

Realizări și perspective în sechestrarea geologică a CO₂

Constantin MARIN¹, Ioan POVARĂ²

Abstract: It is fully understood nowadays the fact that the present-day climate changes are a direct consequence of „greenhouse effect“ inducing gases quickly accumulating in the atmosphere. Among those gases, carbon dioxide is by far the most important, its main source being the burning of fossil fuels. A central place within the strategies aimed at stabilizing the CO₂ concentrations in the atmosphere at a level that would prevent dangerous anthropogenic interferences with the global climatic system is occupied by the capture and the geological storage of that gas. The paper includes a succinct review of that concept, by insisting on its geochemical features. Additionally, the authors describe the steps to be followed in order to develop in Romania a CO₂ geological sequestration program. The paper is completed with an extensive bibliographic resources including scientific literature published subsequently to the release of 2005 IPCC report.

Key words: CO₂ sequestration, geochemistry, review

Descriptori: Sechestrarea CO₂, geochimie, analiză

Notații

CSC	– captarea și sechestrarea/stocarea dioxidului de carbon
CO ₂	– dioxid de carbon
EOR	– Enhanced Oil Recovery
IPCC	– Intergovernmental Panel on Climate Change

Contribuții

În prezent este conștientizat faptul că actualele modificări ale climei sunt consecința directă a acumulării galopante în atmosferă a gazelor ce induc „efectul de seră“. Între acestea, dioxidul de carbon este de departe cel mai important, principala sa sursă fiind arderea combustibililor fosili. Un loc central în strategiile de stabilizare a concentrațiilor de CO₂ din atmosferă la un nivel care să prevină interferențe antropogenice periculoase cu sistemul climatic global îl ocupă captarea și stocarea sa geologică.

Contribuția autorilor prezentei lucrări constă în prezentarea succintă și sintetică a ceea ce se înțelege prin CSC, insistându-se asupra aspectelor geochimice, precum și jalonarea pașilor care ar trebui urmați în realizarea unui program de sechestrare geologică a CO₂ pe teritoriul României. Abundența de lucrări publicate sau comunicate în domeniu ne-a constrâns să cităm în această lucrare doar cele mai relevante contribuții publicate ulterior apariției raportului IPCC din 2005 [1].

1. Conceptul CSC

La ora actuală sunt conturate cu claritate două căi majore de sechestrare a dioxidului de carbon de origine antropică ce se acumulează în atmosferă, respectiv:

- creșterea sechestrării CO₂ pe cale naturală, reprezentată de fixarea sa de către păduri, culturi agricole, soluri și mediul marin;
- sechestrarea artificială a dioxidului de carbon, reprezentată prin:
 - sechestrarea geologică;
 - sechestrarea oceanică;
 - conversie industrială.

Spre deosebire de modalitatea naturală de diminuare a nivelului emisiilor de CO₂, sechestrarea artificială, cu precădere cea geologică, prezintă avantajul posibilității stocării ireversibile a unor mari cantități de dioxid de carbon. În acest sens, raportul IPCC [1] apreciază că printr-o judicioasă aplicare a sechestrării artificiale se pot realiza reduceri ale concentrațiilor de CO₂ atmosferic până la nivelul existent în epoca preindustrială a omenirii.

Sechestrarea geologică implică captarea, transportul și injecția de CO₂ în subteran, cel mai adesea în acvifere saline captive sau în structuri petrolifere depletate. Acest concept a fost lansat pentru prima dată de către Massachusetts Institute of Technology (MIT) în 1989, prin programul „Carbon Capture and Sequestration Technologies“. Primul experiment de injecție efectivă de CO₂ în subteran, în scopul stocării sale, a fost realizat de către Norvegia, la Sleipner, în 1996, și este în funcțiune și în prezent. Acesta a fost urmat de numeroase alte experimente, în special în S.U.A., unde tehnica de stocare geologică a CO₂ este utilizată și în scopul creșterii factorului final de recuperare în extracția țiteiului (EOR). Pe plan european au fost finanțate până în prezent o serie de programe dedicate cercetării științifice a stocării CO₂, iar altele se află în derulare. Dintre proiectele europene se pot aminti următoarele: SACS 1 și SACS 2 – modelarea stocării subterane a CO₂, GESTCO – studii de caracterizare a capacității de stocare în zone cheie ale Europei, CO₂NET – studierea sechestrării geologice a CO₂ în contextul platformei „Zero Emisii“, CASTOR – validarea conceptului de sechestrare geologică în patru locații din Europa, etc.

CSC este un proces complex, în care se disting patru componente aflate într-o succesiune logică, respectiv:

- captarea CO₂ la sursa care-l emite,
- transportul acestuia spre locul de stocare,
- injecția dioxidului de carbon în subteran,
- monitorizarea arealului în care este executată stocarea în vederea depistării eventualelor scăpări spre suprafață.

Termenul de „Captare“ trebuie înțeles într-un sens mai larg. Există și se imaginează diverse modalități tehnice de captare a CO₂ emis în cursul proceselor industriale, dar tot „captare“ reprezintă conceperea unui proces tehnologic bazat pe principii total diferite de ardere a combustibililor fosili, față de ceea ce există astăzi în industria energiei, de exemplu, un proces în care dioxidul de carbon este separat pe parcursul fluxului productiv. După captare, CO₂ este adus în stare supercritică și transportat spre locul de stocare, cel mai adesea prin conducte, uneori în cisterne sau rezervoare.

Prin „Injecție“, în afară de operațiunea propriu-zisă de pompare a dioxidului de carbon în subteran, se înțelege întregul complex de procese geochimice, geofizice și hidrodinamice ce descriu comportarea CO₂ în subteran. „Monitorizarea“, la rândul ei, reprezintă nu numai înregistrarea unor parametri și variabile de compoziție în timp, ci și surprinderea sau anticiparea unor modificări, ce pot apărea, de exemplu, la nivelul biocenozelor locale.

1, 2 Dr., Institutul de Speologie „Emil Racoviță“ al Academiei Române

Între principalele metode de sechestrare a CO₂ în formațiuni geologice profunde se utilizează în prezent:

- injecția în zăcăminte depletate de petrol sau gaze;
- utilizarea CO₂ la mărirea factorului de recuperare a petrolului;
- injecția în hidrostructuri salifere profunde;
- utilizarea CO₂ la recuperarea CH₄ din zăcăminte carbonifere neexploatabile pe altă cale.

Mecanismul de sechestrare a dioxidului de carbon într-o formațiune geologică este dependent de natura acesteia. Se distinge în acest sens:

- stocarea fizică* (stratigrafică și structurală), se realizează în capcane aflate sub un ecran protector (o formațiune geologică impermeabilă);
- stocarea reziduală* se realizează în formațiunile salifere care nu au un acoperiș protector, caz în care fluidul migrează foarte lent pe distanțe considerabile. În momentul în care CO₂ este pompat, el deplasează apa salină și fiind mai puțin dens migrează spre partea superioară a formațiunii respective, fiind prins în capcane structurale sau stratigrafice locale. Pe termen lung, cantități semnificative de CO₂ se dizolvă în apa formațiunii și migrează odată cu aceasta;
- stocarea geochimică* se realizează atunci când CO₂ injectat în subteran participă la o serie de interacții cu roca gazdă și cu apa salină. Într-o primă etapă se realizează o stocare prin solubilizare, aceasta fiind urmată în mod firesc de dizolvări ale substratului, ce au ca rezultat conversia CO₂ din soluție în specii ionice în soluție;
- stocarea minerală* reprezintă etapa finală a stocării geochimice, când reacțiile geochimice la care participă dioxidul de carbon conduc la formarea de specii minerale stabile (calcit, magnezit, siderit, ankerit etc.), sechestrarea devenind practic ireversibilă.

2. Stadiul actual

Legătura dintre actualele schimbări climatice globale și sechestrarea geologică a dioxidului de carbon sub diferitele sale aspecte, costurile implicate și efectele economice și sociale preconizate sunt analizate de numeroși autori [2-18]. Modalitățile de captare a CO₂ la principalii emitenți, respectiv termocentralele bazate pe cărbune și instalațiile de prelucrare a hidrocarburilor, reprezintă o temă larg dezbătută [19-24]. Aspecte deosebit de importante ale sechestrării geologice a dioxidului de carbon le ridică cuplarea sa cu recuperarea secundară a țițeiului [25-27], cu recuperarea metanului asociat structurilor carbonifere [28-31] sau cu reconversia biomasei [6, 32, 33]. Sechestrarea CO₂ în profunzimea oceanelor Terrei este un subiect aflat în studiu, neexperimentat încă dar, în același timp, destul de controversat datorită efectelor care le poate avea asupra ecosistemelor respective [34-41]. În sfârșit, sechestrarea minerală a dioxidului de carbon, adică conversia sa pe cale industrială în produse cu diverse utilități, deși este cu mult mai costisitoare față de stocarea geologică, este avută și ea în vedere de către specialiști [32, 42-44].

Studiul aspectelor geochimice și biochimice ale sechestrării geologice a CO₂ ocupă un loc central în preocupările multor specialiști [45-52]. Între acestea se disting lucrările de caracterizare a locațiilor de stocare și de modelare a comportării structurilor geologice în prezența dioxidului de carbon injectat [43, 53-70], precum și de evaluare a interacțiilor fluide-rocă [60, 71-85]. Dizolvările și precipitățile

care se desfășoară în subteran pot modifica proprietățile hidro dinamice și mecanice ale rezervoarelor [15, 86-91] și au consecințe asupra transportului reactiv [58, 60, 67, 68, 92]. În acest sens, analiza materialului coloidal [93], apelarea la determinarea rapoartelor izotopice [51, 82, 89-91, 93-101], precum și utilizarea trasorilor artificiali [102, 103] reprezintă cele mai folosite căi de investigare.

Modificarea metabolismului biosferei subterane, indusă de injecția de CO₂, este un subiect larg dezbătut în literatura de specialitate [4, 94, 95, 104-121]. De asemenea, se acordă o mare atenție microbiologiei structurilor de stocare a dioxidului de carbon [96, 107, 113, 114, 120, 122-142]. De altfel, a devenit evident faptul că înțelegerea, descrierea și anticiparea proceselor care se petrec în subteran nu se poate realiza corect decât prin studiul legăturilor care se creează între procesele biologice, geochemice și hidro dinamice generate de dezechilibrul termodinamic cauzat de injecția unor cantități mari de CO₂ și de modificare a pH-ului apei subterane. Totodată, asistăm la depunerea serioase eforturi pentru elucidarea unor aspecte fundamentale, cum sunt determinarea solubilității CO₂ [143-145] și a unor specii minerale [81, 146-152] în medii saline, pe domenii de temperatură și presiune ridicată, menite să valideze sau să îmbunătățească modelările matematice de stocare a CO₂.

În ultimul timp o serie de centre de cercetare din lume și-au îndreptat atenția asupra efectelor pe care le pot avea, pe termen scurt sau lung, injecțiile masive de CO₂ în diferite medii geologice [51, 70, 121, 153-169], precum și studiul mecanismelor ce reglează reziliența și biodiversitatea ecosistemelor subterane în acest context [116, 124, 137, 141, 170-173].

3. Posibilități de realizare a CSC în România

Cu toate că, prin numeroasele sale zăcăminte de țiței, gaze naturale și cărbune, România dispune de un imens potențial pentru sechestrarea geologică eficientă a emisiilor de CO₂ (figura 1), preocupările comunității științifice în direcția studiului proceselor geo- și bio- chimice corespunzătoare sunt până în prezent modeste. Încurajator este totuși faptul că în ultimul timp se remarcă acordarea unei atenții sporite de către universități tehnice sau institute de CD, elaborării de noi metode și tehnologii de captare a dioxidului de carbon, materializate prin propuneri de proiecte de cercetare CEEX, PN II sau Seventh Research Framework Programme (FP7).

Un program judicios de realizare a CSC pe teritoriul României trebuie să cuprindă, din punctul de vedere al aspectelor geochimice și biogeochimice, următoarele etape:

- Caracterizarea unor depozite naturale de CO₂*
Dat fiind faptul că experimentele de sechestrare geologică a CO₂ au început să se realizeze pe plan mondial destul de recent, se cunosc puține lucruri despre comportarea în timp a unor astfel de zăcăminte artificiale. Din această cauză este deosebit de utilă informația pe care o pot furniza depozitele naturale de dioxid de carbon. În țara noastră există astfel de depozite la Ocoliușul Mare (jud. Hunedoara) sau Ciocăia (jud. Bihor). De asemenea, există numeroase surse de apă subterană aparținând aurelei mofetice cantonată în Carpații Orientali ce prezintă degajări naturale de CO₂.
- Studiul echilibrului chimic pentru sisteme apoase aflate la temperaturi și presiuni ridicate*

Interpretarea și modelarea datelor experimentale în sensul prognozării naturii, sensului și dinamicii reacțiilor geochimice ce însoțesc injecția de CO₂ în formațiuni geologice necesită profunde și detaliate cunoștințe în domeniul termodinamicii și cineticii sistemelor apoase multicomponente, cu țării ionice ridicate, similare soluțiilor hipersaline naturale, în condiții de temperatură și presiune specifice sitului de injecție. Cu toate că laboratoare prestigioase din lume întreprind studii în această direcție, datele obținute până în prezent sunt departe de a acoperi diversitatea de situații pe care o oferă natura, unele dintre ele fiind discutabile, contradictorii sau inutilizabile într-un anumit context natural dat. În aceste circumstanțe atenția trebuie focalizată asupra următoarelor direcții de cercetare:

- studiul mecanismelor de solubilizare a speciilor minerale carbonatice în prezență de CO₂, concentrații ridicate de NaCl și la presiune ridicată;
 - studiul echilibrului chimic în fluide cu țarie ionică ridicată – determinarea experimentală de constante de stabilitate;
 - elaborarea de metodologii pentru evaluarea fugacității și coeficienților de activitate a componentilor dizolvați în sisteme apoase carbonatice aflate la presiuni și temperaturi înalte;
 - elaborarea de tehnici de modelare geochimică a reactivității dintre fluide și substrat, în prezența unor anumite încărcături microbiene;
 - cercetări referitoare la ciclul biogeochimic al carbonului și de interferență al acestuia cu ciclurile altor elemente în condițiile specifice mediului subteran.
- c) *Selecția zonelor pentru injectarea dioxidului de carbon*
Stabilirea celor mai adecvate locuri de injectare a dioxidului de carbon în structuri geologice reprezintă cea mai laborioasă și dificilă sarcină într-o activitate CSC. În această privință nu există tehnologii standard sau proceduri prestabilite de aplicat. Fiecare sit se individualizează prin condiții structurale și fizico-chimice specifice, excluzând extrapolarea datelor de la o situație la alta. Această situație impune ca fiecare caz să fie analizat cu o deosebită atenție prin probări repetate sistematic pe un interval de timp suficient de lung (2-3 ani) și extinse la un număr relevant statistic de puncte de observare. Între activitățile care se cer a fi realizate în acest sens se înscriu:
- caracterizarea geochimică și microbiologică a hidrostructurilor preconizate pentru stocarea de CO₂;
 - determinarea factorilor geochimici care afectează integritatea hidrostructurilor de stocare;
 - modelarea predictivă a proceselor geochimice asociate stocării dioxidului de carbon;
 - studiul efectului prezentei impurităților în fluxul de CO₂ injectat asupra capacității de stocare a formațiunii geologice gazdă;
 - utilizarea de tehnici hidrochimice pentru monitorizarea migrării dioxidului de carbon injectat în subteran: trasori naturali (valorile rapoartelor izotopice pentru C, O, H, N, S) și artificiali (compuși din clasa perfluorocarburiilor, SF₆).

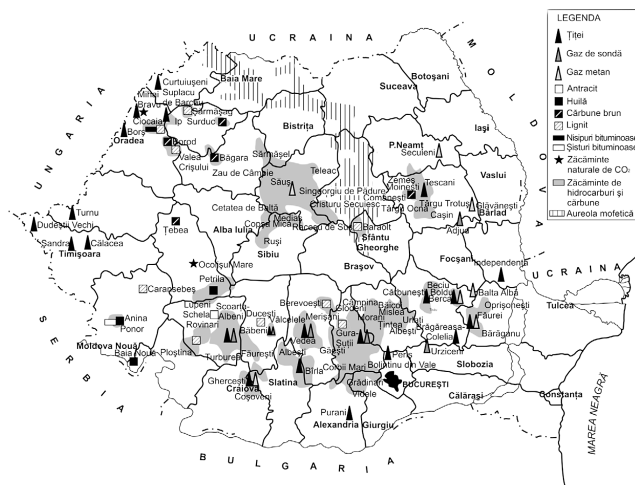


Fig. 1. Zăcăminte naturale de CO₂ și areale posibile pentru sechestrarea geologică a CO₂ aflate pe teritoriul României

d) Monitorizarea arealelor de sechestrare a CO₂

Riscul degajării spre suprafață a dioxidului de carbon injectat în formațiuni geologice impune o foarte atentă monitorizare a parametrilor ce caracterizează calitatea mediului din areale largi ce includ situl de stocare. În acest context se disting două etape de lucru: (1) stabilirea domeniilor naturale de variație a parametrilor fizici și de compoziție, în situația premergătoare debutului injecției de CO₂ și (2) înregistrarea sistematică a valorilor parametrilor relevanți, atât pe toată perioada realizării injecției, cât și un anumit timp după încheierea acesteia (situație similară monitorizării comportării în timp a depozitelor definitive de deșeuri radioactive). Printre lucrările ce trebuie realizate în această direcție se disting:

- studiul efectului CO₂ injectat asupra calității apei freactice și de suprafață;
- monitorizarea concentrațiilor de CO₂ în aerul din cuvertura de sol a locului de injecție și a efectelor produse de acesta asupra ecosistemelor locale;
- studiul comportării ecosistemelor de suprafață și subterane în zonele de injecție a CO₂;
- evidențierea mecanismelor ce reglează reziliența și biodiversitatea ecosistemelor subterane în contextul dat.

Concluzii

În strategiile pe termen lung de reducere a emisiilor de CO₂, captare și stocarea carbonului (CSC) ocupă un loc central, bine definit. Se estimează că și în următoarele decenii activitățile industriale vor degaja cantități considerabile de dioxid de carbon, cu un maxim ce se va atinge în anul 2035, după care, aplicarea consecventă a tehnologiilor „curate” va conduce la diminuarea treptată a emisiilor. Între acestea, ponderea cea mai importantă o reprezintă CSC, ea fiind dublată și de certe avantaje economice.

În deceniul care s-a scurs de la debutul primului experiment CSC, cercetarea științifică corespunzătoare subiectului a cunoscut o dezvoltare accelerată de la an la an, reflectată pe plan mondial printr-o adevărată explozie informațională în literatura de specialitate.

România dispune de numeroase locații favorabile sechestrării dioxidului de carbon captabil la mării emitenți energetici, astfel încât realizarea unor proiecte CSC este nu numai oportună, ci și necesară. Totodată, indiferent de locație, natura sau tipul formațiunilor geologice propuse pentru sechestrare, monitorizarea atentă a acestora este obligatorie pentru a răspunde cerințelor de protecția mediului.

Bibliografie

- [1] IPCC. (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. prepared by working group III of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [2] HEPPLER R. P., BENSON S. M. (2005) – Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environ. Geol.* **47**(4), 576–585.
- [3] DAVISON J. (2007) – Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂. *Energy* **32**, 1163–1176.
- [4] FELZER B., REILLY J., MELILLO J., KICKLIGHTER D., SAROFIM M., WANG C., PRINN R., ZHUANG Q. (2005) – Future effects of ozone on carbon sequestration and climate change policy using a global biogeochemical model. *Climatic Change* **73**(3), 345–373.
- [5] FRIEDMANN S. J., DOOLEY J. J., HELD H., EDENHOFER O. (2006) – The low cost of geological assessment for underground CO₂ storage: Policy and economic implications. *Energy Conversion Manage.* **47**, 1894–1901.
- [6] GRÖNKVIST S., MÖLLERSTEN K., PINGOUD K. (2006) – Equal opportunity for biomass in greenhouse gas accounting of CO₂ capture and storage: A step towards more cost-effective climate change mitigation regimes. *Mitig. Adapt. Strateg. Global Change* On line.
- [7] HOLLOWAY S. (2005) – Underground sequestration of carbon dioxide – a viable greenhouse gas mitigation option. *Energy* **30**, 2318–2333.
- [8] HOLLOWAY S., PEARCE J. M., HARDS V. L., OHSUMI T., GALE J. (2007) – Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* **32**, 1194–1201.
- [9] KEITH D. W., HA-DUONG M., STOLAROFF J. K. (2006) – Climate strategy with CO₂ capture from the air. *Climatic Change* **74**(1-3), 17–45.
- [10] KEMPTON W., ARCHER C. L., DHANJU A., GARVINE R. W., JACOBSON M. Z. (2007) – Large CO₂ reductions via offshore wind power matched to inherent storage in energy end-uses. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L02817.
- [11] LIEBMINGER A., HABERHAUER G., PAGESCH W., HEISS G. (2007) – Footprints of climate in groundwater and precipitation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **11**, 785–791.
- [12] LITYNSKI J. T., KLARA S. M., MCILVRIED H. G., SRIVASTAVA R. D. (2006) – An overview of terrestrial sequestration of carbon dioxide: The United States department of energy's fossil energy R&P program. *Climatic Change* **74**(1-3), 81–95.
- [13] MARRIS E. (2006) – Putting the carbon back: Black is the new green. *Nature* **442**(7103), 624–626.
- [14] OELKERS E. H., SCHOTT J. (2005) – Geochemical aspects of CO₂ sequestration. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 183–186.
- [15] PRUESS K. (2006) – Enhanced geothermal systems (EGS) using CO₂ as working fluid. A novel approach for generating renewable energy with simultaneous sequestration of carbon. *Geothermics* **35**(4), 351–367.
- [16] SCHREIMEIER Q. (2006) – Putting the carbon back : The hundred billion tonne challenge. *Nature* **442**(7103), 620–623.
- [17] TENG F., TONDEUR D. (2007) – Efficiency of carbon storage with leakage : Physical and economical approaches. *Energy* **32**(4), 540–548.
- [18] TORVANGER A., RYPDAL K., KALLBEKKEN S. (2005) – Geological CO₂ storage as a climate change mitigation option. *Mitig. Adapt. Strateg. Global Change* **10**, 693–715.
- [19] BARELLI L., BIDINI G., CORRADETTI A., DESIDERI U. (2007) – Production of hydrogen through the carbonation-calcination reaction applied to CH₄/CO₂ mixtures. *Energy* **32**(5), 834–843.
- [20] NAQVI R., WOLF J., BOLLAND O. (2007) – Part-load analysis of a chemical looping combustion (CLC) combined cycle with CO₂ capture. *Energy* **32**(4), 360–370.
- [21] RAO A. B., RUBIN E. S., KEITH D. W., MORGAN M. G. (2006) – Evaluation of potential cost reductions from improved amine-based CO₂ capture systems. *Energy Policy* **34**(18), 3765–3772.
- [22] SCHRAG D. P. (2007) – Preparing to capture carbon. *Science* **315**(5813), 812–813.
- [23] TOBIESEN F. A., SVENDSEN H. F., JULIUSSEN O. (2007) – Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture. *AIChE J.* **53**(4), 846–865.
- [24] LIU X., ZHOU L., FU X., SUN Y., SU W., ZHOU Y. (2007) – Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chem. Eng. Sci.* **62**(4), 1101–1110.
- [25] BURKE M. (2006) – Large carbon sequestration project planned to enhance oil recovery. *Environ. Sci. Technol.* **40**(14), 4331.
- [26] KOVSCEK A. R., WANG Y. (2005) – Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery.I. Uncertainty quantification employing a streamline based proxy for reservoir flow simulation. *Energy Conversion Manage.* **46**, 1920–1940.
- [27] JESSEN K., KOVSCEK A. R., ORR F. M. (2005) – Increasing CO₂ storage in oil recovery. *Energy Conversion Manage.* **46**, 293–311.
- [28] BROMHAL G. S., SAMS W. N., JIKICH S., ERTEKIN T., SMITH D. H. (2005) – Simulation of CO₂ sequestration in coal beds: The effects of sorption isotherms. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 201–211.
- [29] KINTISCH E. (2007) – Report backs more projects to sequester CO₂ from coal. *Science* **315**(5818), 1481.
- [30] SHIMADA S., LI H., OSHIMA Y., ADACHI K. (2005) – Displacement behavior of CH₄ adsorbed on coals by injecting pure CO₂, N₂, and CO₂-N₂ mixture. *Environ. Geol.* **49**(1), 44–52.
- [31] WANG F. Y., ZHU Z. H., MASSAROTTO P., RUDOLPH V. (2007) – Mass transfer in coal seams for CO₂ sequestration. *AIChE J.* **53**(4), 4.
- [32] OGAWA M., OKIMORI Y., TAKAHASHI F. (2006) – Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation : three case studies. *Mitig. Adapt. Strateg. Global Change* On line.
- [33] RHODES J. S., KEITH D. W. (2005) – Engineering economic analysis of biomass IGCC with carbon capture and storage. *Biomass Bioenergy* **29**, 440–450.
- [34] FLEEGER J. W., CARMAN K. R., WEISENHORN P. B., SOFRANKO H., MARSHALL T., THISTLE D., BARRY J. P. (2006) – Simulated sequestration of anthropogenic carbon dioxide at a deep-sea site: Effects on nematode abundance and biovolume. *Deep Sea Res.* **1** **53**(7), 1135–1147.
- [35] LOÁICIGA H. A. (2006) – Modern-age buildup of CO₂ and its effects on seawater acidity and salinity. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L10605.
- [36] MATSUMOTO K. (2006) – Model simulations of carbon sequestration Northwest Pacific by patch fertilization. *J. Oceanography* **62**(6), 887–902.
- [37] MORSE J. W., ANDERSSON A. J., MACKENZIE F. T. (2006) – Initial responses of carbonaterich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and „ocean acidification“: Role of high Mg-calcites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(23), 5814–5830.
- [38] PARK G.-H., LEE K., TISHCHENKO P., MIN D.-H., WARNER M. J., TALLEY L. D., KANG D.-J., KIM K.-R. (2006) – Large accumulation of anthropogenic CO₂ in the East (Japan) Sea and its significant impact on carbonate chemistry. *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB4013.
- [39] TSOURIS C., MCCALLUM S., AARON D., RIESTENBERG D., GABBITO J., CHOW A., ADAMS E. (2007) – Scale-up of a continuous-jet hydrate reactor for CO₂ ocean sequestration. *AIChE J.* **53**(4), 1017–1027.

- [40] WATANABE Y., YAMAGUCHI A., ISHIDA H., HARIMOTO T., SUZUKI S., SEKIDO Y., IKEDA T., SHIRAYAMA Y., TAKAHASHI M. M., OHSUMI T., ISHIZAKA J. (2006) – Lethality of increasing CO₂ levels on deep-sea copepods in the Western North Pacific. *J. Oceanography* **62**, 185–196.
- [41] WINGENTER O. W., HAASE K. B., ZEIGLER M., BLAKE D. R., ROWLAND F. S., SIVE B. C., PAULINO A., THYRHAUG R., LARSEN A., SCHULZ K., MEYERHÖFER M., RIEBESELL U. (2007) – Unexpected consequences of increasing CO₂ and ocean acidity on marine production of DMS and CH₂Cl I: Potential climate impacts. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L05710.
- [42] STOLAROFF J. K., LOWRY G. V., KEITH D. W. (2005) – Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion Manage.* **46**, 687–699.
- [43] MUKKAMALA S. B., ANSON C. E., POWELL A. K. (2006) – Modelling calcium carbonate biomineralisation processes. *J. Inorg. Biochem.* **100**(5-6), 1128–1138.
- [44] ZHANG D. C., HSIEH J., CHAI X.-S., RAGAUSKAS A. J. (2007) – Experimental and modeling of carbonate formation in the effluent of oxygen delignification. *AIChE J.* **53**(3), 669–677.
- [45] ALLEN J. P., SPAGNOLI D., PARKER S. C. (2006) – Atomistic simulations of CO₂ sequestration by magnesium containing minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(18, Suppl. 1), 10.
- [46] LI Z., DONG M., LI S., HUANG S. (2006) – CO₂ sequestration in depleted oil and gas reservoirs: characterization and storage capacity. *Energy Conversion Manage.* **47**, 1372–1382.
- [47] GILFILLAN S., BALLENTINE C., HOLLAND G., SHERWOOD L. B., STEVENS S., SCHOELL M., CASSIDY M. (2006) – New insights into geologic CO₂ sequestration next term from natural analogues of the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(18, Suppl. 1), 17.
- [48] MÖLLER P., ROSENTHAL E., GEYER S., GUTTMAN J., DULSKI P., RYBAKOV M., ZILBERBRAND M., JAHNKE C., FLEXER A. (2007) – Hydrochemical processes in the lower Jordan valley and in the Dead Sea area. *Chem. Geol.* **239**(1-2), 27–49.
- [49] OLDENBURG C. M. (2006) – *Geologic carbon sequestration: CO₂ transport in depleted gas reservoirs*. In: Ho, C. K. and Webb, S. W. (ed.): *Gas Transport in Porous Media*, Vol. **20** of Theory and Applications of Transport in Porous Media. Springer, Cap. 26, pp. 419–426.
- [50] HASSANZADEH H., POOLADI-DARVISH M., KEITH D. W. (2006) – Stability of a fluid in a horizontal saturated porous layer: effect of non-linear concentration profile, initial, and boundary conditions. *Transp. Porous Med.* **65**, 193–211.
- [51] ANGELONE M., GASPARINI C., GUERRA M., LOMBARDI S., PIZZINO L., QUATTROCCHI F., SACCHI E., ZUPPI G. M. (2005) – Fluid geochemistry of the Sardinian Rift-Campidano Graben (Sardinia, Italy): fault segmentation, seismic quiescence of geochemically „active“ faults, and new constraints for selection of CO₂ storage sites. *Appl. Geochem.* **20**, 317–340.
- [52] XU T., APPS J. A., PRÜESS K. (2005) – Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstoneshale system. *Chem. Geol.* **217**, 295–318.
- [53] WHITTAKER S. (2005) – Geological characterization of the Weyburn Field for geological storage of CO₂: Summary of Phase I results of the IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project. In: *Summary of Investigations 2005*, Vol. 1. Saskatchewan Geological Survey, Sask. Industry Resources, pp. 1–6.
- [54] ALLEN D. E., STRAZISAR B. R., SOONG Y., HEDGES S. W. (2005) – Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: Significance of elevated pressures and salinities. *Fuel Process. Technol.* **86**, 1569–1580.
- [55] BICKLE M., CHADWICK A., HUPPERT H. E., HALLWORTH M., LYLE S. (2007) – Modelling carbon dioxide accumulation at Sleipner: Implications for underground carbon storage. *Earth Planet. Sci. Lett.* **255**(1-2), 164–176.
- [56] CHIQUET P., DARIDON J.-L., BROSETA D., THIBEAU S. (2007) – CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conversion Manage.* **48**(3), 736–744.
- [57] FULLER R. C., PREVOST J. H., PIRI M. (2006) – Three-phase equilibrium and partitioning calculations for CO₂ sequestration in saline aquifers. *J. Geophys. Res. (Solid Earth)* **111**, B06207.
- [58] GAUS I., AZAROUAL M., CZERNICHOWSKI-LAURIOL I. (2005) – Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem. Geol.* **217**(3-4), 319–337.
- [59] HASSANZADEH H., POOLADI-DARVISH M., KEITH D. W. (2005) – Modeling of convective mixing in CO₂ storage. *J. Can. Petroleum Technol.* **44**(10), 42–52.
- [60] KNAUSS K. G., JOHNSON J. W., STEEFEL C. I. (2005) – Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. *Chem. Geol.* **217**, 339–350.
- [61] MATSUMOTO K., MIGNONE, B. K. (2005) – Model simulations of carbon sequestration in the Northwest Pacific by direct injection. *J. Oceanography* **61**, 747–760.
- [62] NORDBOTTEN J. M., CELIA M. A., BACHU S. (2005) – Injection and storage of CO₂ in deep saline aquifers: Analytical solution for CO₂ plume evolution during injection. *Transp. Porous Med.* **58**, 339–360.
- [63] PIRI M., PREVOST J. H., FULLER R. C. (2005) – Carbon dioxide sequestration in saline aquifers: evaporation, precipitation and compressibility effects. In: *Proceedings, 4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL*, Alexandria, VA, May 2-5, 2005. pp. 1–19.
- [64] PORTIER S., ROCHELLE C. (2005) – Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300. and from 1 to 300 bar Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chem. Geol.* **217**, 187–199.
- [65] PREVOST J., FULLER R. C., ALTEVOGT A. S., BRUANT R., SCHERER G. W. (2005) – Numerical modeling of carbon dioxide injection and transport in deep saline aquifers. In: *Wilson, M. and Morris, T. and Gale, J. and Thembimuthu, K. (ed.): Greenhouse Gas Control Technologies*, Vol. **2**. Elsevier Ltd., pp. 2189–2193.
- [66] SOONG Y., FAUTH D. L., HOWARD B. H., JONES J. R., HARRISON D. K., GOODMAN A. L., GRAY M. L., FROMMELT E. A. (2006) – CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. *Energy Conversion Manage.* **47**, 1676–1685.
- [67] WHITE S. P., ALLIS R. G., MOORE J., CHIDSEY T., MORGAN C., GWYNN W., ADAMS M. (2005) – Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chem. Geol.* **217**, 387–405.
- [68] ZERAI B. (2006) – *CO₂ sequestration in saline aquifer: geochemical modeling, reactive transport simulation and single-phase flow experiment*. Ph.D. thesis, Case Western Reserve University, Department of Geological Sciences.
- [69] ZERAI B., SAYLOR B. Z., MATISOFF G. (2006) – Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. *Appl. Geochem.* **21**, 223–240.
- [70] XU X., CHEN S., ZHANG D. (2006) – Convective stability analysis of the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers. *Adv. Water Resour.* **29**, 397–407.
- [71] BERTIER P., SWENNEN R., LAENEN B., LAGROU D., DREESEN R. (2006) – Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *J. Geochem. Explor.* **89**(1-3), 10–14.
- [72] DRUCKENMILLER M. L., MAROTO-VALER M. M. (2005) – Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Process. Technol.* **86**, 1599–1614.
- [73] SUN R., DUAN Z. (2005) – Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(18), 4411–4424.
- [74] KASZUBA J. P., JANECKY D. R., SNOW M. G. (2005) – Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem. Geol.* **217**, 277–293.

- [75] KHARAKA Y. K., COLE D. R., THORSDEN J., KAKOUBOS E., NANCE H. S. (2006a) – Gas-water-rock interactions in sedimentary basins : CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *J. Geochem. Explor.* **89**(1-3), 183–186.
- [76] KHARAKA Y. K., COLE D. R., HOVORKA S. D., GUNTER W. D., KNAUSS K. G., FREIFELD B. M. (2006b) – Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection : Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology* **34**(7), 577–580.
- [77] REGNAULT O., LAGNEAU V., CATALETTE H., SCHNEIDER H. (2005) – Étude expérimentale de la réactivité du CO₂ supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique de CO₂. *Compt. Rend. Geosci.* **337**(15), 1331–1339.
- [78] LI Q., WU Z., LEI X., MURAKAMI Y., SATOH T. (2007) – Experimental and numerical study on the fracture of rocks during injection of CO₂-saturated water. *Environ. Geol.* **51**(7), 1157–1164.
- [79] MATTER J. M., TAKAHASHI T., GOLDBERG D. (2007) – Experimental evaluation of in situ CO₂-water-rock reactions during CO₂ injection in basaltic rocks: Implications for geological CO₂ sequestration. *Geochim. Geophys. Res.* **8**, Q02001.
- [80] MCGRAIL B. P., SCHAEF H. T., HO A. M., CHIEN Y.-J., DOOLEY J. J., DAVIDSON C. L. (2006) – Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *J. Geophys. Res.* **111**, B12201.
- [81] BÉARAT H., MCKELVY M., CHIZMESHYA A., GORMLEY D., NUNEZ R., CARPENTER R., SQUIRES K., WOLF G. (2006) – Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environ. Sci. Technol.* **40**(15), 4802–4808.
- [82] RAISTRICK M., MAYER B., SHEVALIER M., PEREZ R., HUTCHON I., PERKINS E., GUNTER B. (2006) – Using chemical and isotopic data to quantify ionic trapping of injected carbon dioxide in oil field brines. *Environ. Sci. Technol.* **40**(21), 6744–6749.
- [83] ROSENBAUER R. J., KOKSALAN T., PALANDRI J. L. (2005) – Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure : Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Process. Technol.* **86**, 1581–1597.
- [84] SUTO Y., LIU L., YAMASAKI N., HASHIDA T. (2007) – Initial behavior of granite in response to injection of CO₂-saturated fluid. *Appl. Geochim.* **22**(1), 202–218.
- [85] VUAI S. A. H., TOKUYAMA A. (2007) – Solute generation and CO₂ consumption during silicate weathering under subtropical, humid climate, northern Okinawa Island, Japan. *Chem. Geol.* **236**(3-4), 199–216.
- [86] MICHAEL K., HAUG K. (2005) – *Hydrodynamic trapping of injected acid gas in the Alberta Basin, western Canada*. In: Rubin, E. S. and Keith, D. W. and Gilboy, C. F. (ed.) : Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vol. 1. IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, pp. 1–6.
- [87] MICHAEL K., BUSCHKUEHLE B. E. (2006) – Acid-gas injection at West stoddart, British Columbia: An analogue for the detailed hydrogeological characterization of a CO₂ sequestration site. *J. Geochem. Explor.* **89**(1-3), 280–283.
- [88] TOSCANI L., BOSCHETTI T., MAFFINI M., BARBIERI M., MUCCHINO C. (2007) – The groundwaters of Fontevivo (Parma Province, Italy): redox processes and mixing with brine waters. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **7**(1), 23–40.
- [89] TWEED S. O., WEAVER T. R., CARTWRIGHT I. (2005) – Distinguishing groundwater flow paths in different fractured-rock aquifers using groundwater chemistry: Dandenong Ranges, southeast Australia. *Hydrogeol. J.* **13**(5-6), 771–786.
- [90] ULIANA M. M., BANNER J. L., SHARP JR J. M. (2007) – Regional groundwater flow paths in Trans-Pecos, Texas inferred from oxygen, hydrogen, and strontium isotopes. *J. Hydrol.* **334**(3-4), 334–346.
- [91] YALCIN T. (2007) – Geochemical characterization of the Biga Peninsula thermal waters (NW Turkey). *Aquatic Geochem.* **13**(1), 75–93.
- [92] HUET B., FULLER R. C., PRÉVOST J. H. (2006) – *Development of a coupled geochemical transport code to simulate cement degradation in CO₂ saturated brine*. In: Proceedings, 8th Int'l Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT8), Trondheim, Norway, June 19–22, 2006. pp. 1–15.
- [93] SIVRY Y., RIOTTE J., DUPRÉ B. (2006) – Study of exchangeable metal on colloidal humic acids and particulate matter by coupling ultrafiltration and isotopic tracers: Application to natural waters. *J. Geochem. Explor.* **88**, 144–147.
- [94] LI Y., CHEN T., ZHANG Y., AN L. (2007) – The relation of seasonal pattern in stable carbon compositions to meteorological variables in the leaves of *Sabinaprzewalskii* Kom. and *Sabina chinensis* (Lin.) *Ant. Environ. Geol.* **51**(7), 1279–1284.
- [95] BRUNNER B., BERNASCONI S. (2005) – A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(20), 4759–4771.
- [96] KELLEY C. A., PRUFERT-BEBOUT L. E., BEBOUT B. M. (2006) – Changes in carbon cycling ascertained by stable isotopic analyses in a hypersaline microbial mat. *J. Geophys. Res. (Biogeosci.)* **111**, G04012.
- [97] LESNIAK P. M., ZAWIDZKI P. (2006) – Determination of carbon fractionation factor between aqueous carbonate and CO₂(g) in two-direction isotope equilibration. *Chem. Geol.* **231**(3), 203–213.
- [98] LIU Z., LI H., YOU C., WAN N., SUN H. (2006) – Thickness and stable isotopic characteristics of modern seasonal climate-controlled sub-annual travertine laminae in a travertine-depositing stream at Baishuitai, SW China: implications for paleoclimate reconstruction. *Environ. Geol.* **51**(2), 257–265.
- [99] MARQUES J. M., ANDRADE M., CARREIRA P. M., EGGENKAMP H. G. M., GRACA R. C., AIRES-BARROS L., ANTUNES DA SILVA M. (2006) – Chemical and isotopic signatures of Na/HCO₃/CO₂-rich geofluids, North Portugal. *Geofluids* **6**(4), 273–287.
- [100] LUZÓN A., PÉREZ A., SÁNCHEZ J. A., SORIA A. R., MAYAYO M. J. (2007) – Evolution from a freshwater to saline lake : a climatic or hydrogeological change ? The case of Gallocanta Lake (northeast Spain). *Hydrol. Process.* **21**(4), 461–469.
- [101] EHRLICH S., GAVRIELI I., DORB L.-B., HALICZ L. (2005) – Direct high-precision measurements of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratio in natural water, carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 1389–1392.
- [102] MACKINTOSH S. J., BALLENTINE C. J., GAWTHORPE R. (2006) – The use of noble gases as a tracer in carbon dioxide sequestration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(18, Suppl. 1), 3.
- [103] BALLENTINE C. J., GILFILLAN S., HOLLAND G., ZHOU Z., MACKINTOSH S. (2006) – Developing phase interaction models to apply noble gases to the problem of carbon dioxide sequestration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(18, Suppl. 1), 1.
- [104] FANG Y., YABUSAKI S., YEH G.-T. (2006) – A general simulator for reaction-based biogeochemical processes. *Comput. Geosci.* **32**(1), 64–72.
- [105] HASZELDINE R. S. (2006) – Deep geological CO₂ storage: principles reviewed, and prospecting for bio-energy disposal sites. *Mittg. Adapt. Strateg. Global Change* **11**, 377–401.
- [106] BAILEY T. R., LEAR C. H. (2006) – Testing the effect of carbonate saturation on the Sr/Ca of biogenic aragonite : A case study from the River Ehen, Cumbria, UK. *Geochem. Geophys. Geosystems* **7**, Q03019.
- [107] BORROK D., AUMEND K., FEIN, J. B. (2007) – Significance of ternary bacteria-metal-natural organic matter complexes determined through experimentation and chemical equilibrium modeling. *Chem. Geol.* **238**(1-2), 44–62.
- [108] CHEN J. M., CHEN B., TANS P. (2007) – Deriving daily carbon fluxes from hourly CO₂ mixing ratios measured on the WLEF tall tower: An upscaling methodology. *J. Geophys. Res. (Biogeosci.)* **112**, G01015.
- [109] CUNNINGHAM J. A., MENDOZA SANCHEZ I. (2006) – Equivalence of two models for biodegradation during contaminant transport in groundwater. *Water Resour. Res.* **42**, W02416.
- [110] HERBEL M., FENDORF S. (2006) – Biogeochemical processes controlling the speciation and transport of arsenic within iron coated sands. *Chem. Geol.* **228**(1-3), 16–32.

- [111] GOVINDASAMY B., THOMPSON S., MIRIN A., WICKETT C. K. (2005) – Increase of carbon cycle feedback with climate sensitivity : results from a coupled climate and carbon cycle model. *Tellus* **57B**, 153–163.
- [112] KHOO H. H., TAN R. B. H. (2006) – Life cycle investigation of CO₂ recovery and sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **40**(12), 4016–4024.
- [113] KOLO K., CLAEYS P. (2005) – In vitro formation of Ca-oxalates and the mineral glushinskite by fungal interaction with carbonate substrates and seawater. *Biogeosciences* **2**, 277–293.
- [114] KOLO K., KEPPENS E., PRÉAT A., CLAEYS P. (2007) – Experimental observations on fungal diagenesis of carbonate substrates. *J. Geophys. Res. (Biogeosci.)* **112**, G01007.
- [115] LENTON T. M., BRITTON C. (2006) – Enhanced carbonate and silicate weathering accelerates recovery from fossil fuel CO₂ perturbations. *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB3009.
- [116] PINAULT J.-L., BERTHIER F. (2007) – A methodological approach to characterize the resilience of aquatic ecosystems with application to Lake Annecy, France. *Water Resour. Res.* **43**, W01415.
- [117] POKROVSKY O. S., POKROVSKI G. S., GÉLABERT A., SCHOTT J., BOUDOU A. (2005) – Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **39**(12), 4490–4498.
- [118] REICHSTEIN M., PAPALE D., VALENTINI R., AUBINET M., BERNHOFER C., KNOHL A., LAURILA T., LINDROTH A., MOORS E., PILEGAARD K., SEUFERT G. (2007) – Determinants of terrestrial ecosystem carbon balance inferred from European eddy covariance flux sites. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L01402.
- [119] SCHAEFFER M., EICKHOUT B., HOOGWIJK M., STRENGERS B., VAN VUUREN D., LEEMANS R., OPSTEEGH T. (2006) – CO₂ and albedo climate impacts of extratropical carbon and biomass plantations. *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB2020.
- [120] SCHULZE E.-D. (2006) – Biological control of the terrestrial carbon sink. *Biogeosciences* **3**, 147–166.
- [121] WELSCH D. L., COSBY B. J., HORNBERGER G. M. (2006) – Simulation of stream water alkalinity concentrations using coupled models of soil air CO₂ and stream water chemistry. *Biogeochemistry* **79**(3), 339–360.
- [122] CIMENTI M., BISWAS N., BEWTRA J., HUBBERSTEY A. (2005) – Evaluation of microbial indicators for the determination of bacterial groundwater contamination sources. *Water, Air, Soil Pollut.* **168**(1–4), 157–169.
- [123] LIU N., BOND G. M., ABEL A., MCPHERSON B. J., STRINGER J. (2005) – Biomimetic sequestration of CO₂ in carbonate form : Role of produced waters and other brines. *Fuel Process. Technol.* **86**, 1615–1625.
- [124] BOTTON S., VAN HEUSDEN M., PARSONS J. R., SMIDT H., VAN STRAALEN N. (2006) – Resilience of microbial systems towards disturbances. *Crit. Rev. Microbiol.* **32**(2), 101–112.
- [125] DAULTON T. L., LITTLE B. J., JONES-MEEHAN J., BLOND D. A., ALLARD L. F. (2007) – Microbial reduction of chromium from the hexavalent to divalent state. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(3), 556–565.
- [126] FAHY A., LETHBRIDGE G., EARLE R., BALL A. S., TIMMIS K. N., MCGENITY T. J. (2005) – Effects of long-term benzene pollution on bacterial diversity and community structure in groundwater. *Environ. Microbiol.* **7**(8), 1192–1199.
- [127] JOHNSON K. J., SZYMANOWSKI J. E. S., BORROK D., HUYNH T. Q., FEIN, J. B. (2007) – Proton and metal adsorption onto bacterial consortia : Stability constants for metal-bacterial surface complexes. *Chem. Geol.* **239**(1–2), 13–26.
- [128] DYNES J. J., TYLISZCZAK T., ARAKI T., LAWRENCE J. R., SWERHON G. D. W., LEPPARD G. G., HITCHCOCK A. P. (2006) – Speciation and quantitative mapping of metal species in microbial biofilms using scanning transmission X-ray microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **40**(5), 1556–1565.
- [129] LIPSON D. A., BLAIR M., BARRON-GAFFORD G., GRIEVE K., MURTHY R. (2006) – Relationships between microbial community structure and soil processes under elevated atmospheric carbon dioxide. *Microbial Ecol.* **51**(3), 302–314.
- [130] MITCHELL A., FERRIS F. G. (2005) – The coprecipitation of Sr into calcite precipitates induced by bacterial ureolysis in artificial groundwater : Temperature and kinetic dependence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(17), 4199–4210.
- [131] NGO-THI N. A., NAUMANN D. (2007) – Investigating the heterogeneity of cell growth in microbial colonies by FTIR microspectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**(5), 1769–1777.
- [132] RODRIGUEZ-NAVARRO C., JIMENEZ-LOPEZ C., RODRIGUEZ-NAVARRO A., GONZALEZ-MUNOZ M. T., RODRIGUEZ-GALLEGO M. (2007) – Bacterially mediated mineralization of vaterite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(5), 1197–1213.
- [133] OULÉ M. K., TANO K., BERNIER A.-M., ARUL J. (2006) – Escherichia coli inactivation mechanism by pressurized CO₂. *Can. J. Microbiol.* **52**(12), 1208–1217.
- [134] PREISNER O., LOPES J. A., GUIOMAR R., MACHADO J., MENEZES J. C. (2007) – Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in bacteriology: towards a reference method for bacteria discrimination. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**(5), 1739–1748.
- [135] LIN B., BRASTER M., VANBREUKELN B. M., VANVERSEVELD H. W., WESTERHOFF H. V., RÖLING W. F. M. (2005) – Geobacteraceae community composition is related to hydrochemistry and biodegradation in an iron-reducing aquifer polluted by a neighboring landfill. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**(10), 5983–5991.
- [136] SCOTT K. M., CAVANAUGH C. M. (2007) – CO₂ uptake and fixation by endosymbiotic chemoautotrophs from the bivalve *Solemya velum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**(4), 1174–1179.
- [137] TAKAHATA Y., KASAI Y., HOAKI T., WATANABE K. (2006) – Rapid intrinsic biodegradation of benzene, toluene, and xylenes at the boundary of a gasoline-contaminated plume under natural attenuation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **73**, 713–722.
- [138] LIAN B., HU Q., CHEN J., JI J., TENG H. H. (2006) – Carbonate biomineralization induced by soil bacterium *Bacillus megaterium*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(22), 5522–5535.
- [139] THULLNER M., VAN CAPPELLEN P., REGNIER P. (2005) – Modeling the impact of microbial activity on redox dynamics in porous media. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(21), 5005–5019.
- [140] WAGNER C., MAU M., SCHLÖMANN M., HEINICKE J., KOCH U. (2007) – Characterization of the bacterial flora in mineral waters in upstreaming fluids of deep igneous rock aquifers. *J. Geophys. Res. (Biogeosci.)* **112**, G01003.
- [141] WALDROP M. P., FIRESTONE M. K. (2006) – Response of microbial community composition and function to soil climate change. *Microbial Ecol.* **52**(4), 716–724.
- [142] TIAN Y., YANG H., WU X., LI D. (2005) – Molecular analysis of microbial community in a groundwater sample polluted by landfill leachate and seawater. *J. Zhejiang Univ. Sci.* **6B**, 165–170.
- [143] DUAN Z., SUN R., ZHU C., CHOU I.-M. (2006) – An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Mar. Chem.* **98**, 131–139.
- [144] HU J., DUAN Z., ZHU C., CHOU I.-M. (2007) – PVTx properties of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl systems below 647 K: Assessment of experimental data and thermodynamic models. *Chem. Geol.* **238**(3–4), 249–267.
- [145] MILLERO F., HUANG F., GRAHAM T., PIERROT D. (2007) – The dissociation of carbonic acid in NaCl solutions as a function of concentration and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(1), 46–55.
- [146] CARROLL S. A., KNAUSS K. G. (2005) – Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chem. Geol.* **217**(3–4), 213–225.
- [147] GIAMMAR D. E., BRUANT-JR R. G., PETERS C. A. (2005) – Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chem. Geol.* **217**, 257–276.

- [148] GLEDHILL D. K., MORSE J. W. (2006a) – Calcite solubility in Na–Ca–Mg–Cl brines. *Chem. Geol.* **233**(3-4), 249–256.
- [149] GLEDHILL D. K., MORSE J. W. (2006b) – Calcite dissolution kinetics in Na–Ca–Mg–Cl brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(23), 5802–5813.
- [150] PALANDRI J. L., KHARAKA Y. K. (2005) – Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration : Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 351–364.
- [151] GOLUBEV S. V., POKROVSKY O. S. & SCHOTT J. (2005) – Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 227–238.
- [152] POKROVSKY O. S., GOLUBEV S. V., SCHOTT J. (2005) – Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25° and 0 to 50 atm pCO₂. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 239–255.
- [153] NORBOTTEN J. M., CELIA M. A., BACHU S., DAHLE H. K. (2005) – Semianalytical solution for CO₂ leakage through an abandoned well. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 602–611.
- [154] CELIA M. A., BACHU S., NORDBOTTEN J. M., GASDA S. E., DAHLE H. K. (2005) – *Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: analytical models, numerical models, and data needs.* In: Rubin, E. S. and Keith, D. W. and Gilboy, C. F. (ed.): Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vol. 1. IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, pp. 1–9.
- [155] DAMEN K., FAAIJ A., TURKENBURG W. (2006) – Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage - overview of mechanisms and current knowledge. *Climatic Change* **74**(1-3), 289–318.
- [156] ESHEL G., FINE P., SINGER M. J. (2007) – Total soil carbon and water quality: An implication for carbon sequestration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **71**(2), 397–405.
- [157] HAWKES C. D., BACHU S., HAUG K. (2005) – *Analysis of in-situ stress regime in the Alberta Basin, Canada, for performance assessment of CO₂ geological sequestration sites.* In: Proceedings of Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL, Alexandria, VA, May 2-5, 2005. pp. 1–22.
- [158] HOOPER B., MURRAY L., GIBSON-POOLE C. (2005) – Latrobe valley CO₂ storage assessment. Raport Tehnic RPT05-0220, Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra.
- [159] JUANES R., SPITERI E. J., ORR JR F. M., BLUNT M. J. (2006) – Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. *Water Resour. Res.* **42**, W12418.
- [160] KEITH D. W., GIARDINA J. A., MORGAN M. G. (2005) – Regulating the underground injection of carbon dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 499A–505A.
- [161] LEWICKI J. L., BIRKHOLZER J., TSANG C.-F. (2007) – Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs : identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environ. Geol.* **52**(3), 457–467.
- [162] MOORE J., ADAMS M., ALLIS R., LUTZ S., RAUZI S. (2005) – Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chem. Geol.* **217**(3-4), 365–385.
- [163] OLDENBURG C. M., LEWICKI J. L. (2006) – On leakage and seepage of CO₂ from geologic storage sites into surface water. *Environ. Geol.* **50**(5), 691–705.
- [164] POHLERT T., BREUER L., HUISMAN J. A., FREDE H.-G. (2007) Assessing the model performance of an integrated hydrological and biogeochemical model for discharge and nitrate load predictions. *Hydro. Earth Syst. Sci.* **11**, 997–1011.
- [165] SARIPALLI P., AMONETTE J., RUTZ F., GUPTA N. (2006) – Design of sensor networks for long term monitoring of geological sequestration. *Energy Conversion Manage.* **47**, 1968–1974.
- [166] VUICHARD N., SOUSSANA J.-F., CIAIS P., VIOVY N., AMMANN C., CALANCA P., CLIFTON-BROWN J., FUHRER J., JONES M., MARTIN C. (2007a) – Estimating the greenhouse gas fluxes of european grasslands with a process-based model: 1. Model evaluation from in situ measurements. *Global Biogeochem. Cycles* **21**, GB1004.
- [167] VUICHARD N., CIAIS P., VIOVY N., CALANCA P., SOUSSANA J.-F. (2007b) – Estimating the greenhouse gas fluxes of european grasslands with a process-based model : 2. Simulations at the continental level. *Global Biogeochem. Cycles* **21**, GB1005.
- [168] WUTZLER T., REICHSTEIN M. (2007) – Soils apart from equilibrium – consequences for soil carbon balance modelling. *Biogeosciences* **4**, 125–136.
- [169] ZEEBE R. E. (2006) – A lesson on carbon release and sequestration next term from the past. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(18, Suppl. 1), 4.
- [170] SUTTLE K. B., THOMSEN M. A., POWER M. E. (2007) – Species interactions reverse grassland responses to changing climate. *Science* **315**(5812), 640–642.
- [171] TAN Z., LIU S., JOHNSTON C. A., LIU J., TIESZEN L. L. (2006) – Analysis of ecosystem controls on soil carbon source-sink relationships in the northwest Great Plains. *Global Biogeochem. Cycles* **20**, GB4012.
- [172] VICCA S., SERRANO-ORTIZ P., DEBOECK H. J., LEMMENS C. M., NIJS I., CEULEMANS R., KOWALSKI A. S., JANSSENS I. A. (2007) – Effects of climate warming and declining species richness in grassland model ecosystems: acclimation of CO₂ fluxes. *Biogeosciences* **4**(1), 27–36.
- [173] ZHUANG Q., MELILLO J. M., SAROFIM M. C., KICKLIGHTER D. W., MCGUIRE A. D., FELZER B. S., SOKOLOV A., PRINN R. G., STEUDLER P. A., HU S. (2006) – CO₂ and CH₄ exchanges between land ecosystems and the atmosphere in northern high latitudes over the 21st century. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L1740.

Referent:
Dr. Horia MITROFAN,
Institutul de Geodinamică „Sabba S. Ștefănescu“
al Academiei Române