

**EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR**

**Természetes CO₂ előforduláshoz kapcsolódó karbonátokat
létrehozó folyamatok és azok eredete**

Cseresznyés Dóra Magdolna

Doktori értekezés tézisei

DOI: 10.15476/ELTE.2023.042

Környezeti földtudomány program, Környezettudományi Doktori Iskola,
Természettudományi Kar, Eötvös Loránd Tudományegyetem

Doktori Iskola vezetője: Turányi Tamás, D.Sc.
Programvezető: Szalai Zoltán, Ph.D.

Témavezető

Falus György, Ph.D.
főosztályvezető

*Földtani Főosztály
Földtani Igazgatóság*

Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága

Czuppon György, Ph. D.
tudományos főmunkatárs

*Földtani és Geokémiai Intézet,
Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont,
Eötvös Loránd Kutató Hálózat*

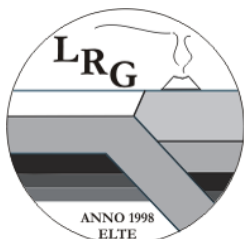
Konzulens

Szabó Csaba, Ph.D.
egyetemi docens

*Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium,
Eötvös Loránd Tudományegyetem*

Király Csilla, Ph. D.
tudományos munkatárs

*Földrajz Intézet,
Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont,
Eötvös Loránd Kutató Hálózat*



Budapest
2023



I. Bevezetés és célkitűzés

A szén-dioxid ipari folyamatokból történő leválasztása és felszín alatti tárolása (angol rövidítése: CCS; Carbon Capture and Storage) részmegoldásként szolgálhat az antropogén szén-dioxid kibocsátás mérséklésére, mindaddig míg energiatermelésünk fosszilis tüzelőanyagokra támaszkodik és új alternatív energiaforrások kifejlesztésére sor nem kerül (IPCC, 2005; 2022). A szén-dioxid ásványos formában történő megkötése az egyik legígéretesebb módja a CO₂ biztonságos felszín alatti elhelyezésének. A természetes CO₂ előfordulások vizsgálata segíthet jobban megérteni és előre jelezni, hogy milyen folyamatok játszódhatnak le a CO₂ geológiai tárolása során geológiai időskálán (pl. Baker et al., 1995; Forray et al., 2021; Gao et al., 2009; Gilfillan et al., 2009; Király et al., 2016a; Pearce et al., 1996; Qu et al., 2022). A nagy mennyiségű CO₂ beáramlásra és parciális nyomására a karbonát ásványok a legérzékenyebbek egy homokkő rezervoárban. A legtöbb kísérlet (pl. Cheng et al., 2022; Hellevang et al., 2005), valamint geokémiai modell eredmények a homokkő rezervoárokból is gyakran előforduló karbonátásványok (pl. kalcit, dolomit, sziderit és magnezit), valamint egy ritka karbonát, a dawsonit [NaAlCO₃(OH)₂] kiválását jelzik a CO₂ geológiai tárolása során (pl., Gaus et al., 2005; Lu et al., 2022; Szabó et al., 2016; Xu et al., 2003, 2005). A dawsonit egyike a szén-dioxidot megkötő ásványoknak, ezért fontos megérteni képződési környezetét, stabilitási tartományát, kiválását és oldódását a rezervoárban. A dawsonit jellemzően nagy parciális CO₂ nyomás hatására képződik. Annak érdekében, hogy képet kapjunk ennek az ásványnak kiválási körülményeiről, valamint a fluidumokról amelyből képződhetett, három különböző területet vizsgáltam. Ezek közül kettő kisalföldi természetes CO₂ előforduláshoz (Mihályi-Répcelak, Ölbő Magyarország) kapcsolódik, míg a harmadik egy felszíni CO₂ kiáramlási területhez kötődik a Keleti-Kárpátokban (Kovászna, Románia). A karbonátok stabilizotóp-összetételének meghatározása (pl. $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$) széles körben alkalmazott módszer a fluidumok eredetének felfedésére. Ahhoz, hogy a vizsgált homokövekben található komplex karbonátgyűttes stabilizotóp-összetétele meghatározható legyen, oldási kísérleteket végeztem. A kísérletsorozat eredményeképpen feltártam a módszer korlátait, valamint javaslatot tettem a megfelelő eljárásra, amelynek segítségével az adott karbonát ásvány stabilizotóp-összetétele meghatározható. Így a dawsonit (és más, vele kogenetikus karbonát) kiválási körülményeinek megismerése érdekében a részletes petrográfiai és geokémiai vizsgálatok mellett meg tudtam határozni a dawsonit és a sziderit stabilizotóp-összetételét. A szén- és oxigénizotópok mellett először sikerült meghatározni a dawsonit hidrogénizotóp összetételét. Ez egy új, ígéretes eszköz lehet, amely segíthet a

dawsonit képződési körülményeinek megismerésében. Végezetül, geokémiai modellek segítségével szimuláltam egy CO₂ injektálási projekt során végbemenő ásványos reakciókat 200 éves időtartamra. A Mihályi-Répcelakról már jól ismert homokkő a modell végső fázisát képviseli, több millió évvel azután, hogy a CO₂ elárasztotta a rezervoárt. Így a modellezés eredményei, a különböző ásványok oldódása és kiválása összevethető és validálható volt a CO₂ által elárasztott homokkő mintával.

II. Vizsgált terület és minta

Dolgozatomban három területet vizsgáltam: 1) A Mihályi-Répcelak természetes CO₂ előfordulás a Kisalföldön (Magyarország) található, ahol a CO₂ (amely kitermelése jelenleg is zajlik) a homokkőben csapdázódott. 2) Ölbői előfordulás, amely Mihályi-Répcelak környékén helyezkedik el. Itt a CO₂ a miocén mészkőben csapdázódott, amely kitermelése jelenleg is folyik. Azonban a dolgozatban nem a mészkő rezervoárra, hanem a felette elhelyezkedő homokkő formációra fókuszáltam, amely azonos a Mihályi-Répcelakon található homokkő rezervoárral. 3) Kovásznai előfordulás, amely a Hankó-völgy (Keleti-Kárpátok) patakja mentén található, ahol felszínen található ritka ásványegyüttes és folyamatos CO₂ kiáramlás (mofetták) figyelhető meg.

Mihályi-répcelaki és ölbői előfordulások

Mihályi-Répcelakon a 26 homokkő rezervoárból hat tartalmaz nagyobb mennyiségben dawsonitot (Király et al., 2017), amelyekre a jelen tanulmányban fókuszálok. Az ölbői 32 magmintából 7 homokkő és 5 agyag-aleurit került kiválasztásra az ÖI-1, ÖI-2, ÖI-3 és ÖI-6 kutakból (1498-1687,5 m mélységben) további vizsgálatokra. Ezek a kőzetek ugyanabból a geológiai formációból (Alföldi Formációcsoport) származnak, mint a mihályi-répcelaki minták.

Kovászna - Keleti-Kárpátok

Dawsonit tartalmú kőzetmintákat gyűjtöttem Kovászna térségében 2018-ban és 2019-ben. A kőzetminták (13 db) a Hankó-völgyben található patak mentén található feltárásból és konszolidálatlan törmelékből (fluviális üledék) származnak. Vízmintát három különböző ponton mintáztam: a Hankó-völgyben található patak partján (2 mintavételi pont), és a patak jobb oldalán fekvő nyilvántartott forrásból. A vízmintavételi pontok a dawsonit tartalmú kőzetek mintavételi helyének közelében található.

Karbonátok laboratóriumi kísérletekhez

A legtöbb CCS-sel kapcsolatos tanulmány a CO₂-tárolóban található karbonátok stabilizotóp-összetételének meghatározásához az úgynevezett „szakaszos feltárásos módszert” alkalmazza, mivel a vizsgált kőzetek többféle karbonátot együttesen tartalmaznak. (pl. Baker et al., 1995; Gao et al., 2009; Liu et al., 2011). Ez igaz az általam vizsgált mihályi-répcelaki és ölbői homokkő mintákra is, amelyekben kalcit, dawsonit, dolomit, ankerit és sziderit fordul elő együtt. Mindazonáltal kulcsfontosságú az irodalomban használt szakaszos feltárásos módszer alkalmazhatóságának tesztelése. Liu és munkatársai (2011) a teljes homokkőmintát (amely kalcitot, dawsonitot és ankeritet tartalmaz) 100 %-os ortofoszforsavval reagáltatták 25 °C-on 6, 24 és 48 órán keresztül, hogy meghatározzák a karbonátok szén- és oxigénizotóp-összetételét. A kalcit esetében 6 órás reakcióidőt, a dawsonit esetében 24 órás oldási időt (Baker et al., 1995), az ankerit esetében pedig 48 órás oldási időt alkalmaztak. Cseresznyés (2018) feltételezte, hogy az ortofoszforsavval történő oldás során a homokkőben az összes karbonátásvány valamilyen arányban elkezd oldódni, és a keletkező CO₂ gáz izotópösszetétele nem az adott karbonátra lesz jellemző. Ezek alapján doktori kutatásom során új kísérleteket végeztem különböző reakcióidőket alkalmazva. Először tiszta karbonátokat (kalcit, dolomit, dawsonit, ankerit és sziderit) reagáltattam ortofoszforsavval különböző reakcióidők alkalmazásával (1, 6, 12, 24, 36, 48 és 72 óra, 25 °C-on). A laboratóriumi kísérletekhez dawsonitot szintetizáltunk, hogy tiszta dawsonitot kapjunk, amely nem szennyezett más ásványokkal, és felhasználható legyen a kísérletek során (tisztá fázisként és a mesterséges keverékekben is). A mesterséges keverékeket a tiszta fázisok különböző arányú keverésével állítottam elő. Továbbá két természetes mintát választottam ki Mihályi-Répcelakról a szakaszos feltárás tesztelésére. Ezeknél a mintáknál 6, 24 és 48 órás oldási időt alkalmaztam 25 °C-on.

III. Módszerek

Munkám során különböző analitikai módszereket alkalmaztam a kőzetminták ásványos, a vízminták és karbonátásványok kémiai és izotópösszetételének meghatározására, mind a tiszta fázisok, mind a mesterséges keverékek és természetes minták esetében. A Mihályi-Répcelak, Ölbő és Kovászna környékéről származó minták petrográfiai tulajdonságait optikai és elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam a kőzetek vékonycsiszolatain és a tört felszínükön.

A teljes kőzet (<63 µm), ásványszeparátumok és a szintetizált dawsonit ásványos összetétele egy Bruker D2 Phaser XRD pordiffraktométerével lett meghatározva. A szeparált dawsonit és

kalcit minták mikro-röntgendiffrakciós (MicroXRD) elemzéseit egy RIGAKU D/MAX RAPID II diffraktométerrel készülték. A dawsonit jelenlétének vagy hiányának ellenőrzésére a természetes mintákban, gyengített totál reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (ATR-FTIR) alkalmaztam. Továbbá ezzel a módszerrel a hidrogénizotóp-mérések előtt a szeparálás sikerességét is ellenőriztem. A mintákat egy Bruker Vertex 70 Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométerrel vizsgáltam, amely egy Bruker Platinum gyémánt ATR cellával és egy DTGS detektorral volt felszerelve. Mikro-Raman spektroszkópia segítségével azonosítottam a szeparált dawsonit, sziderit, kalcit, alumohidrokalcit fázisokat, valamint a vizsgált mintákban jelenlévő akcesszóriákat. Az elemzéseket egy HORIBA Labram HR800 spektrométerrel végeztük.

Az izotópelemzéseket a laboratóriumi kísérletekhez használt mintákon, valamint a természetes CO₂ előfordulásokból származó mintákon végeztem. A kőzetminták dezintegrálásához fagyasztás-olvasztás ciklusokat alkalmaztam, ami lehetővé tette a dawsonit és a sziderit fizikai elkülönítését egymástól és más karbonátoktól, egyedi izotópos összetételük meghatározásához. A Mihályi-Répcelakról származó minták esetében a dawsonitot kézi szeparálással, sztereomikroszkóp alatt különítettem el a 250-63 µm-es szemcsemérettartományból. A mihályi-répcelaki és ölbői mintákból a sziderit leválasztását egy Frantz izodinamikus mágneses szeparátorral végeztem ugyanazon méretfrakción (250-63 µm). A kovásznai minták esetében a dawsonitot a kőzetek felszínéről, sztereomikroszkóp alatt kézi szeparálással nyertem.

A karbonátok stabil szén- és oxigénizotóp összetételét 150-200 µg porból határoztam meg. A karbonátporokat tiszta fázisokból, mesterséges keverékekből és természetes (teljes kőzet) mintákból állítottam elő. A porokat ortofoszforsavval reagáltattuk 25 °C-on 1, 6, 12, 24, 36 és 72 órán keresztül. Ugyanilyen mennyiségű porokat készítettem ásványszeparátumokból, dawsonitból és szideritből, amelyeket 72 °C-on ortofoszforsavval reagáltattuk a dawsonit esetében 1 órán keresztül, a sziderit esetében 24 órán keresztül (Spötl és Vennemann, 2003; Cseresznyés et al., 2021). Az oldás során keletkezett CO₂ gázt egy automatizált GASBENCH II mintaelőkészítővel juttattuk be az elemzésekhez egy Thermo Finnigan Delta Plus XP tömegspektrométerbe. A dawsonit (NaAlCO₃(OH)₂) hidroxilcsoportjának hidrogénizotóp összetételét egy LGR LWIA-24d típusú lézeralizátorral határoztuk meg, amelyhez az Földtani és Geokémiai Intézet saját fejlesztésű beeresztő rendszere van hozzá kapcsolva. A Kovásznáról származó 29 vízminta stabil hidrogén- és oxigénizotópos elemzését egy Los Gatos Liquid-Water Isotope Analyser-24d segítségével határoztuk meg.

A kovásznai kalcit kapcsolt izotópelemzését szeparált mintán végeztük egy Thermo Scientific 253 Plus 10 kV-os izotóparány-tömegspektrométerrel.

Geokémiai modellezéssel szimuláltam azokat a kémiai folyamatokat, amelyek a nagy mennyiségű CO₂ injektálás hatására a homokkőben lejátszódhatnak. A termodinamikai számításokhoz a PHREEQC 3.0 geokémiai modellező szoftvert (Parkhurst és Appelo, 2012) használtam a PHREEQC.dat adatbázissal. A modell bemeneti adatait az ölbői homokkő ásványos összetétele adta. Munkám során egyensúlyi-batch, kinetikus-batch és kinetikus-reaktív transzportmodelleket futtattam szuperkritikus CO₂ jelenlétében és anélkül.

IV. Tézisek

1. Természetes módon CO₂-dal nem elárasztott (Ölbő), és természetes módon CO₂-dal elárasztott (Mihályi-Répcelak) homokkőformáció összehasonlítása alapján pontosítottam a nagy mennyiségű CO₂ hatására lejátszódó reakciókat. A vizsgált ölbői homok- és agyag-aleurit mintákban a petrográfiai és a fázisanalitikai vizsgálatok (XRD, ATR-FTIR) bizonyították, hogy dawsonit nem található meg a kőzetben. A mihályi-répcelaki rezervoár esetében a dawsonit képződését, a homokkő CO₂-dal való természetes elárasztása idézte elő, ami a területen található konglomerátumokban is kifejtette a hatását (Forray et al., 2021). A CO₂ beáramlásával összefüggő ásványos oldódási folyamatok magyarázzák a két terület homokkő mintáiban mutatkozó jelentős különbséget azok földpát- és kalcitartalma tekintetében. A CO₂-beáramlás során/után vált ki az ankerit+sziderit ásványegyüttes egy része a mihályi-répcelaki mintákban. Az ölbői homokkövekből hiányzó, második kaolinit generáció, amely Mihályi-Répcelak esetében a CO₂-beáramlás hatására vált ki hasonlóan a dawsonit-hoz, tovább erősíti a két vizsgált terület homokkövei közti különbségeket. A folyamatok jobb megértése érdekében geokémiai modelleket (PHREEQC) is futtattam, amelyek alátámasztották a homokköveken tett petrográfiai megfigyelések jelentős részét. A kinetikus-batch modellek becslése alapján az ásványos reakciók többsége a CO₂ injektálást követő 30 évben zajlik le.
2. Bizonyítottam, hogy a szakaszos feltárásos módszer nem alkalmas többféle karbonátot is tartalmazó kőzet karbonátásványainak stabil szén- és oxigénizotóp-összetétel meghatározására. A 6 órás (kalcit esetében), 24 órás (dawsonit esetében) és 48 órás (ankerit esetében) oldási idő után mért izotópösszetételek nem reprezentatívak a fent említett karbonátokra. Ahhoz, hogy megbízható izotópösszetételeket kapjunk, ásványszeparátumok izotópösszetételének meghatározása javasolt (Cseresznyés et al., 2021). A karbonát-szeparátumok előállításához a fagyasztásos-olvasztásos módszer ajánlott, mert ez megőrzi az ásványok alakját, ami – szemben a porítással – megkönnyíti mind a kézi, mind a mágneses szeparálást.

3. Megállapítottam, hogy a dawsonit eredetének és az azt létrehozó fluidumnak izotópösszetétele, a mihályi-répcelaki, dawsonittal egyensúlyban lévő szén-dioxid $\delta^{13}\text{C}$ értéke alapján ($-4,8\text{ ‰} - -2,0\text{ ‰}$) magmás eredetet mutat, amely egybeesik az európai szubkontinentális litoszféraköpeny (SCLM) $\delta^{13}\text{C}$ értékeivel ($-3,9\text{ ‰} - -2,1\text{ ‰}$). Az eredmények alapján a dawsonit kiválása a mihályi-répcelaki természetes CO_2 előfordulásban magmás CO_2 beáramláshoz köthető (Cseresznyés et al., 2021).
4. A sziderit mind az ölbői, mind a mihályi-répcelaki homokkő mintákban nagyobb halmazokat/csomókat alkot, de Mihályi-Répcelak területén a dawsonittal keveredve, egyidejű képződésére utaló szöveti bélyegeket is mutat. Felismertem, hogy Mihályi-Répcelakon 1) a sziderittel egyensúlyban lévő CO_2 számított $\delta^{13}\text{C}$ értékei közelebb esnek a dawsonitból számolt értékekhez ($-6,0\text{ ‰} - -3,9\text{ ‰}$) és az európai SCLM izotóp értékhez, amely alapján a sziderit egy része a CO_2 beáramlás hatására keletkezett. A dawsonit és sziderit szöveti kapcsolata szintén ezt támasztják alá (Cseresznyés et al., 2021). 2) a sziderittel egyensúlyban lévő $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ értékek ($-8,4\text{ ‰} - -6,1\text{ ‰}$) egy része negatívabb, mint a dawsonitból számolt értékek és a szabad CO_2 -gázban megfigyelt értékek egy tartományba esnek az ölbői szideritekből számolt $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ értékekkel ($-10,9\text{ ‰} - -6,5\text{ ‰}$). A mihályi-répcelaki homokkövekben a két, eltérő izotóp bélyegeket mutató sziderit, valamint azok petrográfiai jellemzői arra utalnak, hogy azok csak részben képződtek a CO_2 beáramlás hatására, egy részük korai diagenetikus ásvány, hasonlóan a CO_2 által nem érintett ölbői homokkövekben található szideritekhez.
5. Elsőként bizonyítottam, hogy a dawsonitban található szerkezeti OH^- egyedi lehetőséget biztosít a pórusvíz δD értékének meghatározására, ezzel pontosítva annak eredetét. A dawsonit képződése során jelenlévő pórusvíz becsült stabilizotóp-összetétele Mihályi-Répcelak területén ($\delta\text{D}: -103\text{ ‰} - -74\text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}: -1,4\text{ ‰} - +4,7\text{ ‰}$ 70 °C , illetve 98 °C -on) elsősorban meteorikus víz volt, amelynek izotópösszetételét a víz-kőzet kölcsönhatás később módosította (Cseresznyés et al. 2021).
6. Kimutattam, hogy a kovásznai Hankó-völgyben (Románia) található, CO_2 -ban gazdag patak és forrás vize vízkémiai fáciesük alapján a nátrium-bikarbonátos. A patakvíz stabil hidrogén és oxigénizotóp-összetétele alapján meteorikus ($\delta\text{D}: -79,7\text{ ‰} - -56,8\text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}: -10,9\text{ ‰} - -7,4\text{ ‰}$), míg a forrásvíz kevert eredetet mutat ($\delta\text{D}: -50,9\text{ ‰} - -48,4\text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}: -0,1\text{ ‰} - +2,5\text{ ‰}$). A forrásvíz oxigénizotóp-összetételének pozitív eltolódása a víz és a kőzet közötti fokozott kölcsönhatással, valamint a CO_2 és H_2O közötti izotópfractionációval magyarázható. A kovásznai dawsonit alacsony hőmérsékletű

(<25 °C) felszíni képződéshez kötődik. A dawsonitból számított $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ értékek (-4,1 ‰ és -0,6 ‰), egybeesnek a dawsonitos kőzetben előforduló kalcitból számolt $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ értékkel (-3,3 ‰), továbbá az európai SCLM $\delta^{13}\text{C}$ értékkel, amely magmás CO_2 forrást jelent. A dawsonit és a kalcit ezen CO_2 -ból, de különböző folyamatok során, eltérő időben vált ki. A dawsonit hidrogén- és oxigénizotóp-összetételéből számolt izotóptértékek a forrásvízhez hasonló eltolódást mutatnak. Ezek alapján a dawsonit kiválása a forrásvízhez és a magmás eredetű CO_2 kiáramláshoz kapcsolódik.

V. Konklúzió

A CO_2 ásványos formában történő megkötése az egyik legígéretesebb módja a CO_2 hosszú távú felszín alatti elhelyezésének. A természetes CO_2 előfordulások vizsgálata segíthet megérteni, hogy milyen folyamatok játszódhatnak le a CO_2 geológiai tárolása során. A dawsonit [$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$], amely nagy mennyiségű CO_2 beáramlás hatására válhat ki a homokkő rezervoárokból a CO_2 egyik megkötési formája lehet. A Pannon-medencében három olyan területet (Mihályi-Répcelak, Ölbő és Kovászna) vizsgáltam, ahol a kőzeteket természetes módon CO_2 árasztotta el, vagy folyamatos CO_2 kiáramlásnak vannak kitéve. A karbonátok stabilizotóp-összetételének meghatározása széles körben alkalmazott módszer a fluidumok eredetének felfedésére. A különböző karbonátok izotóppozíciójának meghatározása az elterjedten alkalmazott szakaszos feltárással nem lehetséges olyan kőzetekben, amelyek komplex karbonátgyűjtést tartalmaznak. Azonban az ásványszeparátumok kiválóan használhatók, hogy megbízható izotóppozíciót kapjunk a különböző karbonátokra.

A mihályi-répcelaki és ölbői homokkövekből dawsonitot és szideritet szeparáltam stabil C- és O-izotópelemzések céljából. Az eredmények alapján a dawsonit magmás eredetű CO_2 -ból származik. A dawsonit kiválása a mihályi-répcelaki természetes CO_2 előfordulásban magmás CO_2 beáramláshoz köthető. Ezzel szemben a sziderit izotóppozíciója arra utal, hogy csak részben képződött a CO_2 beáramlás hatására, egy része diagenetikus eredetű. A sziderit megjelenése és izotóppozíciója az ölbői homokkőben is ezt az eredetet támasztja alá. A tanulmányozott homokkövekben lejátszódó folyamatok jobb megértésének érdekében geokémiai modelleket is alkalmaztam. A mihályi-répcelaki és ölbői területek, mint természetes laboratóriumok lehetőséget biztosítottak a geokémiai modellek eredményeinek ellenőrzésére, hiszen a homokkövek mind a CO_2 -vel való kölcsönhatás előtt (ölbői minták), mind azután több millió évvel (mihályi-répcelaki minták) tanulmányozhatók voltak.

Kovászna térségében a dawsonit felszíni körülmények között található meg. Ásványszeparátumok (dawsonit, kalcit) és felszíni vízminták izotóppozícióját meghatározva

vizsgáltam ezen képződési környezetet. A patakvíz izotópösszetétele alapján meteorikus, míg a vizsgált forrásvíz kevert eredetet mutat. A kovásznai dawsonit vizsgálata a közelmúltban történt alacsony hőmérsékletű (<25 °C) felszíni képződésre utal. A dawsonit kiválása feltehetőleg a magmás eredetű folyamatos CO₂ kiáramláshoz kapcsolódik. A dawsonit és kalcit ezen CO₂-forrásból csapódott ki, de különböző folyamatok során, eltérő időben. A dawsonit a részben a forrásvízből és a folyamatos, magmás eredetű CO₂ kiáramlás hatására vált ki, ami a forrásvíz oxigénizotóp-összetételének pozitív eltolódását is okozta.

VI. Irodalomjegyzék

- Baker, J.C., Bai, G.P., Hamilton, P.J., Golding, S.D., Keene, J.B., 1995. Continental-Scale Magmatic Carbon Dioxide Seepage Recorded by Dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney Basin System, Eastern Australia. *J. Sediment. Res.* 65, 522–530. <https://doi.org/10.1306/d4268117-2b26-11d7-8648000102c1865d>
- Cheng, J., Yu, H., Liu, N., Yu, Y., Ahmat, K., Zhao, R., 2022. Experimental investigation for the impact of chlorite dissolution on CO₂ mineral trapping in a sandstone-brine-CO₂ system. *Greenh. Gases Sci. Technol.* 12, 470–485. <https://doi.org/10.1002/ghg.2163>
- Cseresznyés, D. 2018. Szén-dioxid felszín alatti tárolásához kapcsolódó karbonátok stabil izotóp összetételének meghatározása. MSc dolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, pp. 50.
- Cseresznyés, D., Czuppon, G., Király, C., Demény, A., Györe, D., Forray, V., Kovács, I., Szabó, C., Falus, G., 2021. Origin of dawsonite-forming fluids in the Mihályi-Répcelak field (Pannonian Basin) using stable H, C and O isotope compositions: Implication for mineral storage of carbon-dioxide. *Chem. Geol.* 584. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120536>
- Forray, V., Király, C., Demény, A., Cseresznyés, D., Szabó, C., Falus, G., 2021. Mineralogical and geochemical changes in conglomerate reservoir rocks induced by CO₂ influx at Mihályi-Répcelak natural analogue, NW-Hungary. *Environ. Earth Sci.* 80, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-10050-9>
- Gao, Y., Liu, L., Hu, W., 2009. Petrology and isotopic geochemistry of dawsonite-bearing sandstones in Hailaer basin, northeastern China. *Appl. Geochemistry* 24, 1724–1738. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.05.002>
- Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.* 217, 319–337. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.016>
- Gilfillan, S.M.V., Sherwood Lollar, B., Holland, G., Blagburn, D., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., Ding, Z., Zhou, Z., Lacrampe-Couloume, G. and Ballentine, C.J. 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature* 458, 614–618, [10.1038/nature07852](https://doi.org/10.1038/nature07852).
- Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E.H., Kvamme, B., 2005. Can dawsonite permanently trap CO₂? *Environ. Sci. Technol.* 39, 8281–8287. <https://doi.org/10.1021/es0504791>
- IPCC 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, L.A. (Eds.), Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom/New York, NY, USA.
- IPCC, 2012. Climate Change 2022 Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 3056 pp., doi:10.1017/9781009325844.
- Király, C., Sendula, E., Szamosfalvi, Á., Káldos, R., Kónya, P., Kovács, I.J., Fűri, J., Bendő, Z., Falus, G., 2016a. The relevance of dawsonite precipitation in CO₂ sequestration in the Mihályi-Répcelak area, NW Hungary. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 435, 405–418. <https://doi.org/10.1144/sp435.15>
- Király, C., Szabó, Z., Szamosfalvi, Á., Kónya, P., Szabó, C., Falus, G., 2017. How much CO₂ is trapped in carbonate minerals of a natural CO₂ occurrence? *Energy Procedia* 125, 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.180>
- Lu, P., Zhang, G., Huang, Y., Apps, J., Zhu, C., 2022. Dawsonite as a Temporary but Effective Sink for Geological Carbon Storage. *Int. J. Greenh. Gas Control* 119, 103733. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103733>
- Parkhurst, D.L., Apello, C.A.J. 2013. Description input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497.
- Pearce, J., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M., Rochelle, C., Bateman, K., 1996. Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Convers. Manag.* 37, 1123–1128.
- Spötl, C., Vennemann, T.W., 2003. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals.

- Rapid Commun. Mass Spectrom. 17, 1004–1006. <https://doi.org/10.1002/rcm.1010>
- Szabó, Z., Hellevang, H., Király, C., Sendula, E., Kónya, P., Falus, G., Török, S., Szabó, C., 2016. Experimental-modelling geochemical study of potential CCS caprocks in brine and CO₂-saturated brine. *Int. J. Greenh. Gas Control* 44, 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.11.027>
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2003. Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 108, 2071. <https://doi.org/10.1029/2002jb001979>
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chem. Geol.* 217, 295–318. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.015>

VII. Publikációk

1.1. Doktori értekezéshez kapcsolódó publikációk

- Cseresznyés, D., Czuppon, G., Király, C., Demény, A., Györe, D., Forray, V., Kovács, I., Szabó, C., Falus, G., 2021. Origin of dawsonite-forming fluids in the Mihályi-Répcelak field (Pannonian Basin) using stable H, C and O isotope compositions: Implication for mineral storage of carbon-dioxide. *Chem. Geol.* 584. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120536>
- Forray, V., Király, C., Demény, A., Cseresznyés, D., Szabó, C., Falus, G., 2021. Mineralogical and geochemical changes in conglomerate reservoir rocks induced by CO₂ influx at Mihályi-Répcelak natural analogue, NW-Hungary. *Environ. Earth Sci.* 80, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-10050-9>

1.2. Válogatott konferencia kivonatok

1. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Szabó-Krausz, Zs., Szamosfalvi, Á., Szabó, Cs., Falus, Gy. & Czuppon, Gy. (2022) Observed and modeled geochemical interactions in a CO₂-porewater-sandstone system. AAPG Europe Regional Conference 2022, 3-4 May 2022, Budapest (Hungary), Book of Abstracts, 74.
2. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Szabó-Krausz, Zs., Szamosfalvi, Á., Szabó, Cs., Falus, Gy. & Czuppon, Gy. (2021) Petrographic and geochemical investigation of naturally CO₂-free and CO₂-flooded sandstones from the Central Pannonian Basin. European Geosciences Union General Assembly 2021, April 19-30, Virtual Meeting, EGU2021-16131
3. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Szabó-Krausz, Zs., Szamosfalvi, Á., Szabó, Cs., Falus, Gy. & Czuppon, Gy. (2021) Interactions in CO₂-porewater-sandstone system, International Symposium on Geofluids, 7-9 July 2021, Virtual Meeting, Book of Abstracts, 59.
4. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Szabó-Krausz, Zs., Szamosfalvi, Á., Szabó, Cs., Falus, Gy. & Czuppon, Gy. (2021) Interactions in Pannonian sandstones as an effect of CO₂ inflow (*in Hungarian*), 11th Assembly of Petrology and Geochemistry, 2-4 September 2021, Sopron (Hungary), Book of Abstracts, 16.
5. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Szabó-Krausz, Zs., Szamosfalvi, Á., Szabó, Cs., Falus, Gy. & Czuppon, Gy. (2021) Petrographic and isotopic characteristics of carbonates from naturally CO₂-free and CO₂-flooded sandstones. 18th Stable Isotope Network Austria Meeting, 11-12 November 2021, Tulln (Austria), Book of Abstracts, 25.
6. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Györe, D., Gilfillan, S., Kesjár, D., Demény, A., Szabó, Cs. & Falus, Gy. (2020) Stable isotope composition of dawsonite from different environments: implication for constrain the origin and formation condition. 30th Goldschmidt Conference, June 21-26., Virtual Meeting
7. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Király, E., Czuppon, Gy., Magyar, N., Szabó, Cs. & Falus Gy. (2019) Effect of CO₂ on the geochemical properties of carbonates. 29th Goldschmidt Conference, August 18-23, Barcelona (Spain), Goldschmidt 2019 Conference Abstracts, unpagged.
8. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Czuppon, Gy., Demény, A., Szabó, Cs., & Falus, Gy. (2019) Stable isotope study of a natural CO₂ occurrence in the Pannonian Basin. SAGES Global Climate Challenges for a Blue Green Economy, November 27-28., Edinburgh (United Kingdom)
9. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Papucs, A., Szabó, Cs., Demény, A. & Falus Gy. (2019) Dawsonite from surface environment, Covasna (Romania): preliminary results. 17th Stable Isotope Network Austria, November 8-9., Absam, (Austria)
10. **Cseresznyés, D.**, Király, Cs., Czuppon, Gy., Szabó, Cs. & Falus, Gy. (2019) Natural CO₂ occurrence in the Pannonian Basin: determination of geochemical parameters and stable isotope composition of CO₂-bearing sandstones and their implications to the fluid system. International Lithosphere Program, October 15-19., Hévíz (Hungary)

11. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Papucs, A., Kovács, I., Szabó, Cs. & Falus Gy. (2019) Determination of dawsonite stable isotope composition from Kovászna, 15th Environmental Science Conference of the Carpathian Basin, April 03-06, 2019, Kolozsvár (Transylvania), Book of Abstracts, 74-75.
12. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Szabó, Zs, Szabó, Cs., Demény, A., Dietzel, M., Purgstaller, B., Vasileios, M. & Falus, Gy. (2018) Stable isotope compositions of dawsonite and other carbonates from the West-Hungarian natural CO₂ occurrence: implication for their origin. Stable Isotope Network Austria, November 22-23, 2018, Graz (Austria), 24.
13. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Papucs, A., Kovács, I., Falus, Gy. & Szabó, Cs. (2018) Stable C, O and H isotope composition of dawsonite from Covasna: implications for the origin of CO₂. XX. Geologist Meeting in Szeklerland, October 25-28, 2018, Sepsiszentgyörgy (Transylvania), 30.
14. **Cseresznyés, D.**, Czuppon, Gy., Király, Cs., Forray, V., Papucs, A., Kovács, I., Falus, Gy. & Szabó, Cs. (2018) Stable isotope composition of dawsonite in surface environment. 9th Assembly of Petrology and Geochemistry, September 6-8, 2018. Szentkút (Hungary), 47-48.

1.3. További publikációk

Király, C., Cseresznyés, D., Magyar, N., Hatvani, I.G., Egedy, T., Szabó-Krausz., Zs., Udvardi, B., Jakab, G., Varga, G., Szalai, Z., 2023. The role of water and weathering processes in landslides in Hungarian loess sediments. *Hydrology*, 10, 4, 81. <https://doi.org/10.3390/hydrology10040081>

Cseresznyés, D., Czuppon, Gy., Szabó, Zs., Király, Cs., Szabó, Cs., 2017. Stable isotope compositions of different mineral phases found in a natural CO₂-reservoir (NW-Hungary): implication for their origin. *Energy Procedia*, 114, 2812-2818. [10.1016/j.egypro.2017.03.1399](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1399)