetése, a gáz felhalmozása és hasznosítása.

A második kutatási periódusban Répcelakon és környékén az 1962 utáni három évben 20 fúrást mélyítettek, amelyek közül 10 bizonyult produktívnak. A gáztároló képződmények ezen a területen a paleozoos metamorf pala, miocén mészkő és homokkő, alsó- és felső-pannóniai homokkő. Jelentős eredmény az uraiújfalu kiemelkedésre telepített 12. sz. fúrásban észlelt, legmagasabban elhelyezkedő neogén üledék aljzata, az alsó-pannóniai homokkőrétegekben talált CO₂ gáz, és a felső-pannóniai összlet egy szakaszában tárolódó éghető földgáz. Sikerrel járt a Répcelak környéki felső-pannóniai rétegek kutatása is, ahol nem éghető kevertgázt, illetve CO₂ gázt találtak.

Mihályi környékén ugyanebben az időszakban 8 fúrást mélyítettek, amelyek közül 4 bizonyult produktívnak. Mészáros et al. (1979) szerint ezen a területen a felső-pannóniai összlet tartalmazza a Mihályi terület szén-dioxid-vagyónának legnagyobb hányadát (míg Répcelak területén az alsó-pannóniai rétegsor). Tehát ezen a területen a tároló képződményei: paleozoos metamorf pala, alsó-pannóniai konglomerátum, homokkő és felső-pannóniai homokkő.

Összesítve: a Mihályi-Répcelak területen a 46 lemélyített fúrásból 26 tárt fel CO₂-telepet (Mihályi: 15, Répcelak: 11), 2 db nem éghető kevertgáztelepet, míg Uraiújfalu mellett 10 szénhidrogén-gáztelepet azonosítottak (Mészáros et al. 1979).

Geológiai háttér

Metamorf képződmények

A Mihályi-Répcelak területen a neogén üledéksor alatt szilur-devon időszi képződmények találhatók. Az aljzatot legmagasabban – 1573,5 m-ben – a Mihályi részmaximumon érték el. A szerkezet tetőzónáján a neogén fekvő átlagos mélysége 1650–1700 m körüli (Mészáros et al. 1979).

A vizsgált Mihályi-Répcelak területen a feltárt metamorf aljzattól mintegy 40–50 m vastagságú összlet vált ismertté

(Mészáros et al. 1979), amelyet változó közetfáciesű, epi- és anchimetamorf palák építenek fel, helyenként karbonát- (főleg dolomit-) betelepüléssel. A legtöbb fúrásban fillit, mészfilit és kvarcfilit, továbbá 1-1 fúrásban szideritpala, mészpala, szericites kvarcpala, átalakult vulkanit, illetve kloritpala, dolomit, kloritfillit, szericitpala, agyaggpala, homokkőpala és kvarcit fordul elő.

Neogén képződmények

A pliocén formáció képviseli a neogén üledékek döntő részét. A pannóniai emelet üledékei 1353–2387 m mélységtartományban található, lepusztult paleozoos metamorf és miocén összlet felszínére települve. A pliocén hézagmentes kifejlődésben csak a keleti és a nyugati minimum területén lelhető fel. A részmaximumok tetején észlelt a pannóniai emelet átlagos vastagsága 1450–1650 m, melyből az alsó-pannóniai üledék 200–800 m-es vastagságú. Ez az alsó-pannóniai képződmények üledéke főképp homokkőből, homokos agyagmárgából és aleurolit váltakozásából épül fel, amely ősmaradványokban szegény. Erre mintegy 1150–1450 m vastagságban uralkodóan pszammitos üledékekből álló felső-pannóniai és holocén-pleisztocén képződmények települnek. A felső- és alsó-pannóniai üledékes sorozat határa nem éles. Ebben a rétegtani szintben a részmaximumok legmagasabb részén agyagmárga-, a peremeken homokkő- és agyagmárga-, illetve aleuolitrétegek keletkeztek (Mészáros et al. 1979).

CO₂-telepek leírása

A Mihályi-Répcelak területen összesen 26 CO₂-telepet – amelyek felső- és alsó-pannóniai kőzetekben és a medencealjzatban vannak – és két kevertgáztelepet tártak fel, amelyek a felső-pannóniai homokkőrétegben találhatóak.

Ezek a CO₂ telepek a következők:

- Mihályi: a medencealjzat tetején és alsó-pannóniai konglomerátumban 1 db, alsó-pannóniai homokkőrétegekben 3 db (Ap. I, Ap. II [ezen belül A, B]), a felső-pannóniai homokkőrétegekben 11 db (Fp-I, -II, -III, -IV, -V, -VI, -VIIb, -VIIa, -VIII, -IX, -X) telep,
- Répcelak: a medencealjzat tetején 1 db, miocén képződményekben 2 db (A, B), alsó-pannóniai homokkőrétegekben 1 db p. I. számú telep M-26-os fúrásban).

A Mihályi nagyszerkezet egy alaphegység alapú szerkezet. A medencealjzat tetején a paleozoos metamorf sorozatban kialakult felhalmozódás halmazteletípusba, a miocén és alsó-pannóniai tárolók sztratigráfiaiilag és kőzetanilag árnyékolt rétegteletípusba, a pliocén (alsó- és felső-pannón) telepek boltozatos, illetve kőzetanilag árnyékolt boltozatos rétegteletípusba sorolhatóak. A záró fedőréteg minden telep esetében pliocén agyagmárga.

A telepek elrendeződése Répcelak környékén nyugatról történő CO₂-migrációt jelez, mivel a szerkezet keleti szárnyán kiemelkedő homokkőrétegek meddők. A területen érvényesül a sűrűség szerinti differenciáció. Mihályi-répcelaki területen a készletek fő tömegét a pliocén korú (alsó- és

1. táblázat | A répcelaki és mihályi alsó-pannóniai CO₂-telepek összefoglaló táblázata

Alsó-pannóniai CO ₂ -telepek	Tárolókőzet	Teletípus	Vízáramlás, vízutánpótlás
Mihályi I.	agyagmárgacsíkos finom- és aprószemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	ÉNy felől várható utánáramlás
Mihályi II/A.	karbonátos kötőanyagú, finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	víztestről nincs információ
Mihályi II/B.	finomszemcsés, agyagos homok	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	nincs információ
Répcelak I.	karbonátos kötőanyagú, aleuritcsíkos, finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	becslések alapján gyenge vagy közepes utánáramlás
Répcelak II. (a legnagyobb gázvagyonnal rendelkező, legismertebb gáztelep)	helyenként gyengén rétegzett, vékony aleuritrétegekkel tagolt, karbonátos kötőanyagú, finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	víztest ismerete nem kielégítő, vízutánpótlás kizárólag nyugatról várható
Répcelak III.	aleuritcsíkos, agyagos finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	víztest aktivitása kicsi lehet, csak korlátozott vízutánpótlás
Répcelak IV.	finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	vízutáramlás egyoldalú, intenzitása valószínűleg gyenge
Répcelak V.	agyagos homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	vízutánpótlást csak nyugatról kap, ami jónak mondható
Répcelak VI.	agyagos aleurolitcsíkokkal és -padokkal tagolt finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	vízutánpótlást csak nyugatról kap, ami jónak mondható
Répcelak VII.	agyagos, aleurolitpadokkal tagolt, finomszemcsés homokkő	litológiaiilag árnyékolt rétegtelep	nincs információ

felső-pannóniai) rétegek tárolják (vastagság átlagosan 5–10 m).

CO₂-telepek rétegtani helyzete

Az alapvetően metamorf anyagú magas rögvonulat tetején (a Mihályi-háton), medencealjzati helyzetben, mindkét gravitációs részmaximumon ipari értékű CO₂-felhalmozódás ismert.

Répcelakon a miocén összlet tetejéről 2 kútból folyik ipari értékű gáztermelés. A gázfelhalmozódás 2 önálló telepre osztható („Miocén A telep”; „Miocén B telep”). Továbbá Répcelak közelében 7, Mihályi környékén 3 CO₂-telep alakult ki az alsó-pannóniai homokkőrétegekben. A hazai szén-dioxid-tárolási potenciál jelentős részét a vizsgálati területen is megjelenő alsó-pannóniai formáció teszi ki, ezért a továbbiakban az alsó-pannóniai telepekkel kívánunk részletesen foglalkozni. E telepek néhány litológiai és rezervoargeológiai adatát az 1. táblázat mutatja.

A Mihályi részmaximumon 11, a répcelaki területen 1 CO₂-telep van a felső-pannóniai rétegekben. A Mihályi terület rész felső-pannóniai összletében mintegy 200–250 m-es

vastagságban a kutatási terület legnagyobb gázfelhalmozódása alakult ki.

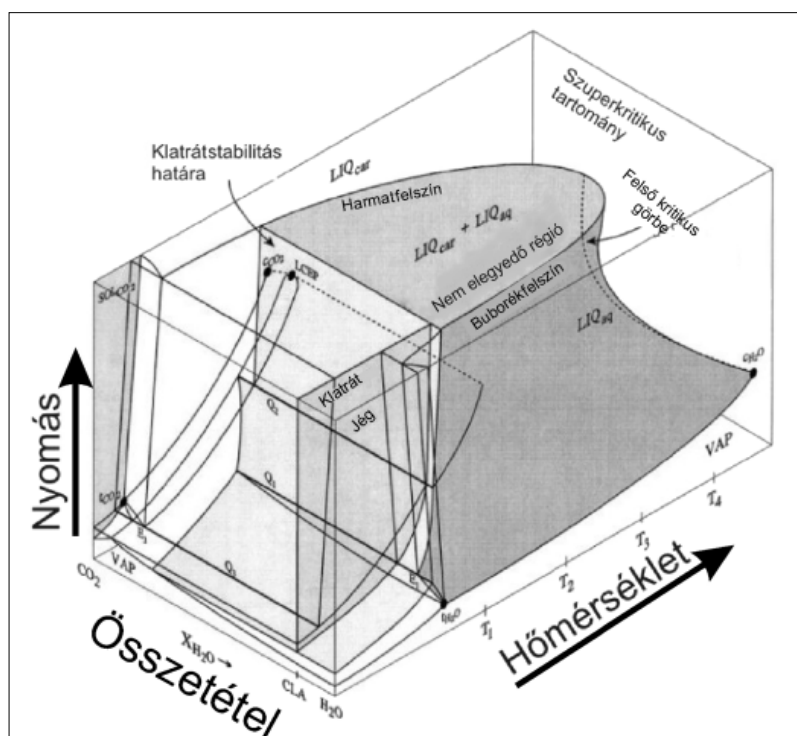
A Répcelak közeli fúrások a felső-pannóniai összlet alsó szakaszán 1140–1215 m között ipari értékű, nem éghető kevertgázt tartalmazó telepeket tártak fel, ahol két telepet különítettek el. A telepekről az alapadatok – pl. porozitás, permeabilitás, nyomás, hőmérséklet – hozzáférhetők. A telepek korbesorolása az eredeti kutatási eredményeket tükrözi, azonban ezek revíziója jelenleg folyamatban van.

Termodinamikai rendszerek

A szén-dioxid felszín alatti tárolásának egyik legalapvetőbb kérdése, hogy milyen körülmények uralkodnak a szén-dioxid besajtolása következtében egy potenciális tárolóformáció adott kőzet–fluidum rendszerében. A különböző hőmérséklet–nyomás tartományokban megváltoznak a fluidumrendszerben jelenlévő fluidumok fizikai és kémiai tulajdonságai, úm. a fluidumok halmazállapota, sűrűsége, oldhatósága, pH-ja, valamint – ezekkel összefüggésben – módosul a fluidum–kőzet kölcsönhatás intenzitása. A CO₂ felszín alatti tárolása esetében a két legfontosabb fluidum-

2. táblázat | A H₂O és CO₂ legfontosabb adatai Roeder (1984) szerint

Fluidum	Háromspont hőmérséklete (°C)	Háromspont nyomása (bar)	Kritikus hőmérséklet (°C)	Kritikus nyomás (bar)	Kritikus sűrűség (kg/m ³)	Moláris tömeg (g/mól)
H ₂ O	0,01	0,006	374,15	220,64	320	18,0153
CO ₂	-56,57	5,21	31,1	73,8	650	44,01



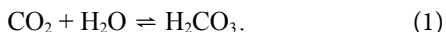
1. ábra | A CO₂–H₂O bináris rendszer nyomás–hőmérséklet–összetétel (*p-T-x*) fázisdiagramja. Rövidítések: Q – 4 fázis (összetétel függvényében CO₂–H₂O folyadék–szilárd–gáz és klitrát halmazállapot) egyszerre van jelen, *t*_(CO₂-H₂O) – a CO₂–H₂O háromspontja, *c*_(CO₂-H₂O) – a CO₂–H₂O kritikus pontja, LIQ – folyadék, SOL – szilárd fázis, VAP – gáz fázis (Diamond 2000)

Figure 1 | The pressure–temperature–composition (*p-T-x*) phase diagram of the H₂O–CO₂ binary system. Abbreviations: Q – 4 phases are present at the same time (CO₂–H₂O liquid, solid, vapor and clathrate), *t*_(CO₂-H₂O) – triple-point of CO₂–H₂O, *c*_(CO₂-H₂O) – critical point of CO₂–H₂O, LIQ – liquid, SOL – solid, VAP – vapor (Diamond 2000)

rendszer a CO₂ és a H₂O, amely „alaprendszerek” tulajdonságait a 2. táblázat foglalja össze Roeder (1984) alapján.

Ha ez a két komponens fizikai kapcsolatba kerül a felszín alatt, akkor nem egymástól elkülönülve találhatók, hanem – a nyomás és hőmérséklet függvényében – egymással részben vagy teljesen elegyedve bináris rendszert alkotnak (1. ábra) (Roeder 1984, Diamond 2000).

A fluidumrendszerben a CO₂-tárolókra jellemző nyomás-, hőmérséklet-tartományban (100–175 °C (geotermikus gradiens és kútönyvi adatok alapján), 100–250 bar (hidrosztatikai nyomás és kútönyvi adatok alapján)) az alábbi fázisok lehetnek jelen: sc.CO₂, vízgőz, oldott CO₂-ot tartalmazó víz (Diamond 2000). A CO₂ vízben való oldhatósága változik a nyomás és a hőmérséklet függvényében (Spycher et al. 2003). Továbbá ismert tény a H₂O és CO₂ egyik kis *p*-*T* kondíció alatti reakciója, amelynek következtében szénsav keletkezik (ld. (1) egyenlet), és így a fluidumrendszer pH-ja kb. 7-ről jelentősen lecsökkenhet:

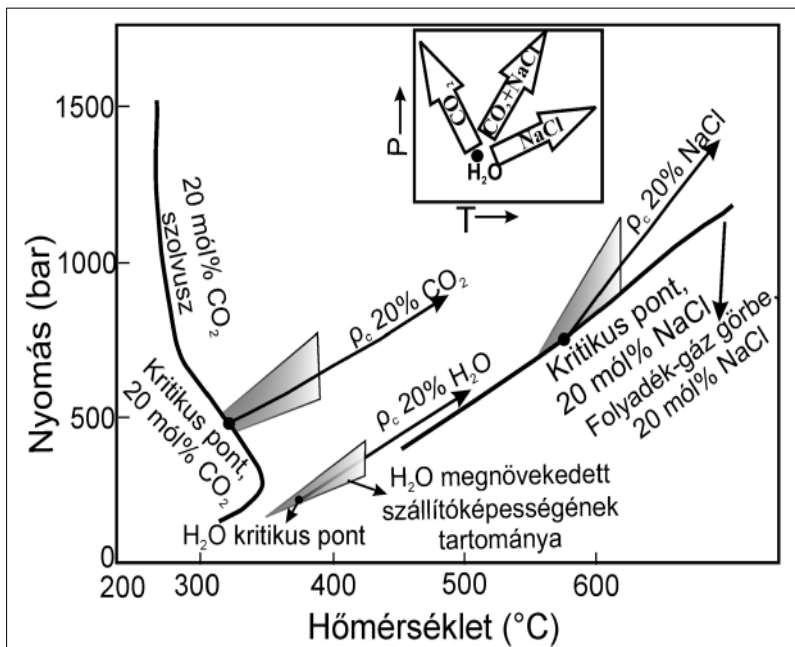


A H₂O–CO₂ kétkomponensű rendszer kísérleti adatainak alkalmazásával következtetni lehet a mélyben lejátszódó fizikai-kémiai folyamatokra. Azonban nyilvánvaló, hogy a rezervoárban lévő fluidum nem csupán szén-dioxidból és vízből áll, hanem különböző oldott sók is jelen vannak, amelyeknek nagy része NaCl. E hármas rendszerrel számos kutató foglalkozott már (pl. Bodnar 1995, Duan, Sun 2003), azonban jelenleg még nem áll rendelkezésre egy széles kör-

ben alkalmazható állapotegyenlet, amellyel az általunk vizsgált nyomás-, hőmérséklet- és összetételi tartomány teljes egészében leírható lenne. Bodnar (1995) olyan fázisdiagramot szerkesztett, amelyben jelzi, hogy a H₂O–CO₂–NaCl hármas rendszer egyes nevezetes univariáns pontjai (pl. kritikus pontgörbéi vagy a szoliduszgörbe) hogyan alakulhatnak változó CO₂- és NaCl-koncentrációk mellett (2. ábra).

A NaCl hozzáadásával a szén-dioxid oldhatósága H₂O-ban fokozatosan csökken (Roedder 1984, Ellis és Golding 1963, Duan és Sun 2003). Erre irányuló kísérleteket végeztek például a norvég Sleipner porózus homokkő tárolóra (Portier, Rochelle 2005), melynek során szintetikus előállított egy, a területre jellemző összetételű pórusvízben vizsgálták a CO₂ oldhatóságát a telepre jellemző nyomás- és hőmérséklet-tartományban. A kísérlet során azt tapasztalták, hogy a hőmérséklet növekedésével a CO₂ oldhatósága csökkent (pl. 18 °C, 100 bar, 1,36 mól/kg; 80 °C, 100 bar, 0,73 mól/kg), míg a nyomás növekedésével CO₂ oldhatósága a mesterséges pórusvízben nőtt (pl. 37 °C, 80 bar, 1,055 mól/kg; 37 °C, 120 bar, 1,183 mól/kg) (Portier, Rochelle 2005).

A Mihályi-Répcelak területéről származó 27, túlnyomórészt (83–99%-ban) CO₂-ot tartalmazó telepről állnak rendelkezésre olyan alapadatok, amelyek többek közt tartalmazzák a nyomás-, hőmérséklet-, NaCl-koncentráció-, víz–CO₂ térfogatarányokat. Részletesebb tanulmányozásra két olyan telepet választottunk, amelyek Magyarorszá-



2. ábra A NaCl–H₂O–CO₂ hármas rendszer fázisdiagramja (Bodnar 1995). Követhető a H₂O nevezetes pontjainak módosulása különböző koncentrációban hozzáadott CO₂ és NaCl következtében, mind a H₂O–CO₂, a H₂O–NaCl és a H₂O–CO₂–NaCl rendszerben. A CO₂ hozzáadásával a H₂O kritikus pontja kisebb hőmérsékleten és nagyobb nyomáson van, míg NaCl hatására ugyanezen pont nagyobb nyomás–hőmérséklet tartományba kerül. Ha mind a két komponens (CO₂ és NaCl) hozzáadjuk a H₂O rendszerhez, akkor a két szélsőérték közé fog kerülni ez a nevezetes pont

Figure 2 The phase diagram of the NaCl–H₂O–CO₂ triple system (Bodnar 1995). Note how characteristic points of H₂O change due to the added CO₂ and NaCl, in the H₂O–CO₂, H₂O–NaCl and H₂O–NaCl–CO₂ systems. The addition of CO₂ results in the shift of the critical point of H₂O to a higher pressure and lower temperature, while the effect of NaCl on the same point results in a higher pressure and temperature. If both components (CO₂ and NaCl) are added to the H₂O system, the points move between the extreme values

3. táblázat Mihályi, alsó-pannon II. telep és Répcelak, alsó-pannon II. telep alapadatai (Mészáros et al. 1979)

Telep neve	Nyomás (bar)	Hőmérséklet (°C)	CO ₂ : H ₂ O (v/V%)	NaCl (g/l)
Mihályi, alsó-pannon II.	151	73	60 : 40	10,3
Répcelak, alsó-pannon II.	147	75	70 : 30	14,3

gon a legpotenciálisabb, CO₂-tárolásra alkalmas formációban vannak (Fancsik et al. 2007, Berta et al. 2010), továbbá adataikat tekintve reprezentatívak a többi, Répcelak-Mihályi területen megjelenő telepek tekintetében. A két részletesebben vizsgált telep a *Mihályi, alsó-pannon II.* CO₂-telep, valamint a *Répcelak, alsó-pannon II.* CO₂-telep, amelyeknek néhány alap-paraméterét a 3. táblázat tartalmazza.

Ezen adatok alapján a telepekben lévő feltételezett fluidumfázisok a CO₂-H₂O rendszer tekintetében a következők: sc. CO₂, vízben oldott CO₂ és vízgőz.

Eredmények és diszkusszió

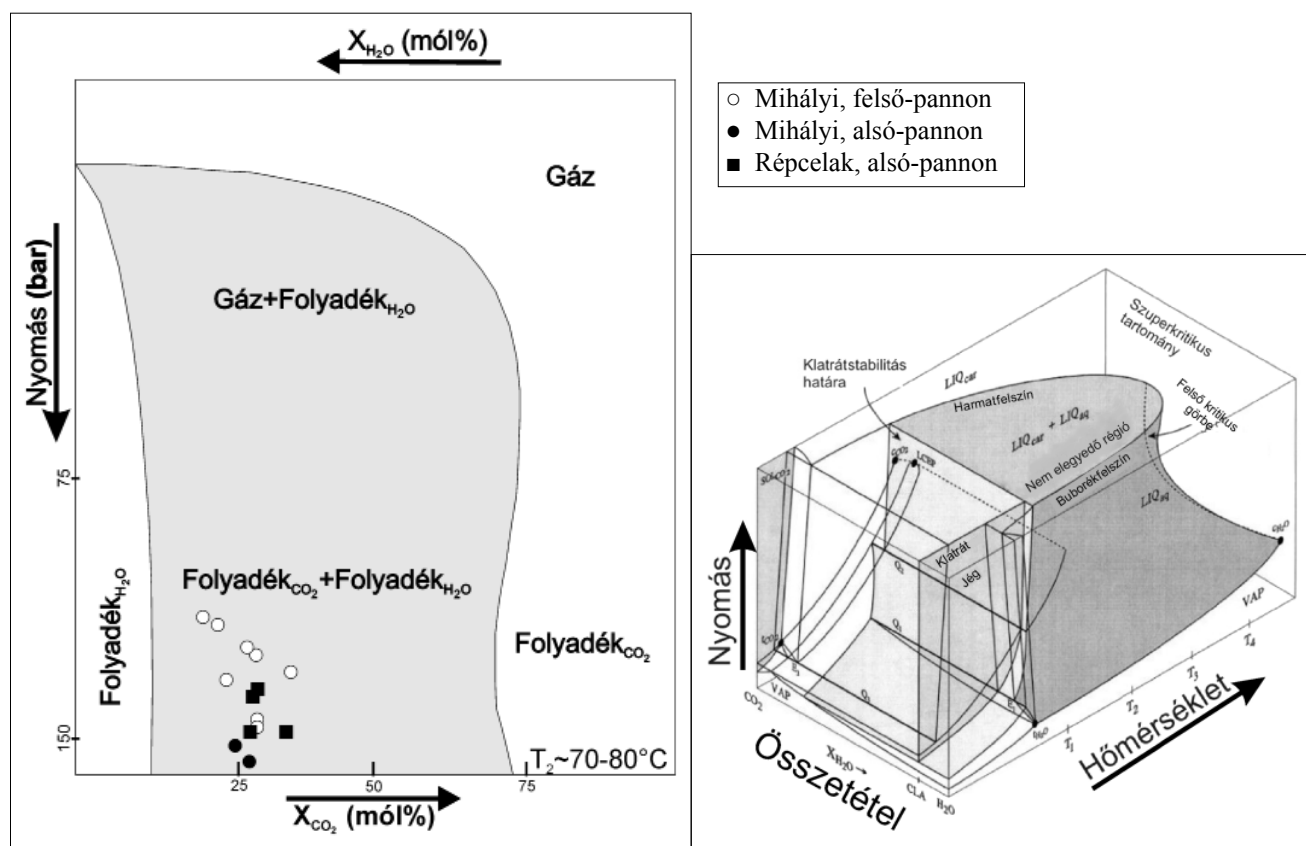
A 3. táblázat adatai alapján a pórusfluidumok mólszázalékos összetétele közismert összefüggésekkel kiszámolható, ami a

CO₂-telepek egyik jellemezője. Ehhez az alábbi adatok szükségesek: CO₂ sűrűsége adott nyomáson és hőmérsékleten (Span, Wagner 1996), a CO₂ és H₂O moláris tömege, valamint a két komponens térfogatszázaléka az adott telepben (4. táblázat). Ezek alapján a vizsgált telepekben a pórusfluidum CO₂-tartalma kb. 20–35 mól% körül alakul (3. ábra).

A kiválasztott telepekre vonatkoztatott CO₂ vízben való oldhatóságának meghatározása az adott nyomás, hőmérséklet és NaCl-koncentráció függvényében (Mészáros et al. 1979) (3. táblázat) Duan és Sun (2003) munkája alapján történt (4. ábra). A telepekben a CO₂ oldhatósága tiszta H₂O-ban 1,073–1,109 mól/kg között változik, míg H₂O-NaCl-ban oldva 0,098–1,104 mól/kg közötti CO₂ lesz (Mészáros et al. 1979). A 4. ábrán a „számított” mélység jelentése: a telepek mélysége korrigálva van a sókoncentrációval, így az esetleges többlet-NaCl mérés hibák elkerülhetők. Erre azért

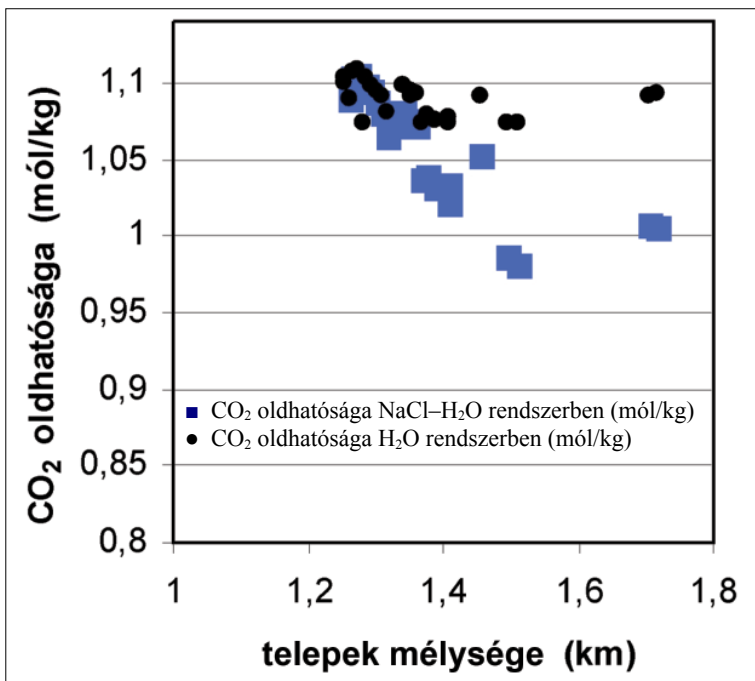
4. táblázat | Mihályi, alsó-pannon II. telep és Répcelak, alsó-pannon II. telep számolt fizikai-kémiai állapotot jelző adatai

Telep neve	CO ₂ sűrűsége (kg/m ³)	CO ₂ oldhatósága (mól/kg)	CO ₂ :H ₂ O (mól%)	pH
Mihályi, alsó-pannon II.	491,71	1,091	24 : 76	2,93
Répcelak, alsó-pannon II.	459,61	1,074	32 : 68	2,94



3. ábra | A CO₂-H₂O-összetétel háromdimenziós fázisdiagramjának a T₂ hőmérsékletnél (~70–80 °C) vett metszete a CO₂-H₂O fázisdiagram topológiájának alapján (Roeder 1984), amelyen a körök a mihályi, a négyzetek a répcelaki CO₂-telepeinek kondícióit jelölik (Diamond 2000 alapján)

Figure 3 | The T₂ temperature section of CO₂-H₂O 3-D phase diagram (based on the topology of CO₂-H₂O phase diagram) (Roeder 1984), where the circles are sites of the Mihályi area, the squares are CO₂ sites of Répcelak (based on Diamond 2000)



4. ábra A CO₂ oldhatóságának változása a vízben a „számított” mélység függvényében. Az ábrán a körök jelente a CO₂ oldhatósága H₂O rendszerben, míg a négyzeteké CO₂ oldhatósága H₂O–NaCl rendszerben
Figure 4 The change in solubility of CO₂ in water as a function of „calculated” depth. The plotted points represent the case when the NaCl content in water is not accounted for, whereas the squares represent our estimations, when the modifying effect of NaCl is taken into account

van lehetőség, mert a NaCl-tartalom és a nyomás korrelációja ebben az esetben nagyobb, mint 0,9.

A vizsgált telepek CO₂–H₂O rendszereinek pH-ra gyakorolt hatása a CO₂ parciális nyomásának függvényében a (2) egyenlet alapján számolható. A víz disszociációs állandója a hőmérséklet függvényében változik, ezzel együtt a víz ionszorzata is, amely 70–80 °C-on 7,5 · 10⁻¹² mól²/l².

$$[H^+] \cong \left[K_w + \frac{K_h K_{a1}}{k_H} p_{CO_2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

A hidrogénkoncentráció meghatározása a (2) egyenlet alapján történik, amelyben p_{CO_2} a CO₂ parciális nyomása, K_w a víz ionszorzata, K_h hidratációs egyensúlyi állandó, K_{a1} első disszociációs állandó és k_H a Henry-konstans.

Közismert kémiai és fizikai összefüggéseket és egyenleteket alkalmazva meghatározhatók az általunk két kiválasztott CO₂-telep fizikai-kémiai adatai, úgymint a CO₂ sűrűsége, a CO₂ oldhatósága, a CO₂–H₂O aránya és pH-ja (4. táblázat).

Jelen munka célja egy elméleti modellkísérlet volt, a két kiválasztott telepből kitermelhető CO₂ mennyiségének meghatározására. Azokkal a feltételekkel, hogy kitermelés során fázisátalakulás és drasztikus fizikai állapotváltozás nem történik a zárt rendszerben, és amely a kitermelés során nem töltődik fel vízzel, hanem a H₂O-ból kioldódó CO₂ lép a kitermelt CO₂ helyére. Továbbá az egyszerűsítés kedvéért feltételeztük, hogy a tároló kőzetanyaga tiszta kvarchomokkő, amely kémiailag inertnek tekinthető a CO₂–H₂O rend-

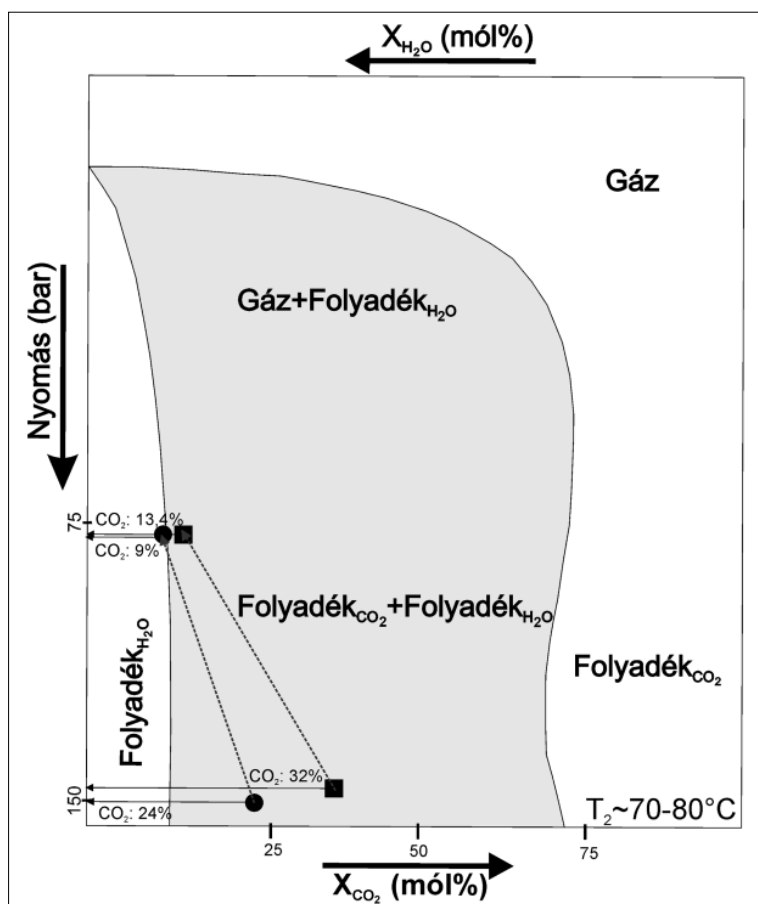
szere nézve. A 2. és 3. táblázatban láthatók a telepekre jellemző fizikai-kémiai adatok. Ezek alapján elmondható, hogy a telepen belül van sc.CO₂, CO₂-ban telített H₂O, valamint vízgőz (a fázisdiagram szerint). Ezek közül a nyomáscsökkenés hatására – amelynek oka a CO₂ kitermelése, továbbá a vízutánpótlás hiánya – elsőként a sc.CO₂ alakul át gáz halmazállapotúvá, ami a tanulmányozott telepekben 73–75 °C hőmérsékleten kb. 74 bar nyomáson következik be. Ekkor a telepekben a csökkenő nyomás következtében megnövekszik az oldott CO₂ részaránya, csökken az oldhatósága a H₂O-ban és a sűrűsége, és a fluidumnak kismértékben emelkedik a pH-ja (5. táblázat) a telep jelenlegi, ismert adataihoz képest (3. és 4. táblázat) (Mészáros et al. 1979).

Ezek alapján Mihályi esetében 24 mól%-ról 9,1 mól%-ra csökken a sc. CO₂ mennyisége, azaz egységnyi pórustérfogathoz maximálisan (tehát a fázisátalakulás bekövetkeztéig) 203 kg termelhető ki. Ezzel szemben Répcelak esetén 47 mól%-ról 13,4 mól%-ra csökkent a sc. CO₂ mennyisége (5. ábra), így egységnyi térfogathoz 216 kg termelhető ki (Roeder 1984, Diamond 2000). Ennek a különbségnek az oka egyrészt a CO₂:H₂O térfogatarányával magyarázható, másrészt a telep fizikai kondícióinak különbségével.

A számítások során eltekintettünk attól a tényről, hogy a termelés során bekövetkező nyomáscsökkenés hatására a H₂O-ban oldott CO₂-tartalom csökken, így a felszabadult CO₂ is kitermelhetővé válik a rendszerből. A CO₂ oldhatóságváltozása H₂O-ban a Mihályi alsó-pannon II. telep ese-

5. táblázat | Mihályi, alsó-pannon II. telep és Répcelak, alsó-pannon II. telep adatai a kitermelés végeztével

Telep neve	Nyomás (bar)	Hőmérséklet (°C)	CO ₂ :H ₂ O (v/V%)	CO ₂ sűrűsége (kg/m ³)	CO ₂ oldhatósága (mól/kg)	CO ₂ :H ₂ O (mól%)	pH
Mihályi, alsó-pannon II.	74	73	60:40	153,456	0,768	9,1:90,9	3,09
Répcelak, alsó-pannon II.	74	74,5	70:30	151,554	0,758	13,4:86,6	3,09



- Mihályi, alsó-pannon II. telep
- Répcelak, alsó-pannon II. telep

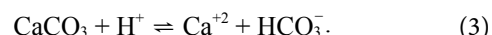
5. ábra A CO₂-H₂O-összetétel 3-dimenziós fázisdiagramjának a T₂ hőmérsékleten (~70–80 °C) vett metszete (CO₂-H₂O fázisdiagramjának topológiájának alapján (Roeder 1984) (3. ábra), amelyen a körök a Mihályi alsó-pannon II. telepének, a négyzetek a Répcelak alsó-pannon II. CO₂-telepének kondícióit jelölik. Az ábrán megfigyelhető, mennyire csökkenthető a CO₂-tartalom jelentősebb fázisátalakulás nélkül a CO₂-kitermelés során (Diamond 2000 alapján)

Figure 5 The T₂ temperature section of CO₂-H₂O 3-D phase diagram (based on the topology of CO₂-H₂O phase diagram) (Roeder 1984), where the circles represent Mihályi lower-Pannonian site II, the squares are Répcelak lower-Pannonian site II

tén 1,091 mól/kg-ról 0,768 mól/kg-ra csökken, ennek alapján egységnyi térfogatot tekintve 5,45 kg CO₂ szabadul fel. Így az egész telepet tekintve a kitermelés mennyisége az oldhatóság változását figyelmen kívül hagyó esethez képest 2,6%-kal nő. A répcelaki alsó-pannon II. telep esetében az oldhatóság 1,074 mól/kg-ról 0,758 mól/kg-ra csökken, ebből következik, hogy egységnyi térfogatban 3,98 kg CO₂ szabadul fel, azaz a kitermelhető CO₂ mennyisége 1,8%-kal nő (6. táblázat).

A természetben azonban nem inert a fluidumrendszer az azt magában foglaló kőzettesttel, hanem azzal kémiai egyensúlyra törekszik. Ebből következik, hogy a nyomás csökkenésével a jelen esetben NaCl-mentes H₂O-CO₂ rendszerből nem biztos, hogy felszabadul az előzőekben becsült CO₂-mennyiség, hanem reakcióba lép a körülvevő kőzetanyaggal. Továbbá, hogy a kőzetben lévő ásványok oldhatósága a pH-változás miatt nő (Ketzner et al. 2009).

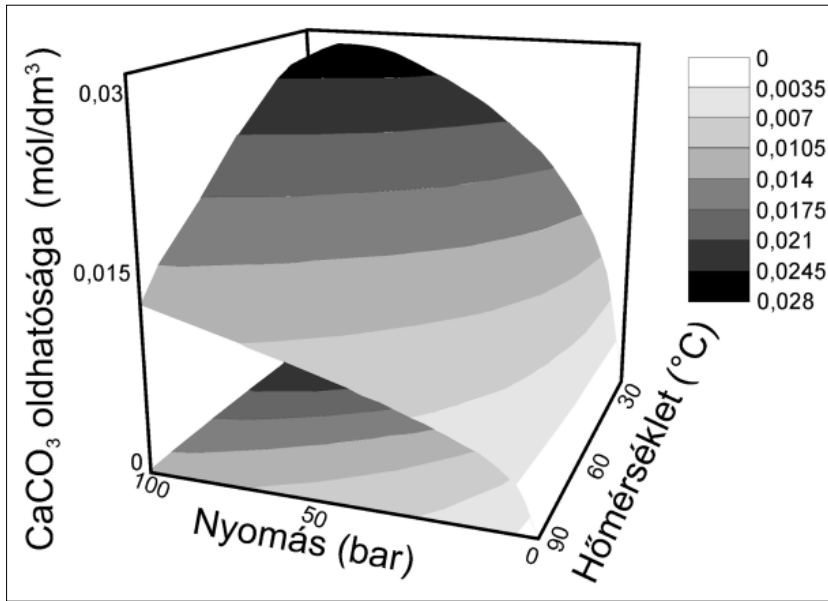
Az alsó-pannon II. telepek tárolóközete a Szolnoki Formációt alkotó homokkő (Juhász 1998). E kőzet fő ásványai a kvarc, a kalcit, a földpát, valamint a csillám (Berta et al. 2010). Ezek közül a pH-változásra a legérzékenyebb ásvány a kalcit (ld. (3) egyenlet), amely a rendszerben pufferként viselkedik:



Az egyensúlyi reakciónak köszönhetően a rendszerben a kezdeti pH nem 2,9 körüli érték, hanem kvázisemleges (7,0) (Huddart, Stott 2010). Ez jó összhangban van a répcelaki és mihályi területekről származó, a szén-dioxiddal egyensúlyban lévő pórusfluidumokban mért pH-értékekkel. Azonban a CO₂-kitermelés hatására a H⁺-koncentráció csökken a folyadékfázisban, így a folyadék Ca²⁺-tartalomra túltelített lesz, ennek következtében pedig szilárd CaCO₃ válhat ki (Duan, Li 2002). Azonban a kalcit oldhatósága nemcsak a

6. táblázat | A CO₂ kitermelhetőségének változása az oldhatóság következtében

Telep neve	Kitermelhető CO ₂ -mennyiség (kg/m ³)	H ₂ O-ból felszabadult CO ₂ (kg/m ³)	H ₂ O-ból felszabaduló CO ₂ hozzájárulása a kitermeléshez (%)	Oldhatóságot figyelembe véve kitermelhető CO ₂ -mennyiség (kg/m ³)
Mihályi, alsó-pannon II. telep	203	5,45	2,6	208,3
Répcelak, alsó-pannon II. telep	216	3,98	1,8	233,28

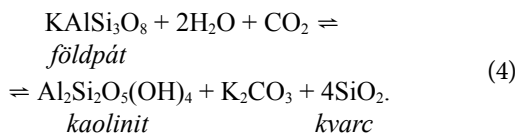


6. ábra CaCO_3 oldhatóságának változása a nyomás, hőmérséklet és a vízben oldott Ca^{2+} függvényében (Coto et al. 2012). Az ábrán megfigyelhető, hogy a kalcit oldhatósága $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ rendszerben nagy nyomáson és kis hőmérsékleten jelentősebb (sötét mezők), mint kis nyomáson és nagy hőmérsékleten (világos mezők)

Figure 6 The change of CaCO_3 solubility as a function of pressure, temperature and Ca^{2+} solution in water (Coto et al. 2012). Note that the calcite solubility in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system is more effective at high pressure and low temperature (black) than at low pressure and high temperature (white) conditions

CO_2 -tartalom függvényében változik, hanem a rendszer p - T viszonyaitól is függ (6. ábra). Megfigyelhető, hogy a nyomáscsökkenés hatására is csökken a kalcit oldhatósága (6. ábra) (Coto et al. 2012).

Földpát a másik ásvány, amely az adott körülmények között reakcióba léphet a fluidummal az alábbiak (ld. (4) egyenlet) szerint:



A földpát (a példa szerint K-földpát) oldhatósága is az oldott CO_2 -koncentrációval egyenes arányosságban van a kalcit-hoz hasonlóan, azonban a földpát reakciója során kaolinit is keletkezik (Huddart, Stott 2010). Mindezek alapján, tehát kijelenthető, hogy a fent említett két ásvány (kalcit és földpát) oldhatósága a CO_2 -kitermelés során csökken.

Azonban egy esetleges CCS projekt keretében az ipari folyamatokból leválasztott CO_2 -nak nem kitermelése, hanem besajtolása történik egy sósvizes rezervoárba. Magyarországon a CO_2 tárolásának legnagyobb potenciálját az alsó-pannoniai Szolnoki Formáció adja (Fancsik et al. 2007), amelyben a tárolókőzet alaptulajdonságai hasonlóak lehetnek, mint a répcelaki alsó-pannon II. telep, valamint mihályi alsó-pannon II. telep fizikai és kémiai kondíciói. Azonban az előzőekben bemutatott elméleti modellt meg kell fordítani ahhoz, hogy követelni lehessen a rezervoárban lezajló folyamatokat, ahol a kezdeti sósvíz pH-ja kb. 7, amely a CO_2 -besajtolás során először jelentősen csökken kb. pH = 3-ra. Azonban már az injektálás során, illetve annak befejezését követően a fluidum-kőzet között beáll a kémiai egyensúly, így a pH fokozatosan nő. E folyamat során a kőzet szerkezete folyamatosan változik, mivel a savas kémhatás következtében a kalcit és/vagy a földpát oldódni fog. Az egyensúly beállításának következtében a lokális telítettségi viszonyok függvényében kalcit és kaolinit válhat ki

a (2) és (4) egyenlet alapján. Mindezen oldódási, kiválási folyamatok pedig hatással lehetnek a tárolókőzetek porozitására és permeabilitására, amely eleinte növekszik, majd csökken – továbbá ezzel összefüggésben a kőzetzfizikai tulajdonságaira is.

Konklúzió

Munkánkban az ipari eredetű CO_2 tárolásakor fellépő folyamatok közül néhány esetet vázoltunk fel a mihályi és répcelaki mezők természetes CO_2 -előfordulásainak példáján. A vizsgált telepek mindegyikében az alábbi fluidumfázisokat különíthetjük el: sc. CO_2 , H_2O -ban oldott CO_2 és vízgőz. A CO_2 oldhatósága a vízben a mélység függvényében csökkent, továbbá a NaCl-koncentrációval fordított arányosságban áll.

A mihályi *alsó-pannon II.* telepből elméleti modell alapján, egységnyi pórustérfogathoz 208 kg CO_2 termelhető ki, míg a répcelaki *alsó-pannon II.* telep esetén ez az érték 233 kg. A kitermelés függvényében, a fázisátalakulásig a rendszerben a CO_2 sűrűsége negyedére, míg az oldhatóság 0,2 mól/kg-mal csökken, ezzel ellentétben a pH 0,15-dal nő. A kémhatás változásának következtében a telepet felépítő homokkő érzékeny ásványainak (kalcit, földpát) oldhatósága csökken a CO_2 parciális nyomáscsökkenés hatására, ami befolyásolja a kőzet porozitását és permeabilitását is.

A kitermeléssel ellentétes hatásokat eredményez a CO_2 besajtolása egy felszín alatti tárolóba. A tároló hosszú távú biztonságának szavatolása érdekében ismerni kell a jelenlévő $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluidumrendszer fizikai-kémiai sajátosságait, valamint a fluidum és a tárolókőzet ásványai között a fizikai és kémiai paraméterekben létrehozott változás hatására bekövetkező reakciókat az adott tároló nyomás-hőmérséklet tartományában, ami fázis diagramok alkalmazásával jó megközelítésnek bizonyult az esettanulmány alapján. Jelenlegi ismereteink alapján Magyarországon a legna-

gyobb tárolási potenciált a sósvizes rezervoárok adják. A tárolás biztonságát, a rezervoárok elszigeteltségét és az egyéb célú használatot figyelembe véve az alsó-pannoniai Szolnoki Formáció tűnik leginkább alkalmasnak a széndioxid hosszú távú biztonságos tárolására.

A tanulmány szerzői

Király Csilla, Szamosfalvi Ágnes, Falus György, Szabó Csaba, Sendula Eszter

Köszönetnyilvánítás

A cikk szerzői köszönetüket fejezik ki Berta Mártonnak és Szabó Ábelnek a segítségért. A kutatómunka részben a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával, részben a CGS Europe (FP7 256725) támogatásával valósult meg. Ez a tanulmány a Litoszféra Fluidum Kutató Labor (ELTE, TTK, FFI) 67. publikációja, amely a Magyar Földtani és Geofizikai Intézettel kötött együttműködés keretében született.

Hivatkozások

- Berta M., Király Cs., Falus Gy., Juhász Gy., Szabó Cs., 2011: Preliminary physical and geochemical study on a sedimentary rock series of the Pannonian Basin for CCS (Hungary). *Energy Procedia* 4, 4719–4723
- Bodnar R. J., 1995: Applications of synthetic fluid inclusions in supercritical water oxidation research. 21th International Conference on the Properties of Water and Steam (in Press)
- Coto B., Martos C., Pena J. L., Rodríguez R., Pastor G., 2012: Effects in solubility CaCO₃: Experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria* 324, 1–7
- Czernichowski-Lauriol I., Pauwels H., Vigouroux P., Le Nindre Y. M., 2002: The French carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO₂ generation, migration, accumulation and leakage in GHGT-6 – Kyoto – Japan – 01-04/10/2002, Vol. I, pp. 411–416
- Diamond L.W., 2000: Introduction to Phase Relations of CO₂–H₂O Fluid Inclusions. *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and applications* (eds. B. De Vivo, M. Luce Frezzotti).
- Duan Z., Li D., 2002: Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 72, 5128–5145
- Duan Z., Sun R., 2003: An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* 193, 257–271
- Ellis A. J., Golding R. M., 1963: The solubility of CO₂ above 100 °C in water and NaCl solutions. *Am. J. Sc.* 261, 47–60
- Fancsik T., Török K., Törökné Sinka M., Szabó Cs., Lenkey L., 2007: Az ipari tevékenységből származó szén-dioxid hosszú távú elhelyezésének lehetőségei Magyarországon. In: *Stratégiai Kutatások 2006–2007: kutatási jelentések*. Magyar Tudományos Akadémia – Miniszterelnöki Hivatal, pp. 89–119
- Holloway S., 2007: Carbon Dioxide Capture and Geologic Storage, *Trans. R. Soc. A* 365, 1095–1107

- Huddard D., Stott T., 2010: *Earth Environments, Past, Present and Future*. Wiley and Sons, pp. 896
- Ketzer J. M., Iglesias R., Einloft S., Dullius J., Ligabue R., de Lima V., 2009: Water–Rock–CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applie Geochemistry* 24, 760–767
- Maurand N., 2009: szóbeli előadás a „CO₂ Geological Storage: Latest Progress” konferencián Oberurgblen
- Mészáros L., Dallos E., Vágó L., Czupi J., Paulik D., Darabos A., Marton T., Simán Gy., Ferenczy Z., 1979: A Mihályi kutatási terület lehatároló fázisú zárójelentése, a szén-dioxid- és a „nem égethető” kevert gáztelepek vagyonszámítása, Országos Kőolajipari Tröszt, pp. 116.
- Pearce J. M. (ed.), 2002: NASCENT, Natural Analogues for the Storage of CO₂ in the Geological Environment, Work Package 1: Data collation, review and site selection. First Interim Report of Energy, Environment and Sustainable Development Programme, project No. ENK5-CT-2000-00303, 188 pp.
- Pearce J. M., Shepherd T. J., Kemp S. J., Wagner D., Rochelle C. A., Bouch J.E. (British Geological Survey), Nador A., Baker J., Vető I., Toth G. (MAFI), Lombardi S., Annuziatelli A., Beaubien S.E., Ciotoli G. (URS), Pauwels H., Czernichowski-Lauriol I., Gaus I., Le Nindre Y.-M., Girard J.-P., Petelet-Giraud E., Serra H. (BRGM), le Guern-Marot C., Schrott B., Orlic B., Schuttenhelm A. (TNO), Hatziannis G., Metaxas A., Spyridonos E. (IGME), Gale J., Manancourt A. (IEA GHG), Brune St., Hagendorf J., Teschner M., Faber E., Poggenburg J. (BGR), Iliffe J. (BP), Kross B., Alles S., Hildenbrand S. (RWTHA), Hegglund R. (STATOIL), 2005: Natural analogues for the geological storage of CO₂, NASCENT project, p. 92
- Portier S., Rochelle C., 2005: Modelling CO₂ 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
- Roedder E., 1984: Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12., Mineralogical Society of America, p. 646
- Span R., Wagner W., 1996: A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Phys. Chem. Data* 25/6, 1509–1596
- Spycher N., Pruess K., Ennis-King J., 2003: CO₂–H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assasment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 67, 3015–3031
- Vető et al., 2003: Geochemistry of CO₂ – Rich gases in te Pannonian Basin with emphais on the Mihályi-Répcelak gas fields and the Mátraderecske gas seepage – thermal water system. NASCENT Project, Manuscript
- Wildenborg T., Bentham M., Chadwick A., David P., Deflandre J.-P., Dillen M., Groenenberg H., Kirk K., Le Gallo Y., 2009: Large-scale CO₂ injection demos for the development of monitoring and verification technology and guidelines (CO2ReMoVe). *Energy Procedia* 1, 2367–2374
- Yan W., Huang S., Stenby E. H., 2011: Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1460–1477