

ANNA MARZEC

Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk, Gliwice

Dwutlenek węgla

Emisja do atmosfery – wydzielanie z gazów spalinowych – deponowanie w biosferze, podziemnych zbiornikach i w oceanach

Artykuł recenzował *Tadeusz Chmielniak*

Prognozowana emisja CO₂ – składnika gazów spalinowych

Prognozy dotyczące światowej emisji dwutlenku węgla, zawartego w gazach spalinowych, zostały opublikowane m.in. w materiałach sympozjum, które miało miejsce w USA w 1999 roku [1]. Artykuły oparte o te materiały ukazały się w wydawnictwach polskich [2, 3]. Najważniejsze konkluzje wynikające ze wspomnianego sympozjum przedstawiają się następująco [1 - 3]: prognozy przewidują, że w 2020 r. emisja dwutlenku węgla zawartego w spalinach, osiągnie poziom około 10,4 miliarda ton (w przeliczeniu na pierwiastek C, zawarty w CO₂). Jest to ilość niemal dwukrotnie wyższa w porównaniu z emisją w 1990 r., wynoszącą 5,8 miliarda ton C. Tak znaczny wzrost jest konsekwencją zarówno eksplozywnego wzrostu zaludnienia globu ziemskiego, powodującego wzrost zapotrzebowania na energię, jak i przewidywanego wzrostu udziału paliw kopalnych (ropa, gaz ziemny, węgiel) w produkcji energii. Wysoka emisja CO₂ jest zjawiskiem ze wszech miar niekorzystnym. Ocenia się bowiem (Intergovernmental Panel on Climate Change, 1997), że obecny w atmosferze dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za 80 % efektu cieplarnianego; wszystkie pozostałe gazy cieplarniane odpowiadają jedynie za 20 % tego efektu. Zmniejszenie emisji CO₂ do poziomu, jaki miała w 1990 r., wymagało by, aby corocznie wydzielać z gazów spalinowych i deponować pod ziemią lub w oceanach ilości CO₂ rzędu kilkuset milionów do kilku miliardów ton.

Prognozowanie emisji poza 2020 r. jest utrudnione, ponieważ zależy to m.in., od tego, czy w okresie najbliższych 20 lat zostaną wdrożone nowe, bezodpadowe technologie produkcji energii jądrowej, które mogłyby spowodować istotny wzrost udziału energii jądrowej w produkcji energii. Wzrost udziału energii produkowanej z surowców odnawialnych uzależniony jest natomiast od finansowych możliwości oraz woli subsydiowania takiej produkcji w poszczególnych krajach. Przewidywania w tej mierze nie są optymistyczne: w ciągu najbliższych 20 - 30 lat nie nastąpi zasadniczy przełom w użytkowaniu surowców energetycznych i w dalszym ciągu rosnąca ilość energii będzie głównie produkowana z ropy, węgla i gazu ziemnego, których spalanie stanowi źródło emisji CO₂.

Naturalne procesy pochłaniania CO₂ przez roślinność, glebę oraz oceany

Ziemijski ekosystem jest zdolny, w pewnej mierze, do intensyfikacji procesów pochłaniania CO₂ pod wpływem wzrastającego stężenia dwutlenku w atmosferze. Nie oznacza to jednak, że środowisko naturalne jest w stanie w pełni zahamować wzrost stężenia CO₂ w atmosferze. Tę bezradność środowiska wobec agresywnych poczynań ludzkości ilustruje fakt, iż w ciągu ostatnich 60 lat stężenie CO₂ w atmosferze wzrosło z 280 ppm do 365 ppm, czyli o 30 %.

Wspomniana intensyfikacja może przebiegać poprzez depozycję CO₂ – w postaci produktów fotosyntezy – w roślinności o długim okresie egzystencji. Do tej kategorii należą przede wszystkim pnice drzew, korzenie roślin wieloletnich oraz kolonie mikroorganizmów w glebie.

Jest rzeczą oczywistą, że z punktu widzenia nadrzędnych interesów ludzkości, nie wolno dopuszczać do zmniejszenia powierzchni zajętej przez lasy oraz należy podejmować wszelkie wysiłki zmierzające do powiększenia arealów leśnych. Nie można tu jednak liczyć na jakieś szczególnie duże efekty, bowiem lasy nie mogą wyrugować terenów rolnych, niezbędnych do produkcji żywności.

Wzmożony wzrost roślinności, powodowany przez wzrost stężenia CO₂ w atmosferze, prowadzi m.in. do intensywnego rozwoju systemu korzeniowego. Z kolei korzenie stanowią pożywkę dla grzybów (*arbuscular mycorrhizal fungi* – AMF), które produkują substancję (glomalin) stabilizującą agregaty organicznych związków z mineralnymi składnikami gleby. Cały ten złożony proces przyczynia się do magazynowania w glebie organicznych związków węgla zwiększając znacznie, nawet do kilkuset lat, okres ich trwałości w glebie [4]. Inny, naturalny proces hamowania wzrostu stężenia CO₂ to jego depozycja w płodach rolnych pod warunkiem, że odpady produkcji rolnej (głównie słoma) będą użytkowane do produkcji energii jako substytut paliw kopalnych. Wykorzystywanie biomasy do produkcji energii zmniejsza zużycie paliw kopalnych, a tym samym emisję CO₂ do atmosfery. Co prawda spaliny pochodzące ze spalania biomasy zawierają CO₂ ale jest to dwutlenek, który był już obecny w atmosferze zanim uległ asymilacji przez uprawy rolne.

Od dawna wiadomo, że dwutlenek węgla zawarty

w atmosferze w pewnej mierze absorbowany jest przez morza i oceany. Jednakże, nie wiele wiadomo na temat tego do jakiego stopnia może wzrastać stężenie dwutlenku w wodach, bez negatywnych skutków dla morskich organizmów żywych.

Reasumując, w ziemskim ekosystemie występują procesy, które hamują szybkość wzrostu stężenia antropogenicznego dwutlenku węgla w atmosferze. Procesy te są jednak słabo poznane. Do niewyjaśnionych, kluczowych zagadnień należy ocena wpływu wzrostu stężenia CO_2 na ilość dwutlenku, jaka ulegnie pochłonięciu przez świat roślinny i oceany, a jaka pozostanie w atmosferze [5]. Jest to jedno z zagadnień, którego niewystarczająca znajomość utrudnia prognozowanie stężenia CO_2 w atmosferze i związanych z nim zmian klimatycznych.

Wydzielanie CO_2 z gazów spalinowych [6]

Typowe stężenie dwutlenku węgla w spalinach, emitowanych przez elektrociepłownie opalane węglem, wynosi ok. 15 % obj., a opalane gazem ziemnym – około 10 %; pozostałe składniki spalin to azot, para wodna, tlen, dwutlenek siarki i tlenki azotu. Wydzielanie CO_2 ze spalin stanie się etapem niezbędnym, warunkującym realizację procesu składowania dwutlenku pod ziemią lub w oceanie.

Obecnie znanych i stosowanych w przemyśle – zresztą do innych celów niż oczyszczanie spalin – jest kilka metod oddzielania CO_2 od innych gazów. Do nich należy *chemiczna metoda absorpcji* dwutlenku polegająca na przepuszczaniu gazów spalinowych przez sorbent – monoetanolaminę (MEA). Metoda nie jest tania: łączne koszty wydzielenia CO_2 , regeneracji sorbentu poprzez ogrzewanie za pomocą pary wodnej oraz sprężania CO_2 wynoszą około 40 dol. USA/ t CO_2 . Przewidywana energochłonność procesu jest wysoka – wynosi ok. 20 % energii produkowanej w elektrociepłowni.

Fizyczne metody absorpcji zużywają mniej energii do regeneracji sorbentu, ponieważ energia fizycznego oddziaływania sorbat-sorbent jest niższa od oddziaływań chemicznych. Do stosowanych sorbentów należą: metanol, N-metylo-2-pyrrolidon, polietylen, glikol, eter dwumetylowy, węglan propylenowy i sulfolan. Regeneracja sorbentów odbywa się albo na zasadzie obniżenia ciśnienia, albo poprzez ogrzewanie sorbentu. Istotna wada tych metod polega na tym, iż niskie ciśnienie parcjalne dwutlenku węgla w spalinach jest powodem niskiej wydajności absorpcji fizycznej.

Metody oparte na *fizycznej adsorpcji* wielotonażowych ilości CO_2 , na takich adsorbentach, jak: węgiel aktywny, zeolity, silikażel i tlenek glinu prawdopodobnie nie znajdą przemysłowego zastosowania jako samodzielne procesy. Charakteryzuje je bowiem niska selektywność względem gazów zawartych w spalinach oraz znacznie niższy stosunek wagi sorbatu/adsorbent w porównaniu ze stosunkiem sorbat/sorbent we wspomnianych metodach absorpcyjnych. Nieco lepsze perspektywy związane są z zastosowaniem membran do rozdzielania; w tej dziedzinie niezbędne jednak są dalsze badania.

Kriogeniczna metoda wydzielenia CO_2 z gazów spalinowych polega na sprężaniu spalin i ich schłodzeniu do około -56°C , co prowadzi do selektywnego wydzielenia dwutlenku w postaci ciekłej. Jest to okoliczność korzystna w tych przypadkach, kiedy określona technologia deponowania dwutlenku wymaga, aby był on w postaci cieczy. Istotna wada tej

metody wynika z faktu, iż zużywa się w niej znaczne ilości energii na sprężanie nie tylko dwutlenku, ale także wszystkich pozostałych składników gazów spalinowych (stanowią około 85 % obj. spalin), towarzyszących dwutlenkowi węgla. W sumie, metoda kriogeniczna zużywa około 30 % energii produkowanej w siłowni.

Istotne obniżenie kosztów wydzielenia CO_2 ze spalin (poniżej poziomu kosztów metod dotąd omówionych) może nastąpić jedynie w siłowni nowej generacji. Dotyczy to przyszłościowych instalacji, w których paliwo będzie spalane w strumieniu tlenu, dzięki czemu spaliny będą zawierały głównie dwutlenek węgla. Co prawda, produkcja tlenu jest także kosztowna i energochłonna, ale korzyści wynikające z tlenowego spalania (wyższa sprawność energetyczna, redukcja objętości spalin, redukcja strat cieplnych, redukcja zawartości NO_x w spalinach) w znacznej mierze zrekompensują koszty produkcji tlenu.

Biorąc jednakże pod uwagę fakt, iż obecnie działające siłownie stosujące powietrze do spalania paliwa, będą użytkowane jeszcze przez wiele lat, nieunikniona wydaje się konieczność stosowania procesów wydzielenia dwutlenku ze spalin. Prawdopodobnie w pierwszym rzędzie stosowana będzie metoda chemicznej absorpcji. Metoda ta mimo wysokich kosztów i energochłonności najlepiej nadaje się do oczyszczania dużych ilości spalin, które charakteryzują się niskim ciśnieniem parcjalnym dwutlenku węgla.

Przemysłowe deponowanie CO_2 w skorupie ziemskiej i oceanach

Stan zaawansowania prac dotyczących magazynowania CO_2 w skorupie ziemskiej

Według danych Ministerstwa Energii (Department of Energy) rządu federalnego USA, koszty wydzielenia CO_2 z gazów spalinowych łącznie z kosztami magazynowania gazu pod ziemią (lub w oceanie), ocenia się obecnie na **100 do 300 dolarów/ t C** [7]. Koszty te obejmują: chłodzenie spalin, wydzielenie CO_2 , sprężanie gazu do ciekłego CO_2 , transport do miejsca depozycji i proces wtłaczania pod ziemię lub w głąb oceanu. Koszty musiałyby ulec znacznej redukcji, jeśli procesy wydzielenia i magazynowania mają być stosowane w skali przemysłowej.

Magazynowanie CO_2 pod ziemią może być zlokalizowane w formacjach skalnych, które spełniają dwa podstawowe warunki – formacje nie mogą mieć żadnego kontaktu ze źródłami wody pitnej oraz muszą być uszczelniane przez łupki (lub inne nieprzepuszczalne dla CO_2 skały) w taki sposób, aby wykluczały możliwość wydostawania się tego gazu na powierzchnię. Wykluczyć należy także ewentualność gwałtownego wydobycia się gazu na powierzchnię, np. na skutek stosunkowo słabych ruchów tektonicznych czy też trzęsień ziemi, bowiem lokalny wzrost stężenia CO_2 w powietrzu do około 10 % obj. grozi śmiercią ludziom i zwierzętom [7]. Trudność zasadnicza polega na tym, iż warunki te muszą być spełniane nie tylko obecnie, ale przez wieki a może i tysiące lat.

Dobre perspektywy związane są z wtłaczaniem dwutlenku do złóż gazu ziemnego w końcowej fazie eksploatacji złoża [8]. Złoża gazu ziemnego niewątpliwie charakteryzuje szczelność nie pozwalająca na ucieczkę gazu. Ponadto, zwiększone

ciśnienie w złożu, dzięki wtłaczanemu dwutlenkowi, zwiększa wydobycie gazu ziemnego. To z kolei przyczynia się do obniżenia kosztów procesu wtłaczania dwutlenku. Ocenia się, że złoża gazu ziemnego na całym świecie mogą umożliwić zdeponowanie 140 miliardów t C w postaci dwutlenku węgla [8].

Znaczące doświadczenie w składowaniu dwutlenku w złożu gazu ziemnego posiada Norweska firma Statoil, wydobywająca gaz ziemny na Morzu Północnym (pole Sleipner). Firma wydziela dwutlenek węgla w ilości około 700 000 t/rok z wydobywanego gazu i z powrotem wprowadza go do złoża. Firma unika w ten sposób płacenia, obowiązującego w Norwegii, podatku od emisji CO₂ i równocześnie intensyfikuje wydobycie gazu ziemnego.

Podobnie przedstawiają się potencjalne możliwości wtłaczania dwutlenku do złóż węgla [9] w celu wydobycia zeń metanu lub do złóż, z których wydobywanie węgla jest nieopłacalne. W Kanadzie prowadzone są obecnie testy polowe [9] zmierzające do wyjaśnienia czy bardziej opłacalne jest wprowadzanie do węglowego złoża dwutlenku wydzielonego z gazów spalinowych czy też – gazów spalinowych. Wbrew pozorom, odpowiedź nie jest oczywista. Gazy spalinowe zawierają bowiem znaczne ilości azotu, który migruje przez węgiel szybciej od dwutlenku i powoduje konieczność oddzielania wydobywanego metanu od azotu.

Wtłaczanie dwutlenku węgla do złóż ropy naftowej w celu zwiększenia wydobycia ropy jest stosowane od wielu lat w górnictwie naftowym. Niemniej jednak potrzebne są w tej dziedzinie prace badawcze [10], zmierzające do wyjaśnienia, jaka jest bezpieczna pojemność tych złóż względem dwutlenku i po jakim czasie można spodziewać się wycieków dwutlenku ze złoża na powierzchnię.

W USA prowadzone są intensywne badania, dotyczące możliwości deponowania dwutlenku w podziemnych złożach solanki [7, 11, 12]. Jedno z kluczowych, obecnie realizowanych zadań to poszukiwanie takich złóż solanki na terenie USA, które zapewnią całkowitą izolację zmagazynowanego w złożu dwutlenku zarówno od atmosfery, jak i od złóż wody pitnej przez okres co najmniej tysiąc lat [11]. Dalsze, równie ważne zagadnienie to ocena potencjalnej, bezpiecznej pojemności złoża solanki względem CO₂ [12].

Inne perspektywy składowania dwutlenku w skorupie ziemskiej wynikają z faktu, iż CO₂ zdolny jest do reakcji z minerałami zawierającymi krzemiany magnezu [13]. Reakcja pomiędzy CO₂ i minerałami jest odpowiednikiem występującego w przyrodzie procesu „wietrzenia” skał, prowadzącego do powstawania węglanowych minerałów (m. in., kalcytu, dolomitu, aragonitu), które są w naturze trwałe w geologicznej skali czasu. Na uwagę zasługuje także i to, że zasoby minerałów, zawierających krzemiany magnezu (Mg) są znacznie większe od światowych zasobów węgla. Wady tej idei unicestwienia nadmiaru dwutlenku w atmosferze wynikają z następujących okoliczności. Laboratoryjne badania wykazały [13], że reakcja dwutlenku z krzemianami Mg przebiega z dobrą wydajnością w czasie kilkunastu do 24 godzin jedynie wówczas, kiedy minerał zmielono do mikronowych rozmiarów cząstek. Jak wiadomo, proces mielenia skał do tak małych rozmiarów jest procesem wysoce energochłonnym. Można powiedzieć z pewną przesadą, zawierającą jednak jądro prawdy: nie było by rzeczą rozsądną spalać węgiel czy gaz ziemny, po to żeby wytworzyć energię i zużyć ją

niemal w całości w procesie mielenia skały z którą dwutlenek ze spalin mógłby przereagować. Ewentualna rezygnacja z tak daleko idącego przemiału wydłużyłaby czas reakcji do kilkuset godzin [13], co z kolei stawia pod znakiem zapytania możliwość jej wykorzystywania w wielkotonażowej skali.

Niniejszy przegląd wskazuje na zachęcające perspektywy wykorzystania złóż gazu ziemnego oraz złóż węgla, ropy i solanki do składowania CO₂. Wynika to nie tylko z możliwości technicznych, ale także z tego, że wymienione złoża w skali świata mogą wchłonąć miliardy ton dwutlenku. Co więcej, ostatnio zasygnalizowano możliwość wykorzystania podziemnych zbiorników dwutlenku jako środowiska, w którym można realizować przemianę dwutlenku w metan za pomocą szczepów anaerobowych bakterii [14]. Jak się okazuje, bakterie takie (rodzina *Archaea*) były od dawna znane. Występują w różnorodnych środowiskach, np. w przewodzie pokarmowym zwierząt lub w złożach węgla i dobrze znoszą zarówno wysoką temperaturę, jak i ciśnienie. Ocenia się, że blisko 1/3 metanu występującego w skorupie ziemskiej wytworzona została przez bakterie redukujące CO₂ do CH₄ [15]. W USA prowadzi się obecnie badania (pod auspicjami Ministerstwa Energii), zmierzające m.in. do wytworzenia na drodze inżynierii genetycznej wysoce aktywnych szczepów bakterii, które mogłyby w okresie kilku – kilkunastu lat przetworzyć CO₂ bezpośrednio w zbiornikach podziemnych na metan [16].

Stan zaawansowania prac dotyczących deponowania CO₂ w oceanach

Jak wykazują dotychczasowe badania, zjawiska związane ze składowaniem CO₂ w oceanach są ściśle uzależnione od głębokości na jakiej następuje iniekcja gazu [7, 17 - 19]. Do głębokości około 350 m (zależnie od lokalnego gradientu temperatury wód) dwutlenek występuje w postaci gazu i szybko ulega rozpuczeniu w wodzie. Poniżej tej głębokości, wokół pęcherzyków gazowego lub już ciekłego (poczynając od 400 m) dwutlenku węgla powstaje warstwa hydratu (faza stała), która spowalnia proces rozpuszczania dwutlenku w wodzie. Dalszy wzrost głębokości i towarzyszący temu wzrost ciśnienia powoduje wzrost gęstości ciekłego dwutlenku. Ponieważ ciekły dwutlenek charakteryzuje większa ściśliwość od ściśliwości wody morskiej, na głębokości około 2800 m następuje drastyczna zmiana: ciekły i stały dwutlenek ma odtąd większą gęstość od wody, w związku z czym zaczyna opadać na dno, a ponadto bardzo szybko ulega całkowitej przemianie w hydrat [20]. Z danych tych wynika, że najlepsze warunki długotrwałego deponowania CO₂ można zapewnić przez wprowadzanie dwutlenku na głębokość co najmniej 2800 m. Jednakże, z tak znacznymi głębokościami iniekcji związane będą wysokie koszty, a ponadto obecne możliwości techniczne, sięgające do około 1 500 m nie pozwalają na wprowadzanie dwutlenku na tak znaczne głębokości. Z tych przyczyn badania laboratoryjne i polowe koncentrują się na zagadnieniu wprowadzania dwutlenku na głębokość kilkuset metrów.

W ramach międzynarodowej współpracy rozpoczęto przeprowadzanie testów polowych w pobliżu Hawajów, polegających na wprowadzaniu dwutlenku na głębokość 800 m [7]; wyniki będą dostępne dopiero po 2001 roku.

W jednej z publikacji [17] opisano wyniki bezpośrednich obserwacji zachowania dwutlenku, wprowadzonego na

głębokość 800 m. Krople dwutlenku przewędrowały z głębokości 800 m do 340 m zaledwie w ciągu 1 godziny. Jednocześnie zaobserwowano zmniejszanie się rozmiarów kropli/pęcherzyków gazu, wywołane rozpuszczaniem się dwutlenku w wodzie. Do głębokości 340 m rozpuszczeniu uległo 80 % dwutlenku (dalsza obserwacja stała się niemożliwa w związku ze zbyt małymi rozmiarami pęcherzyków gazu).

Doświadczenia polegające na iniekcji CO₂ na głębokość kilkuset metrów skłaniają do następujących konkluzji. Po pierwsze, założenie że warstwy wód zawierające rozpuszczony dwutlenek są stacjonarne i nie dojdzie do ich kontaktu z atmosferą, jest wielce ryzykowne. W związku z tym, wprowadzanie dwutlenku na głębokość kilkuset metrów nie zapewnia jego permanentnej depozycji i może skończyć się desorpcją dwutlenku do atmosfery w stosunkowo krótkim czasie w następstwie wyniesienia tych warstw wody na powierzchnię. Po drugie, należy liczyć się ze zmianą pH w warstwach wody zawierających rozpuszczony dwutlenek. Skutki zmiany pH dla żywych organizmów występujących na tym obszarze nie są dotąd znane. A zatem, topienie dwutlenku na głębokości kilkuset metrów nie dość, że nie gwarantuje skuteczności usunięcia nadmiaru tego gazu z atmosfery, to dodatkowo może okazać się niebezpieczne dla żywych morskich organizmów.

Do tej samej kategorii pomysłów, prowadzących do ingerencji w życie biologiczne oceanów, należy zaliczyć projekt intensyfikacji wzrostu fitoplanktonu w wodach Pacyfiku [7, 21] w celu wzmocnienia procesu pochłaniania dwutlenku rozpuszczonego w wodzie przez organizmy tworzące fitoplankton. Naturalny proces rozmnażania fitoplanktonu jest regulowany stosunkowo niską koncentracją w wodach morskich rozpuszczalnych związków żelaza, azotu i fosforu, pierwiastków niezbędnych w ilościach śladowych dla rozwoju organizmów tworzących fitoplankton. Testy polowe (przeprowadzone w 1998 r. w małej skali około 9 mil kwadratowych powierzchni Zatoki Meksykańskiej) polegały na wprowadzeniu chelatowego związku żelaza do wody. W ciągu kilku dni zaobserwowano wyraźny przyrost fitoplanktonu, który niewątpliwie zużywał do swojego wzrostu dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie. Autorzy planują dalsze eksperymenty, polegające na używaniu wód rozpuszczalnymi związkami żelaza, azotu i fosforu (na powierzchni kilku tysięcy mil kw. Pacyfiku). Ich zdaniem ten eksperyment wyjaśni dalsze losy fitoplanktonu (włączenie go do łańcucha pokarmowego innych organizmów lub opadanie na dno) i wpływ jego intensywnego wzrostu na obniżenie stężenia CO₂ w wodach, ewentualnie zasilanych tym gazem. Komercjalizacja tego typu eksperymentów oznaczałaby agresywną ingerencję w środowisko morskie – ostatnie, stosunkowo dobrze zachowane środowisko naturalne na ziemi.

Reasumując, *dotychczasowe projekty deponowania CO₂ w wodach oceanu trzeba ocenić negatywnie. Są one bowiem albo nierealne – co odnosi się do iniekcji dwutlenku na głębokość około 2800 m – albo nieskuteczne, a także niebezpieczne z uwagi na ostrą ingerencję w biologię morza. Ta ostatnia uwaga odnosi się do iniekcji na głębokość kilkuset metrów.*

Literatura

1. Symposium on Worldwide Fossil Fuel Demand and Production for the 21st Century. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 44, No. 1, p. 36, 1999.
2. Marzec A., Rola węgla, ropy i gazu ziemnego w światowych i krajowych prognozach zapotrzebowania na energię. Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej pt., „Technologia chemiczna na przełomie wieków”. Gliwice, 2000, str. 175-183.
3. Marzec A., Czajkowska S., Prognozy światowego i krajowego zapotrzebowania na energię i surowce energetyczne oraz ich ekologiczne konsekwencje. Karbo nr 11, s. 368, 1999.
4. Wright S. F., Rillig M. C., Nichols K. A., Glomalin: a Soil Protein important in Carbon Sequestration. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, p. 721, 2000.
5. Dahlman R. C., Jacobs G. K., Research Challenges for Carbon Sequestration in Terrestrial Ecosystems. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, p. 718, 2000.
6. Plasynski S. I., Zhong-Ying Chen. Review of CO₂ Capture Technologies and some Improvement Opportunities. ACS Div. Fuel Chem. vol. 45, No. 4, p. 644, 2000.
7. Rawls, R.L., Sequestering CO₂. Chemical & Engineering News, vol. 78, No. 38, p. 66, 2000.
8. Oldenburg C. M., Preuss K., Benson S. M., Process Modeling of CO₂ Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Oil Recovery. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 727, 2000.
9. Gunter W. D., Sam Wong. Field Testing of CO₂ Sequestration and Enhanced Methane Recovery in Alberta, Canada. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 731, 2000.
10. Aycaguer A. Ch., Lev-On M., A Live-cycle Assessment Framework for Evaluating the Reduction of CO₂ through Injection in Active or Depleted Reservoirs. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 739, 2000.
11. Hovorka S. D. et al., A Tool to Facilitate Modelling and Pilot Projects for Sequestration of Carbon Dioxide in Saline Formations. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 744, 2000.
12. Smith D. H. et al., Pore-Level Modeling of Carbon Dioxide Sequestration in Deep Aquifers. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 751, 2000.
13. Fauth, D.J. et al. Carbon Dioxide Storage as Mineral Carbonates. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 708, 2000.
14. Beecy D.J., Ferrell F.M., Carey, J.K., The Potential Role of Geological Storage and Carbon Dioxide in a Sustainable Fossil Fuel Future. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 777, 2000.
15. Schoell M., Multiple Origins of Methane in the Earth. Chemical Geology, vol. 71, p. 1, 1988.
16. Microbial Genome Program. US Dept. of Energy; p. 19. www.ornl.gov/hgmis/publicat/microbial, 2000.
17. Pelzer E. T., et al., Direct Observation of the Fate of Oceanic Carbon Dioxide Release at 800 m. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 794, 2000.
18. Sloan E. D., Clathrate Hydrates of Natural Gases. Dekker, New York 1990.
19. North W. J., Blackwell V. R., Morgan J. J., Environ. Sci. Technol. vol. 32, p. 676, 1998.
20. Brewer P. G. et al., Science, vol. 284, p. 943, 1999.
21. Markels M., Barber R. T., The Sequestration of Carbon Dioxide to the Deep Ocean by Fertilization. ACS Div. Fuel Chem., Preprints vol. 45, No. 4, p. 782, 2000.