

امکان ذخیره‌سازی CO₂ از طریق تشکیل کلسیت در سنگ‌های آتشفشانی (مطالعه موردی بازالت‌های مجدر واقع در جنوب شرق اردبیل)

علی لطفی بخش^{۱*}

*^۱- دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی

* ایمیل نویسنده مسئول: lotfibakhsh@hotmail.com

چکیده

تقاضای روزافزون جهانی برای انرژی با افزایش مصرف بیشتر سوخت‌های فسیلی همراه است که سبب انتشار گسترده گاز CO₂ به جو زمین شده است. فرآیند کربناته شدن در سازندهای زمین‌شناسی یکی از ایمن‌ترین و امیدوارکننده‌ترین رویکردها برای ذخیره‌سازی CO₂ است. محدوده مجدر در شمال غرب ایران بر روی کربند ماگمایی البرز-آذربایجان واقع شده است. واحدهای آتشفشانی ائوسن متشکل از آندزیت، آندزیت بازالتی، بازالت، آگلومرا و توف، ضخیم‌ترین و وسیع‌ترین واحدهای سنگی ناحیه را تشکیل می‌دهند. در این محدوده سنگ‌های بازالت و آندزیت بازالتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مطالعات پتروگرافی نشان داد که کانی‌های پلاژیوکلاز، پیروکسن و مقادیری الیون درشت‌بلورهای اصلی سنگ میزبان را تشکیل داده‌اند و در یک زمینه شیشه‌ای تا ریزبلور قرار گرفته‌اند. نتایج XRF نشان می‌دهد که نمونه‌های بازالت مجدر حاوی مقادیر مناسبی از اکسیدهای Ca (wt%) ۱۰/۲۹ - ۱۲/۲۷، Fe (wt%) ۹/۸۳ - ۱۲/۶۶ و Mg (wt%) ۵/۵۷ - ۷/۴۵ هستند که می‌توانند با سیالات حاوی CO₂ برای تشکیل کانی‌های کربناتی پایدار واکنش دهند. بر اساس نتایج XRD سه کانی کربناتی کلسیت، منگنوکلسیت و آنکرایت همراه با کانی‌های دگرسانی ثانویه کلینوکلر، ایلیت، مونتموریلونیت، گلاکونیت و کوارتز تشکیل شده‌اند. مطالعه مقاطع میکروسکوپی نشان می‌دهد که دگرسانی کانی‌های کلسیم و منیزیم‌دار نظیر اوژیت و آنورتیت توسط سیالات غنی از CO₂ سبب رهاسازی کاتیون‌های مورد نیاز برای تشکیل کانی‌های کربناتی شده‌اند. مقدار ایزوتوپ‌های δ¹⁸O در نمونه‌های کلسیتی از ۱۰/۱۴ تا ۱۲/۵۴- در نوسان است. محاسبات انجام شده بر اساس نتایج δ¹⁸O_{calcite}، محدوده دمایی ۷۱/۳۵-۸۸/۳۵ درجه سانتی‌گراد را برای تشکیل کلسیت نشان می‌دهد که منطبق بر عمق ۲/۴-۳ کیلومتری می‌باشد. با توجه به تخلخل متوسط اندازه‌گیری شده از سنگ‌ها امکان ذخیره‌سازی ۱۵۴۰۰۰ تن CO₂ در بلوکی به ابعاد ۱۰۰۰ متر طول، ۱۰۰۰ متر عرض و ۷۰ متر ارتفاع در منطقه مورد مطالعه را می‌توان تخمین زد.

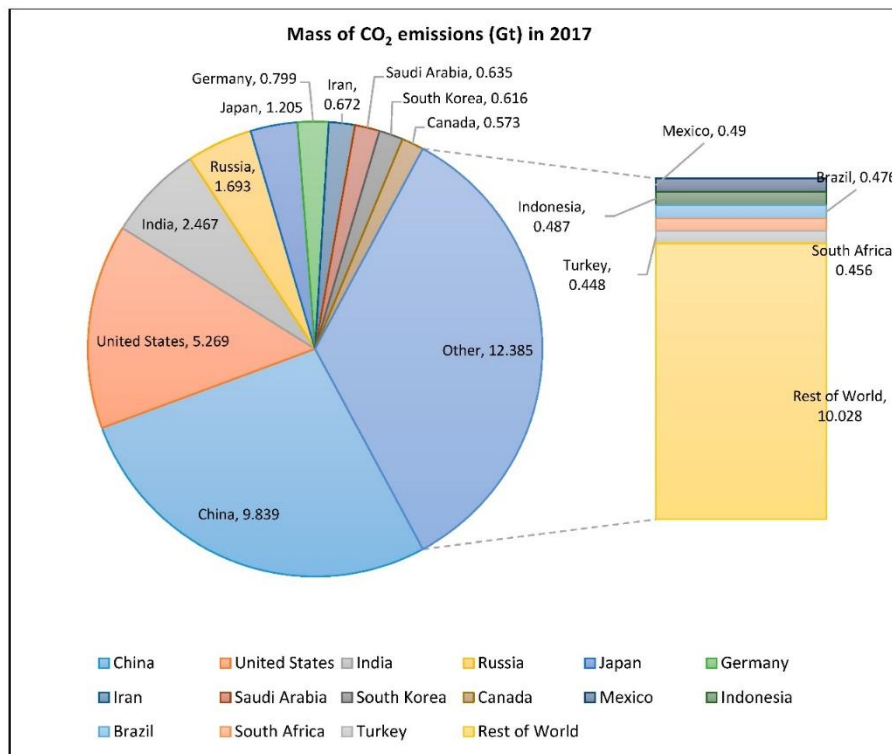
کلمات کلیدی

"ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن"، "کربناتی شدن"، "بازالت"، "مجدر"

۱- مقدمه

محققان تبدیل شده است (Rahmani, 2018; Bao et al., 2017; Rahmani et al., 2014). کشور ایران در طی دهه‌های اخیر به دلیل رویارویی با تحولات سیاسی - اجتماعی و نیز صنعتی شدن با نرخ سریع شهرنشینی مواجه بوده به طوری که با احتساب سکونتگاه‌های شهری در طی سال‌های ۱۳۳۹ تا ۱۳۹۶ خورشیدی، نرخ شهرنشینی در ایران ۲/۲ برابر شده است و این مسأله سبب افزایش قابل توجهی در مصرف انرژی که عمدتاً از منابع طبیعی استخراج می‌شود شده است (Afsharzade et al., 2016; Soltani et al., 2019; World Economic Forum, 2019). به همین دلیل ایران در بین ده کشور اول جهان از نظر انتشار CO₂ قرار داد (شکل ۱).

تأمین انرژی در جهان مدرن امری یک اولویت مهم و انکارناپذیر است. سوزاندن سوخت‌های فسیلی شامل نفت، گاز طبیعی و زغالسنگ جهت تأمین انرژی مورد نیاز در جوامع صنعتی و غیر صنعتی حجم قابل توجهی CO₂ تولید کرده که به طور فزاینده‌ای مقدار آن را در جو افزایش داده است. اگرچه پیامدهای بلندمدت افزایش CO₂ در جو هنوز مورد بحث است، اما یکی از نتایج احتمالی آن می‌تواند گرمایش جهانی باشد. زیرا CO₂ یکی از گازهای اصلی گلخانه‌ای است که مانع از فرار انرژی گرمایی از سطح زمین می‌شود. در نتیجه در سال‌های اخیر غلظت CO₂ در جو به دلیل تأثیر قابل توجه آن بر گرمایش جهانی و تغییرات اقلیمی ناشی از آن به یک موضوع اصلی برای



شکل ۱- کشورهای اصلی مسول انتشار جهانی CO₂ (World Economic Forum, 2019)

بازی متداول در پوسته زمین هستند که سرشار از کاتیون‌های کلسیم، منیزیم و آهن هستند و به راحتی در واکنش با آب غنی از CO₂ آزاد می‌شوند. در نتیجه بازالت‌ها یکی از گزینه‌های در دسترس برای جذب و تثبیت CO₂ محسوب می‌شوند (McGrail et al., 2006; Matter et al., 2007; Oelkers et al., 2008). کانی‌های سیلیکاتی (به عنوان مثال، الیون، پیروکسن و پلاژیوکلاز) و شیشه‌ها به سرعت با سیالات واکنش داده و با آزادسازی کاتیون‌های دو ظرفیتی که تمایل به واکنش با CO₂ دارند امکان تشکیل کانی‌های کربناتی را در فضاهای متخلخل و یا به صورت جانشینی به جای کانی‌های اولیه فراهم می‌کنند (O'Connor et al., 2003; Gislason et al., 2010).

۲- روش انجام تحقیق

در طی بازدید میدانی از محدوده مورد مطالعه تعداد ۲۷ نمونه سالم و دگرسان شده از واحدهای سنگی برداشت شد. تعداد ۹ نمونه سالم برای تعیین ترکیب شیمیایی کل سنگ جهت آنالیز به روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) به آزمایشگاه سازمان انرژی اتمی ارسال شدند. برای این آنالیز نمونه‌ها پس از خردایش تا اندازه ۱۰۰ < میکرومتر پودر و در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس ۰/۴ گرم از پودر خشک را با تترابورات لیتیم مخلوط و در یک بوتله ۵٪ طلا-۹۵٪ پلاتین ذوب و سپس برای تعیین مقادیر اکسیدهای اصلی و عناصر کمیاب مورد آنالیز قرار گرفت. تعداد ۵ نمونه برای تعیین نوع کانی‌های دگرسانی جهت آنالیز به روش پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه سازمان انرژی اتمی ارسال شدند. برای این آنالیز نمونه‌ها در هاون عقیق به آرامی تا اندازه ۱۰ < میکرومتر پودر و

در سال ۲۰۰۲ در کمیته بین‌المللی تغییرات آب و هوایی، ترسیب کربن از طریق فرآیندهای زمین‌شناسی به عنوان یکی از گزینه‌های ایمن و مؤثر در کاهش اثرات ناشی از افزایش CO₂ در جو زمین معرفی شد (IPCC, 2002). در این راهکار CO₂ پس از جذب به صورت یک سیال غنی از دی‌اکسید کربن به داخل مخازن طبیعی زمین‌شناسی تزریق شده و در آنها از طریق فرآیندهای طبیعی تثبیت و ذخیره می‌شود. شوراب‌های عمیق، میادین نفت و گاز برداشت شده، سازندهای زغال‌دار و سنگ‌های بازی و فوق بازی آتشفشانی از جمله مناطق بالقوه زمین‌شناسی برای این منظور معرفی شده‌اند (Bao et al., 2007; Rahman et al., 2017; Bachu et al., 2007). ذخیره‌سازی CO₂ در واحدهای آتشفشانی نوعی فرآیند ژئوشیمیایی است که در آن سیالات غنی از CO₂ با سنگ‌های مناسب واکنش داده و در طی آن CO₂ از طریق تشکیل کانی‌های کربناتی نظیر کلسیت، آنکرایت، دولومیت و منیزیت در داخل سازندها تثبیت شده و ذخیره می‌شود (Narahariseti et al., 2019; Rahmani, 2020). کربناته شدن مواد معدنی معمولاً با عناصر رایجی مانند کلسیم (Ca)، منیزیم (Mg) و آهن (Fe) موجود در کانی‌ها و سنگ‌های طبیعی مرتبط است، زیرا ویژگی‌های این عناصر به آنها اجازه می‌دهد تا به CO₂ واکنش داده و کانی‌های کربناته ایجاد کنند (Rahmani et al., 2016). در نتیجه کانی‌های حاوی این عناصر می‌توانند ترکیبات مورد نیاز را جهت تشکیل کانی‌های کربناته در اختیار سیالات حاوی CO₂ قرار دهند و به این ترتیب امکان تثبیت و ذخیره‌سازی CO₂ را بدون نیاز به نظارت بلندمدت فراهم کنند (Sanna et al., 2016). بازالت‌ها از جمله سنگ‌های آتشفشانی

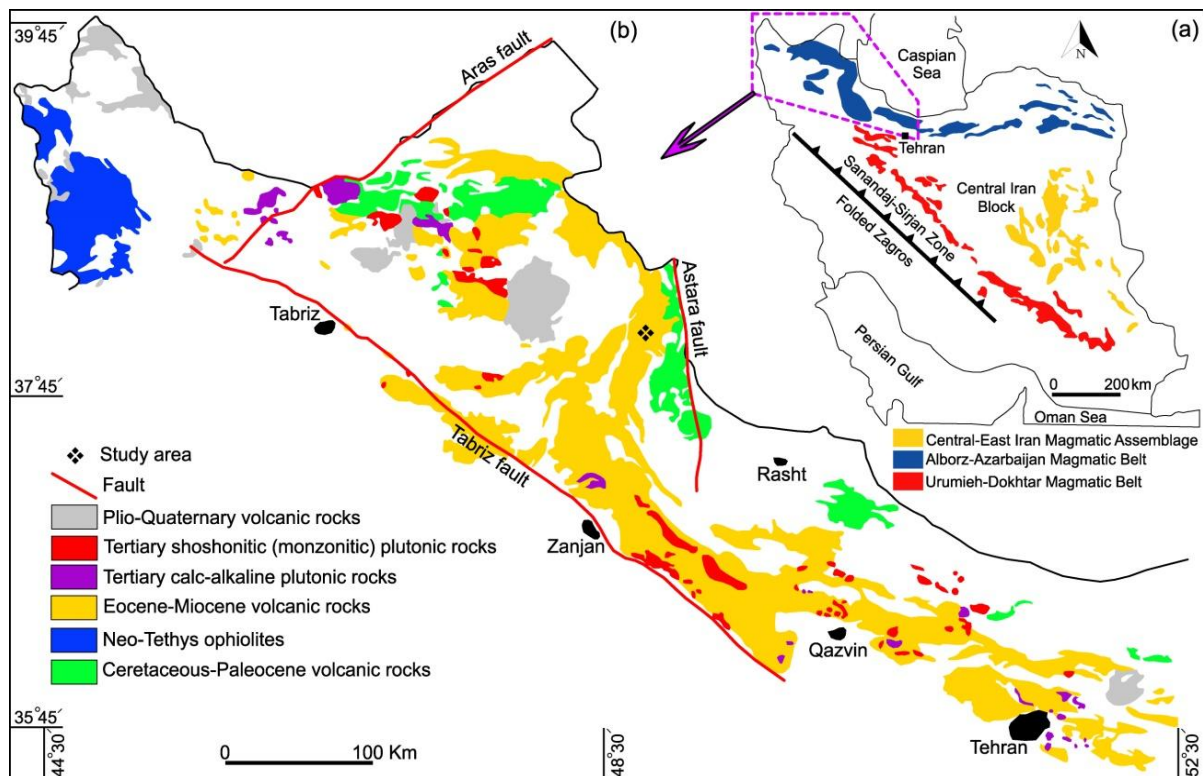
رابطه ۱:

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times (1000)$$

۳- زمین شناسی منطقه

محدوده مجدر در شمال غرب ایران بر روی کمر بند ماگمایی البرز-آذربایجان واقع شده است. این کمر بند که یکی از مجموعه‌های ماگمایی سنوزوئیک ایران است، بخشی از ایالت فلز زایی تئیس-اوراسیا محسوب می‌شود. کمر بند ماگمایی البرز-آذربایجان که در راستای NW-SE به طول ۸۰۰ کیلومتر امتداد دارد در بخش جلویی زون برخوردی صفحه آسیا-عربی واقع شده است (Mao et al., 2013) (شکل ۲).

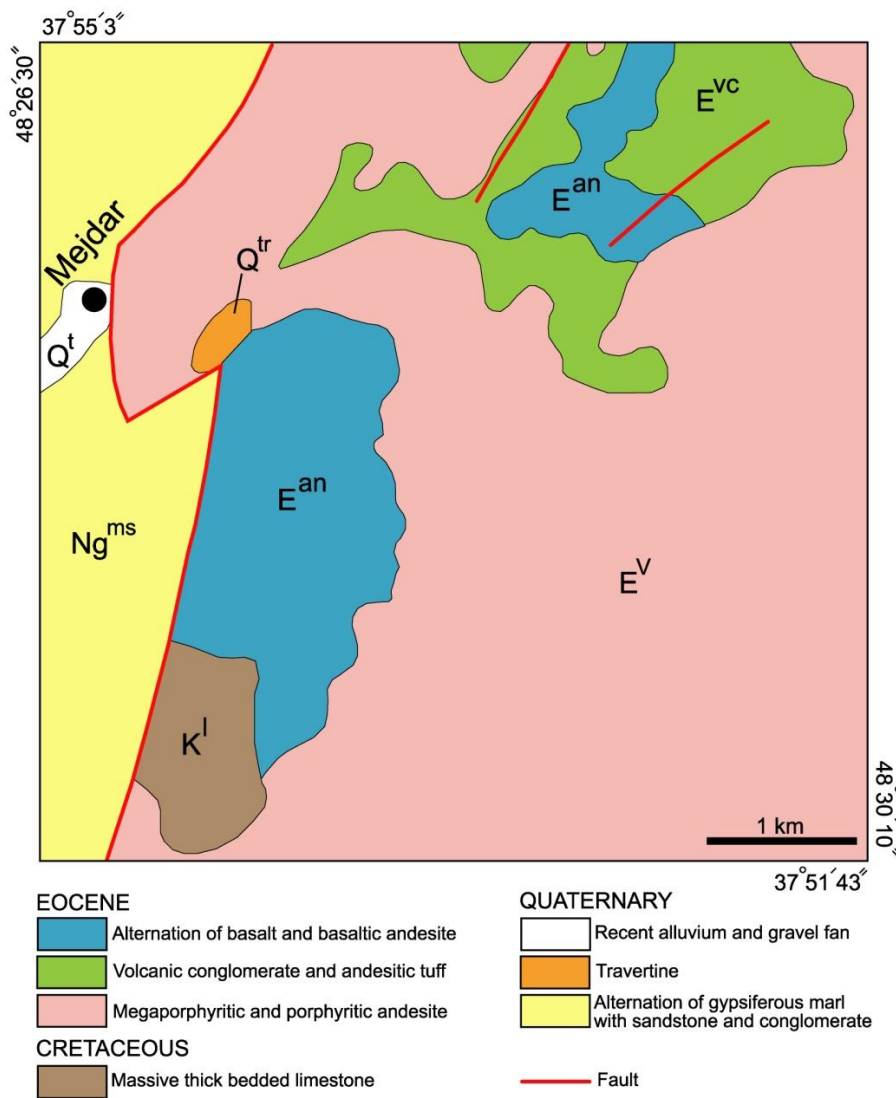
سپس آنالیز شدند. از تعدادی از نمونه‌های سالم و دگرسان شده نیز مقطع نازک میکروسکوپی برای مطالعه پتروگرافی تهیه شد. تعداد ۵ نمونه کانی کربناتی برای تعیین مقادیر ایزوتوپ‌های پایدار اکسیژن انتخاب و پس از پودر شدن به آزمایشگاه ایزوتوپ‌های پایدار دانشگاه اراک ارسال گردیدند. نمونه‌ها در داخل کپسول‌های شیشه‌ای که قبلاً هوای موجود در آنها تخلیه شده تحت تأثیر اسید فسفریک قرار داده شدند تا گاز CO₂ متصاعد شده از هر نمونه توسط دستگاه طیف سنج جرمی اندازه‌گیری شود. اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه ISOPRIME 100 صورت گرفت و دقت آن $\pm 0.1\%$ در هزار برای $\delta^{18}\text{O}$ است. نتایج نمونه‌ها طبق رابطه ۱ نسبت به استاندارد مرجع (Vienna Pee Dee Belemnite) VPDB برای اکسیژن سنجیده شده و بر حسب در هزار (%) بیان شده است:



شکل ۲- (a) پراکندگی مجموعه‌های ماگمایی سنوزوئیک در ایران (Siani et al., 2015); (b) نقشه شماتیک زمین شناسی که واحدها و ساختارهای سنگی اصلی کمر بند ماگمایی البرز-آذربایجان و موقعیت منطقه مورد مطالعه در شمال باختری ایران را نشان می‌دهد (Castro et al., 2013)

(Riou, 1976). قدیمی‌ترین واحد سنگی ناحیه را آهک بیواسپاریتی و سیلیسی توده‌ای تا ضخیم لایه همراه با میان‌لایه‌های شیلی پیریت-دار به سن کرتاسه در جنوب غرب محدوده مورد مطالعه تشکیل داده است. جوان‌ترین واحدهای سنگی منطقه از توده‌های تراورتن و رسوبات آبراهه‌ای به سن کواترن تشکیل یافته است. فعالیت‌های گرمایی در گستره مجدر در داخل واحدهای آتشفشانی ائوسن به طور کامل آشکار و نمایان است و علاوه بر تشکیل مناطق دگرسانی هیپوژن و سوپرژن در ناحیه مورد مطالعه با کانه‌زایی مس نیز همراه می‌باشد.

محدوده مجدر بر اساس تقسیم‌بندی واحدهای ساختاری ایران (آقائباتی، ۱۳۸۳) در روی پهنه البرز غربی-آذربایجان و همچنین بر طبق نقشه زیر تقسیمات اصلی تکتونیکی ایران (Stocklin, 1977) در پهنه آتشفشانی ترشیر-کواترن واقع می‌شود. واحدهای آتشفشانی ائوسن متشکل از آندزیت، آندزیت بازالتی، بازالت، آگلومرا و توف، ضخیم‌ترین و وسیع‌ترین واحدهای سنگی ناحیه را تشکیل می‌دهند (شکل ۳). فعالیت آتشفشانی گسترده در ناحیه همراه با دیگر نواحی البرز غربی-آذربایجان نتیجه جنبش‌های کششی در طی ائوسن می‌باشد که در نتیجه آن یک خط آتشفشانی به طول ۲۰۰ کیلومتر در امتداد گسل اردبیل-میانه به وجود آمده است (Lescuyer and

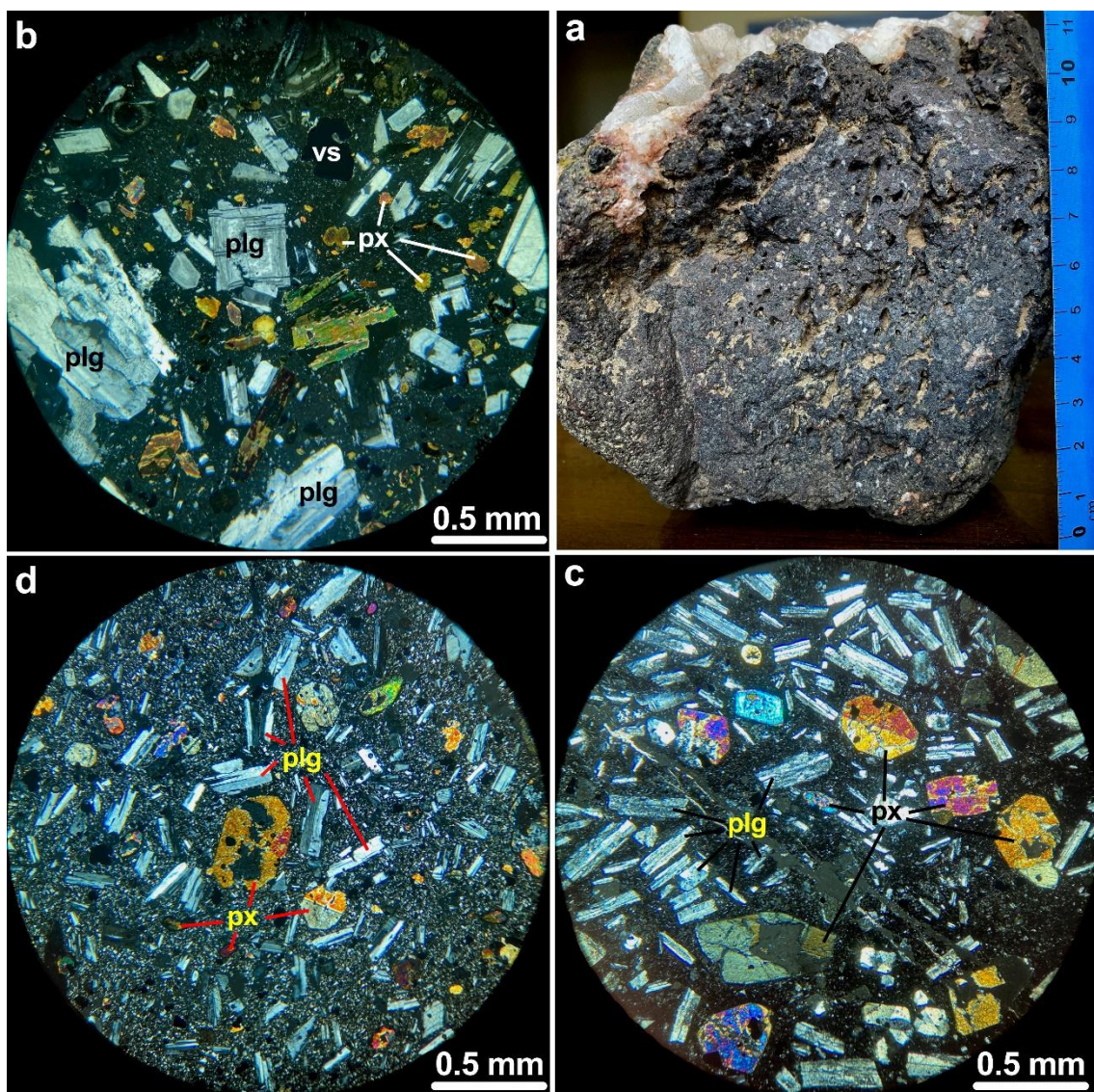


شکل ۳- نقشه زمین شناسی محدوده مجدر

۴- نتایج

نتیجه تجزیه XRF نمونه‌های ارسالی در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده سنگ‌های منطقه مورد مطالعه در محدوده بازالت تا آندزیت بازالتی واقع شده‌اند (شکل ۵). کانی‌های کربناتی در محدوده مورد مطالعه به دو صورت پر کننده فضای خالی و رگه‌ای در داخل حفرات و شکستگی‌های سنگ‌های آتشفشانی تشکیل شده‌اند (شکل ۶). جهت تعیین نوع کانی‌های تشکیل شده همراه با کلسیت تعداد ۶ نمونه آنالیز XRD انجام شد که حضور کانی‌های آلیت، آنورتیت، اوژیت، کوارتز، کلینوکلر، ایلیت، مونتوریلونیت، آنکریت، منگنوکلسیت و گلاکونیت را نشان داد (شکل ۷).

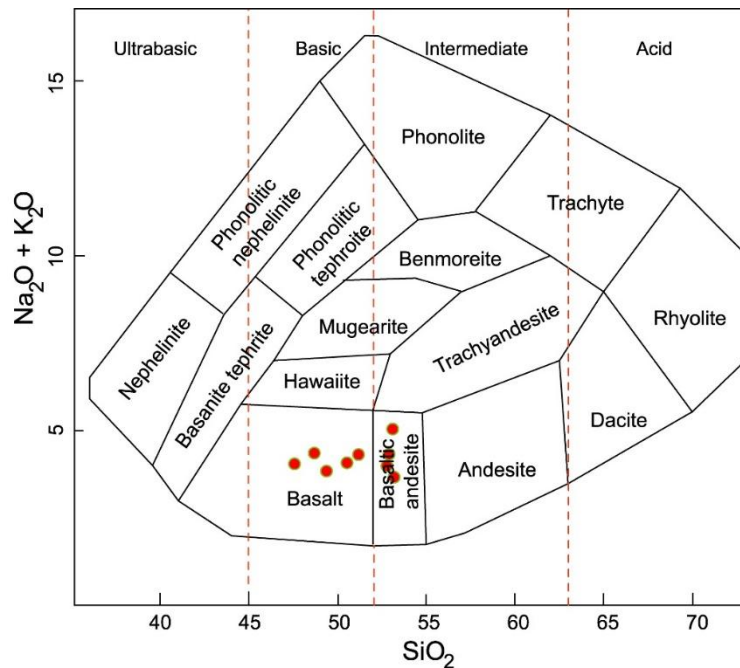
واحد سنگی E^{an} (شکل ۳) واحد مورد مطالعه در محدوده مجدر است. این واحد از نظر سنی قدیمی‌ترین واحد ائوسن بوده و مورفولوژی خشنی دارد. مجموعه این سنگ‌های آتشفشانی حالت لایه‌بندی داشته و رنگ عمومی آنها تیره تا سیاه است. حداکثر گسترش این واحد مربوط به جنوب شرق و شمال شرق روستای مجدر می‌باشد. بافت سنگ‌های این واحد اغلب آفانیتیک (شکل ۴ a) و گاهاً پورفیری تا مگاپورفیری بوده و در سطح انواع پورفیری آنها درشت‌بلورهای شکل-دار پلاژیوکلاز و پیروکسن در زمینه ریزبلور تا شیشه‌ای پراکنده‌اند. در زیر میکروسکوپ کانی‌های پلاژیوکلاز و پیروکسن درشت بلورهای اصلی را تشکیل می‌دهند که در یک زمینه میکرولیتی تا شیشه‌ای پراکنده شده‌اند. پلاژیوکلاز اغلب با ماکل کالسید و پلی‌سینتیک که گاهی حالت منطقه‌بندی نیز دارند دیده می‌شوند. (شکل ۴ b و c و d). برای تعیین نوع سنگ‌های منطقه از نمودار (Cox et al (1979) استفاده شده است. در این رده‌بندی که از متداول‌ترین روش‌های طبقه‌بندی برای سنگ‌های آتشفشانی است از مجموع اکسیدهای قلیایی ($Na_2O + K_2O$) در مقابل سیلیس (SiO_2) استفاده شده است.



شکل ۴- (a) نمونه دستی از سنگ‌های واحد E^{an} با بافت حفره‌دار؛ (b) و (c) و (d) مقاطع میکروسکوپی در نور پلاریزه متقاطع از سنگ‌های واحد E^{an} شامل درشت بلورهای پلاژیوکلاز (plg) و پیروکسن (px) در زمینه دانه ریز تا شیشه‌ای

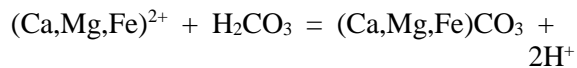
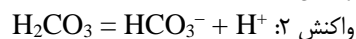
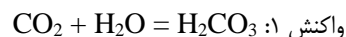
جدول ۱- نتایج تجزیه اکسیدهای اصلی نمونه‌های سنگی واحد E^{an} بر حسب wt%

Sample	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9
SiO ₂	50.43	47.58	49.31	48.73	51.12	52.71	53.22	53.11	52.82
TiO ₂	0.85	1.03	0.94	0.96	0.74	0.88	0.91	0.92	0.78
Al ₂ O ₃	14.55	14.72	13.79	14.11	13.43	11.12	12.31	12.77	12.61
Fe ₂ O ₃	11.47	12.66	11.95	12.34	11.16	10.73	10.54	9.83	10.11
MnO	0.17	0.37	0.44	0.69	0.85	0.57	0.39	0.43	0.77
MgO	6.32	7.45	7.11	6.83	6.27	5.72	5.86	5.57	5.91
CaO	10.37	11.44	10.93	11.21	11.39	12.27	11.83	10.29	11.32
Na ₂ O	1.94	1.74	1.91	2.12	1.97	1.89	1.66	2.19	2.08
K ₂ O	2.24	2.34	2.07	2.19	2.41	2.11	1.98	2.85	2.26
P ₂ O ₅	0.29	0.44	0.61	0.67	0.36	0.51	0.49	0.73	0.69
L.O.I	0.63	0.33	0.19	0.11	0.21	0.13	0.11	0.57	0.54

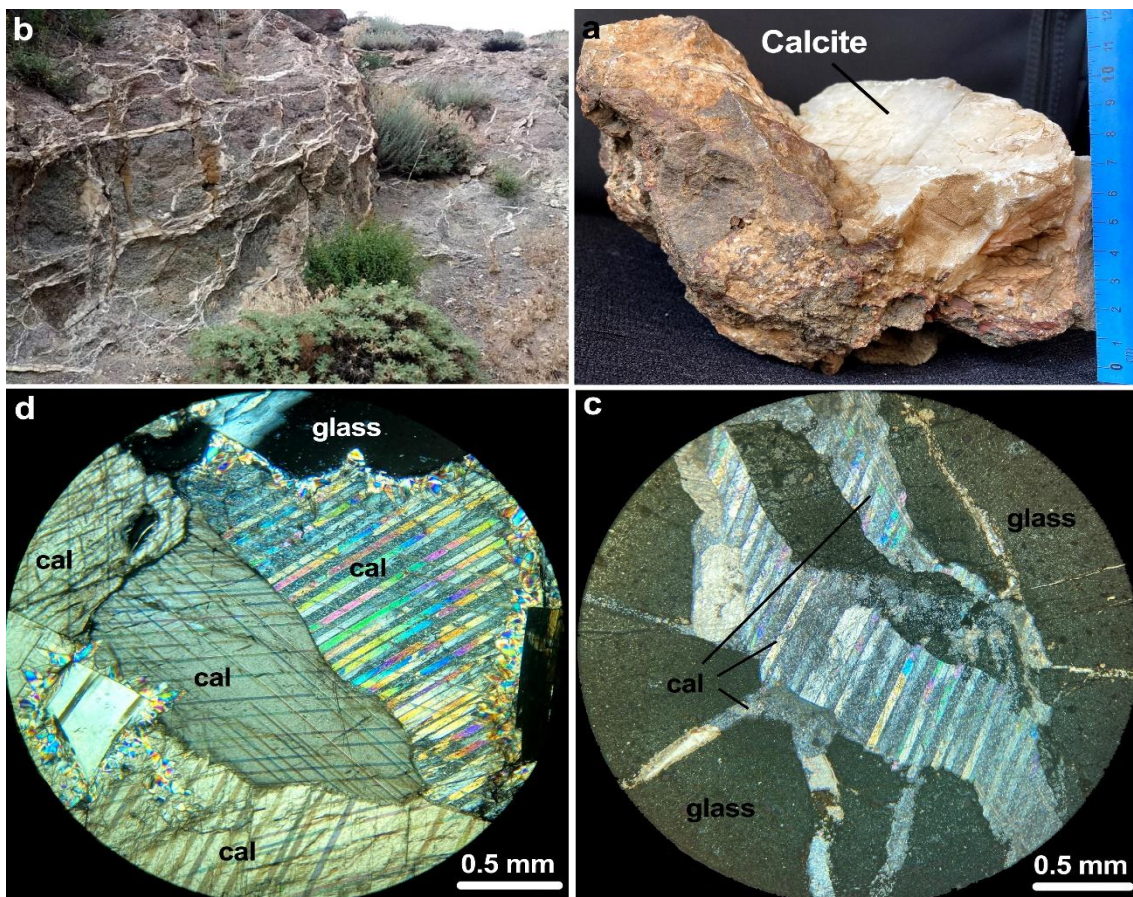


شکل ۵- محدوده قرارگیری نمونه‌های واحد سنگی E^{an} بر اساس نمودار (Cox et al., 1979)

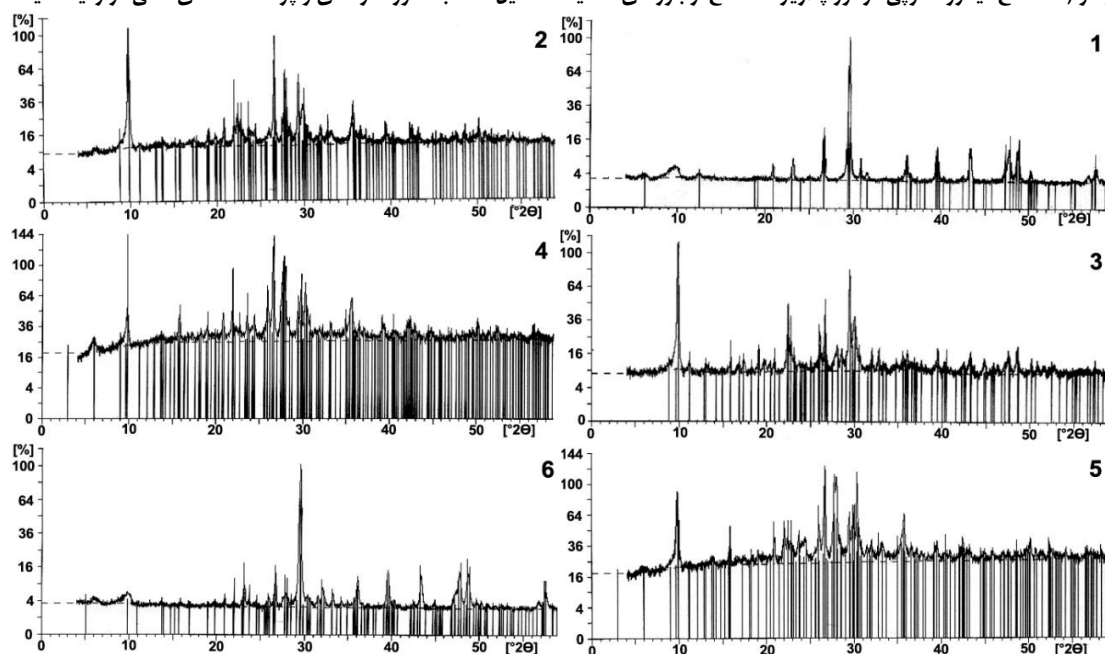
شده و این کاتیون‌ها با اسید کربنیک ایجاد شده در سیال (واکنش ۱) واکنش داده و سبب تشکیل کانی‌های کربناتی کلسیت (CaCO₃)، منیزیت (MgCO₃)، سیدریت (FeCO₃) و یا آنکریت (Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂) می‌شوند (واکنش ۳، Koukouzas et al., 2019).



با وجود فراوانی قابل توجه بازالت‌ها در سطح زمین، تنها بازالت‌هایی که خواص پتروفیزیکی و شیمیایی مناسب دارند می‌توانند به عنوان سنگ میزبان مناسب برای تشکیل کانی‌های کربناتی عمل کنند. این ویژگی‌ها شامل فراوانی بالای کانی‌های کلسیم‌دار و همچنین تخلخل بالا می‌باشد (Alfredsson et al., 2013; Gislason et al., 2014). خواص فیزیکوشیمیایی آب به شدت بر تشکیل کانی‌های کربناتی در طول برهمکنش بازالت‌ها با سیالات حاوی CO₂ تأثیر می‌گذارد. طبق واکنش‌های ۱ و ۲ انحلال CO₂ در آب به دلیل آزاد شدن یون H⁺ و ایجاد شرایط اسیدی بر واکنش‌پذیری سیال با سنگ‌های بازی تأثیر قابل توجهی می‌گذارد (Rosenbauer et al., 2012; Gislason et al., 2014). در ادامه چنین سیالی سبب خروج کاتیون‌های Ca، Mg و Fe از برخی کانی‌های واکنش‌پذیر



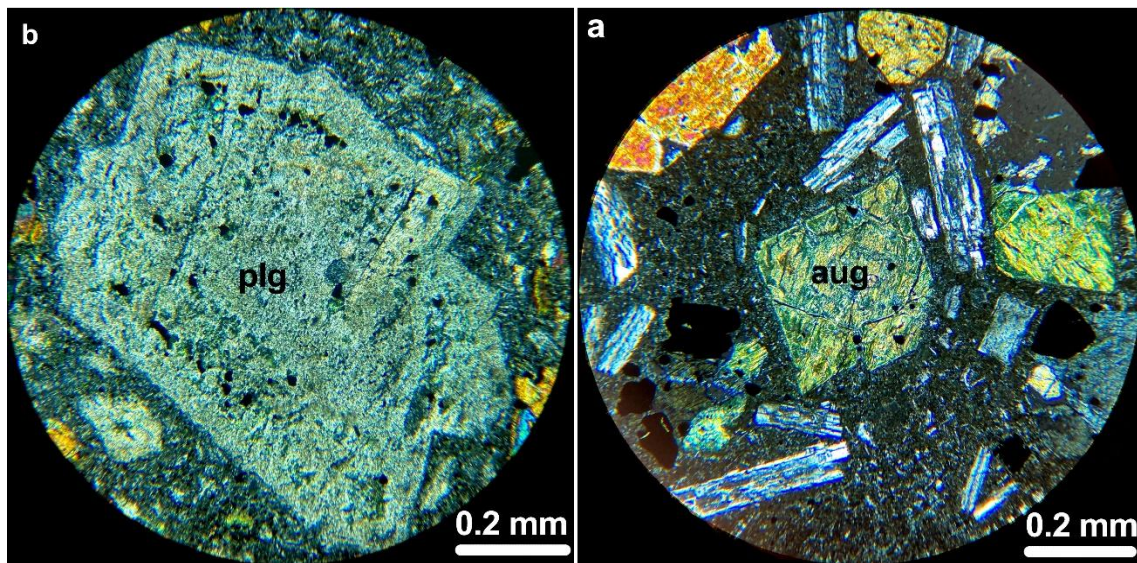
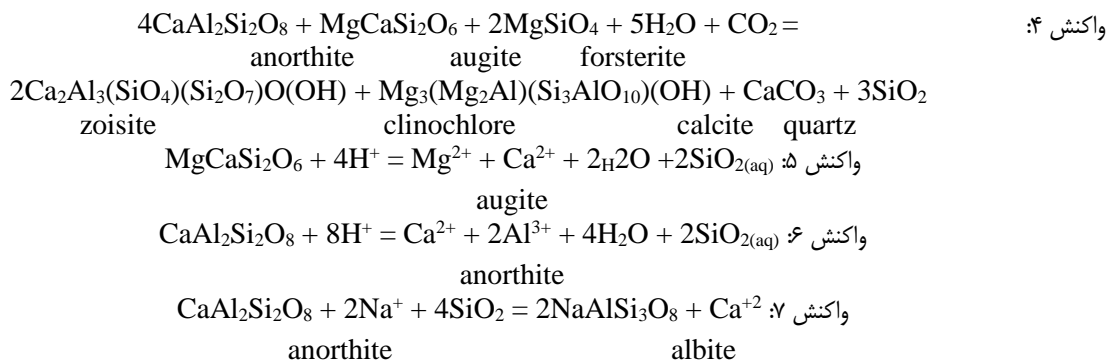
شکل ۶- (a) بلور درشت کلسیت تشکیل شده در داخل فضای خالی؛ (b) رگه‌های کربناتی تشکیل شده به ضخامت ۲ تا ۵ سانتی‌متر در داخل شکستگی-ها؛ (c) و (d) مقاطع میکروسکوپی در نور پلاریزه متقاطع از بلورهای کلسیت تشکیل شده به صورت رگه‌ای و پرکننده فضای خالی در زمینه شیشه‌ای



شکل ۷- نتایج آنالیز XRD از نمونه‌های حاوی کانی‌های کربناتی: (۱) کلسیت، آنکرتیت، کلینوکلر، منگنوکلسیت، کوارتز؛ (۲) آنورتیت، کوارتز، کلسیت، ایلیت؛ (۳) کلسیت، کوارتز، گلاکونیت، آنالسیم؛ (۴) آنورتیت، اوژیت، کوارتز، مونتموریلونیت، آنالسیم؛ (۵) ایلیت، کوارتز، کلسیت، اوژیت، مونتموریلونیت، آنالسیم؛ (۶) کلسیت، کوارتز، منگنوکلسیت، ایلیت، مونتموریلونیت

واکنش چنین سیالی با آنورتیت سبب تشکیل آلیت (ثبت شده در آنالیز XRD) و رهاسازی یون Ca می‌شود (واکنش ۷، Lentz, 1994). یون‌های Ca و Mg آزاد شده در این واکنش‌ها در ادامه طبق واکنش ۳ کانی‌های کلسیت و آنکرتیت ثبت شده در محدوده را به وجود می‌آورند. با توجه به کانی‌های ثبت شده در آنالیز XRD (شکل ۷) به نظر می‌رسد که واکنش‌های ۴ تا ۷ مهم‌ترین تغییرات کانیایی صورت گرفته در سنگ‌های محدوده مجدر هستند که به تشکیل کانی‌های کربناتی در امتداد شکستگی‌ها و حفرات سنگ‌های آتشفشانی انجامیده‌اند.

در برخی از واکنش‌ها کربنات کلسیم به طور مستقیم از واکنش بین سیالات غنی از CO₂ با برخی از کانی‌های مناسب ایجاد می‌شود. از جمله می‌توان به تشکیل کلینوکلر (ثبت شده در آنالیز XRD) از واکنش کانی‌های کلسیم و منیزیم‌دار در حضور آب و CO₂ اشاره کرد (واکنش ۴، شهاب‌پور، ۱۳۸۰). کانی‌های اوژیت و آنورتیت موجود در سنگ‌های منطقه در مواجهه با H⁺ تولید شده در واکنش ۲ ضمن تخریب و تجزیه شدن، به ترتیب طی واکنش‌های ۵ و ۶ یون‌های Ca و Mg خود را آزاد می‌کنند (شکل ۸) (Koukouzas et al., 2019). ثبت کانی آنالسیم در آنالیز XRD (شکل ۷) که یک کانی سدیم‌دار است نشان می‌دهد که سیال گرمایی حاوی Na بوده است.



شکل ۸- (a) دگرسانی بلور اوژیت به کلریت و (b) دگرسانی درشت بلور پلاژیوکلاز (آنورتیت) به مجموعه‌ای از کانی‌های رسی در زیر نور پلاریزه متقاطع

از رابطه پیشنهاد شده توسط Anderson and Arthur (1983) استفاده شده است (رابطه ۳).

$$T = 16 - 4.14(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}) + 0.13(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}})^2$$

در این رابطه T دمای رسوب کلسیت بر حسب درجه سانتی‌گراد، $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ نسبت ایزوتوپ اکسیژن در کلسیت بر حسب استاندارد VDPB و $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ نسبت ایزوتوپ اکسیژن در آب بر حسب استاندارد SMOW است. با توجه به عدم دسترسی به سیال ایجاد کننده کانی‌سازی، می‌توان حداکثر نسبت ممکن برای ترکیب ایزوتوپی آب ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = 0\text{‰}$) را در نظر گرفت (Lu et al., 2011).

دما تأثیر قابل توجهی بر روی مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ دارد و می‌توان با استفاده از آن دمای نسبی تشکیل را به دست آورد (Bennett et al., 2018). با داشتن دمای نسبی تشکیل کانی‌های کربناتی می‌توان عمق تقریبی فرآیند کربناتی شدن را به دست آورد. اساس تعیین دما بر تعادل ایزوتوپ‌های اکسیژن بین سیال و کربنات در طی رسوب کانی کربناتی استوار است. چندین معادله برای تعیین دمای رسوب کربنات-های معدنی ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به Kim and O'Neil (1997) و Friedman and O'Neil (1977) اشاره کرد که در این مطالعه Anderson and Arthur (1983) استفاده شده است.

مستعد بودن منطقه بر اساس نقشه انرژی زمین گرمایی (Map of geothermal energy resources of Iran, 2009) و بالا بودن شیب زمین گرمایی در آن، می‌توان عمق کمتری را برای تشکیل کانی‌های کربناتی در نظر گرفت.

مقادیر $\delta^{18}\text{O}$ کانی‌های کربناتی و دمای نسبی تشکیل آنها در محدوده مورد مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. کانی‌های کلسیت بر اساس نتایج به دست آمده در جدول ۲ در محدوده دمایی $۷۱/۳۵-۸۸/۳۵$ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند که با توجه به شیب متوسط زمین گرمایی ($30\text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$) می‌توان محدوده عمق $۲/۴-۳$ کیلومتری را برای تشکیل آنها در نظر گرفت. البته با توجه به

جدول ۲: دمای تشکیل محاسبه شده برای نمونه‌های کربناتی

Sample	Tra-M1	Tra-M2	Tra-M3	Tra-M4	Tra-B5
$\delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})}$	-11.36	-12.54	-10.76	-10.14	-12.33
T ($^\circ\text{C}$)	79.80	88.35	75.57	71.35	86.80

که در آن V حجم بلوک مورد نظر، ϕ تخلخل متوسط سنگ‌ها، ρ وزن مخصوص CO_2 و ε نسبت ذخیره‌سازی CO_2 است. تخلخل سنگ‌های محدوده بر اساس مطالعه ۴۳ مقطع میکروسکوپی از ۸٪ تا ۱۴٪ (متوسط ۱۱٪) متغیر بود. وزن مخصوص CO_2 در فشار ۱۰ مگاپاسکال و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد معادل 400 kg/m^3 (Spycher and Pruess, 2005) و نسبت ذخیره‌سازی CO_2 معادل ۵٪ است (Gislason and Oelkers, 2014). با قرار دادن مقادیر در رابطه ۳، بلوک مورد نظر می‌تواند مقدار 154000 تن CO_2 ذخیره سازد. با توجه به رخنمون سنگ‌های واحد E^{an} در محدوده مورد مطالعه و احتمال گسترش بیشتر سنگ‌های این واحد در عمق، می‌توان انتظار ذخیره بیشتر CO_2 را طی فرآیند کربناتی شده داشت.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات کانی‌شناسی و نتایج به دست آمده از آنالیزهای مختلف انجام شده بر روی سنگ‌های آتشفشانی محدوده مجدر می‌توان نتیجه گرفت که سنگ‌های این منطقه از پتانسیل خوبی برای ذخیره‌سازی CO_2 در قالب کانی‌های کربناتی برخوردارند. بر این اساس اقدام به محاسبه اولیه مقدار CO_2 کردیم که می‌تواند در سنگ‌های آتشفشانی مطالعه شده محدوده مجدر ذخیره شود. این برآورد برای بلوکی به ابعاد ۱۰۰۰ متر طول، ۱۰۰۰ متر عرض و ۷۰ متر ارتفاع (با توجه به ارتفاع متوسط رخنمون سنگ‌های محدوده مورد نظر) انجام گرفت. برای این منظور از رابطه پیشنهادی (Koukouzas et al. 2019) استفاده شده است (رابطه ۳):

$$\text{Storage Capacity } \text{CO}_2 \text{ (ton)} = \sum (V \times \phi \times \rho \times \varepsilon)$$

منابع

- آقائباتی، س.ع.، ۱۳۸۳. زمین شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- شهاب‌پور، ج.، ۱۳۸۰. زمین شناسی اقتصادی، انتشارات دانشگاه شهید باهنر تهران.
- Afsharzade, N., Papzan, A., Ashjaee, M., Delangizan, S., Van Passel, S. and Azadi, H. 2016. Renewable energy development in rural areas of Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 65, P. 743-755.
- Alfredsson, H.A., Oelkers, E.H., Hardarsson, B.S., Franzson, H., Gunnlaugsson, E. and Gislason, S.R. 2013. The geology and water chemistry of the Hellisheidi, SW-Iceland carbon storage site. *Int. Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 12, P. 399-418.
- Anderson, T.F. and Arthur, M.A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology: SEPM Short Course*, Vol. 10. P. 1-151.
- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N.P. and Mathiassen, O.M. 2007. CO_2 storage capacity estimation: Methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 1, P. 430-443.
- Bao, W., Zhao, H., Li, H., Li, S. and Lin, W. 2017. Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO_2 pressure. *Journal of CO_2 Utilization*, Vol. 17, P. 125-136.
- Bennett, C.E., Williams, M., Leng, M.J., Lee, M.R., Bonifacie, M., Calmels, D., Fortey, R.A., Laurie, J.R., Owen, A.W. and Page, A.A. 2018. Oxygen isotope analysis of the eyes of pelagic trilobites: Testing the application of sea temperature proxies for the Ordovician. *Gondwana Research*, Vol. 57, P. 157-169.

- Cox, K.G., Bell, G.D. and Pankhurst, R.J. 1979. The interpretation of igneous rocks. George Allen and unwin, London.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK, pp. 1-12.
- Gislason, S. and Oelkers, E. 2014. Carbon Storage in Basalt. *Science*, Vol. 344, P. 373-374.
- Gislason, S.R., Broecker, W.S., Gunnlaugsson, E., Snæbjörnsdóttir, S., Mesfin, K.G., Alfredsson, H.A., Aradóttir, E.S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I. and Stute, M. 2014. Rapid solubility and mineral storage of CO₂ in basalt. *Energy Procedia*, Vol. 63, P. 4561-4574.
- Gislason, S.R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E.H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardóttir, H. and Stute, M. 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, P. 537-545.
- IPCC. 2002. IPCC Workshop on Carbon Dioxide Capture and Storage, pp. 1-175.
- Kim, S.T. and O'Neil, J.R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, P. 3461-3475.
- Koukouzas, N., Koutsovitis, P., Tyrologou, P., Karkalis, C. and Arvanitis, A. 2019. Potential for Mineral Carbonation of CO₂ in Pleistocene Basaltic Rocks in Volos Region (Central Greece), *Minerals*, Vol. 9, P. 627-644.
- Lentz, D.R. 1994. Alteration and Alteration Processes Associated with Ore-Forming System. Geological Association of Canada.
- Lescuyer, J.L. and Riou, R. 1976. Geology of the Mianeh region (Azerbaijan). Contribution to the study of Tertiary volcanism in Iran. University of Grenoble, France.
- Lu, H-Y., Lin, C-K., Lin, W., Liou, T-S., Chen, W-F. and Chang, P-Y. 2011. A natural analogue for CO₂ mineral sequestration in Miocene basalt in the Kuanhsi-Chutung area, Northwestern Taiwan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 5, P. 1329-1338.
- Mao, J., Pirajno, F., Lehmann, B., Luo, M., Berzina, A., 2013. Distribution of porphyry deposits in the Eurasian continent and their corresponding tectonic settings. *Journal of Asian Earth Sciences*. 79-B, 576-584.
- Map of geothermal energy resources of Iran. 2009. Ministry of energy, Renewable energy and energy efficiency organization, Energy potential and resource assessment office.
- Narahariseti, P.K., Yeo, T.Y. and Bu, J. 2019. New classification of CO₂ mineralization processes and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 99, P. 220-233.
- O'Connor, W.K., Rush, G.E. and Dahlin, D.C. 2003. Laboratory Studies on the Carbonation Potential of Basalt; applications to geological sequestration of CO₂ in the Columbia River Basalt Group. In AAPG Annual Meeting Expanded Abstracts; American Association of Petroleum Geologists: Salt Lake City, UT, USA, 2003.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R. and Matter, J. 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements*, Vol. 4, P. 333-337.
- Matter, J.M., Takahashi, T. and Goldberg, D. 2007. Experimental evaluation of in situ CO₂-water-rock reactions during CO₂ injection in basaltic rocks: Implications for geological CO₂ sequestration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol. 8, P. 1-19.
- McGrail, B.P., Schaef, H.T., Ho, A.M., Chien, Y.J., Dooley, J.J. and Davidson, C.L. 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, Vol. 111, B12201.
- Rahman, F.A., Aziz, M.M.A., Saidur, R., Bakar, W.A.W.A., Hainin, M., Putrajaya, R. and Hassan, N.A. 2017. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 71, P. 112-126.
- Rahmani, O. 2020. An experimental study of accelerated mineral carbonation of industrial waste red gypsum for CO₂ sequestration. *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 35, P. 265-271.
- Rahmani, O., Highfield, J., Junin, R., Tyrer, M. and Beiranvand Pour, A. 2016. Experimental Investigation and Simplistic Geochemical Modeling of CO₂ Mineral Carbonation Using the Mount Tawai Peridotite. *Molecule*, Vol. 21, P. 353.

- Rosenbauer, R.J., Thomas, B., Bischo, J.L. and Palandri, J. 2012. Carbon sequestration via reaction with basaltic rocks: Geochemical modeling and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 89, P. 116–133.
- Sanna, A., Gaubert, J. and Maroto-Valer, M.M. 2016. Alternative regeneration of chemicals employed in mineral carbonation towards technology cost reduction. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 306, P. 1049–1057.
- Soltani, M., Rahmani, O., Pour, A.B., Ghaderpour, Y., Ngah, I., Misnan, S.H. 2019. Determinants of variation in household energy choice and consumption: Case from Mahabad City, Iran. *Sustainability*, Vol. 11, P. 4775.
- Spycher, N. and Pruess, K. 2005. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100_C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, P. 3309–3320.
- World Economic Forum. 2019. Available online: <https://www.weforum.org/agenda/2019/06/chart-of-theday-these-countries-create-most-of-the-world-s-CO2-emissions> (accessed on 12 June 2020).

CO₂ storage possibility through the formation of calcite in volcanic rocks (Case study: Mejdar basaltic rocks, southeast of Ardabil)

Ali Lotfi Bakhsh¹

¹ Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Email address: lotfibakhsh@hotmail.com

Abstract

The ever-increasing global demand for energy is associated with the more consumption of fossil fuels, which has caused the widespread release of CO₂ gas into the earth's atmosphere. The process of carbonation in geological formations is one of the safest and most promising approaches for CO₂ storage. Majdar area is located in the northwest of Iran on the Alborz-Azerbaijan magmatic belt. Eocene volcanic units consisting of andesite, basaltic andesite, basalt, agglomerate and tuff form the thickest and widest rock units in the study area. Basalt and basaltic andesite rocks have been studied in this area. Petrographic studies showed that plagioclase, pyroxene and some olivine minerals are the main phenocrysts of host rock placed in a glassy to microcrystalline matrix. The XRF results showed that Majder basalt samples contain adequate amounts of Ca oxides (10.29–12.27 wt%), Fe (9.83–12.66 wt%) and Mg (5.75–7.45 wt%) that can react with fluids containing CO₂ to form stable carbonate minerals. According to the XRD results, three carbonate minerals including calcite, manganocalcite and ankerite are formed along with secondary alteration minerals clinocllore, clinoptilolite, illite, montmorillonite, glauconite and quartz. The study of microscopic sections showed that the alteration of calcium and magnesium minerals such as augite and anorthite by CO₂-rich fluids has caused the release of cations needed for the formation of carbonate minerals. The value of δ¹⁸O isotopes in the studied samples ranges from -10.14 to -12.54. The calculations based on the results of δ₁₈O_{calcite} show the temperature range of 71.35–88.35 °C for the formation of calcite, which corresponds to a depth of 2.4-3 km. According to the measured average porosity of rocks, the possibility of storing 154,000 tons of CO₂ in a block measuring 1000 meters long, 1000 meters wide and 70 meters high in the studied area can be estimated.

Introduction

The ever-increasing global demand for energy is associated with the more consumption of fossil fuels, which has caused the widespread release of CO₂ gas into the earth's atmosphere. The significant effect of CO₂ as a greenhouse gas on global warming and climate change has caused researchers to look for ways to control its release into the earth's atmosphere. CO₂ storage through geological processes requires the presence of suitable host rock capable of CO₂ fixation and minimal post-storage monitoring. The process of carbonation in geological formations is one of the safest and most promising approaches for CO₂ storage, because CO₂ reacts with divalent elements Ca, Mg and Fe and is stabilized in the form of stable carbonate minerals such as calcite, magnesite and ankerite. The requirement of this process is the presence of silicate minerals rich in the mentioned elements such as olivine, pyroxene and plagioclase. Because these minerals containing these elements can provide the required compounds for the formation of carbonate minerals to fluids containing CO₂ and in this way provide the possibility of stabilizing and storing CO₂ without the need for long-term monitoring. Volcanic rocks such as basalts are among the available options for absorbing and stabilizing CO₂ due to their spread on the surface of the earth and being rich in elements that form carbonate minerals.

In recent decades, Iran has faced a rapid rate of urbanization due to political-social changes and industrialization, and this has caused a significant increase in energy consumption, which is mainly extracted from natural sources. For this reason, Iran is among the top ten countries in the world in terms of CO₂ emissions.

Methodology

In this study, the mineralogical and geochemical characteristics of Mejdard basalts located in the Alborz-Azerbaijan magmatic belt in the northwest of Iran were investigated based on field and laboratory studies, and their potential for the formation of carbonate minerals was evaluated. For this research, petrographic studies of rocks have been done using microscopic thin sections by polarizing microscope. Also, XRF analysis methods have been used to determine the chemical composition of the whole rock, XRD analysis to determine the type of rock-forming minerals, and oxygen stable isotope analysis to determine the temperature and depth of formation of carbonate minerals. During the field observation and the study of microscopic sections, it was found that carbonate minerals are formed in the form of veins and open-space filling in the volcanic host rock. Petrographic studies showed that plagioclase, pyroxene and some olivine minerals are the main phenocrysts of host rock placed in a glassy to microcrystalline matrix. Cox et al. (1979) diagram was used to determine the type of rocks in the area. In this classification, which is one of the most common classification methods for volcanic rocks, the sum of alkaline oxides ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) is used against silica (SiO_2). The chemical composition of the host rock based on this diagram is mainly located in the range of basaltic andesite and basalt. The XRF results showed that Mejdard basalt samples contain adequate amounts of Ca oxides (10.29–12.27 wt%), Fe (9.83–12.66 wt%) and Mg (5.75–7.45 wt%) that can react with fluids containing CO_2 to form stable carbonate minerals. According to the XRD results, three carbonate minerals including calcite, manganocalcite and ankerite are formed along with secondary alteration minerals clinoclase, clinoptilolite, illite, montmorillonite, glauconite and quartz within the basaltic rocks. The dissolution of CO_2 in water has a significant effect on the fluid's reactivity with alkaline rocks due to the release of H^+ ions and the creation of acidic conditions. Such fluid causes the release of Ca, Mg and Fe cations from some reactive minerals. These cations react with carbonic acid resulting from the dissolution of CO_2 in water and form different carbonate minerals such as calcite (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), siderite (FeCO_3) or ankerite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$). Studies have shown that calcium ions released from augite and anorthite minerals in the basalt rocks of the region react with carbon dioxide-rich fluids to form calcite. Due to the significant effect of temperature on the values of oxygen isotopes, it can be used to obtain the relative temperature of the formation of carbonate minerals. By having the relative temperature of the formation of carbonate minerals, the approximate depth of the carbonation process can be obtained. The value of $\delta^{18}\text{O}$ isotopes in the carbonate samples ranges from -10.14 to -12.54. The calculations based on the results of $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ show the temperature range of 71.35–88.35 °C for the formation of calcite, which corresponds to a depth of 2.4–3 km.

Conclusion

Field studies and laboratory investigations showed that the volcanic rocks of the Mejdard area have a high potential to react with CO_2 -rich fluids and form various carbonate minerals. These fluids have caused the release of cations required for the formation of carbonate minerals by reacting with primary silicate minerals and altering them. According to the measured average porosity of rocks, the possibility of storing 154,000 tons of CO_2 in a block measuring 1000 meters long, 1000 meters wide and 70 meters high in the studied area can be estimated.

Keywords

Carbon dioxide storage; Carbonation; Basalt, Mejdard