

Krytyczne parametry fizykochemiczne dla geologicznej akumulacji CO₂ w skałach wulkanicznych, wyniki wstępnych badań eksperymentalnych skał bazaltu

ANNA PAJDAK , MARTA SKIBA , MATEUSZ KUDASIK 

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

KOSTIANTYN BEZRUCHKO, OLEKSANDR BALALAIEV

*Instytut Mechaniki Geotechnicznej im. M.S. Poliakowe Narodowa Akademia Nauk Ukrainy
(M.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine)*

Streszczenie

W artykule dokonano przeglądu kluczowych parametrów istotnych dla procesu geologicznej akumulacji CO₂ w skałach wulkanicznych. Scharakteryzowano wpływ temperatury i ciśnienia na rozpuszczanie dwutlenku węgla w wodzie oraz na jego gęstość i stany fazowe w układzie CO₂-H₂O. Określono znaczenie pH w efektywności i szybkości etapów procesu rozpuszczania się minerałów, rozpuszczania CO₂ oraz wytrącania minerałów wtórnych w skałach wulkanicznych. W części badawczej artykułu zaprezentowano wyniki wstępnych eksperymentów wtórnej mineralizacji w bazaltach, wykonanych w autorskim reaktorze geochemicznym. Metodami spektroskopii FTIR i Ramana określono konwersję minerałów pierwotnych, której produktami były anortoklaz i/lub labradoryt, augit należący do klasy piroksenów, forsteryt i/lub ortokrzemian magnezu oraz kalcyt i termnatryt.

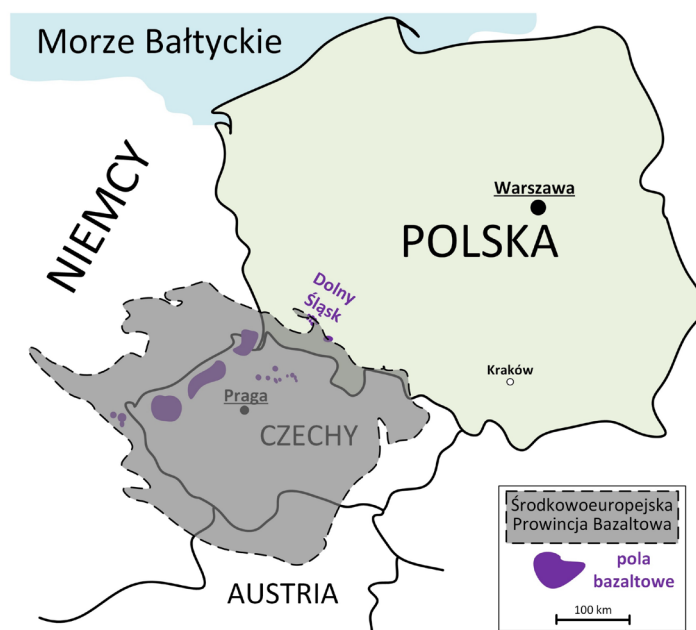
Słowa kluczowe: geologiczna akumulacja CO₂, CCS, mineralna karbonatyzacja, bazalt

1. Występowanie skał wulkanicznych

Skały wulkaniczne występują na Ziemi na wielu kontynentach. Tworzą one rozległe pokrywy skalne pochodzące z erupcji wulkanicznych. Jednymi z najpowszechniejszych skał wulkanicznych na Ziemi są bazalty. Dominują one w zarówno w skorupie oceanicznej, jak i wulkanicznych obszarach lądowych. Z punktu widzenia procesu geologicznej sekwestracji CO₂, jednymi z najważniejszych miejsc występowania tej skały jest Islandia, gdzie bazalty występują jako wulkaniczne wyspy z licznymi polami lawowymi, Hawaje powstałe z wulkanizmu bazaltowego, Płaskowyż Dekan w Indiach, Syberia (Rosja), Wyżyna Brazylijska, Wschodnia Afryka oraz Kolumbia i Oregon (USA). Bazalty powszechne w dnach oceanów pokrywają około 70% ich powierzchni, głównie w obszarach związanych z grzbietami śródoceanicznymi i strefami rozrostu skorupy oceanicznej. Największe zasoby bazaltów znajdują się w dnach Oceanu Atlantyckiego (Grzbiet Śródatlantycki), Oceanu Spokojnego (Grzbiet Wschodniopacyficzny) oraz Oceanu Indyjskiego (Grzbiet Indyjski). Te struktury są kluczowymi miejscami generowania nowej skorupy oceanicznej (Snæbjornsdottir i in., 2020).

Środkowoeuropejska Prowincja Bazaltowa, zwana także prowincją wulkaniczną Eifel, znajduje się na obszarze Niemiec, Czech i Polski (rysunek 1). Występujące tu skały wulkaniczne charakteryzują się różnorodnością minerałów, w tym oliwinu, piroksenu i plagioklazu. Wulkanizm tej prowincji związany jest z aktywnością tektoniczną, która miała miejsce w różnych okresach geologicznych, w tym w neogenie i czwartorzędzie (Uliasz-Bocheńczyk i Mokrzycki, 2014)

W latach 90tych XX wieku zainteresowanie procesem geologicznej sekwestracji CO₂ zaczęło się rozwijać, gdy kwestie związane z globalnym ociepleniem i redukcją emisji CO₂ przyciągnęły uwagę nie tylko naukowców, ale i stały się kluczowym elementem globalnej polityki proekologicznej państw (UNFCCC,



Rys. 1. Mapa poglądowa środkowoeuropejskiej prowincji bazaltowej, opracowanie na podstawie Pajdak i in. (2024)

Protokół z Kioto). W konsekwencji prac badawczych, pierwsze próby opracowania technologii geologicznej sekwestracji CO₂ w bazaltach rozpoczęły się na początku XXI wieku.

Ogólnie proces geologicznej sekwestracji CO₂ składa się z kilku następujących po sobie etapów:

- A) Rozpuszczanie CO₂ w wodzie. Proces ten powoduje zmianę pH roztworu na lekko kwasowy co z kolei wspomaga efektywny transport CO₂ do minerałów pierwotnych w skale.
- B) Rozpuszczanie minerałów pierwotnych bazaltu w wodzie. Proces ten zachodzi samoistnie i uzależniony jest od rodzaju reaktywnych minerałów bogatych w wapń, magnez i żelazo.
- C) Wtrysk roztworu CO₂-H₂O w skały bazaltów lub perydotytów.
- D) Reakcje chemiczne pomiędzy zdysocjowanymi minerałami pierwotnymi i CO₂.
- E) Mineralna karbonatyzacja CO₂ polegająca na związaniu się minerałów wtórnych zawierających węgiel elementarny pochodzący z CO₂.
- F) Trwała mineralizacja nowopowstałych minerałów wtórnych, które osadzają się na powierzchni skał lub wypełniają pory w ich strukturze, skutecznie wiążąc CO₂ w trwałej formie.

Aby proces geologicznej sekwestracji CO₂ zachodził efektywnie należy zapewnić odpowiednie warunki fizykochemiczne na każdym jego etapie. Poniżej dokonano przeglądu parametrów krytycznych dla efektywności tego procesu w skałach wulkanicznych oraz przeanalizowano efektywność eksperymentu w badaniach wstępnych z wykorzystaniem bazaltu.

2. Skład mineralny skał

Bazalt składa się z różnych minerałów, takich jak forsteryt, plagioklaz, piroksen, skaień, szkło bazaltowe, labradoryt, hipersten i kwarc (Gudbrandsson i in., 2014; Hanchen i in., 2006; Gautier i in., 2001). Minerale te podczas procesu geologicznej sekwestracji CO₂ występują w formie kationów. Mogą one bezpośrednio uczestniczyć w procesie karbonatyzacji, rozpuszczania i wtórnym strącaniu lub uwodnieniu. Dynamika uwalniania się jonów metali uzależniona jest od rodzaju reaktywnych minerałów oraz minerałów towarzyszących. Poniżej zaprezentowano przykłady transformacji minerałów uczestniczących w geologicznej sekwestracji CO₂ w bazalcie:

- a) Forsteryt (Mg₂SiO₄) wchodzący w skład oliwinu (Mg) rozpuszcza się najszybciej ze wszystkich minerałów. Jego dysocjacja może prowadzić do powstawania magnezytu (MgCO₃) i syderytu (FeCO₃) poprzez proces karbonatyzacji:



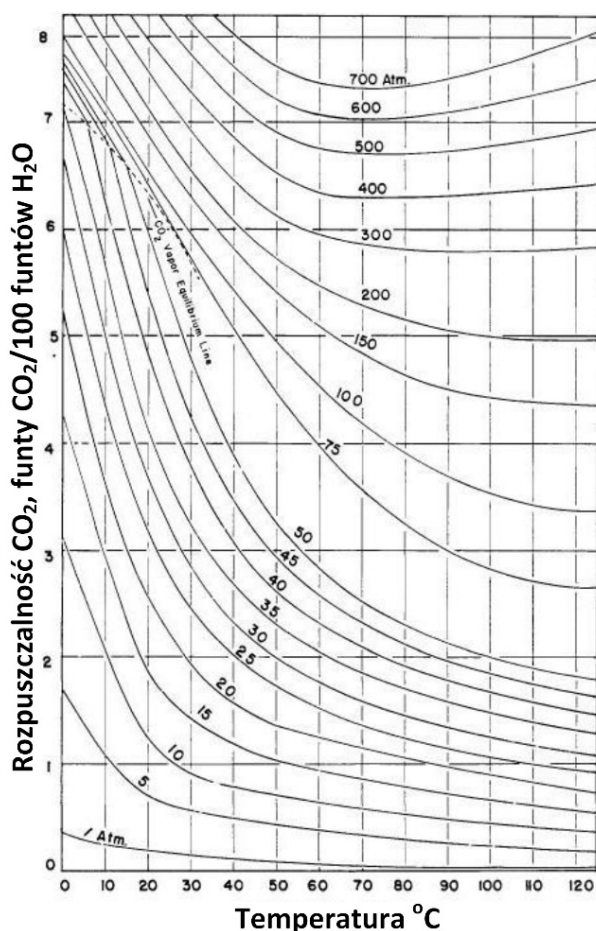
- b) Augit (Ca,Mg,Fe)(Si,Al)₂O₆ wchodzący w skład piroksenu rozpuszcza się dość szybko i może tworzyć kalcyt (CaCO₃), magnezyt i syderyt w procesie karbonatyzacji i uwodnienia.
- c) Plagioklasy (Na,Ca)(Si,Al)₄O₈ (np. anortyt CaAl₂Si₂O₈) należące do skaleni sodowo-wapniowych (Na-Ca), rozpuszczają się wolniej niż forsteryt. Biorą one udział w tworzeniu kalcytu, zeolitu i smektytu (Ca,Na,H₂O)_x(Al,Mg,Fe)₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄·nH₂O w procesie rozpuszczania i wtórnego strącania:



- d) Szkło bazaltowe będące skałą amorficzną krzemianową, bogate w Ca, Mg, Fe, Si, Al rozpuszcza się wolniej, a w procesie uwodnienia i karbonatyzacji przechodzi w smektyty, zeolity (Na,K,Ca)_x[Al_xSi_yO₂^z]·nH₂O, kalcyt i krzemionkę SiO₂.
- e) Labradoryt (Ca,Na)(Al,Si)₄O₈ wchodzący w skład plagioklazów przechodzi w kalcyt, smektyt i montmorylonit (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O w wyniku przemian glinokrzemianowych.
- f) Hipersten (Mg,Fe)SiO₃ wchodzący w skład piroksenu przechodzi w magnezyt, syderyt i chloryt (Mg,Fe)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈ w wyniku karbonatyzacji i uwodnienia.

3. Temperatura i ciśnienie

Temperatura wpływa na kinetykę reakcji i szybkość rozpuszczania minerałów. Wzrost temperatury (np. w warunkach geotermalnych) wpływa na przyspieszenie reakcji chemicznych, intensyfikuje rozpuszczanie się minerałów pierwotnych i sprzyja dynamice mineralizacji. Jednocześnie wzrost temperatury zmniejsza efektywność rozpuszczania CO₂ w wodzie. Od temperatury i ciśnienia uzależniony jest niemal każdy etap wtórnej mineralizacji. Zależy od nich również stan fazowy i gęstość CO₂.



Rys. 2. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie w funkcji temperatury, opracowane na podstawie Dodds i in. (1956)

3.1. Rozpuszczanie CO₂ w wodzie

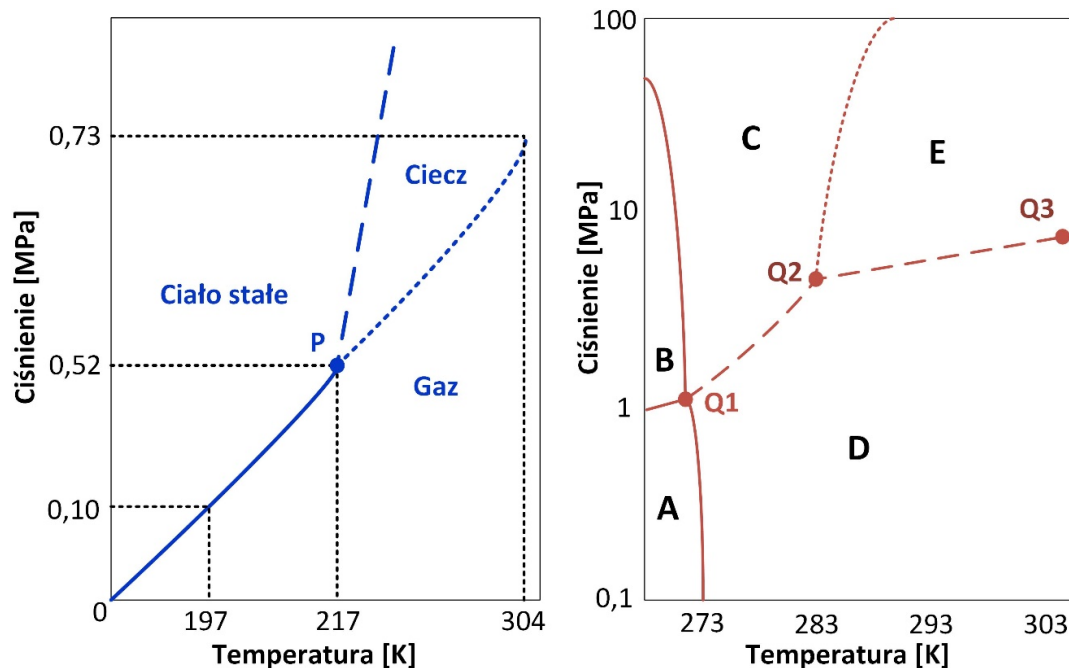
Intensywność rozpuszczalności CO₂ jest proporcjonalna do spadku temperatury procesu. Wzrost temperatury powoduje wzrost energii kinetycznej. Jej efektem jest zwiększenie mobilności cząsteczek, które rozrywają wiązania międzycząsteczkowe i migrują z roztworu. W efekcie dostępność węglanów do reakcji karbonatyzacji jest ograniczona. Aby temu zapobiec zwiększane jest ciśnienie CO₂, co intensyfikuje proces rozpuszczania tego gazu w wodzie, sprzyja jego jonizacji i tworzeniu jonów HCO₃⁻ i CO₃²⁻ (Dodds i in., 1956).

Ciśnienie jest krytycznym parametrem w głębokich warstwach skał, gdzie CO₂ gromadzi się w postaci nadkrytycznej, która jest bardziej reaktywna. Na rysunku 2 zamieszczono diagram rozpuszczalności CO₂ w wodzie względem warunków ciśnienia i temperatury.

3.2. Stan fazowy i gęstość CO₂

Gęstość CO₂ jest istotnym elementem wpływającym na efektywność wtórnej mineralizacji CO₂. Większa gęstość CO₂ zwiększa efektywność jego magazynowania w porach skał (McGrail i in., 2017). Stan CO₂ w różnych temperaturach i ciśnieniach przedstawiono na

rysunku 3. Dwutlenek węgla w ciśnieniu 0.1 MPa poniżej 197 K jest ciałem stałym, zwanym suchym lodem. W wyniku wzrostu temperatury nie przechodzi w fazę ciekłą, ale ulega sublimacji, przechodząc bezpośrednio w stan gazowy. Na rysunku 3A, w punkcie oznaczonym symbolem P (temperatura 217 K, ciśnienie 0.52 MPa) gaz ten występuje w trzech fazach znajdujących się w stanie równowagi. Dla efektywnego przebiegu procesu mineralizacji ważne jest znalezienie optymalnych warunków ciśnienia i temperatury sprzyjających rozpuszczaniu się CO₂. Ponieważ proces mineralnej karbonatyzacji polega na zatłaczaniu CO₂ wraz z wodą, ważne, aby układ fazowy rozpatrywać przy uwzględnieniu obydwu komponentów. Na rysunku 3B zaprezentowano diagram fazowy układu CO₂-H₂O (Diamond i inni, 2003).



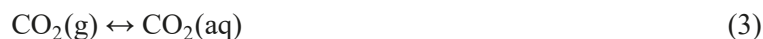
Rys. 3. Diagramy fazowe A) dwutlenek węgla, przy czym: P jest to punkt potrójny występowania trzech faz CO₂; B) układ CO₂-H₂O, przy czym: Q1, Q2 są to punkty poczwórne obejmujące równowagę między: A – H₂O występującą w fazie stałej i CO₂ rozpuszczonym w wodzie bądź CO₂ w fazie gazowej, B – H₂O w fazie stałej oraz CO₂ występującym w postaci klatratu i hydratu, C – H₂O w fazie ciekłej oraz CO₂ występującym w postaci klatratu i hydratu, D – H₂O w fazie ciekłej oraz CO₂ występującym w postaci klatratu i gazu, E – H₂O w fazie ciekłej i oraz CO₂ występującym w postaci klatratu i cieczy; Q3 jest to dolny krytyczny punkt końcowy układu, opracowanie na podstawie Diamond i in. (2003)

4. pH roztworu

pH stanowi jeden z krytycznych elementów wpływających na efektywność procesu wtórnej mineralizacji na każdym z jego etapów. pH roztworu reguluje równowagę węglanową oraz rozpuszczanie CO₂ i minerałów i w zależności od etapu wtórnej mineralizacji jego optymalny zakres jest inny.

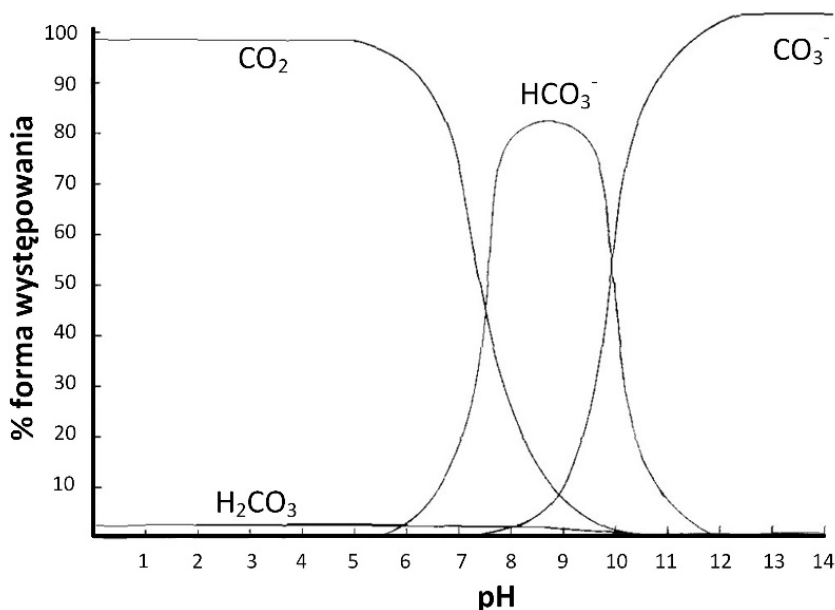
4.1. Rozpuszczanie CO₂ w wodzie

Rozpuszczanie CO₂ w wodzie powoduje dysocjację obydwu substratów i zmienia pH na kwasowe (pH 5-6). Po wtłoczeniu CO₂ do wody dochodzi do dysocjacji elektrolitycznej. W efekcie pH wody gruntowej spada z poziomu zasadowego (około 9) do około 5-6, powodując zakwaszenie środowiska wodnego. Dla dynamicznego rozpuszczania minerałów najbardziej korzystne jest środowisko lekko kwasowe (pH 5-6). Produktami reakcji są tu jony metali i procesowi towarzyszy każdorazowo wzrost pH roztworu. W obecności zdysocjowanych jonów w roztworze, mineralizacja przebiega bardziej efektywnie w środowisku zasadowym o pH 8-9. Niskie pH poniżej 4 może natomiast hamować wytrącanie węglanów. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie zachodzi zgodnie z reakcjami:





Na rysunku 4 zamieszczono zależność pH od rozpuszczania się CO₂ w wodzie.



Rys. 4. Formy występowania dwutlenku węgla względem pH w temperaturze 20°C, opracowane na podstawie Daniels i in. (1985)

5. Eksperymentalne badania wstępne

5.1. Metodyka badawcza

Eksperymenty wtórnej mineralizacji przeprowadzono na bazalcie z obszaru środkowoeuropejskiej prowincji bazaltowej w Polsce z kopalni „Winna Góra”. Dla potrzeb badawczych skonstruowano autorski reaktor geochemiczny, który umożliwił prowadzenie długoczasowych pomiarów w kontrolowanych warunkach temperatury, ciśnienia i pH.

W reaktorze geochemicznym umieszczono ziarna bazaltu i do układu doprowadzono wodę oraz CO₂. Szczegółowy opis konstrukcji oraz procedury eksperymentu na reaktorze geochemicznym zawarto w pracy Pajdak i in. (2024). Materiał badawczy rozdrobniono do uziarnienia 0,4-1,0 mm. Całkowita masa suchej skały w reaktorze wynosiła 10 gram, objętość doprowadzonej wody wyniosła 60 cm³, a objętość gazowego dwutlenku węgla wyniosła 40 cm³. Eksperyment przeprowadzono w temperaturze 298 K i w ciśnieniu CO₂ 0.5 MPa.

Aby określić, jak zmienił się skład skały po eksperymencie w reaktorze, przeprowadzono analizy spektrofotometryczne FTIR i Ramana na Wydziale Geologii Głębokich Złóż Węgla w Instytucie Ukrainińskiej Akademii Nauk - Instytut Mechaniki Geotechnicznej im. M.S. Poliakowe Narodowa Akademia Nauk Ukrainy.

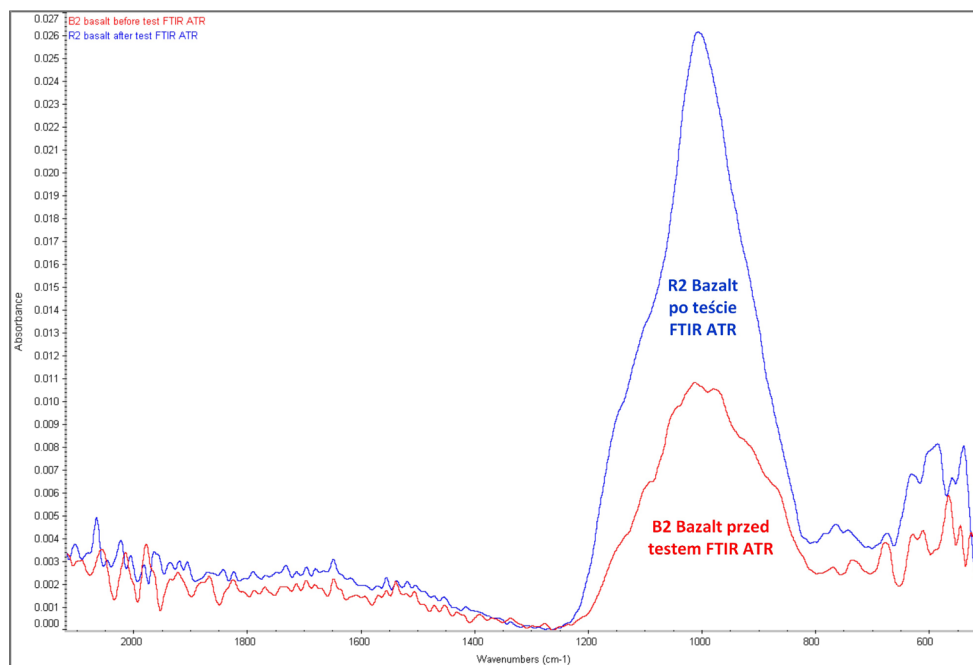
Badania wykonano na spektrometrze FTIR (Fourier) Nicolet iS10. Spektrometr wyposażony jest w przystawki do odbicia rozproszonego i światła przechodzącego oraz mikroskop FTIR Continuum, który umożliwia mapowanie powierzchni o aperturze 20 μm i przystawkę do całkowitego wewnętrznego odbicia Specac Golden Gate, która umożliwia rejestrację widm cieczy i drobno rozproszonych proszków przy zmianach temperatury od +90°C do -150°C.

Z uwagi na fakt, że niektóre substancje i minerały węglowe mają ultrasłabe widmo FTIR, ale silne widmo Ramana, wyniki badań zweryfikowano również przy użyciu spektrometru Ramana. Użyto tu modułowej technologii systemów Ramana RG firmy Lightnovo z pomocą bazy danych RRUFF (<https://rruff.info/>).

Połączenie spektrometrów FTIR i Ramana zapewniło kompleksowe badania struktury molekularnej materii, w tym mikroobektów, stanu i właściwości tych samych próbek i materiałów na wysokim poziomie jakościowym.

5.2. Wyniki badań

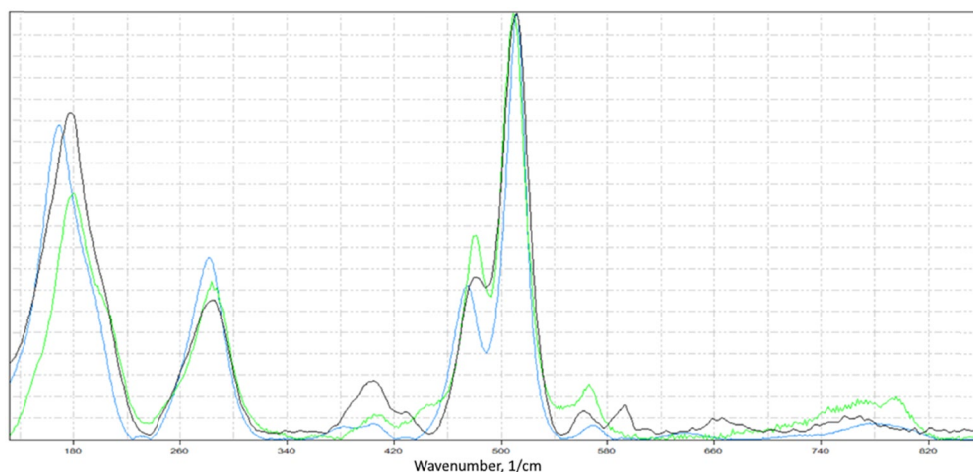
Na rysunku 5 zamieszczono wyniki badań FTIR próbek bazaltu przed eksperymentem (linia czerwona) oraz po eksperymencie (linia niebieska). Uzyskane widma FTIR próbek bazaltu są typowe dla szkieletowych glinokrzemianów. W obydwu próbkach brakuje pasm charakterystycznych dla anionu CO_3^{2-} węglanów, które są aktywne w widmie FTIR. Są to dobrze identyfikowalne pasma w pobliżu 1800, 1420, 870 i 710 cm^{-1} . Są one obecne w widmach FTIR substancji zawierającej węglany, nawet o niskim stężeniu.



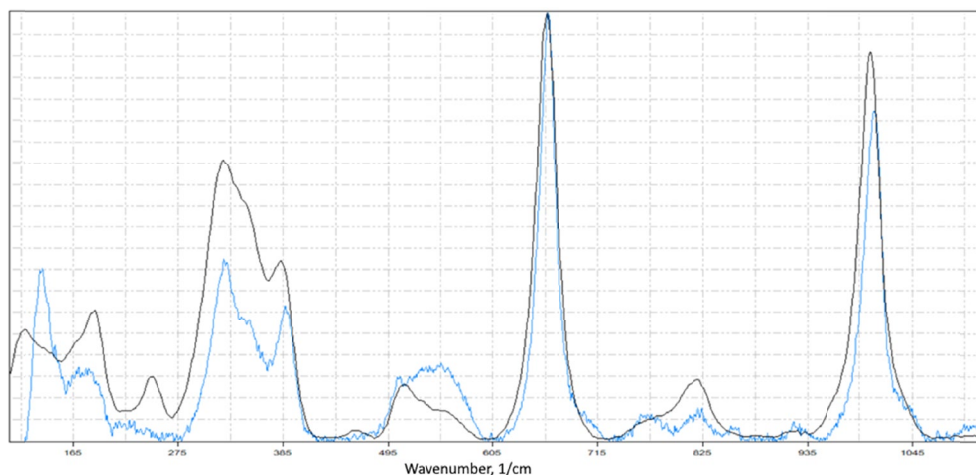
Rys. 5. Fragment widma FTIR ATR próbek bazaltu przed eksperymentem (linia czerwona) i po eksperymencie (linia niebieska)

Aby doprecyzować, co stało się ze strukturą skały, wykonano mikrospektrometrię Ramana. W próbce przed karbonizacją „Bazalt B2 przed testem” zidentyfikowano minerały z dużą dokładnością: anortoklaz i/lub labradyt (rysunek 6), które należą do klasy skaleni alkalicznych, a także augit (rysunek 7), należący do klasy piroksenów. Do bardziej szczegółowych badań składu mineralnego bazaltu i oceny ilościowej wymagane jest przygotowanie brykietów z polerowanych przekrojów.

W próbce bazaltu po eksperymencie, oprócz wcześniej wymienionych minerałów często pojawiały się cząstki forsterytu lub ortokrzemianu magnezu (rysunek 8), których nie wykryto w próbce przed ekspe-

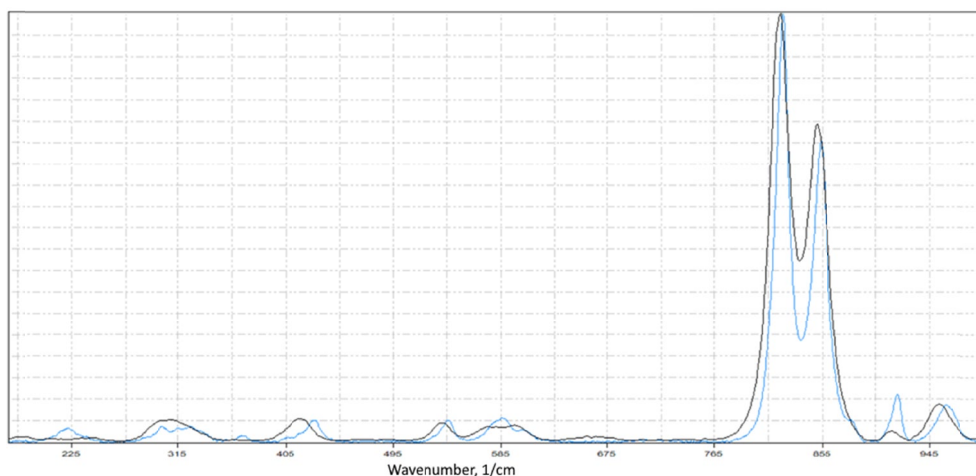


Rys. 6. Widmo spektrometrii Ramana próbki bazaltu przed eksperymentem (czarna linia); anortoklaz ($\text{Na,KAlSi}_3\text{O}_8$) (niebieska linia), zgodność 97%, identyfikator RRUFF: R060054; labradyt ($\text{Ca, Na(Al, Si)}_4\text{O}_8$) (zielona linia), zgodność 97%, identyfikator RRUFF: R050104

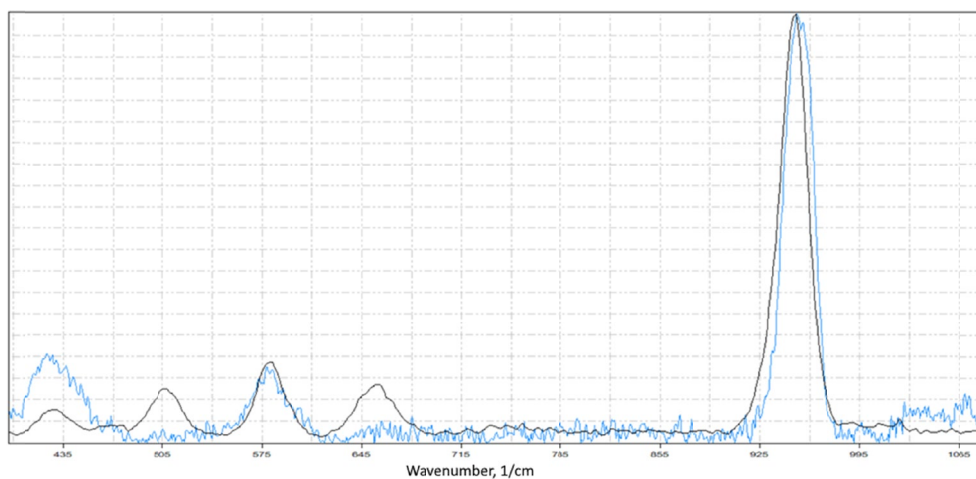


Rys. 7. Widmo spektrometrii Ramana próbki bazaltu przed eksperymentem (czarna linia); augit (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆ (niebieska linia), zgodność 94%, identyfikator RRUFF: R061108

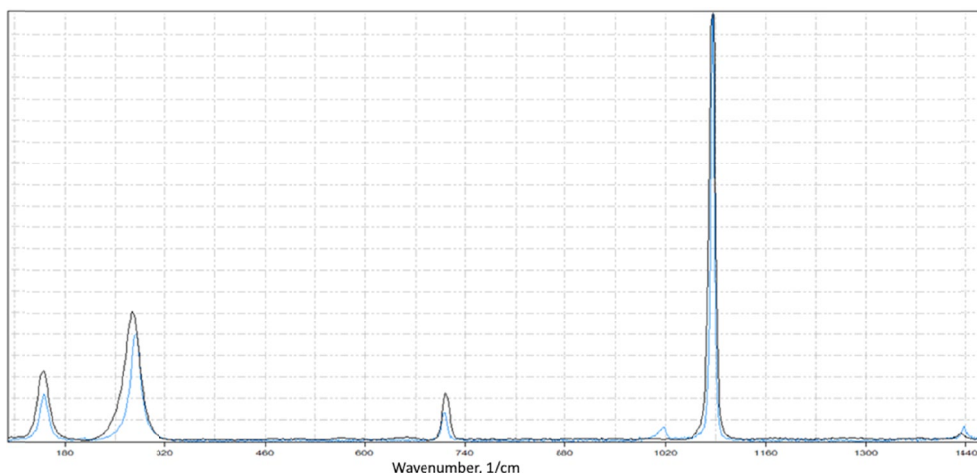
rymentem. Dodatkowo, choć bardzo rzadko, występowały pojedyncze cząstki termonatrytu lub węglań sodu (rysunek 9) i kalcytu (węglań wapnia) (rysunek 10). Zostały one zidentyfikowane z przesianej frakcji cząstek mniejszych niż 0,05 mm, które w próbce po eksperymencie miały jasnobieżowy kolor.



Rys. 8. Widmo spektrometrii Ramana próbki bazaltu po eksperymencie (czarna linia); forsteryt (biały oliwin) lub ortokrzemian magnezu Mg₂(SiO₄) (niebieska linia), zgodność 97%, identyfikator RRUFF: R040018



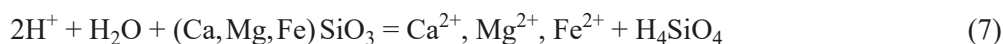
Rys. 9. Widmo spektrometrii Ramana próbki bazaltu po eksperymencie (czarna linia); termonatryt lub węglań sodu Na₂CO₃·H₂O (niebieska linia), zgodność 94%, identyfikator RRUFF: R070253



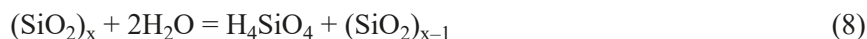
Rys. 10. Widmo spektrometrii Ramana próbki bazaltu po eksperymencie (czarna linia); kalcyt CaCO_3 (niebieska linia), zgodność 96%, identyfikator RRUFF: R040170

6. Podsumowanie

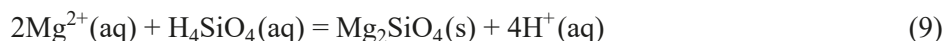
W przeprowadzonym eksperymencie zaobserwowano kilka reakcji chemicznych. Rozpuszczenie pierwotnych minerałów, takich jak augit – minerał izokrzemianowy z grupy piroksenów i jeden z głównych składników skał bazaltowych doprowadziło do dysocjacji elektrolitycznej:



Roztwór niestabilnego kwasu ortokrzemowego powinien ulec polikondensacji i wytrącić się w postaci koloidalnej amorficznej krzemionki, $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$:



Zamiast tego procesu jony magnezu przereagowały z kwasem krzemowym, tworząc wtórny forsteryt, a dokładniej sól ortokrzemianu magnezu:



W efekcie reakcji rozpuszczony piroksenowy magnez został zużyty w tworzeniu minerału wtórnego forsterytu, a nie w oczekiwanej reakcji z CO_3^{2-} z syntezą magnezytu lub dolomitu. Przesunięcie równowagi w kierunku wodnego H_4SiO_4 może być ułatwione przez zwiększone stężenie jonów Na^+ w roztworze podczas dodawania buforu NaCl (Cao i in., 2024).

W przyszłych badaniach eksperymentalnych połączenie metod spektroskopii FTIR i Ramana pozwoli na dość dokładną identyfikację ich składu kationowego, takiego jak Ca, Mg, Fe, Mn i inne (Kim i in., 2021).

7. Wnioski

Proces mineralizacji CO_2 zachodzi naturalnie w bazalcie w skali czasu geologicznego poprzez powierzchniowe wietrzenie bazaltu. W środowisku takim jak gorące źródła wulkaniczne, głębokomorskie kminy hydrotermalne czas ten może być krótszy (Beaulieu in., 2010). Celowa sekwestracja CO_2 prowadzona w bazalcie w zoptymalizowanych warunkach może dodatkowo znacząco przyspieszyć ten proces nawet do 1,5 roku (Clark i in., 2019, Galeczka i in., 2013)

W przeprowadzonym eksperymencie wykryto stosunkowo mało cząstek węglanów. Czułość spektrometru FTIR okazała się tu niewystarczająca do ich zarejestrowania. Z drugiej strony należy zauważyć, że proces dekarbonizacji CO_2 zachodzi w mikroskali. Przyjęte parametry temperatury i ciśnienia procesu były uwarunkowane ograniczeniami aparaturowymi. W dalszych etapach prac przewiduje się odpowiednio zoptymalizować warunki eksperymentu.

Literatura

- [1] Beaulieu E., Godd'eres Y., Labat D., Roelandt C., Oliva P., Guerrero B. Impact of atmospheric CO₂ levels on continental silicate weathering. *Geochem Geophys Geosyst* 2010:11.
DOI: <https://doi.org/10.1029/2010GC003078>
- [2] Cao X., Li Q., Xu L., Tan Y., A review of in situ carbon mineralization in basalt, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, Vol. 16, Issue 4, 2024, Pages 1467-1485.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2023.11.010>
- [3] Chaix E., Guillaume C., Guillard V., Oxygen and Carbon Dioxide Solubility and Diffusivity in Solid Food Matrices: A Review of Past and Current Knowledge. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2014, Vol. 13.
DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12058>
- [4] Clark D.E., Galezka I.M., Dideriksen K., Voigt M.J., Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Experimental observations of CO₂-water-basaltic glass interaction in a large column reactor experiment at 50°C. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 89, 2019, 9-19.
- [5] Diamond L. W., Akinfiev N. N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilib* 2003; 208: 265-90.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\) 00041-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03) 00041-4)
- [6] Dodds W.S., Stutzman L.F., Sollami B.J. Solubility of carbon dioxide in water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 1, 1956.
- [7] Galezka I., Wolff-Boenisch D., Gislason S., Experimental Studies of Basalt-H₂O-CO₂ Interaction with a High Pressure Column Flow Reactor: the Mobility of Metals. *Energy Procedia*, 37, 2013, 5823-5833.
- [8] Gautier J.M., Oelkers E.H., Schott J., Are quartz dissolution rates proportional to B.E. T. Surface areas? *Geochim Cosmochim Acta* 2001; 65: 1059-70. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00570-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00570-6)
- [9] Gudbrandsson S., Wolff-Boenisch D., Gislason S.R., Oelkers E.H., Experimental determination of plagioclase dissolution rates as a function of its composition and pH at 22°C. *Geochim Cosmochim Acta* 2014; 139: 154-72.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.028>
- [10] Hänchen M., Prigobbe V., Storti G., Seward T.M., Mazzotti M., Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochim Cosmochim Acta* 2006; 70: 4403-16.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1560>
- [11] Kim Y., Caumon M.C., Barres O., Sall A., Cauzid J., Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 261, 2021, 119980.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119980>
- [12] McGrail B.P., Schaef H.T., Spang F.A., Cliff J.B., Qafoku O., Horner J.A. et al., Field validation of supercritical CO₂ reactivity with basalts. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017; 4: 6-10.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00387>
- [13] Pajdak A., Skiba M., Gajda A., Anioł Ł., Kozieł K., Jinfeng Liu, Berent K., Kudasik M., Evolution of the pore structure as a result of mineral carbonation of basalts from Poland in the context of accumulation and permanent storage of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 137 (2024) 104221.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2024.104221>
- [14] RRUFF Database, <https://rruff.info/>
- [15] Snæbjörnsdóttir S., Sigfússon B., Marieni C., Goldberg D., Gislason S.R., Oelkers E.H. Carbon dioxide storage through mineral carbonation. *Nat Rev Earth Environ* 2020; 1: 90-102.
DOI: <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0011-8>
- [16] Skiba M., Kudasik M., Pajdak P., Niekowal P., Identyfikacja niektórych właściwości strukturalnych skał bazaltowych w kontekście wykorzystania ich w procesie mineralnej karbonatyzacji. *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN Tom 25, nr 1-4, Marzec-Grudzień 2023, s. 43-50.*
- [17] Ułasz-Boheńczyk A., Mokrzycki E. Mineralna karbonatyzacja przy zastosowaniu surowców naturalnych – metod¹ redukcji CO₂? *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 2014, Volume 30, Issue 3, Pages 99-110.
DOI: <https://doi.org/10.2478/gospo-2014-0027>

Critical physicochemical parameters for geological accumulation of CO₂ in volcanic rocks, results of preliminary experimental studies of basalt rocks

Abstract

The article reviews key parameters important for the process of geological accumulation of CO₂ in volcanic rocks. The influence of temperature and pressure on the dissolution of carbon dioxide in water and on its density and phase states in the CO₂-H₂O system is characterized. The importance of pH in the efficiency and speed of the stages of the mineral dissolution process, CO₂ dissolution and precipitation of secondary minerals in volcanic rocks is determined. The research part of the article presents the results of preliminary experiments on secondary mineralization in basalts, performed in the author's geochemical reactor. The conversion of primary minerals was determined using FTIR and Raman spectroscopy methods, the products of which were anorthoclase and/or labradorite, augite belonging to the pyroxene class, forsterite and/or magnesium orthosilicate, and calcite and thermonatrite.

Keywords: geological accumulation of CO₂, CCS, mineral carbonation, basalt