# Identyfikacja niektórych właściwości strukturalnych skał bazaltowych w kontekście wykorzystania ich w procesie mineralnej karbonatyzacji

Marta Skiba<sup>D</sup>, Mateusz Kudasik<sup>D</sup>

Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, ul. Władysława Reymonta 27, 30-059 Kraków

#### Patrycja Pajdak

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

#### PAULINA NIEKOWAL

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Biotechnologii, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14a, 50-383 Wrocław

#### Streszczenie

W artykule opisano podstawowe założenia naturalnego procesu składowania dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) w skałach magmowych – karbonatyzacji mineralnej, na przykładzie bazaltu. Zdefiniowano również najważniejsze etapy i parametry procesu. Ponadto dokonano identyfikacji niektórych właściwości strukturalnych skał pochodzących z trzech polskich kopalń bazaltów: "Winna Góra", "Męcinka" i "Gronów", należących do Środkowoeuropejskiej Prowincji Bazaltowej. Wyznaczono porowatość otwartą, pojemność sorpcyjną względem CO<sub>2</sub> i powierzchnię właściwą BET metodą niskociśnieniowej adsorpcji azotu i dwutlenku węgla. Metodą skaningową SEM-EDS określono skład elementarny próbek, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości pierwiastków biorących czynny udział w procesie mineralnej karbonatyzacji.

Słowa kluczowe: składowanie CO2, CCS, bazalty, skały magmowe, mineralna karbonatyzacja

#### 1. Wstęp

Technologia trwałego składowania dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) w skałach magmowych jest metodą geologicznej sekwestracji, która została zapoczątkowana kilkanaście lat temu w Islandii. Metoda ta oparta jest interakcji chemicznej pomiędzy rozpuszczonym w wodzie dwutlenkiem węgla a reaktywnymi minerałami zawartymi w skałach wulkanicznych, takich jak bazalty czy perydotyty. W wyniku reakcji tworzą się stabilne minerały węglanowe, co stanowi podstawę technologii zrównoważonego i bezpiecznego składowania CO<sub>2</sub>.

Dotychczasowe laboratoryjne badania nad wykorzystaniem bazaltów do magazynowania CO<sub>2</sub> skupiały się głównie na analizie reakcji chemicznych zachodzących w wyniku oddziaływania rozpuszczonego w wodzie CO<sub>2</sub> z minerałami obecnymi w skałach bazaltów i perydotytów [Andreani i in., 2009; Gudbrandsson i in., 2011; Galeczka i in., 2013; Luhmann i in., 2017; Clark i in., 2019]. Procesy karbonatyzacji mineralnej w skałach magmowych w warunkach naturalnych przebiegają w czasie geologicznym, trwającym nawet tysięce lat. Efektywność tych procesów zależy od ilości i rodzaju minerałów występujących w skałach magmowych, a także warunków w jakich reakcja ta zachodzi, głównie od stężenia pH, ciśnienia i temperatury. Procesy *in situ* prowadzone w kontrolowanych, optymalizowanych warunkach, mogą zachodzić w ciągu kilku lat w temperaturze 20-50°C, a przy wyższych temperaturach i ciśnieniu znacznie szybciej

[Matter i in., 2016]. W celu zwiększenia efektywności reakcji w skałach stosuje się również katalizatory nieorganiczne, takie jak wodorowęglan sodu (NaHCO<sub>3</sub>) w celu zwiększenia szybkości rozpuszczania minerałów [Prigiobbe i Mazzotti, 2011], czy chlorek sodu (NaCl) w celu zahamowania odkładania się kamienia kotłowego zapobiegając tworzeniu się warstwy bogatej w krzem (Si) na powierzchni reagującej [Wang i Giammar, 2013].

Projekt Carbfix [Snæbjörnsdóttir i in., 2020] przeprowadzony na Islandii udowodnił wykonalność przemysłowa efektywnego geologicznego składowania  $CO_2$  w bazalcie poprzez mineralizacje, nawet przy stosunkowo niskich temperaturach 25-50°C [Clark i in., 2019]. Większość dotychczasowych badań skupiała się na mechanizmach i efektywności interakcji CO<sub>2</sub>-woda-bazalt, głównie z perspektywy geochemii, od skali mm do skali polowej, za pomocą eksperymentów laboratoryjnych, symulacji numerycznych i śladów izotopów in situ [Snæbjörnsdóttir i in., 2020]. Eksperymenty laboratoryjne wykazały w pełni sprzężony proces geomechaniki i transportu reaktywnego podczas interakcji CO<sub>2</sub>-woda-bazalt, co wpływa na zmiany właściwości filtracyjnych i strukturalnych skał magmowych, a tym samym na szybkość karbonatyzacji [Zhu i in., 2016; Lisabeth i in., 2017;]. Ten w pełni sprzężony proces może sprzyjać geologicznemu składowaniu węgla (C) w bazalcie poprzez mechanizm procesu szczelinowania wywołanego reakcją wzrostu objętości. W niektórych badaniach wykazano, że w tym całkowicie sprzężonym procesie dominuje efekt zatykania wywołany reakcją zwiększenia objętości [Godard i in. in., 2013; Van Noort i in., 2017; Wolterbeek i in., 2018], znacznie zmniejszając w ten sposób przepuszczalność i ograniczając zasięg zachodzących reakcji. Konieczne zatem jest połączenie w badaniach laboratoryjnych mechaniki i transportu reaktywnego co pozwoli ocenić efektywność długoterminowej sekwestracji CO<sub>2</sub> in situ w głębokich warstwach skał magmowych. Proces ten nie został dotychczas odtworzony eksperymentalnie w warunkach naprężenia, temperatury i geochemii procesu w warunkach odpowiadających in situ. W związku z tym ciągle nie jest dobrze rozpoznana technologia trwałego składowania CO2 w skałach magmowych, szczególnie w przypadku zwiększania skali na obszarach globalnych poza Islandią.

Mimo skomplikowanego przebiegu procesu karbonatyzacji mineralnej, jest to wciąż interesująca aplikacyjnie metoda podziemnego składowania CO<sub>2</sub>. Celem pracy była identyfikacja niektórych właściwości strukturalnych skał bazaltowych pochodzących z Środkowoeuropejskiej Prowincji Bazaltowej z rejonu Polski.

#### 2. Procesy towarzyszące mineralnej karbonatyzacji

Mineralna karbonatyzacja w bazaltach polega na reakcji jonów węglanowych z roztworu wody i dwutlenku węgla, które to reagują z rozpuszczonymi tlenkami metali z minerałów skalnych. Dochodzi do wytrącania się związków węglanowych i trwałego osadzania się ich na ściankach porów skał.

Mineralna karbonatyzacja w bazaltach jest procesem, którego efektywność uzależniona jest od wielu czynników. Bazalty posiadają szereg minerałów zawierających m.in. kationy dwuwartościowe wapnia (Ca<sup>2+</sup>), magnezu (Mg<sup>2+</sup>) i żelaza (Fe<sup>2+</sup>). Jeszcze przed inicjacją procesu karbonatyzacji, koniecznym elementem jest rozpuszczenie się dwutlenku węgla w wodzie i dysocjacja elektrolityczna obydwu komponentów. W procesie dysocjacji następuje uwalnianie się jonów wodorowych, co prowadzi do obniżenia wartości pH w środowisku. Dysocjacja elektrolityczna może mieć przebieg częściowy tworząc jon wodorowęglanowy (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) lub całkowity tworząc jon węglanowy (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>), zgodnie z równaniem:

$$\operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \leftrightarrow \operatorname{H}_2\operatorname{CO}_3(aq) \leftrightarrow \operatorname{H}^+ + \operatorname{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\operatorname{H}^+ + \operatorname{CO}_3^{2-}$$
(1)

Cześć CO<sub>2</sub> reagując z wodą może tworzyć kwas węglowy, jednak stabilność tego związku jest pomijalnie mała.

Zgodnie z prawem Henry'ego w danej temperaturze i ciśnieniu woda oraz każda inna ciecz zawiera pewną ilość rozpuszczonych gazów. Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie uzależniona jest więc od temperatury oraz ciśnienia procesu [Gislason i in., 2010; Uliasz-Bocheńczyk i Mokrzycki, 2014]. Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w wodzie spada wraz ze wzrostem temperatury i obniżaniem ciśnienia, dla efektywnego przebiegu procesu karbonatyzacji proces nasycania wody gazowym CO<sub>2</sub> powinien przebiegać więc w moż-liwie niskiej temperaturze oraz w wysokim ciśnieniu.

Proces mineralnej karbonatyzacji zachodzi, gdy roztwór jonów wodorowych i węglanowych (roztwór H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>), reaguje ze skałami zawierającymi minerały krzemianowe bogate w tlenki. Tworzy się kolejny

roztwór (układ  $H_2O-CO_2$ -bazalt), a niskie pH roztworu  $H_2O-CO_2$  inicjuje rozpuszczanie się minerałów krzemianowych, takich jak oliwin występujący w perydotycie, czy piroksen, powszechnie występujących w bazalcie:

$$2H^{+} + H_2O + (Ca, Mg, Fe)SiO_3 = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} + H_4SiO_4$$
 (2)

Konwersja minerałów w układzie H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bazalt przebiega dwiema metodami. Zgodnie z metodą bezpośrednią, minerały krzemianowe zawierające Mg, Ca, Fe, mogą reagować z gazowym CO<sub>2</sub>. W metodzie pośredniej, krzemiany rozpuszczają się w roztworze tworząc tlenki metali i krzemu. Tlenki metali następnie biorą udział w procesie karbonatyzacji mineralnej [Lackner i in., 1995]. Wapń wytrąca się w postaci węglanów kalcytu (CaCO<sub>3</sub>) i/lub aragonitu (<300°C) (Ellis, 1959). Magnez reaguje z CO<sub>2</sub> tworząc magnezyt (MgCO<sub>3</sub>) i dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (>65°C). Powstają również hydromagnezyt (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> – 4H<sub>2</sub>O), dypingit (Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> – 5H<sub>2</sub>O) i nesquehonit (MgCO<sub>3</sub> – 3H<sub>2</sub>O) [Saldi i in., 2009]. Rozpuszczone żelazo (Fe<sup>2+</sup>), w odpowiednich warunkach stężenia tlenu, tworzy syderyt (FeCO<sub>3</sub>) i ankeryt (CaFe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [Gysi i Stefánsson, 2012].

Równolegle, zachodzącym procesom i reakcjom chemicznym tworzenia się nowych minerałów (soli), towarzyszy wzrost pH układu H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bazalt. Jak wynika z badań [Lackner i in., 1995] wartość pH i temperatura wpływają na rozpuszczanie zarówno CO<sub>2</sub>, jak i tlenków metali wchodzących w skład fazy mineralnej bazaltów. Niska wartość pH jest niekorzystna dla procesu karbonatyzacji mineralnej. Przy niskim pH metale wykazują zerową sorpcję na powierzchni skały, która ma dodatni ładunek [Appelo i Postma, 2005]. Kiedy pH wzrasta, z powodu rozpuszczenia fazy mineralnej bazaltu, jego powierzchnia zyskuje ładunek ujemny, co powoduje adsorpcję metali. O stopniu rozpuszczenia się poszczególnych minerałów bazaltu w roztworze H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> decyduje ich iloczyn rozpuszczalności.

## 3. Materiał badawczy

Badania właściwości skał magmowych ze środkowoeuropejskiej prowincji bazaltowej przeprowadzone zostały na próbkach pochodzących z trzech polskich kopalń bazaltów: "Winna Góra", "Męcinka" i "Gronów". W dniu 21.12.2022 pracownicy Instytutu Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk odbyli wizytę w Kopalni Bazaltu "Winna Góra" (Rys. 1), gdzie pobrali oni próbki skał bazaltów do badań. Próbki z pozostałych kopalń zostały pobrane przez pracowników kopalń i przekazane do badań.



Rys. 1. Zdjęcie z wizyty przedstawicieli Instytutu Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk w Kopalni Bazaltu "Winna Góra"

## 4. Metodyka

W ramach badań strukturalnych określono porowatość próbek bazaltu metodą piknometryczną. Wykorzystano analizator piknometrii helowej AccuPyc 1340 oraz piknometrii quasicieczowej GeoPyc 1360. Scharakteryzowano również potencjalne zdolności sorpcyjne próbek bazaltów względem gazowego dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) oraz strukturę porów otwartych metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazów (LPA). Użyto w tym celu analizator ASAP 2020, pracujący w zakresie ciśnienia 0-0.1 MPa. Strukturę porową scharakteryzowano przy pomocy azotu jako adsorbowanego gazu w temperaturze 77 K (–196°C) i ciśnieniu względnym 0 <  $p/p^0 \le 0.996$ . Określono objętość dostępnych porów i powierzchnię właściwą w oparciu o model BET. Model ten bazuje na izotermie adsorpcji, którą wyznaczono na podstawie otrzymanych punktów adsorpcji zgodnie z równaniem:

$$a(p) = \frac{A \cdot C \frac{p}{p^{0}}}{\left(1 - \frac{p}{p^{0}}\right) \left[1 + (C - 1)\frac{p}{p^{0}}\right]}$$
(3)

gdzie:  $a(p) [cm^3/g] - pojemność sorpcyjna w ciśnieniu p, A [cm^3/g] - całkowita pojemność sorpcyjna, C [-] - stała równowagi adsorpcji zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji, <math>p/p^0$  [-] - ciśnienie względne.

Stałą równowagi adsorpcji C wyznaczono analitycznie, na podstawie wartości stałych równania izotermy adsorpcji. Uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez cząstkę gazu (N<sub>2</sub> lub CO<sub>2</sub>) w monowarstwie, określono powierzchnię właściwą ze wzoru:

$$S_{BET} = A \cdot \omega \cdot N_A \tag{4}$$

gdzie:  $A [cm^3/g] - całkowita pojemność sorpcyjna, <math>\omega [nm^2] - powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę gazu (N<sub>2</sub> lub CO<sub>2</sub>) w warstwie monomolekularnej, tzw. powierzchnia siadania, <math>N_A [mol^{-1}] - liczba Avogadro.$ 

Potencjalną efektywność akumulacji CO<sub>2</sub> określono w temperaturze 268 K ( $-5^{\circ}$ C), w zakresie ciśnienia względnego 0 <  $p/p^{0} \le 0.033$ . Określono pojemność sorpcyjną oraz dostępną przestrzeń porową bazaltów, w tym powierzchnię właściwą względem CO<sub>2</sub> (wzór 4). Przed pomiarem, próbki każdorazowo wygrzewano w temperaturze 378 K w warunkach ultra-niskiej próżni (UHV) przez 6 godzin.

Do określenia topografii powierzchni i składu elementarnego bazaltów wykorzystano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej SEM-EDS. Posłużył do tego analizator EDAX Apollo XP (SEM-EDS), wyposażony w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii EDAX Apollo X z detektorami elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych. Pomiary wykonane zostały w warunkach niskiej próżni ( $10^{-2}$  Pa). Obrazy SEM rejestrowano w kilku powiększeniach od 500× do 1000×. Przy użyciu spektrometru energii z dyspersją rentgenowską EDS określono uśredniony procentowy skład atomowy z kilkunastu mikroobszarów dla każdej próbki.

#### 5. Wyniki

#### 5.1. Badania strukturalne

Jak wynika z pomiarów piknometrycznych, gęstość rzeczywista próbek mieściła się w zakresie od 2,9 g/cm<sup>3</sup> do 3,2 g/cm<sup>3</sup>. Najwyższą porowatość otwartą równą 6,0% wyznaczono dla próbki bazaltu z kopalni "Winna Góra", natomiast w bazaltach z kopalni "Męcinka" oraz "Gronów" wyniosła ona około 3,7%.

Na bazie analiz strukturalnych LPA z użyciem N2 (77K) scharakteryzowano obszar makro- i mezoporów w próbkach bazaltów. W bazaltach z kopalni "Gronów" uzyskano najbardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą BET (11.3 m<sup>2</sup>/g) i całkowitą objętość porów na poziomie 0,015 cm<sup>3</sup>/g. W bazaltach z kopalni "Winna Góra" wartość powierzchni właściwej BET była mniejsza i wyniosła 7,8 m<sup>2</sup>/g, natomiast w próbce z kopalni "Męcinka" była na najniższym poziomie (2,2 m<sup>2</sup>/g). W tych bazaltach odnotowano całkowitą objętość porów wynoszącą około 0,01 cm<sup>3</sup>/g.

47

Potencjalna efektywność sorpcyjna względem CO<sub>2</sub> określona została w temperaturze 268 K. Wyznaczono izotermy adsorpcji i desorpcji (Rys. 2) i scharakteryzowano obszar mikro- i mezoporów w próbkach bazaltów. We wszystkich próbkach krzywa desorpcji nie odtworzyła krzywej adsorpcji, czego efektem było powstanie pętli histerezy adsorpcji-desorpcji [Sing i in., 1985[. Wartości pojemności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub> dla wszystkich próbek nie odbiegały od siebie znacząco (Tabela 1). Wyniosły one 2,68 cm<sup>3</sup>/g, 2,09 cm<sup>3</sup>/g oraz 0,9 cm<sup>3</sup>/g odpowiednio dla kopalni "Gronów", "Winna Góra" i "Męcinka".



Rys. 2. Izotermy adsorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> na próbkach bazaltu

Tab. 1. Parametry	strukturalne bazaltóv	v wzgledem CO <sub>2</sub> w	temperaturze 268K

Dráhla	<i>a</i> (0,1 MPa)	A	S <sub>BET</sub>	
ггорка	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	
"Winna Góra"	2,09	10,30	39,3	
"Męcinka"	0,92	23,0	72,6	
"Gronów"	2,68	4,26	16,2	

gdzie: *a* (0,1 MPa) to pojemność sorpcyjna CO<sub>2</sub> w ciśnieniu 0,1 MPa; *A* to całkowita pojemność sorpcyjna CO<sub>2</sub> w ciśnieniu  $p \rightarrow \infty$ ; *S*<sub>BET</sub> to powierzchnia właściwa określona zgodnie z modelem BET.

W oparciu o parametr całkowitej pojemności sorpcyjnej względem CO<sub>2</sub>, określono powierzchnię właściwą zgodnie z modelem BET (wzór 4), a wyniki zawarto w Tabeli 1. Najwyższą wartość powierzchni właściwej uzyskano dla próbki "Męcinka" i wyniosła ona 72,6 m<sup>2</sup>/g. Dla próbki "Winna Góra" uzyskano wartość tego parametru niższą niemal o połowę, na poziomie 39,3 m<sup>2</sup>/g, natomiast dla próbki "Gronów" jedynie 16,2 m<sup>2</sup>/g. We wszystkich trzech próbkach uzyskano podobne średnie wielkości porów.

## 5.2. Badania skaningowej mikroskopii elektronowej

Przy użyciu analiz SEM zobrazowano mikrostrukturę topografii powierzchni badanych próbek bazaltów oraz ich zróżnicowanie fazowe i przedstawiono na rysunku 3.

Za pomocą metody spektroskopii dyspersji energii (EDS) wyznaczono skład chemiczny badanych próbek (Tabela 2). Badane skały składały się z licznych tlenków, stąd w analizach EDS oprócz tlenu (O) wykazano obecność atomów żelaza (Fe), magnezu (Mg), krzemu (Si), wapnia (Ca) i węgla (C). Atomy te, wraz z innymi, tworzyły fazę mineralną. Minerały te miały charakter nieregularny i różniły się strukturą powierzchni. Udział atomów magnezu (Mg), wapnia (Ca) oraz żelaza (Fe) jest istotny z punktu widzenia powodzenia eksperymentu, ponieważ pierwiastki te odgrywają kluczową rolę w procesie mineralnej karbonatyzacji wiążąc się z CO<sub>2</sub> i tworząc minerały węglanowe.



 W
 Or
 CB
 TO
 HW
 50 µm

 W
 1500 HV
 25 rA
 CB
 25 x
 9,1mm
 166 mm

Rys. 3. Zdjęcia SEM próbek bazaltów: a) "Męcinka", b) "Gronów", c) "Winna Góra"

Próbka	Średnia zawartość procentowa pierwiastka [%]						
	С	0	Mg	Si	Ca	Fe	
"Męcinka"	8.21	49.39	11.67	16.44	0.81	7.53	
"Gronów"	8.26	58.78	5.13	15.52	1.65	2.95	
"Winna Góra"	6.72	45.57	5.11	19.88	9.47	4.14	

Tab. 2. Skład elementarny próbek bazaltów wyznaczony na podstawie analizy EDS

gdzie: C [%] – zawartość pierwiastka węgla; O [%] – zawartość pierwiastka tlenu; Mg [%] – zawartość pierwiastka magnezu; Si [%] – zawartość pierwiastka krzemu; Ca [%] – zawartość pierwiastka wapnia; Fe [%] – zawartość pierwiastka żelaza.

## 6. Wnioski

Procesowi karbonatyzacji mineralnej towarzyszy szereg procesów chemicznych, które przebiegają etapami:

- Rozpuszczanie CO<sub>2</sub> w wodzie (roztwór H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) i powstawanie jonów wodorowych, wodorowęglanowych i węglanowych;
- Rozpuszczanie minerałów krzemianowych z bazaltu w roztworze H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> i tworzenie się nowej przestrzeni porowej w strukturze bazaltu;
- Powstawanie wodorowęglanów i węglanów oraz wytrącanie się wybranych z nich w układzie H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bazalt;
- Zmniejszanie się dostępnej przestrzeni porowej bazaltu w wyniku odkładania się węglanów na ściankach porów.

W artykule wykonano badania strukturalne skał bazaltu z trzech kopalni bazaltu z Polski. Badane próbki charakteryzowały się porowatością w zakresie 3,7-6% i posiadały powierzchnię właściwą BET (N2, 77K) od 2,2 m<sup>2</sup>/g do 11,3 m<sup>2</sup>/g. Taka wartość jest typowa dla skał bazaltowych i potwierdza ich mezoi makroporowatą budowę. Najwyższe wartości parametrów strukturalnych uzyskano dla próbki z kopalni "Winna Góra", natomiast najniższe dla próbki z kopalni "Męcinka". Zbadano również potencjał sorpcyjny względem gazowego CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>, 268K) i dla próbki z kopalni "Gronów" w ciśnieniu 0,1 MPa uzyskano najwyższą wartość (2,68 cm<sup>3</sup>/g), natomiast najniższą dla próbki "Męcinka" (0,92 cm<sup>3</sup>/g).

Dzięki analizom SEM określono zawartość kluczowych pierwiastków biorących udział w procesie mineralnej karbonatyzacji. Próbki odznaczały się wysoką zawartością pierwiastka tlenu oraz krzemu. W próbce "Męcinka" uzyskano najwyższą zawartość procentową pierwiastka magnezu oraz żelaza, natomiast w próbce "Winna Góra" najwyższą zawartość wapnia.

Praca została wykonana w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w roku 2023, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

#### Literatura

- [1] Andreani M., Luquot L., Gouze P., Godard M., Hoisé E., Gibert B. *Experimental Study of Carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO*<sub>2</sub>*-rich brine through peridotites*. Environ. Sci. Technol. 43 (4), 2009, 1226-1231.
- [2] Clark D.E., Galeczka I.M., Dideriksen K., Voigt M.J., Wolff-Boenisch D., Gislason, S.R. *Experimental observations of CO<sub>2</sub>-water-basaltic glass interaction in a large column reactor experiment at 50°C*. Int. J. Greenh. Gas Control, 89, 2019, 9-19.
- [3] Ellis A.J. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. Am. J. Sci., 257, 1959, 354-365.
- [4] Galeczka I., Wolff-Boenisch D., Gislason, S. *Experimental Studies of Basalt-H*<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> Interaction with a High Pressure Column Flow Reactor: the Mobility of Metals. Energy Procedia, 37, 2013, 5823-5833.
- [5] Gislason S.R., Wolff-Boenisch D., Stefansson A., Oelkers E.H., Gunnlaugsson E., Sigurdardottir H., Sigfusson B., Broecker W.S., Matter J.M., Stute M., Axelsson G., Fridriksson T. *Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4 (3), 2010, 537-545.
- [6] Gudbrandsson S., Wolff-Boenisch D., Gislason S. R., Oelkers E.H. An experimental study of crystalline basalt dissolution from  $2 \le pH \le 11$  and temperatures from 5 to 75°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 75 (19), 2011, 5496-5509
- [7] Gysi A.P., Stefánsson A. CO<sub>2</sub>-water-basalt interaction. Low temperature experiments and implications for CO<sub>2</sub> sequestration into basalts. Geochim. Cosmochim. Acta, 81, 2012, 129-152.
- [8] Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce L.E., Sharp D.H. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy, Vol. 20 (11), 1995, 1153-1170.
- [9] Matter J.M., Stute M., Snæbjörnsdottir S.Ó., Oelkers E.H., Gislason S.R., Aradottir E.S., Sigfusson B., Gunnarsson I., Sigurdardottir H., Gunnlaugsson E., Axelsson G., Alfredsson H.A., Wolff-Boenisch D., Mesfin K., Taya D.F. de la R., Hall J., Dideriksen K., Broecker W.S. *Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions*. Science, 352 (6291), 2016, 1312-1314.
- [10] Lisabeth H.P., Zhu W., Kelemen P.B., Ilgen A. *Experimental evidence for chemo-mechanical coupling during carbon mineralization in ultramafic rocks*. Earth Planet. Sci. Lett., 474, 2017, 355-367.
- [11] Prigiobbe V., Mazzotti M. Dissolution of olivine in the presence of oxalate, citrate, and CO<sub>2</sub> at 90°C and 120°C. Chem. Eng. Sci., 66 (24), 2011, 6544-6554.
- [12] Saldi G.D., Jordan G., Schott J., Oelkers, E.H. *Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state*. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 2009, 5646-5657.
- [13] Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry, 57 (4), 1985, 603-619.
- [14] Snæbjörnsdóttir S.O., Sigfússon B., Marieni C., Goldberg D., Gislason S.R., Oelkers E.H. *Carbon dioxide storage through mineral carbonation*. Nat. Rev. Earth Environ., 1, 2020, 90-102.
- [15] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E. Mineralna Karbonatyzacja Przy Zastosowaniu Surowców Naturalnych Metodą Redukcji CO<sub>2</sub>? Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Vol. 30, No 3, 2014, p. 99-110.
- [16] Van Noort R., Wolterbeek T.K., Drury M.R., Kandianis M.T., Spiers C.J. *The force of crystallization and fracture propagation during in-situ carbonation of peridotite*. Minerals, 7, 2017, 190.

- [17] Wang F., Giammar D.E. Forsterite Dissolution in Saline Water at Elevated Temperature and High CO<sub>2</sub> Pressure. Environ. Sci. Technol., 47 (1), 2013, 168-173.
- [18] Wolterbeek T.K.T., Noort R.V., Spiers C.J. *Reaction-driven casing expansion: Potential for wellbore leakage mitigation.* Acta Geotech., 13, 2018, 341-366.
- [19] Zhu W., Fusseis F., Lisabeth H., Xing T., Xiao X., De Andrade V., Karato S.I. *Experimental evidence of reaction-induced fracturing during olivine carbonation*. Geophys. Res. Lett., 43, 2016, 9535-9543.

#### Identification of some structural properties of basalts in the context of their use in the process of mineral carbonation

### Abstract

The article describes the basic principles of the natural process of carbon dioxide  $(CO_2)$  storage in magmatic rocks – mineral carbonation, using basalt as an example. The most important stages and parameters of the process were also defined. In addition, some structural properties of rocks from three Polish basalt mines: "Winna Góra", "Męcinka" and "Gronów", belonging to the Central European Volcanic Province were identified. Open porosity, sorption capacity with respect to gaseous  $CO_2$  and specific surface area of BET were determined by low-pressure nitrogen and carbon dioxide adsorption. The elemental composition of the samples was determined using the SEM-EDS scanning method, with particular emphasis on the content of elements actively involved in the mineral carbonation process.

Keywords: carbon dioxide (CO2) storage, CCS, basalts, magmatic rocks, mineral carbonation