

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

**MINERALNO VEZIVANJE UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA U
STIJENAMA S OSVRTOM NA TE PROCESE U
GORNJOMIOCENSKIM PJEŠČENJAČKIM LEŽIŠTIMA
UGLJIKOVODIKA U SJEVERNOJ HRVATSKOJ**

Diplomski rad

Ena Husanović

N – 112

Zagreb, 2014.

Mineralno vezivanje ugljikova (IV) oksida u stijenama s osvrtom na te procese u gornjomiocenskim pješčenjačkim ležištima ugljikovodika u Sjevernoj Hrvatskoj

Ena Husanović

Diplomski rad je izrađen: Sveučilištu u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Gornje miocenski pješčenjaci u Savskoj depresiji (sjeverna Hrvatska) već su pregledani kao potencijalna meta za EOR procese temeljene na utiskivanju CO₂. Međutim, takva litologija, čak i bogata alumosilikatnim mineralima, nije najpovoljniji medij za učinkovitu sekvestraciju CO₂ u mineralima. To su, naime, ultrabazične stijene i minerali u pratnji. No, iako se procesi mineralnog vezivanja prirodno odvijaju i u pješčenjačkim ležištima u kojima se ubrizgava CO₂, nepovoljna je vremenska skala takve sekvestracije koja se izražava u razdoblju od 10⁴-10⁵ godina. Međutim, gornjomiocenski pješčenjaci u Savskoj depresiji mogu uključivati i do 25% alumosilikatnih minerala i često su lateralno izmijenjeni s prijelaznim litofacijesima između dominantno pelitnih i psamitnih, bogatih mineralima glina. Obje činjenice ukazuju na povoljno mjesto za pohranu CO₂ u takvim litofacijesima tijekom procesa mineralizacije i formiranja sekundarnih minerala. Udio i brzina mogućeg vezivanja na ovakav način, od ukupno utisnutog ugljikovog (IV) oksida, u analiziranim pješčenjacima mogli bi se dobiti tek nakon opsežnih laboratorijskih istraživanja te na temelju praćenja lokacije utiskivanja.

Ključne riječi: ugljikov (IV) oksid, mineralno vezivanje, sekundarni karbonatni minerali, miocen, pješčenjaci, Savska depresija.

Diplomski rad sadrži: 35 stranica, 10 poglavlja, 12 slika, 7 tablica, 11 izraza

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad je pohranjen u: knjižnici Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Tomislav Malvić, izv. prof.

Ocjenjivači :

1. Dr. sc. Tomislav Malvić, izv. prof.
2. Dr. sc. Zdenko Krištafor, red. prof.
3. Dr. sc. Jasna Orešković, docent

Datum obrane: 10. srpnja 2014., na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu.

Mineral trapping of carbon dioxide with emphasis on the processes in the Upper Miocene sandstone reservoirs of hydrocarbons in northern Croatia

Ena Husanović

Thesis was made: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Department of Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Upper Miocene sandstones in the Sava Depression (Northern Croatia) are already reviewed as the potential target for CO₂ based EOR process or carbonation in the reservoir brine. In general such lithology, even reach with aluminosilicate minerals, is not the most favourable rock medium for efficient CO₂ sequestration in minerals. Those are, in fact, ultramafic rocks and accompanied minerals. But, such process naturally happens in sandstones reservoirs where CO₂ is injected and subdued to carbonation. The unfavourable is time scale of such sequestration which is expressed into 10⁴-10⁵ years period. However, Upper Miocene sandstones in the Sava Depression could incorporate up to 25% of aluminosilicate minerals and often are laterally changed with transitional lithofacies between dominantly pelitic and psammitic ones, rich in clay minerals. Both facts are favourable for CO₂ storage into such lithofacies during carbonation and forming secondary minerals. The numerical rate or percentage of total injected carbon-dioxide that could be expected immobilised on such way into analysed sandstones could be given after laboratory testing and yearly based monitoring of injection wells.

Key words: carbon dioxide, carbonation, secondary carbonate minerals, Miocene, sandstones, Sava Depression.

Thesis contains: 35 pages, 10 chapters, 12 images, 7 tables, 11 chemical equations

Original in: Croatian

Thesis is deposited in: Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: PhD Tomislav Malvić, Assoc. Prof., Grad. in Geol.

Evaluators:

1. PhD Tomislav Malvić, Assoc. Prof., Grad. in Geol.
2. PhD Zdenko Krištafor, Full Prof., Grad. in Petr. Eng.
3. PhD Jasna Orešković, Assist. Prof., Grad. in Phys.

Date of defense: 10th July 2014, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ :

1.	UVOD-----	1
2.	OPĆENITO O SEKVESTRACIJI UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA PROCESOM MINERALNE POHRANE-----	5
3.	PREGLED DOSADAŠNJEG RADA NA SEKVESTRACIJI CO ₂ PROCESOM MINERALNOG VEZIVANJA-----	8
4.	CARB-FIX PROJEKT-----	12
5.	KEMIJSKE REAKCIJE IZMEĐU UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA I MINERALA U LEŽIŠTU-----	16
6.	DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA POHRANE CO ₂ U NEOGENSKE PJEŠČENJAKE SAVSKE DEPRESIJE-----	18
7.	GEOLOŠKA GRAĐA I MINERALNI SASTAV GORNJOMIOCENSKIH PJEŠČENJAKA U SAVSKOJ DEPRESIJI-----	21
8.	MINERALOŠKI SASTAV GORNJOMIOCENSKIH PJEŠČENJAKA U SAVSKOJ DEPRESIJI-----	26
9.	RASPRAVA O MEHANIZMU MINERALNE POHRANE UGLJIKOVA (IV) OKSIDA, PREDNOSTI I MANE-----	28
10.	ZAKLJUČAK-----	30
11.	LITERATURA-----	31

POPIS SLIKA:

1. **Slika 1-1.** Načini zadržavanja utisnutog CO₂ u geološkim formacijama-----2
2. **Slika 3-1.** Izgled minerala olivina, volastonita, serpentina-----9
3. **Slika 4-1.** Shematski prikaz odvijanja procesa u ležišnim stijenama i interakcije fluida za vrijeme „in situ“ mineralne sekvestracije CO₂ -----13
4. **Slika 4-2.** Geotermalna elektrana Hellisheidi i lokacija utiskivanja CO₂ -----14
5. **Slika 6-1.** Minimalni miscibilni tlak za CO₂ -----19
6. **Slika 6-2.** Promjena viskoznosti i povećanje volumena nafte zasićene s CO₂ -----20
7. **Slika 7-1.** Shematski prikaz lokacije polja Ivanić ----- 21
8. **Slika 7-2.** Litostratigrafske i kronostratigrafske jedinice polja Ivanić-----22
9. **Slika 7-3.** Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u gornjem panonu-----23
10. **Slika 7-4.** Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u donjem pontu-----23
11. **Slika 7-5.** Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u gornjem pontu-----24
12. **Slika 7-6.** Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u pliocenu i kvartaru-----25

POPIS TABLICA:

1. **Tablica 1-1.** Godišnje izmjerene koncentracije CO₂ u atmosferi na mjernoj stanici Mauna Loa od 1959. godine do danas-----4
2. **Tablica 2-1.** Minerali koji mogu dolaziti u obzir kod procesa mineralne pohrane-----6
3. **Tablica 3-1.** Procesni uvjeti direktne mineralizacije-----9
4. **Tablica 3-2.** Glavni procesni smjerovi mineralne pohrane-----11
5. **Tablica 5-1.** Popis minerala koji su bili istraživani kao potencijalni za mineralnu pohranu a spominju se u istraživačkim radovima između 2005. i 2007. godine----16-17
6. **Tablica 6-1.** Rezultati laboratorijskih istraživanja na mogućnost uspostavljanja miscibilnih uvjeta za određena naftna polja u Hrvatskoj-----18
7. **Tablica 8-1.** Tipične komponente pješčenjaka Savske depresije-----26

1. UVOD

Povećanje upotrebe fosilnih goriva i industrijske proizvodnje u prošlom stoljeću rezultirali su povećanom koncentracijom ugljikovog (IV) oksida (CO₂) u atmosferi. Obzirom da je CO₂ jedan od najizraženijih stakleničkih plinova krajnji rezultat ove povišene koncentracije su globalne klimatske promjene sa svojim, češće negativnim, posljedicama. Scenariji stabilizacije klimatskih promjena, mogu biti postignuti jedino razvojem i implementacijom različitih tehničkih i tehnoloških rješenja koja uključuju povećanje udjela alternativnih izvora u proizvodnji električne energije, povećanje učinkovitosti proizvodnje i pretvorbe energije, upotrebu alternativnih goriva u energetske postrojenjima, povećanje učinkovitosti uređaja i ostale načine smanjenja zahtjeva za energijom, kao i upotrebu otpadnog CO₂ za povrat energije, kao reagensa ili sirovine. Budući da su koncentracije CO₂ u atmosferi na alarmantno visokoj razini (posljednje izmjerene koncentracije na Mauna Loa u travnju, 2014. iznosile su 401,30 ppm) (<http://www.esrl.noaa.gov>), osim raznih mjera smanjenja emisija CO₂, potrebne su i mjere za njegovo uklanjanje iz atmosfere. Jedna od takvih mjera upravo je primjena CCS tehnologija. U tablici 1-1. dan je prikaz godišnje izmjerenih koncentracija CO₂ u atmosferi na mjernoj stanici Mauna Loa od 1959. godine do danas, od strane Državnog ureda za oceane i atmosferu (engl. *The National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*).

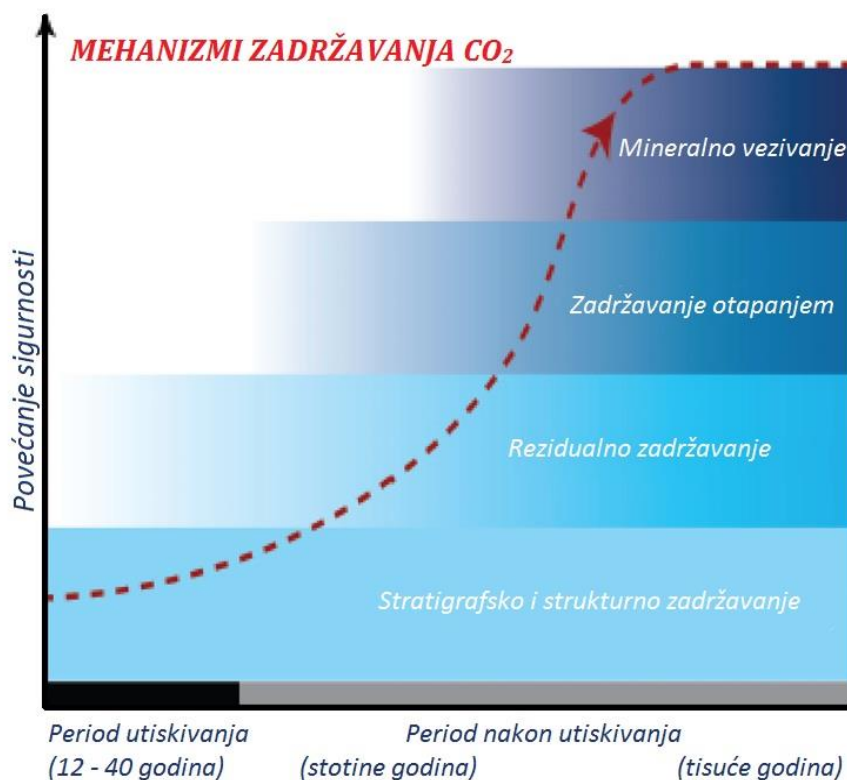
Metode hvatanja i geološke pohrane ugljikovog (IV) oksida (engl. *Carbon dioxide capture and storage methods - CCS*) imaju značajnu ulogu u smanjenju emisija nastalih ljudskom aktivnošću. Ove metode podrazumijevaju separaciju ugljikovog (IV) oksida iz industrije i elektrana, njegovo stlačivanje i transport do mjesta pohrane u svrhu dugoročnog zbrinjavanja. Za većinu procesa može se koristiti postojeća oprema i infrastruktura koja se koristi u naftnoj i plinskoj industriji. CCS tehnologija je napredovala veoma brzo iz ideje u praksu. Do brzog napretka ove tehnologije, uz početne pozitivne pilot projekte, došlo je i zbog ranijeg iskustva i već ustaljene svjetske prakse utiskivanja CO₂ u svrhu održavanja ležišne energije (engl. *Enhanced oil recovery methods – EOR*), utiskivanja slojne vode u sklopu sekundarnih metoda proizvodnje, utiskivanje prirodnog plina u podzemna skladišta plina i dr. (Forbes, 2008). Ugljikov (IV) oksid, proizveden tijekom proizvodnje nafte ili prirodnog plina, se u naftnoj industriji utiskuje u naftna i plinska ležišta s ciljem povećanja iscrpka već 40-tak godina. Od 1990. g. velika se pažnja počela posvećivati istraživanju mogućnosti utiskivanja

CO₂ ne samo u svrhu povećanja iscrpka, već i iskorištavanja geoloških formacija u svrhu trajnog zbrinjavanja CO₂ i smanjenja globalnih emisija.

Prvi projekt geološke sekvestracije ugljikovog (IV) oksida poduzela je norveška naftna kompanija Statoil sredinom 90-tih godina XX. st. na polju Sleipner Vest u Sjevernom moru. Navedenim se projektom svake godine utiskuje oko 1×10^6 t CO₂ u odobalne geološke formacije.

Najnoviji i najperspektivniji način sekvestracije CO₂ je mineralna pohrana koja se temelji na egzotermnoj reakciji CO₂ i dostupnog metalnog oksida (ili otopljenih metala), čime nastaju stabilni karbonatni minerali kao što su kalcit (CaCO₃), dolomit (CaMg(CO₃)₂), magnezit (MgCO₃) i siderit (FeCO₃). Takvi se procesi odvijaju i u prirodi čime nastaju velike količine površinskog vapnenca no za odvijanje takve prirodne reakcije potrebno je i po nekoliko tisuća godina. Iz ovog razloga mnogi svjetski znanstvenici ulažu napore kako bi se ovaj način sekvestracije razvio u prihvatljivim vremenskim ali i ekonomskim okvirima.

Na slici 1-1. prikazani su mehanizmi zadržavanja utisnutog CO₂ u stijeni s obzirom na proteklo vremensko razdoblje nakon utiskivanja. To su: stratigrafsko zadržavanje, strukturno zadržavanje, rezidualno zadržavanje, zadržavanje otapanjem i zadržavanje ugradnjom CO₂ u minerale stijena (Price i Smith, 2008; IEA, 2007; Benson, 2005).



Slika 1-1. Načini zadržavanja utisnutog CO₂ u geološkim formacijama (Price i Smith, 2008)

Na slici se može vidjeti da je CO₂ primarno zadržan zbog postojanja nepropusne krovine što ujedno predstavlja i dominantan način zadržavanja utisnutog CO₂ u utisnoj formaciji (strukturno i/ili stratigrafsko zadržavanje). Stratigrafsko zadržavanje predstavlja slučaj u kojem je utisnuti CO₂ zadržan zbog litoloških promjena u formaciji tj. nastanka nepropusne krovine. Strukturno zadržavanje predstavlja slučaj u kojem je nepropusna krovina nastala kao posljedica strukturnih promjena, npr. rasjedanja (Hrnčević, 2008; Price i Smith, 2008). Prilikom utiskivanja u naftna ležišta ili akvifere, CO₂ koji je lakši od ležišnog fluida, migrira u više slojeve utisne formacije gdje je zadržan nepropusnom krovinom. Prilikom migracije dio ugljikovog (IV) oksida ostaje zarobljen u šupljikavom prostoru formacije, tj. nastupa rezidualno zadržavanje zbog djelovanja površinske napetosti i kapilarnih tlakova. Nakon određenog vremenskog perioda od prestanka utiskivanja, doći će do otapanja CO₂ u rezidualnom slojnom fluidu (rezidualna nafta ili slojna voda) tj. do zadržavanja CO₂ otapanjem (Hrnčević, 2008; Price i Smith, 2008). Ovisno o mineralnom sastavu utisne formacije, CO₂ otopljen u slojnom fluidu, može kemijski reagirati s mineralima utisne formacije, pri čemu nastaju novi stabilni minerali. Takav način zadržavanja CO₂ u geološkoj formaciji se naziva mineralno zadržavanje i predstavlja najsigurniji način geološke sekvestracije. Prirodni proces mineralnog zadržavanja CO₂ je vrlo spor i najčešće traje više od 1000 godina (Hrnčević, 2008; Price i Smith, 2008).

Što se tiče prijenosa CO₂ od mjesta „hvatanja“ do mjesta utiskivanja, transport cjevovodom je, za sada, daleko najisplativiji i najsigurniji način (Forbes 2008), a troškovi po jedinici težine su daleko niži, nego za prirodni plin ili vodik, jer je CO₂ u kapljivoj ili nadkritičnoj fazi 10 do 100 puta veće gustoće te je zbog toga, po jedinici težine, transport CO₂ troškovno mnogo sličniji transportu nafte nego prirodnog plina ili vodika (Loš, 2009).

Transport plinovite faze ograničen je na 35 bara, jer na višim tlakovima vjerojatno je da tekuća i plinovita faza koegzistiraju (višefazni protok), što je nepoželjno. Najdjelotvorniji način transporta CO₂ je u nadkritičnom stanju, odnosno tlak mora prelaziti liniju zasićenja, koja završava na $73,9 \times 10^5$ Pa (73,9 bar), u kritičnoj točki (80×10^5 Pa, odnosno 80 bara uz određene faktore sigurnosti). Za transport ovakve faze, temperatura mora prelazi 31,1 °C (304,25 K). Uobičajeno, CO₂ se transportira pri rasponima temperatura i tlakova od 13,7 °C (286,85 K) – 43,3 °C (316,45 K), odnosno 86×10^5 Pa – 150×10^5 Pa (86 – 150 bara) (Mohitpour et al., 2007). Ako iz nekog razloga dođe do curenja CO₂, temperatura će pasti zbog isparavanja tekućeg CO₂, moguć je pad temperature i do – 78 °C (195,15 K) (što je temperatura *suhog leda* u atmosferskim uvjetima).

Tablica 1-1. Godišnje izmjerene koncentracije CO₂ u atmosferi na mjernoj stanici Mauna Loa od 1959. godine do danas (NOAA-ESRL annual data is posted at ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2/trends/co2_annmean_mlo.txt)

Godina	Izmjerena koncentracija CO₂ na NOAA	Godina	Izmjerena koncentracija CO₂ na NOAA
1959	315,97	1990	354,35
1960	316,91	1991	355,57
1961	317,64	1992	356,38
1962	318,45	1993	357,07
1963	318,99	1994	358,82
1964	319,62	1995	360,80
1965	320,04	1996	362,59
1966	321,38	1997	363,71
1967	322,16	1998	366,65
1968	323,04	1999	368,33
1969	324,62	2000	369,52
1970	325,68	2001	371,13
1971	326,32	2002	373,22
1972	327,45	2003	375,77
1973	329,68	2004	377,49
1974	330,18	2005	379,80
1975	331,08	2006	381,90
1976	332,05	2007	383,76
1977	333,78	2008	385,59
1978	335,41	2009	387,37
1979	336,78	2010	389,85
1980	338,68	2011	391,62
1981	340,10	2012	393,82
1982	341,44	2013	396,48
1983	343,03		
1984	344,58		
1985	346,04		
1986	347,39		
1987	349,16		
1988	351,56		
1989	353,07		

2. OPĆENITO O SEKVESTRACIJI UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA PROCESOM MINERALNE POHRANE

“*In situ*” mineralna pohrana (tj. u stijeni gdje se utiskuje) usko je povezana s utiskivanjem CO₂ u svrhu njegovog podzemnog skladištenja u ležišne stijene (tzv. geološka pohrana). Razlika između ova dva procesa je u tome što se prilikom mineralizacije isključivo cilja na postizanje reakcije između zemnoalkalijskih minerala sadržanih u stijeni i ugljikovog (IV) oksida, pri čemu će doći do formiranja karbonata. Reakcija između minerala koji sadrže okside metala (MO) i CO₂ zove se mineralizacija i može se izraziti sljedećom reakcijom (Sipilä et al., 2008):



Reakcija (izraz 2-1) je egzotermna, a toplina koja se otpušta u reakciji ovisi o elementima metala koji su sadržani u mineralima (za magnezijske ili kalcijske silikatne minerale: olivin - 89 kJ/mol CO₂, serpentin – 64 kJ/ mol CO₂ i volastonit - 90 kJ/mol CO₂, pri temperaturi od 298 K) Velika prednost sekvestracije ugljikovog (IV) oksida mineralnom pohranom je u procesu koji nema negativne posljedice na okoliš, a podrazumijeva trajno zbrinjavanje CO₂ u obliku karbonatnih minerala. Za razliku od ostalih procesa uklanjanja CO₂, mineralizacija omogućava sekvestraciju bez mogućnosti propuštanja i bez potrebe za naknadnim praćenjem mjesta pohrane. Teir et al. (2006) dokazali su stabilnost kalcijevih i magnezijevih karbonata prilikom izlaganja kiselim otopinama (kao što je npr. kiselina kiša), a time i nemogućnost djelovanja na lokalni ekosustav.

Energija oslobođena u procesu (izraz 2-1) navodi na zaključak da bi se takav proces možda u budućnosti mogao odvijati bez dodatnog utroška energije (u teoriji bi se ta oslobođena energija iskoristila za unapređenje samog procesa). Ovakav pristup je još uvijek isključivo teoretski te je bez realnih i „opipljivih“ rezultata. Zapravo, mnogi današnji procesi upravo imaju nedostatak zbog prevelikih energetske zahtjeva, a najveći izazov predstavlja povećanje brzine, inače ekstremno spore reakcije, bez prekomjernih ukupnih troškova procesa.

Pokušaji da se ubrza reakcija uključuju suhe i mokre metode, dodavanje aditiva, zagrijavanje i povećavanje tlaka u reaktorima, razdvajanje procesa u više faza, predobradu minerala i drugo. Postoji nekoliko elemenata od kojih mogu nastati karbonati, ali je za

zemnoalkalijske metale kalcij i magnezij, dokazano da su najprikladniji za ovu reakciju zahvaljujući svojoj obilnosti i netopivosti u prirodi.

Željezo se također predlaže za procese mineralne pohrane, ali obzirom na to da predstavlja vrlo vrijednu mineralnu sirovinu radije se primjenjuje u druge svrhe (Hujigen i Comans, 2005). Minerali od interesa, energije reakcija i količina potrebna za sekvestraciju jedinične težine CO₂, pretpostavljajući potpuno dovršenu reakciju minerala prikazani su u tablici 2-1. (Penner et al., 2004).

Tablica 2-1. Minerali koji mogu dolaziti u obzir kod procesa mineralne pohrane (Penner et al., 2004)

Mineral	Kemijska formula	Produkt završene reakcije sa CO ₂	Potrebna količina minerala [kg/kg CO ₂]
Mg Olivin	Mg ₂ SiO ₄	SiO ₂ + 2MgCO ₃	1,6
Mg Serpentin	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2SiO ₂ + 3MgCO ₃ + 2H ₂ O	2,1
Volastonit	CaSiO ₃	CaCO ₃ + SiO ₃	2,6
Bazalt	Različite	MgCO ₃ , CaCO ₃ , FeCO ₃	4,9
Magnetit	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ + FeCO ₃	5,3

Seifritz (1990) prvi put spominje mineralizaciju kao koncept smanjenja ugljikovog (IV) oksida. Nakon što su silikatni minerali (olivin, serpentin i volastonit) kao i bazaltne stijene identificirani kao najprikladnije mineralne/litološke sredine za mineralnu pohranu CO₂ u njima, istraživanja su se ubrzala i ubrzo podijelila na nekoliko različitih tehnoloških pristupa vezivanju CO₂. Proces izravnog vezivanja odvija se u jednom koraku dok se pri neizravnim procesima prvo izdvajaju kalcij i magnezij iz minerala, a tek zatim u sljedećim koracima dolazi do naknadnog prelaska u karbonate. Masa minerala koja je potrebna za vezivanje CO₂ u karbonate nalazi se u rasponu između 1,8 i 3 t minerala/t CO₂.

Isplativost projekta mineralne pohrane u većim razmjerima će biti testirana u pilot postrojenju u Newcastleu, Australija od strane Green Mag Grupe. Sveučilište u Newcastleu, kemijski laboratorij Orica i inovacijska kompanija Green Mag Group zajednički su provodili ispitivanja zadnjih šest godina kako bi došli do prvih rezultata trajnog i sigurnog odlaganja CO₂, a potrošiti će oko 9 milijuna \$ sljedeće četiri godine za izradu pilot postrojenja

(reaktora). (<http://mineralcarbonation.com/>, <http://www.abc.net.au/news/2013-08-23/world-first-pilot-plant-will-turn-carbon-dioxide-into-rock/4908324>)

Nakon obrade, većina dobivenog materijala se planira skladištiti u zemlju, ali i koristiti kao građevinski materijal. Također, u zadnje vrijeme se sve više pažnje pridaje islandskom CarbFix projektu, koji će biti spomenut nešto kasnije u tekstu.

3. PREGLED DOSADAŠNJEG RADA NA SEKVESTRACIJI CO₂ PROCESOM MINERALNOG VEZIVANJA

Međunarodna agencija za energiju, u protokolu za stakleničke plinove (engl. *The International Energy Agency, Greenhouse Gas Protocol Programme - IEA GHG*; <http://www.ghgprotocol.org/Third-Party-Databases/IEA-GHG-Programme>) je 2000. godine objavila tehnološku procjenu koja uzima u obzir sedam tehnoloških pristupa mineralnoj sekvestraciji CO₂ te zaključila da svi imaju nedostatak u vidu velikih troškova i prekomjerne potrošnje energije. Također, indirektni procesi mineralnog vezivanja procijenjeni su kao najpodobniji za daljnja istraživanja obzirom na mogućnost bržeg odvijanja kemijskih reakcija. Studije u Nacionalnom laboratoriju Los Alamos, SAD, (Lackner et al., 1997) dovele su do zaključka da se mineralnim vezivanjem ugljikovog dioksida u obliku plin-krutina pri višim temperaturama i tlaku (500°C, 340 x 10⁵ Pa) postiže do 25 % mineralne izmjene nakon samo dva sata s česticama serpentina od 100 μm. Daljnji rad u Finskoj (Zevenhoven, 2010) pokazao je kinetiku reakcije za plin-krutina slučaj, koji se može usporediti sa direktnim (razvodnjenim) vodenim procesom razvijenim u Albany Istraživačkom centru; SAD (engl. *Albany Research Center – ARC*) koristeći NaHCO₃ i NaCl pri 150 x 10⁵ Pa i 155°C za serpentin (O'Connor et al., 2005). Nakon 2000. godine, mineralizacija industrijskim otpadom i nusproizvodima kao što su čelična šljaka, otpadni cement ili beton i pepeo, koji često sadrže značajne količine kalcija od koji se mogu dobiti karbonati, također sve više privlači pozornost.

Ovisno o tipu sirovine korištene za direktne mineralizacijske procese, mogu se primjenjivati različiti procesni uvjeti. Tablica 3-1. prikazuje optimalne uvijete procesa mineralnog vezivanja (Gerdemann et al., 2007). Potrebni su visoki tlakovi kako bi se postiglo razumno vrijeme reakcije i učinkovitost pretvorbe (super-kritični tlak CO₂ pri standardnoj atmosferskoj temperaturi je oko 79 x 10⁵ Pa). Ovi agresivni procesni uvjeti ukazuju na iznimno visoke tehničke i ekonomske rizike. Uz tablicu dana je i slika 3-1. na kojoj su prikazana tri najvažnija minerala koja se uzimaju u obzir prilikom procesa mineralnog vezivanja (olivin, volastonit i serpentin).

Tablica 3-1. Procesni uvjeti direktne mineralizacije (Zevenhoven et al., 2007)

Mineral	Kemijska formula	Temp. [°C]	Tlak CO ₂ [Pa]	Otopina aditiva	Prelazak u karbonate nakon jednog sata [%]
Olivin	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	185	150 x 10 ⁵	0.64M NaHCO ₃ 1M NaCl	49,5%
Volastonit	CaSiO ₃	100	40 x 10 ⁵	voda	81,8%
Serpentin	(Mg, Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	155	115 x 10 ⁵	0.64M NaHCO ₃ 1M NaCl	73,5%



Slika 3-1. Izgled minerala olivina, volastonita, serpentina

(http://www.inandaroundtheadirondackpark.com/Adirondack_Rocks.htm)

Uzimajući u obzir temperaturu reakcije; porastom temperature u procesu dolazi do porasta brzine reakcije. Međutim, termodinamički uvjeti predstavljaju prepreku u stabilnosti karbonata i temperatura se može povećavati samo do određene razine (ovisno o tlaku). Na primjer, pri tlaku CO₂ od 10⁵ Pa (1 bar) MgCO₃ stabilan je do temperatura oko 400 °C, dok je pri tlaku CO₂ od 35 x 10⁵ Pa (35 bar) MgCO₃ stabilan i do 550 °C (Zevenhoven et al., 2006). Ovo znači da je pri visokim egzotermnim temperaturama za odvijanje dovoljno brze reakcije prelaska u karbonate potrebna regulacija tlaka. Sipilä et al., (2008) naveli su kako se čini da izravni vodeni proces mineralizacije najviše obećava.

Međutim, iako su se uspjeli postići visoki stupnjevi prelaska u minerale i prihvatljive brzine reakcije, proces je još uvijek ekonomski prezahtjevan kako bi se mogao primijeniti u većim razmjerima. Skupi procesi predobrade koji imaju za cilj ubrzanje same reakcije trebali bi se ili poboljšati ili zaobići kako bi ova metoda sekvenciranja CO₂ mogla biti konkurentna ostalim CCS tehnologijama.

Primjena prijašnjih „*ex-situ*“ studija na „*in-situ*“ mineralnu sekvestraciju mogla bi dovesti do obećavajućih rezultata. Sljedeći logični korak je pokušaj izvođenja ovih reakcija „*in-situ*“, gdje bi naslage na dubini od oko 1 km mogle omogućiti dovoljan tlak i toplinu koji bi doveli do reakcije pretvaranja CO₂ u karbonatne stijene unutar prihvatljivog vremena (O'Connor et al., 2001).

McKelvy et al. započeli su 2006. godine sa „*in situ*“ uvjetima mineralne pohrane sa reakcijskim sustavom koji im omogućuje kontrolu širokog spektra procesnih uvjeta. Hansen et al., (2005) također su proučavali „*in situ*“ mineralne reakcije povezane sa listvenitom. Yajima et al., (2006) analizirali su reakcije serpentina i CO₂ pri tlaku od 10 bara, u trajanju od osam dana i pri temperaturi od 50°C. Eksperimenti su rezultirali omjerom karbonata 1,7 – 10 vol. % u obliku FeCO₃ s 25 % magnezija. Ova pretvorba dovela je do stope fiksacije CO₂ od 1,4 – 5,4×10⁻⁹ mol CO₂/cm² po danu, što je dokazalo mogućnost sekvestracije CO₂ u naslagama serpentina (Sipilä et al., 2008). Zaključno, kroz godine su razvijeni različiti procesni smjerovi za postizanje reakcija mineralizacije, napravljeni su brojni eksperimenti od strane različitih autora. U tablici 3-2. dan je pregled glavnih procesnih smjerova te njihov kratki opis. Iako su mnogi od tih procesa već i napušteni iz različitih razloga, istraživanje oko mineralne pohrane, pogotovo one vezane uz vodenu reakciju minerala i dalje se nastavlja.

Tablica 3-2. Glavni procesni smjerovi mineralne pohrane

DIREKTNE METODE		INDIREKTNE METODE			DRUGO
Najjednostavniji pristup, pogodan za mineralnu pohranu u jednom procesnom koraku ili za mineralizaciju u podzemlju		Proces je podijeljen u dva koraka: Reaktivna komponenta (magnezij ili kalcij) se prvo ekstrahira iz sirovine (u obliku oksida ili hidroksida); a zatim dolazi do reakcije sa CO ₂ i formiranja željenih karbonata			Procesi koji su u razmatranju, ali još uvijek samo u teoriji i bez eksperimentalnih rezultata
Plinoviti CO₂ i čvrsti minerali (suhi proces)	Vodeni procesi	Višestupanjski plin-krutina	Proces s octenom kiselinom	Dvostupanjski vodeni	Podzemni slani vodonosnici, ubrzano trošenje vapnenaca.
Reakcije između oksida metala i CO ₂ . Potencijal za proizvodnju pare visoke temperature ili struje Nedostatci su mala brzina, termodinamička ograničenja i neodrživost u industrijske svrhe	Najviše obećavajuća alternativna metoda mineralizacije CO ₂ do danas. Proces moguće ostvariti i u podzemnim stijenama.	Mineralizacija Mg(OH) ₂ brža nego kod MgO; proces podijeljen u tri koraka: 1) proizvodnja MgO u atmosferskom reaktoru, 2) hidriranje MgO 3) pretvaranje u karbonate pri povišenim tlakovima	Dvostupanjski proces: Octena kiselina se koristi za ekstrakciju kalcija iz minerala bogatih kalcijem	Cijela reakcija podijeljena u dva koraka; ekstrakciju i taloženje	

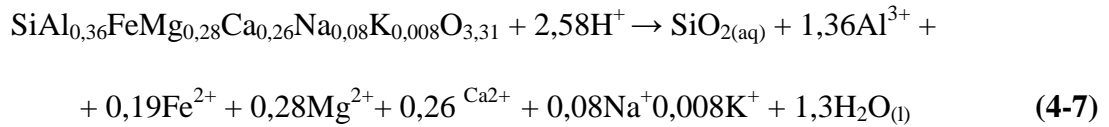
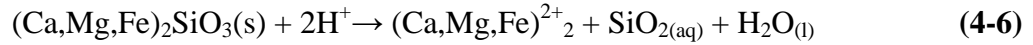
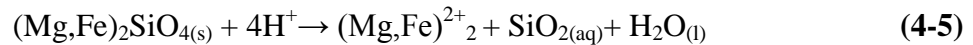
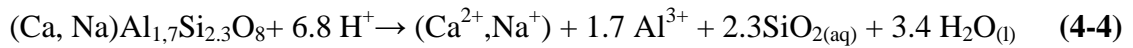
4. PROJEKT CARB-FIX

U zadnje vrijeme se sve više pažnje pridaje islandskom projektu CarbFix koji je kombinacija industrijskog i akademskog pilot programa, a razvijenim kako bi se ocijenila mogućnost „*in situ*“ mineralne sekvencije CO₂ u bazaltne stijene. Voditelji programa su Reykjavik Energy, Institut za geologiju na Islandskom sveučilištu (engl. *Institute of Earth Science*), Geološki institut - Lamot – Doherty geološki opservatorij na Kolumbijskom sveučilištu u New Yorku (engl. *Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University*) Nacionalni centar za istraživanje Sveučilišta u Toulouseu (franc. *Centre national de la recherche scientifique – CNRS*). Specifičnost ovog projekta je i u povezanosti sa Hellisheidi geotermalnom elektranom iz koje se izdvojeni CO₂ transportira na mjesto utiskivanja. Ovo je prvi CCS projekt u svijetu usmjeren na optimiranje mineralnog vezivanja u podzemlju. Umjesto direktnog utiskivanja ugljikovog (IV) oksida u geološke formacije, razvijena je tehnologija otapanja CO₂ u vodi za vrijeme utiskivanja što predstavlja velika poboljšanja procesa u smislu sigurnosti (hvatanje CO₂ otapanjem).

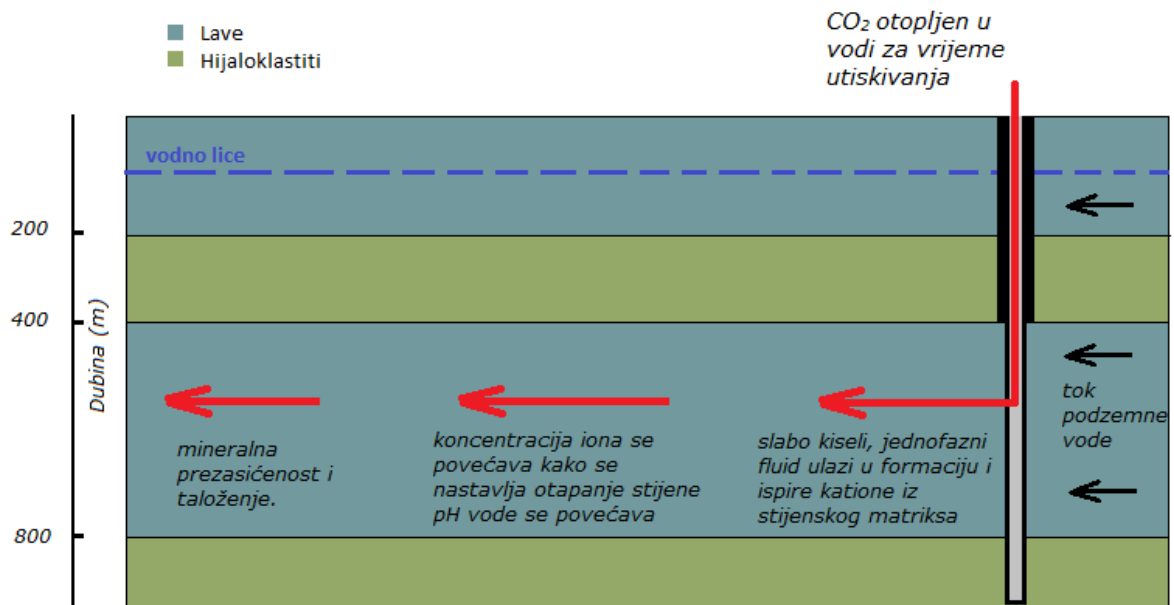
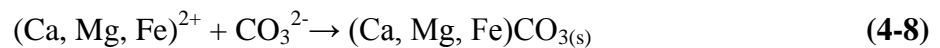
Osnovni koncept CarbFix projekta je otapanje CO₂ u vodi prije nego je raspršen kao jednofazni fluid unutar šupljikavih prostora bazaltne stijene. Otapanjem CO₂ nastaje karbonska kiselina (H₂CO₃), čijom disocijacijom dolazi do stvaranja bikarbonatnih (HCO₃⁻) i karbonatnih iona (CO₃²⁻). Ove reakcije prikazane su slijedećim kemijskim formulama (izrazi 4-1 – 4-3):



Plagioklas ((Ca,Na)Al_{1,7}Si_{2,3}O₈), piroksen ((Mg,Fe)₂SiO₄) i olivin ((Ca,Mg,Fe)₂SiO₃) su najčešći minerali bazaltnih stijena u koje se pohranjuje CO₂ u sklopu CarbFix projekta. Često se pojavljuje i bazaltno staklo. Kada ovi materijali dođu u kontakt sa kiselim fluidom prvo dolazi do otapanja i ispiranja kationa kao što su Ca²⁺, Mg²⁺ i Fe²⁺ iz matriksa stijene. Reakcije 4-4 – 4-7 prikazuju otapanje plagioklasa, piroksena, olivina i bazaltnog stakla.



Nakon otapanja kao što je prikazano reakcijama 4-4 – 4-7 dolazi do povećanja pH vrijednosti fluida u stijeni te se povećava i koncentracija ispranih kationa, kao što je prikazano na slici 4-2. Pri određenoj koncentraciji voda postaje prezasićena s obzirom na sekundarne minerale (kao što su karbonati) te se oni počinju taložiti kako pokazuje reakcija 4-8.

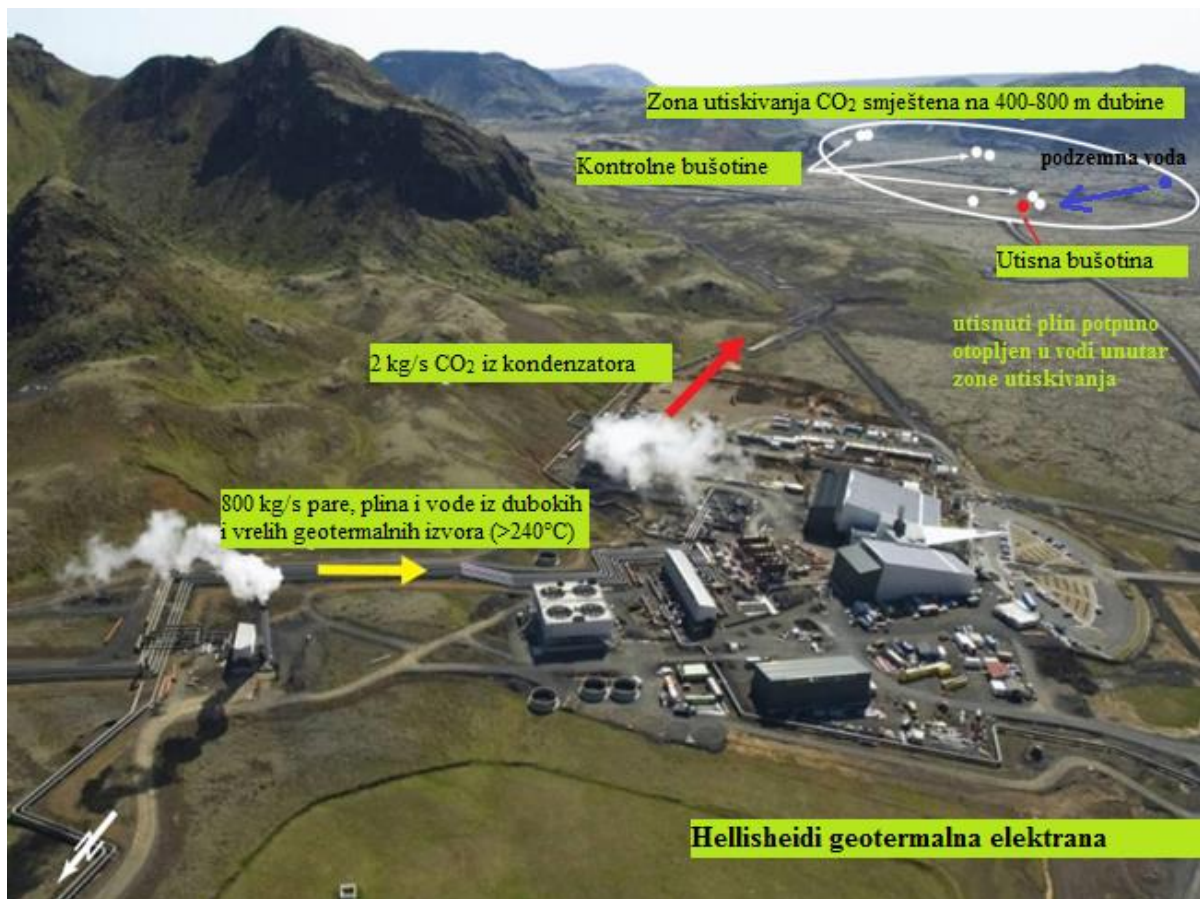


Slika 4-1. Shematski prikaz odvijanja procesa u ležišnim stijenama i interakcije fluida za vrijeme „in situ“ mineralne sekvestracije CO₂

Kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnezit (MgCO_3) i siderit (FeCO_3) su među mogućim mineralima koji tvore karbonate no teško je zapravo točno predvidjeti koji će se od navedenih minerala taložiti uslijed utiskivanja CO_2 te do kojeg stupnja formirati.

Uzete su u obzir i analoške obrade sa prirodnim mineralnim izmjenama koje su se odvijale na sličnim lokacijama u bazaltnim stijenama na Grenlandu, te je zaključeno da su na izmjene najviše utjecale visoke koncentracije CO_2 te da je najvjerojatnije formiranje karbonata povećanjem koncentracija CO_2 . Analogijom je također dan uvid u vrstu sekundarnih minerala koje bi se moglo očekivati nakon utiskivanja CO_2 u bazaltne stijene.

Različite mjere se mogu poduzimati kako bi se povećala brzina nastanka karbonata nakon utiskivanja CO_2 u bazaltne stijene. Najvažnije je povećati koncentraciju bivalentnih kationa povećanjem stope otapanja matriksa. Povećanje reaktivnosti, odnosno brzine reakcije može se postići povećanjem temperature i parcijalnog tlaka CO_2 .



Slika 4-2. Geotermalna elektrana Hellisheidi i lokacija utiskivanja CO_2
(Aradottir E. et al, 2011)

Uz islandski CarbFix projekt, jedan od sedam partnera Ministarstva za energetiku SAD-a za CCS (engl. *Department of Energy – DOE*), Big Sky Regional Partnership provodi pilot utiskivanja CO₂ u Columbia River Basalt kako bi proučavali „*in situ*“ mineralizaciju CO₂ (<http://www.bigskyco2.org/>).

5. KEMIJSKE REAKCIJE IZMEĐU UGLJIKOVOG (IV) OKSIDA I MINERALA U LEŽIŠTU

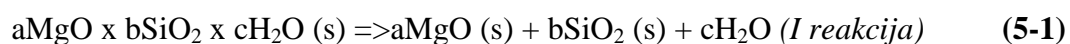
Postoji nekoliko različitih elemenata koji mogu sudjelovati u reakcijama nastajanja karbonata no zemnoalkalijski metali, kalcij i magnezij, su se pokazali najprikladnijima zahvaljujući svojoj rasprostranjenosti i netopivosti u prirodi. Istraživani su različiti materijali (minerali), a pokazani su u **tablici 5-1.** (Sipilä et al., 2008).

Tablica 5-1. Popis minerala koji su bili istraživani kao potencijalni za mineralnu pohranu a spominju se u istraživačkim radovima između 2005. i 2007. godine (Sipila et al., 2008)

MINERALI	FORMULA/SASTAV
Feldspati	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Forsterit	Mg_2SiO_4
Glaukonit	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1,2-2}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4 \times (\text{Si}_{7-7,6}\text{Al}_{1-1,4}\text{O}_{20})(\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}$
Ilmenit	FeTiO_3
Magnetit	Fe_3O_4
Olivin	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$
Opoka	uglavnom CaCO_3 , SiO_2 , hematit i muskovit
Pirokseni	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + (\text{Fe}, \text{Al})$
Serpentin	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Volastonit	CaSiO_3
Ca Silikat	$\text{CaSiO}_3, \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
Enstatit	MgSiO_3
Hidromagnezit	$(\text{MgCO}_3)_4 \times \text{Mg}(\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$
Magnezij oksid (periklas)	MgO
Mervinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Magnezijev karbonat trihidrat	$\text{MgCO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$

STIJENE	FORMULA/SASTAV
Živo vapno	CaO
Vapnenac	CaCO ₃ CaO
Magnezit	MgCO ₃
Kalcijev hidroksid	Ca(OH) ₂ (Ca,Na) ₂ (Mg,Al)(Si,Al) ₃ O ₇

Međutim, upotreba silikata temeljenih na magneziju, $x\text{MgO} \times y\text{SiO}_2 \times z\text{H}_2\text{O}$, je favorizirana zbog njihove dostupnosti u velikim količinama širom svijeta (Zevenhoven et al., 2002). Najdostupniji takvi silikati su olivini, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, i serpentine, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, istaknuti u tablici 5-1. Kemijske reakcije nastanka karbonata prikazane su izrazima 5-1 i 5-2



Obje reakcije su egzotermalne (otpušta se 64 kJ/mol kod serpentinita ili 90 kJ/mol za čiste olivinske ili fosteritne minerale).

6. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA POHRANE CO₂ U NEOGENSKE PJEŠČENJAKE SAVSKE DEPRESIJE

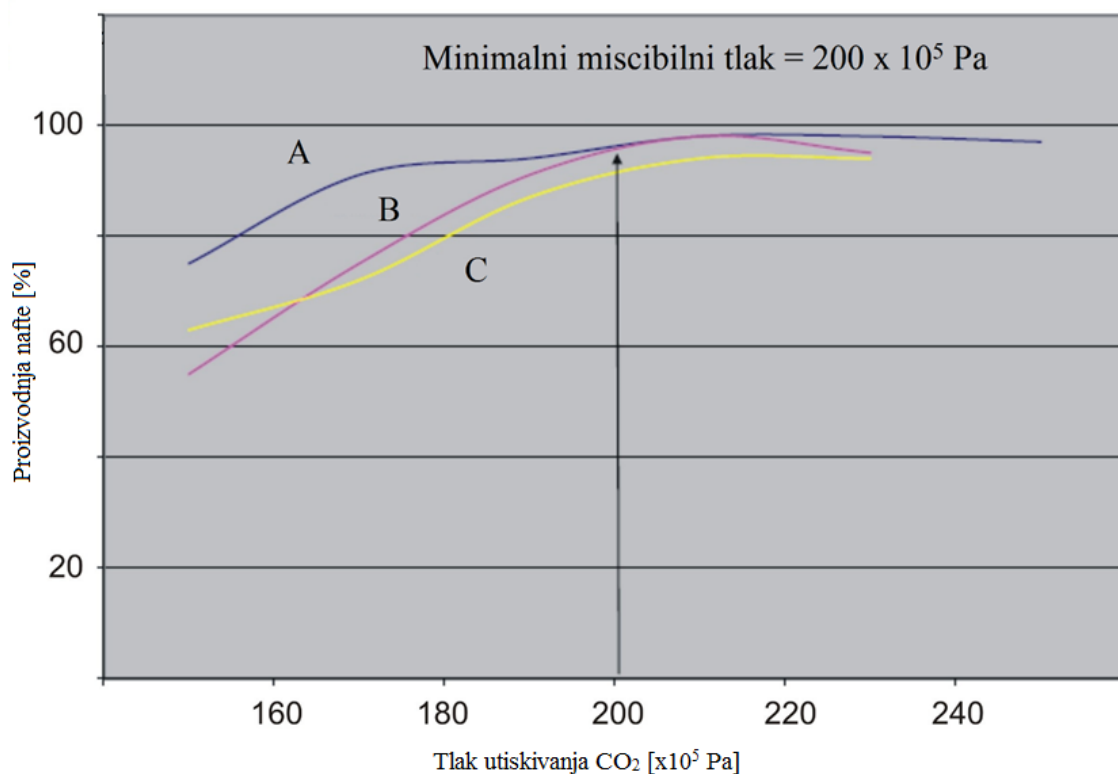
Istraživanja mogućnosti primjene metoda povećanja iscrpka nafte (engl. *Enhanced oil recovery methods – EOR*) na hrvatskim poljima rađena su u periodu između 1978. i 1998. godine. Rezultati tih istraživanja su pokazali primjenjivost ovog procesa na neka od tih ležišta. Napravljene su brojne laboratorijske studije koje su dokazale pozitivne utjecaje primjene CO₂ u svrhu povećanja iscrpka nafte, i to: (a) značajno smanjenje viskoznosti nafte i povećanje viskoznosti vode, (b) promjene u gustoćama nafte i vode, (c) bubrenje nafte, (d) isparavanje nafte, (e) povećanje propusnosti ležišnih stijena, (f) promjene u sposobnosti močenja stijene, (g) mogućnost pojave režima otopljenog plina (Al-Jarba i Al-Anazi, 2009; Sečen, 2006). Iako je istiskivanje nafte moguće i u miscibilnim i imiscibilnim uvjetima, u miscibilnima dolazi do potpunog svladavanja kapilarnih sila koje zadržavaju rezidualnu naftu u pornom prostoru. Uspostavljanje miscibilne zone ovisi o tlaku, temperaturi, ležišnim stijenama te sastavu nafte (Taberet et al., 1997). Rezultati laboratorijskih istraživanja na mogućnost uspostavljanja miscibilnih uvjeta za određena naftna polja u Hrvatskoj prikazani su u tablici 6-1.

Tablica 6-1. Rezultati laboratorijskih istraživanja na mogućnost uspostavljanja miscibilnih uvjeta za određena naftna polja u Hrvatskoj (Sečen, 2006)

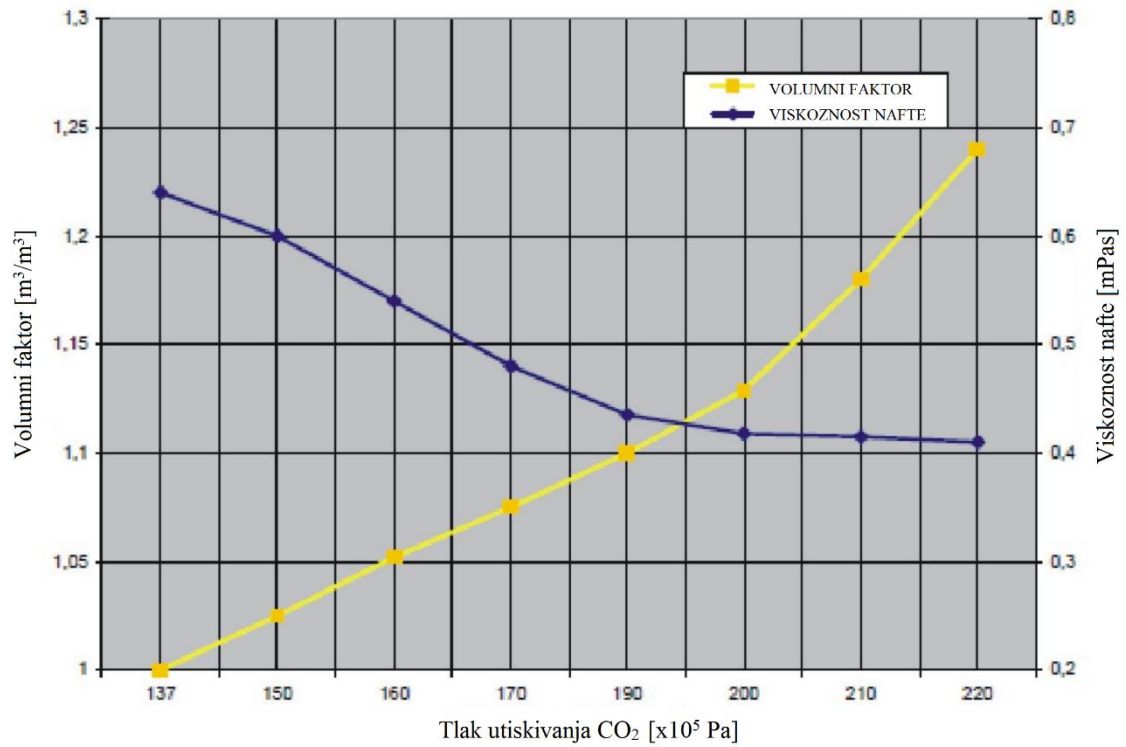
Polje	Početni uvjeti				Svojstva nafte (bez CO ₂)			Svojstva nafte zasićene sa CO ₂			
	Dubina [m]	Tlak [x10 ⁵ Pa]	Temp. [°C]	Tlak zasićenja [x10 ⁵ Pa]	R _s [m ³ /m ³]	B _{oi}	μ _o [mPas]	Miscibilni tlak [x10 ⁵ Pa]	CO ₂ otopljen u nafti [m ³ /m ³]	Volumni faktor stijene	Viskoznost [mPas]
Žutica	1895	219	111	121	79	1,31	0,63	190	110	1,140	0,42
Ivanić	1580	183	98	124	62	1,22	0,78	200	62	1,180	0,49
Obod	2075	300	137	172	79	1,32	0,74	272	125	1,288	0,45
Števkovica	2380	330	137	107	29	1,21	1,00	273	190	1,338	0,56
Beničanci	1890	195	123	155	71	1,26	1,42	273	28	1,080	1,05
Šandrovac	900	80	60	78	48	1,15	2,15	175	8,5	1,015	0,52
Lepavina	600	59	66				15,30		48	1,093	7,50

Rezultati su pokazali da je naftno polje Ivanić najprikladniji kandidat za primjenu EOR metoda. Testovima su određeni (Goričnik i Domitrović, 2003; Perić i Kovač, 2003) topivost CO₂, bubrenje nafte zbog djelovanja CO₂, povećanje i smanjenje volumena; CO₂–nafta minimalni miscibilni tlak i efikasnost istiskivanja nafte koristeći CO₂ u različitim ležišnim uvjetima, uključujući tlak, temperaturu i zasićenje fluidima. Napravljena su opsežna laboratorijska istraživanja kako bi se utvrdila termodinamička interakcija utisnutog CO₂ i ležišne nafte (Goričnik i Domitrović, 2003; Perić i Kovač, 2003). Minimalni miscibilni tlak, između 190 i 200 bara (slika 6-1.), određen je ispitivanjima metodom istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera (engl. „*slim-tube*“ tests). Analize iscrpka nafte i povećanja iscrpka pokazale su da su metode izmjeničnog injektiranja vode i plina (engl. *water-alternate-gas – WAG*) najprimjerenije.

Rezultati dobiveni u laboratoriju pokazali su da su utiskivanja CO₂ u ležišta polja Ivanić smanjila viskoznost nafte za 30 % te povećala bubrenje za 17 % (slika 6-2.). Karakteristike polja Ivanić su: poroznost između 21,5 i 23,6 %, propusnost između 14 i 80 x 10⁻¹⁵ m² i početno zasićenje vodom između 28 i 38,5 % (Malvić, 2008; Perić i Kovač, 2003).



Slika 6-1. Minimalni miscibilni tlak za CO₂ (Goričnik i Domitrović 2003; Novosel 2009)



Slika 6-2. Promjena viskoznosti i povećanje volumena nafte zasićene s CO₂
(Goričnik i Domitrović 2003; Novosel 2009)

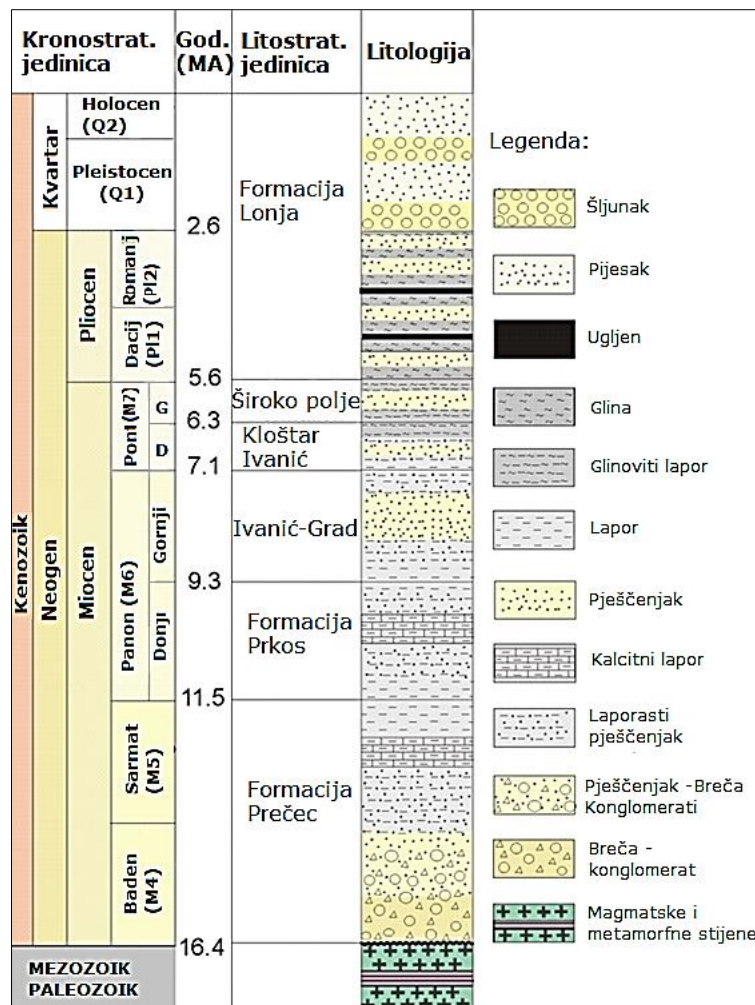
7. GEOLOŠKA GRAĐA I MINERALNI SASTAV GORNJOMIOCENSKIH PJEŠČENJAKA U SAVSKOJ DEPRESIJI

Savska Depresija je smještena 40 km jugoistočno od Zagreba (slika 7-1.) i sadrži brojna područja u kojima su nakupljeni ugljikovodici u gornjomiocenskim pješčenjacima. Na distribuciju i strukturu pješčenjaka snažno su utjecali taložni paleookoliši i taloženje iz turbidita jezerskih, uglavnom bočatih okoliša (Malvić, 2012). Cijela kronostratigrafija i litostratigrafija koja vrijedi za hrvatski dio Panonskoga bazenskog sustava je dana na slici 7-2. Najvažnija ležišta ugljikovodika na polju Ivanić, koja su dio plana utiskivanja CO₂ su gornjopanonske starosti. Ona su neformalno nazvan ležištima "Gama serije". Postoji sedam određenih pješčenjakah oblika stvorenih jedinstvenim taložnim zbivanjima, koji su nastali tijekom gornjeg panona u jezerskim okruženjima s posljedičnim djelovanjem turbiditskih struja. Litološki, oni su sitnozrnati (mineraloški dominiraju kvarc i tinjac) pješčenjaci u izmjenama s laporima i kalcitnim laporima, opisani npr. u Novak et al. (2013), Malvić (2012), Novak Zelenika (2012) te Velić et al. (2011).

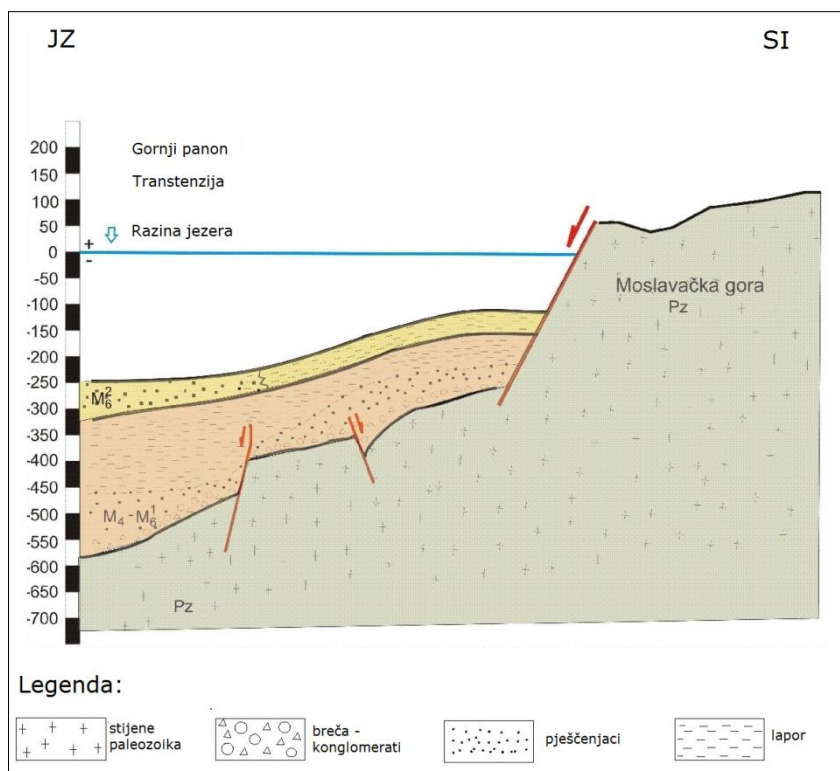


Slika 7-1. Shematski prikaz lokacije polja Ivanić (Novak et al., 2013)

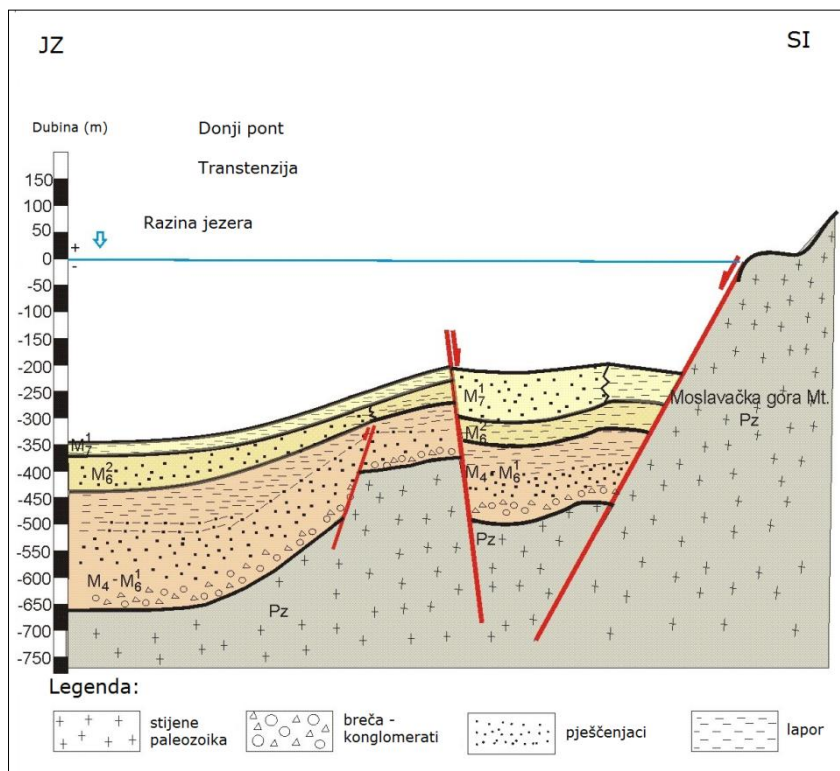
Taložni modeli tijekom gornjeg miocena, pliocena, pleistocena i holocena mogu se jasno vidjeti na slikama iz Novak Zelenika (2012). Takvi konceptualni modeli (slike 7-3. – 7-5.) su rekonstruirani na temelju podataka dobivenih iz strukturnih karata i paleotektonskih profila koje su objavili Velić et al. (2011) za susjedno polje Kloštar. Međutim, ta dva polja, Ivanić i Kloštar, dijele gotovo istu taložnu povijest, litologiju i litostratigrafiju (samo pojedina ležišta imaju različite neformalne nazive) i strukturni razvoj. Zahvaljujući opsežnim analizama koje su dali Velić et al. (2011) bilo je lako povezati i proširiti rezultate i zaključke na strukture polja Ivanić. Na pojedinim slikama (7-3. – 7-5.) vidljivo je da je druga transtenzija (Malvić i Velić, 2011; Malvić, 2012), dominirala tijekom gornjega panona i donjega pontu u zapadnom dijelu Savske depresije, kao i na cijelom području hrvatskog dijela Panonskog bazenskog sustava. Na vremenskom prijelazu iz gornjeg panona u donji pont, pojavljuje se veliki rasjed, što je uzrokovalo dizanje SI dijela (slika 7-4.) i duž cijele JZ granice Moslavačke gore s utjecajem na okolne strukture kao što su Ivanić i druge.



Slika 7-2. Litostratigrafske i kronostratigrafske jedinice polja Ivanić (Novak et al., 2013)

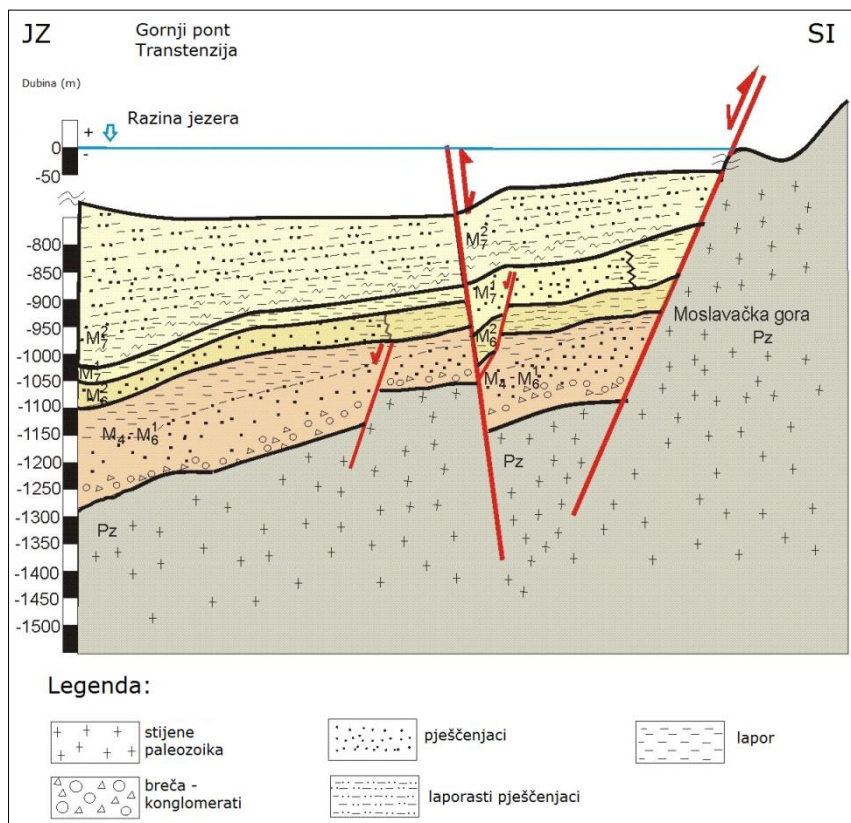


Slika 7-3. Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u gornjem panonu (Novak Zelenika, 2012)

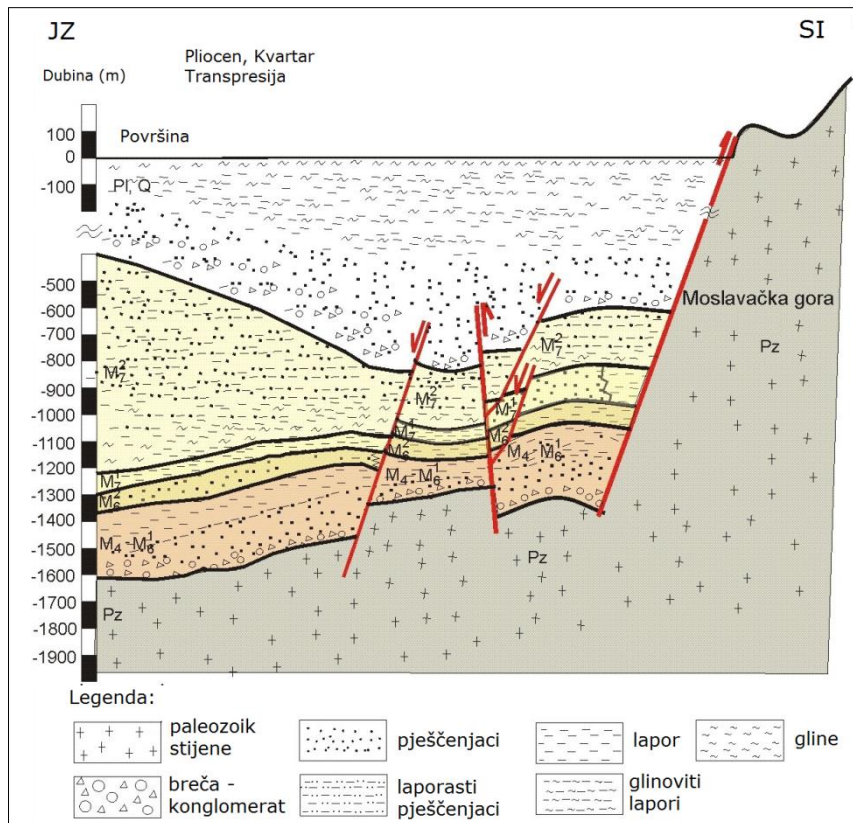


Slika 7-4. Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u donjem pantu (Novak Zelenika, 2012)

Glavni rasjed stvorio je dublji jezerski okoliš početkom donjega pontu u većem dijelu Savskoga jezera. Time su se vjerojatno pojavila dva aktivna izvora materijala. Onaj raniji, prvi i glavni izvor bile su Istočne Alpe, mineraloški i paleotektonski dokazan izvor klastita za sve turbiditne događaje koji su se u Hrvatskom Panonskom bazenskom sustavu odvijali tijekom gornjega miocena (npr. Vrbanac et al., 2010). Međutim, rasjednute i strme granice uzdignutog paleoreljefa duž granice Savske depresije i Moslavačke gore su tipičan primjer makrostrukture koja su okarakterizirana lokalnim erodiranim materijalom transportiranim uglavnom manjim aluvijalnim lepezama. Za vrijeme kasnog pontu počela je II. transpresija (Malvić i Velić, 2011; Malvić, 2012) koja traje još i danas (slike 7-5. i 7-6.), zapadni dio Savske depresije se postepeno punio naslagama (slika 7-5.) te vremenom prešao u stvarni kontinentalni okoliš (slika 7-6.) s mjestimično malim naslagama. Karakter glavnih normalnih rasjeda promijenjen je u reverzni karakter, a samo su oni manji u vrhu strukture ostali s malim normalnim pomakom. Razdoblje II. transpresije bilo je također i vrijeme kada su nastale brojne antiklinale duž SZ granice Savske depresije, na način kako je to prikazan na slikama 7-5. i 7-6. kod oblikovanja strukture Kloštar.



Slika 7-5. Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u gornjem pontu (Novak Zelenika, 2012)



Slika 7-6. Evolucija strukture Kloštar duž JZ granice Moslavačke gore u pliocenu i kvartaru (Novak Zelenika, 2012)

8. MINERALNI SASTAV GORNJOMIOCENSKIH PJEŠČENJAKA U SAVSKOJ DEPRESIJI

Gornjomiocenski pješčenjaci u Savskoj depresiji su sitno do srednjozrnati s dimenzijama čestica između 30 i 500 μm . Pješčenjaci su uglavnom bez većih umetaka pelitnih čestica ili stijena, poput lapora ili glinjaka. Mineraloški su relativno homogeni, a mjestimično u prijelaznim litofacijesima mogu sadržavati određene količine kalcitnog cementa i gline. Čisti se pješčenjaci uglavnom sastoje od fragmenata kvarcnih i dolomitnih stijena. Manje su zastupljeni tinjci, izmijenjeni feldspati, kloriti te fragmenti stijena kao što su čertovi, kvarciti i tinjčevi škrljavci. Tipične komponente pješčenjaka su (Tadej et al., 1996) kvarc - SiO_2 (40-50%), dolomit - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (15-25%), tinjci - $\text{K/Na-Al}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ (10-15%), K-feldspati - KAlSi_3O_8 (5-10%), i cement (5-20%). Veličine pora u pješčenjacima kreću se oko 10-15 μm , rijetko do 100 μm . Matriks je sastavljen od karbonatno-silikatnog cementa (sačinjenog od dolomita, kalcita, sericita i kvarca) s veličinama kristala oko 5 μm i ponekad česticama gline.

Tablica 8-1. Tipične komponente pješčenjaka Savske depresije

Mineralni sastav		Formula	%	Veličina čestica [μm]
Kvarc		SiO_2	40-50	30-500
Dolomit		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	15-25	
Tinjci		$\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	10-15	
		$\text{NaAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$		
K-feldspati		KAlSi_3O_8	5-10	
Cement	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	5-20	5
	Kalcit	CaCO_3		
	Sericit	$\text{Na/KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$		
	Kvarc	SiO_2		

U tablici 8-1. prikazan je dominantni sastav pješčenjaka gornjeg miocena iz Savske depresije. Može se zaključiti da analizirani pješčenjaci nemaju veliki kapacitet vezivanja CO₂ zbog nedostatka:

- (1) zemnoalkalijskih metala (Ca i Mg) u formama prirodnih minerala (kao što su olivin, serpentin i vulastonit) i/ili
- (2) fragmenata bazaltnih stijena.

Prema Baines i Wordenu (2004), dodavanje CO₂ čistom kvarcnom pješčenjaku (ili pješčenjaku gdje su reaktivni alumosilikati uglavnom odsutni) neće imati za posljedicu pohranu CO₂, nego će jednostavno zasititi vodu, a zatim se izgradi zasebna plinska faza, ovisno o termodinamičkim odnosima u ležištu. Međutim, CO₂ dodan pješčenjaku s karbonatnim cementom, opet bez reaktivnih alumosilikatnih minerala, će izazvati djelomično otapanje, ali ne vezivanje ili skladištenje u krutoj fazi, odnosno nove minerale.

Ugljik (IV) oksid će u pješčenjacima izazvati otapanje alumosilkata, a ako silikatni minerali sadrže kalcij, magnezij ili željezo dogodit će se cementacija sekundarnim karbonatima. To u svakom slučaju nije učinkovit proces gledano obzirom na vremensko razdoblje ljudskoga vijeka. Baines i Worden (2004) tvrde da su i vrlo šupljikava pješčenjačka ležišta ispunjena velikim količinama CO₂ koja su prije 8000 - 100000 godina sadržavala obilje reaktivnih alumosilikatnih minerala, a danas pokazuju samo dokaze minimalnih količina CO₂ koje su se sekvistirale u mineralima ležišnih stijena. Time želi istaknuti dugotrajnost takvoga procesa u podzemlju.

9. RASPRAVA O MEHANIZMU MINERALNE POHRANE UGLJIKOVA (IV) OKSIDA, PREDNOSTI I MANE

Kod geološkog pohranjivanja, ugljikov (IV) oksid se skladišti u duboke podzemne formacije kao što su iscrpljena naftna i plinska ležišta i duboki slani vodonosnici (akviferi). Naftna i plinska ležišta su u prirodnim uvjetima i procesima skladištala CO₂, ali i ostale fluide milijunima godina bez značajnih otpuštanja. Međutim, obzirom da se sa stopostotnom sigurnošću ne može reći kako nikada neće doći do migracije umjetno utisnutog CO₂ izvan nepropusnih granica ležišta, ubrzano se radi na razvijanju procesa mineralne pohrane CO₂ koja za cilj ima trajno skladištenje CO₂ u obliku karbonatnih minerala. Velika prednost ovakvog načina sekvestracije ugljikovog (IV) oksida je u ekološki neopasnom i trajnom zadržavanju u formi karbonatnih minerala bez mogućnosti propuštanja i potrebe za naknadnim praćenjem. Interpolacije „*ex-situ*“ studija na „*in-situ*“ procesne uvjete dovele su do obećavajućih rezultata od $1,4\text{--}5,4 \times 10^{-9}$ mol CO₂/cm² po danu u serpentinskim stijinama.

Provedena su brojna istraživanja u svijetu na temu mineralnog vezivanja te obrađeni različiti materijali kako bi se našao onaj najpovoljniji za sekvestraciju ugljikovog (IV) oksida. Istražili su se i brojni načini na koje bi se što efikasnije (brže, u većim koncentracijama i jeftinije) izvelo provođenje CO₂ u stabilne minerale. Za sada su najbliži cilju dva svjetska programa. Jedan dolazi od strane *Green Mag* grupe iz Newcastlea (Australija) koji se bazira na „*Ex-situ*“ procesima mineralne pohrane. Takav način pohrane se odnosi na izgrađena nadzemna postrojenja, reaktore, unutar kojih se pod kontroliranim uvjetima razvijaju željene reakcije, a kao završni proizvod dobiveni su materijali koji se planiraju koristiti u građevini.

Drugi program zove se *CarbFix Project* lociran na Islandu, koji razvija „*in-situ*“ načine mineralne pohrane s trajnim pohranjivanjem CO₂ u podzemne formacije. Bazaltne stijene sadrže reaktivne materijale i stakla s visokim potencijalom sekvestracije CO₂ te su jedne od najviše reaktivnih vrsta stijena u Zemljinoj kori. Što se tiče Islanda, 90% njegovog stijenskog sustava je sačinjeno upravo od bazaltnih stijena. Proces u kojima oslobođeni CO₂ iz očvrsnute magme u reakciji s kalcijem iz bazaltnih stijena tvori kalcite, pojavljuju se prirodnim procesima a nastali mineral je stabilan i tisućama godina unutar geotermalnog sustava. Kemijsko trošenje bazalta na površini Zemlje je drugi primjer vezanja (ili pohrane) ugljika u prirodi. Projekt *CarbFix* zamišljen je kao eksperiment koji za cilj ima ubrzati ovaj prirodni proces. Prilikom utiskivanja u podzemne formacije CO₂ se otapa u podzemnoj vodi smanjujući njezinu pH vrijednost. Ovakva podzemna voda s niskom pH vrijednosti izaziva

brojne kemijske reakcije uključujući i otapanje bazalta čime dolazi do neutralizacije kisele sredine te dovodi do taloženja stabilnih karbonatnih minerala, a time i do trajnog pohranjivanja utisnutog CO₂. McGrail et al. (2006) pokazali su u laboratorijskim istraživanjima da se izlažući uzorke bazalta iz Kolumbijskih riječnih bazalta (SAD) vodi zasićenoj s CO₂ postiže stvaranje minerala kalcijevog karbonata u 4 - 6 tjedana, a opsežna mineralizacija unutar nekoliko mjeseci. Obzirom da udio mineralizacije CO₂ na terenu još nije poznat, provode se eksperimentalna utiskivanja i prate „*in-situ*“ procesi mineralizacije. Tehnologije praćenja (CO₂ detektori, analize plinova i tla, seizmička istraživanja, mjerenje tlakova, geokemijsko praćenje podzemne vode itd.) bitne su za mjerenje količine pohranjenog CO₂ na određenim utisnim lokacijama, detekciju potencijalnih propuštanja i kemijskih reakcija između CO₂, podzemne vode i stijena te za potvrdu da je CO₂ trajno pohranjen.

Za mineralizaciju CO₂ potrebna je dostupnost bivalentnih kationa (Ca, Mg, Fe). Bazaltne i perioditne stijene sastoje se od minerala bogatih kalcijem, magnezijem i željezom, dakle idealne su za mineralnu pohranu CO₂. Bazalti su jedne od čestih stijena u Zemljinoj kori i više od 10% kontinentalne kore načinjeno je upravo od bazaltnih stijena. Još je značajnije to što su kontinenti uglavnom okruženi masivnim bazaltnim odobalnim formacijama (oceanska kora) smještenim blizu kopna što ih čini dostupnima i jednostavnima za utiskivanje CO₂ u mnogim zemljama. Svjetske bazaltne naslage zajedno imaju dovoljan skladišni kapacitet za sekvestraciju ukupno proizvedenog svjetskog ugljikovog (IV) oksida u budućnosti. Također, očito je da pješčenjaci nisu tako poželjan medij za mineralnu pohranu CO₂, a otapanje reaktivnih alumosilikata ili taloženje karbonatnih minerala predstavljaju preduge procese obzirom na ljudski životni vijek.

10. ZAKLJUČAK

Ovakav mehanizam skladištenja CO₂ u sjevernoj Hrvatskoj, a posebice u Savskoj depresiji je u fazi teorijskog razmatranja. Pokušava se odgovoriti na pitanje kako ovakav postupak može povećati ukupnu količinu pohrane CO₂ uz druga dva mehanizma (otapanje u slanoj vodi i formiranje plinske kape). Mineraloški sastav analiziranih sustava gornjeg miocena, čine fino ili srednje zrnati pješčenjaci s dominacijom kvarca i tinjaca te može biti povoljan za testiranje ovakvog postupka, jer udio alumosilikatnih minerala u takvim pješčenjacima može doseći čak i 25%. Takvi minerali čine jedan način kojim bi se mogao podržati ovakav princip ugrađivanja CO₂ u stabilne karbonate. Drugi bi se odnosio na stjenke fragmente ili krš s obiljem zemnoalkalijskih metala (Ca i Mg) u oblicima prirodnih silikatnih minerala (olivin, volastonit, serpentin) koji su i najpovoljnija opcija za mineralnu pohranu. No, ovakav mineralni sastav stijena nije čest u Hrvatskom Panonskom bazenskom sustavu. Štoviše, karbonatne komponente u analiziranim pješčenjacima će vjerojatno biti otopljene nakon injektiranja CO₂ u kiseloj otopini, te neće doći do pohrane i formiranja sekundarnih minerala.

Udio ukupno utisnutog CO₂ koji bi mogao biti trajno pohranjen u analiziranim pješčenjacima Savske depresije mogao bi dosegnuti vjerojatno nekoliko posto ukupnog volumena stijene. Zanimljivo, popis reaktivnih minerala u pješčenjacima uključuje i brojne glinene minerale poput anortita, zeolita, smektita i drugih. To znači da, s obzirom na pješčenjake, mineralna pohrana može biti i aktivan proces u prijelaznim litofacijesima poput laporovitih ili glinovitih pješčenjaka te siltita. Nabrojane tipove stijena obilježava još uvijek efektivna propusnost za fluide (posebno plin), ali također i puno minerala gline. Takvi prijelazni litofacijesi su vrlo često i prostorno produženi u gornjomiocenske naslage Savske depresije. Konačni odgovor o količinama CO₂ koje bi se mogle ugraditi u jedinice volumena stijene tvoreći karbonatne minerale može se dobiti tek nakon laboratorijskih ispitivanja i praćenja pješčenanih ležišta zasićenih s CO₂.

11. LITERATURA

- AL-JARBA, M., AL-ANAZI, B. D., 2009. A comparison study of the CO₂-oil physical properties literature correlations accuracy using visual basic modelling technique. Oil and Gas Business, URL: <http://www.ogbus.ru/eng/>
- ARADOTTIR, E. S. P., SIGURDARDOTTIR, H., SIGFUSSON, B., GUNNLAUGSSON, E., 2001. CarbFix: a CCS pilot project imitating and accelerating natural CO₂ sequestration, Society of Chemical Industry. Greenhouse Gas Sci Technol. 1:105-118
- BAINES, S., WORDEN, R. H., 2004. The long-term fate of CO₂ in the subsurface: natural analogues for CO₂ storage. Geological Society Special Publications, 233: 59-85.
- BARIĆ, G., IVKOVIĆ, Z., PERICA, R., 2000. The Miocene petroleum system of the Sava Depression. Croatia Petroleum Geoscience, 6: 165-173.
- BENSON S. M., 2005. CO₂ Storage Preface, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations- Results from the CO₂ Capture Project, Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, Vol. 2, p. 663-672, Amsterdam, Nizozemska.
- FORBES, S. ET AL., 2008. CCS Guidelines, Guidelines for Carbon Dioxide Capture, Transport, and Storage, World Resources Institute (WRI), Washington, DC.
- GERDEMANN, S. J., O'CONNOR W. K., DAHLIN, D. C., PENNER, L. R., RUSH, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. Environmental Science & Technology., 41: 2587-2593.
- GORIČNIK, B., DOMITROVIĆ, D., 2003. Laboratorijska istraživanja primjenjivosti CO₂ procesa na naftnim poljima u Hrvatskoj (Laboratory Research of CO₂ EOR Potential in the Mature Oil fields in the Republic of Croatia). Naftaplin, 1: 5–12.
- HANSEN, L. D., DIPPLE, G. M., GORDON, T. M., KELLETT, D. A., 2005. Carbonated serpentinite (listwanite) at Atlin, British Columbia: A geological analogue to carbon dioxide sequestration. Canadian Mineralogist, 43: 225-239.
- HANGX, S. J. T., SPIERS, C. J., 2009. Coastal spreading of olivine to control atmospheric CO₂ concentrations: A critical analysis of viability. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3: 757-767.
- HRNČEVIĆ, L., 2008. Analiza utjecaja provedbe Kyoto protokola na naftnu industriju i poslovanje naftne tvrtke, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY- GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME (IEA-GHG), 2000. CO₂ storage as carbonate minerals, prepared by CSMA Consultants Ltd, PH3/17, Cheltenham, United Kingdom.
- LACKNER, K. S., BUTT, D. P., WENDT, C. H., 1997. Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 38: 259-264.
- LOŠ, B., 2009. Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies, *Energija*, vol. 58, No. 2, pp. 110-135.
- MALVIĆ, T., 2008. Production of Porosity Map by Kriging in Sandstone Reservoirs, Case Study from the Sava Depression. *Kartografija i geoinformacije*, 9: 12–19.
- MALVIĆ, T., 2012. Review of Miocene shallow marine and lacustrine depositional environments in Northern Croatia. *Geological Quarterly*, 56 (3): 493–504.
- MALVIĆ, T., VELIĆ, J., 2011. Neogene Tectonics in Croatian Part of the Pannonian Basin and Reflectance in Hydrocarbon Accumulations. In: *New Frontiers in Tectonic Research: At the Midst of Plate Convergence*, Schattner U (ed.). InTech, Rijeka, 215-238.
- MCKELVY, M. J., CHIZMESHYA, A. V. G., SOIGNARD, E., MARZKE, R., WOLF, G. H., BÉARAT, H., DOSS, B., 2006. Laboratory investigation of Fluid/Solid sequestration reaction processes under in situ sequestration process conditions, 41. *Proceedings of the 31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clearwater, 21-26 May 2006, pp 384-400.
- MCGRAIL, B. P., SPANE, F. A., SUULLIVAN, E. C., BACON, D. H., HUND, G., 2010. The Wallula Basalt Sequestration pilot project, in *Proceedings of the 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, September 19 – 23, Amsterdam
- MOHITPOUR, M., GOLSHAN, H. AND MURRAY, A. , 2007. *Pipeline Design & Construction: A Practical Approach*,. 3rd ed. New York, NY: ASME Press.
- NOVAK, K., MALVIĆ, T., SIMON, K., 2012. Increased hydrocarbon recovery and CO₂ management, a Croatian example. *Environmental Earth Sciences* 68: 1187–1197. doi:10.1007/s12665-012-1819-4.
- NOVAK, K., MALVIĆ, T., VELIĆ, J., SIMON, K., 2013. Increased hydrocarbon recovery and CO₂ storage in Neogene sandstones, a Croatian example: part II. *Environmental Earth Sciences*. doi:10.1007/s12665-013-2756-6.
- NOVAK ZELENIKA, K., 2012. *Deterministički i stohastički geološki modeli gornjomicenskih pješčenjačkih ležišta u naftno – plinskom polju Kloštar*, doktorska disertacija, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu: 67-73.

- NOVOSEL, D., 2005. The project results of test oil replacement by carbon dioxide on the Ivanić oilfield. Naftaplin, 1: 51–60.
- NOVOSEL, D., 2009. Učinak ugljičnog dioksida u tercijarnoj fazi iskorištavanja naftnih ležišta polja Ivanić, doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009., p. 11-13, 48-104.
- NOVOSEL, D., 2010. The effect of the carbon dioxide on the tertiary exploration phase at the Ivanić oilfield. Nafta, 61 :300 – 307
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., NILSEN, D. N., RUSH, G. E., WALTERS, R. P., TURNER, P. C., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Results from recent studies and current status, DOE/ARC-2001-029. In: Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, Washington, 14-17 May 2001.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., RUSH, G. E., GERDEMANN, S. J., PENNER, L. R., NILSEN, R. P., 2005. Aqueous mineral carbonation: Mineral availability, pretreatment, reaction parametrics, and process studies, DOE/ARC-TR-04-002, Albany Research Center, New York.
- PENNER, L. R., O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., RUSH, G. E., GERDEMANN, S. J., 2004. Energy and economic considerations for ex-situ aqueous mineral carbonation, DOE/ARC-2004-028. U.S. Department of Energy, Albany Research Center, Oregon.
- PERIĆ, M., KOVAČ S., 2003. Simulation Study of Enhanced Oil Recovery Process by CO₂ injection Applying a Multi-component,. Naftaplin, 1:13–25
- PRICE, J., SMITH, B., 2008. Geologic Storage of Carbon Dioxide, Staying Safely Underground, IEA Greenhouses Gas R&D Programme. (www.cslforum.org).
- SEČEN, J., 2006. Metode povećanja iscrpka nafte, INA Industrija nafte d.d., Naftaplin, Zagreb.
- SEIFRITZ, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. Nature, 345: 486.
- 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., 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. International Journal of Greenhouse Gas Control, : 537–545. Vol-4
- SIPILÄ, J., TEIR, S., ZEVENHOVEN, R., 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation – Literature Review Update 2005-2007, Åbo Akademi Univ., Heat Engineering Lab. report VT 2008-1.

- TABER, J. J., MARTIN, F. D., SERIGHT, R. S. 1997. EOR Criteria Revisited. Part 2: Application and Impact of Oil Prices. *SPE Reservoir Engineering*, 12:1 99-205.
- TADEJ, J., MARIĆ-ĐUREKOVIĆ, Ž., SLAVKOVIĆ, R., 1996. Porosity, cementation, diagenesis and their influence on the productive capability of sandstone reservoirs in the Sava Depression (Croatia). *Geologia Croatica*, 49: 311-316.
- VELIĆ, J., MALVIĆ, T., CVETKOVIĆ, M., 2011. Palinspastic reconstruction of synsedimentary tectonics of Neogene and Quaternary sediments in the Kloštar Field (Sava depression, Pannonian Basin, Croatia). *Zeitschrift der Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften*, 162: 193-201.
- VRBANAC, B., VELIĆ, J., MALVIĆ, T., 2010. Sedimentation of deep-water turbidites in the SW part of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica*, 61: 55—69.
- VRBOŠIĆ, A., ŠKRLEC, M., NOVOSEL, D., IVANOVIĆ, K., 2003. Naftno polje Ivanić 1963–2003 . *Naftaplin*, 1: 1–4.
- YAJIMA, T., OKAMOTO, I., OHSUMI, T., NINOMIYA, A., YUKIHIRO, M., TAKAYUKI, K., 2006. Experimental studies of CO₂ fixation by serpentinite. In: *Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Trondheim, 19-22 June 2006.
- ZEVENHOVEN, R., FAGERLUND, J., BJÖRKLÖF, T., MÄKELÄ, M., EKLUND, O., 2012. Carbon dioxide mineralisation and integration with flue gas desulphurisation applied to a modern coal-fired power plant. *Proceedings of ECOS2012*, Perugia, Italy, June 2012 - paper 179, 20 p.
- ZEVENHOVEN, R., WIKLUND, A., FAGERLUND, J., ELONEVA, S., IN'TVEEN, B., GEERLINGS, H., VAN MOSSEL, G., BOERRIGTER, H., 2010. Carbonation of calcium-containing mineral and industrial by-products. *Frontiers of Chemical Engineering in China* , 4: 110–119, doi: 10.1007/s11705-009-0238-x.
- ZEVENHOVEN, R., ELONEVA, S., TEIR, S., 2006. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 115: 73-79
- ZEVENHOVEN, R., KAVALIAUSKAITE, I., 2004. Mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *International journal of applied thermodynamics*, 7: 23-31.
- ZEVENHOVEN, R., KOHLMANN, J., 2002. Direct Dry Mineral Carbonation for CO₂ Emissions Reduction in Finland. 27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater (FL), USA, March 4-7, 2002, 12 p.

ZEVENHOVEN, R., TEIR, S., ELONEVA, S., AATOS, S., SORJONEN-WARD, P., 2007.
CO₂ sequestration by carbonation of minerals and industrial by-products in Finland, 72.
In: Proceedings of the R'07, Davos, 3-5 September 2007.

Internetske poveznice:

- <http://www.scientificamerican.com/article/new-storage-projects-turns-co2-into-stone/>
- <https://www.or.is/en/projects/carbfix>
- <http://www.esrl.noaa.gov>
- http://www.inandaroundtheadirondackpark.com/Adirondack_Rocks.htm
- <http://www.bigskyco2.org/>

IZJAVA:

Izjavljujem da sam ovaj diplomski rad u potpunosti sama izradila.

Ena Husanović