

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂

Barbara Uliasz-Misiak

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

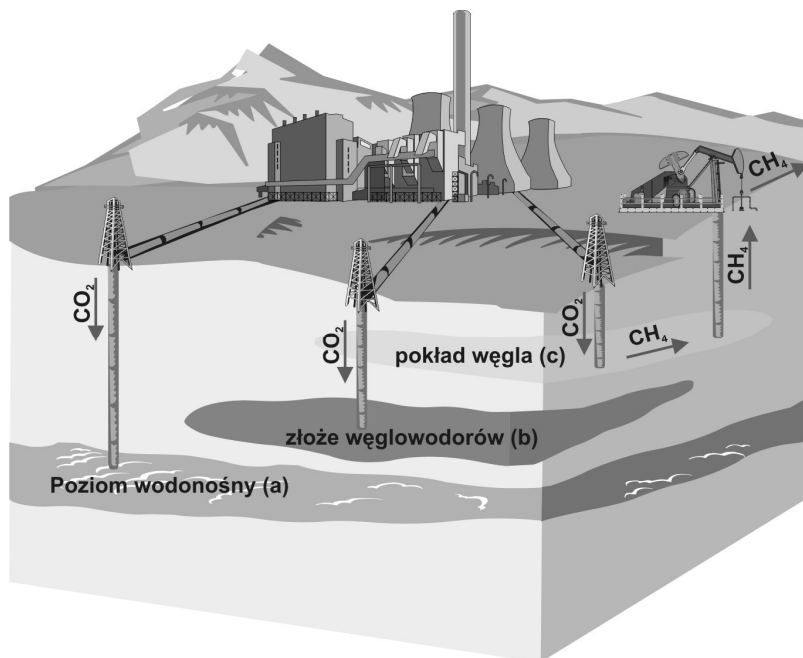
1. Wstęp

Wychwytywanie i składowanie CO₂ emitowanego przez przemysł w głębokich formacjach geologicznych jest rozważane jako metoda redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Do podziemnego składowania CO₂ proponuje się: złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, nieeksploatowane pokłady węgla (w połączeniu z wydobyciem metanu), głębokie poziomy wodonośne [4, 5, 6] (rys. 1).

W procesie składowania CO₂ wyróżnia się trzy etapy: wychwytywanie CO₂ z gazów spalinowych/przemysłowych, transport oraz zatłaczanie i geologiczne składowanie dwutlenku węgla. Na każdym, z etapów jest możliwe wystąpienie zagrożeń dla zdrowia ludzi i środowiska. Dwutlenek węgla nie jest gazem toksycznym jednak, jeżeli jego stężenie w powietrzu przekracza 10% może powodować zagrożenie dla zdrowia, a kiedy przekroczy 25% powoduje trudności z oddychaniem i duszności. Ponieważ jest to gaz bez zapachu i koloru, cięższy od powietrza jest trudny do wykrycia i gromadzi się przy powierzchni ziemi.

Ze względu na skalę, w jakiej może być w przyszłości prowadzone geologiczne składowanie CO₂ (zatłaczanie milionów ton gazu do jednej struktury) konieczna jest minimalizacja ryzyka dla ludzi i środowiska związanego z tym procesem. Tematyka geologicznego składowania CO₂ jest intensywnie rozwijana od początku lat 90-tych, badania dotyczą możliwości technicznych, pojemności składowania, zagadnień ekonomicznych oraz barier wdrożenia tej technologii. Problem oceny i zarządzania ryzykiem związanym z geologicznym składowaniem CO₂ jest przedmiotem zainteresowania od niedawna. Wykonano i realizuje się projekty badawcze, w których problem ryzyka jest jednym

z analizowanych zagadnień, jednak w większości są one nastawione na testowanie i optymalizowanie różnych metod monitoringu (np. CO2SINK, CO2ReMoVe).



Rys. 1. Geologiczne składowanie dwutlenku węgla: a) składowanie w poziomach wodonośnych, b) składowanie w złożach węglowodorów, c) składowanie wraz z wydobyciem metanu ([11] ze zmianami)

Fig 1. Geological storage of carbon dioxide: a) storage in aquifers, b) storage in hydrocarbon deposits, c) storage with methane exploitation ([11] with alternations)

Bezpieczeństwo składowania dwutlenku węgla zależy od rodzaju struktury geologicznej, procesów w niej zachodzących jak również stanu technicznego infrastruktury. Niezależnie od miejsca podziemnego składowania CO₂, mogą występować wycieki gazu ze składowiska dwutlenku węgla poprzez nieszczelności w otworach zatłaczających i obserwacyjnych lub przez naturalne drogi migracji np. uskoki [9]. Przypuszcza się, że po kilkuset lub po kilku tysiącach lat część, a może nawet cały CO₂, rozpuści się w płynach złożowych, część CO₂ wejdzie w reakcje z minerałami i utworzy matrycę skalną. Po rozpuszczeniu lub przereagowaniu, dwutlenek węgla nie będzie już migrował ku powierzchni nawet przy braku dostatecznego uszczelnienia.

Ryzyko jest iloczynem prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzenia i konsekwencji, jakie ono wywoła. Zależne jest od lokalizacji i czasu oraz proporcjonalne do skali potencjalnego zagrożenia i prawdopodobieństwa jego wystąpienia [1, 7].

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂ jest kluczowym zagadnieniem wpływającym na społeczną akceptację tej technologii oraz przepisy prawne i standardy regulujące zastosowanie składowania dwutlenku węgla w skali przemysłowej. Problem ten uwzględniono w propozycji Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla oraz zmieniająca dyrektywy Rady 85/337/EWG, 96/61/WE, dyrektywy 2000/60/WE, 2001/80/WE, 2004/35/WE, 2006/12/WE i rozporządzenie (WE) nr 1013/2006. Podkreślono w niej potrzebę wykonywania zintegrowanej oceny ryzyka wycieku CO₂, tak aby zminimalizować ryzyko wycieku, zasad monitorowania i sprawozdawczości, w celu weryfikacji składowania i podejmowania odpowiednich środków zaradczych w odniesieniu do każdej potencjalnej szkody.

W artykule przedstawiono ryzyko związane z transportem (rurociągami), instalacją zatłaczania oraz ze składowaniem w strukturze geologicznej.

2. Ryzyko związane z transportem i instalacją zatłaczania CO₂

Transport CO₂ od emitentów do miejsc składowania będzie odbywał się rurociągami lub statkami. Obecnie na świecie działa kilkadziesiąt instalacji zatłaczania CO₂ do złóż ropy naftowej w celu zwiększenia stopnia wydobywania ropy, w których do transportu gazu wykorzystywane są rurociągi. Najwięcej rurociągów zlokalizowanych jest w USA, ich długość wynosi około 5800 km [10]. Głównym ryzykiem związanym z transportem CO₂ rurociągami jest możliwość ich uszkodzenia skutkująca wyciekami gazu. Uszkodzenia rurociągów mogą być spowodowane przez ludzi, korozję, defekty materiału i konstrukcji oraz ruchy gruntu. W USA w latach 1986÷2006 zanotowano 12 wypadków uszkodzenia rurociągów. Nie spowodowały jednak one żadnych zagrożeń dla zdrowia i życia ludzi [10]. W przypadku uszkodzenia rurociągu transportującego CO₂, ilość gazu, która może z niego uciec jest ograniczona, ponieważ w przypadku awarii następuje automatyczne odcięcie przepływu gazu. Konstrukcja takich rurociągów jest podobna do konstrukcji rurociągów transportujących gaz ziemny. Wymaga ona specyficznego projektowania, monitoringu wycieków, ochrony przed wystąpieniem nadciśnienia szczególnie w obszarach zamieszkałych.

W miejscu składowania ryzyko związane jest głównie z wyposażeniem powierzchniowym (głowica otworu) i wglębnym (orurowanie, oprzyrządowanie) otworów zatłaczających CO₂, obserwacyjnych i zlikwidowanych. Otwory

wiertnicze zlokalizowane na strukturze, w której prowadzi się składowanie CO₂ są potencjalnymi drogami wycieku tego gazu. Ryzyko związane z zatłaczaniem i składowaniem CO₂ związane z infrastrukturą to: uszkodzenia głowicy otworu, przeciekające połączenia rurowe, uszkodzenia orurowania i cementu. Wycieki mogą następować: pomiędzy cementem, a orurowaniem, poprzez cement oraz skorodowane orurowanie i przestrzeń pomiędzy cementem a skałami. Szczegółowych badań wymaga ryzyko długoterminowych wycieków poprzez skorodowany cement oraz orurowanie. Najprawdopodobniej wielkości wycieków CO₂ poprzez otwory będą niewielkie, nie przekraczające objętości przestrzeni pierścieniowej [3].

Ryzyko związane z rurociągami i instalacjami zatłaczania CO₂ jest dobrze rozpoznane. Dysponujemy dużą wiedzą na temat budowy i eksploatacji rurociągów oraz wiercenia i eksploatacji otworów wiertniczych, część tych doświadczeń można zastosować do zatłaczania dwutlenku węgla. Doświadczenie związane z wykorzystaniem dwutlenku węgla wskazuje, że ryzyko związane z awarią urządzeń przemysłowych może być zarządzane przy wykorzystaniu standardowych procedur [2].

Uszkodzenia rurociągów i głowic na otworach mogą powodować relatywnie duże, ale krótkotrwałe wycieki CO₂, częstość wystąpień takich zdarzeń jest niewielka. Jeżeli rurociągi i otwory zatłaczające nie są zlokalizowane na terenach gęsto zaludnionych, ryzyko wynikające z ich awarii jest niewielkie [1].

3. Ryzyko związane z miejscem składowania CO₂

Ryzyko związane ze składowaniem CO₂ w strukturze geologicznej jest mniej rozpoznane niż ryzyko związane z instalacjami i infrastrukturą, ponieważ długoterminowe konsekwencje składowania dwutlenku węgla nie są jeszcze dokładnie rozpoznane. Potencjalne zagrożenia wynikające ze składowania dwutlenku węgla to: wycieki CO₂ i CH₄, sejsmiczność indukowana, ruchy powierzchniowe ziemi oraz wypieranie wód do innych zbiorników wodonośnych (rys. 2). Najważniejszym zagrożeniem dla środowiska i ludzi są wycieki dwutlenku węgla. Zatłaczanie dwutlenku węgla do wyeksploatowanych złóż węglowodorów, pokładów węgla i głębokich poziomów wodonośnych może spowodować wycieki CH₄, który jest bardziej mobilny niż CO₂ i jest przez niego wypierany [8]. Zatłaczanie dużych ilości CO₂ do formacji skalnych może wywoływać zmiany stanu naprężenia powodujące powstawanie zjawisk sejsmicznych. Zjawiska te mogą powodować wycieki dwutlenku węgla, uszkodzenia budynków i infrastruktury powierzchniowej. Problem sejsmiczności indukowanej wymaga szczegółowych badań, zwłaszcza w rejonach aktywnych sejsmicznie. Ruchy powierzchniowe ziemi mogą być spowodowane przez zmiany ciśnienia, wywołane przez człowieka. Powodują one uszkodzenia budynków, infrastruktury

i wywołują wstrząsy sejsmiczne. Zjawiska takie są stwierdzone i udokumentowane w historii eksploatacji węglowodorów, ich mechanizmy zostały poznane, ale wystąpienie trudne do przewidzenia [3]. Zatłaczanie dwutlenku węgla do poziomu wodonośnego może również wywołać przepływ solanki do innej formacji wodonośnej (np. wód pitnych), co spowoduje takie efekty jak podniesienie się poziomu wód pitnych oraz zmianę ich mineralizacji [2].

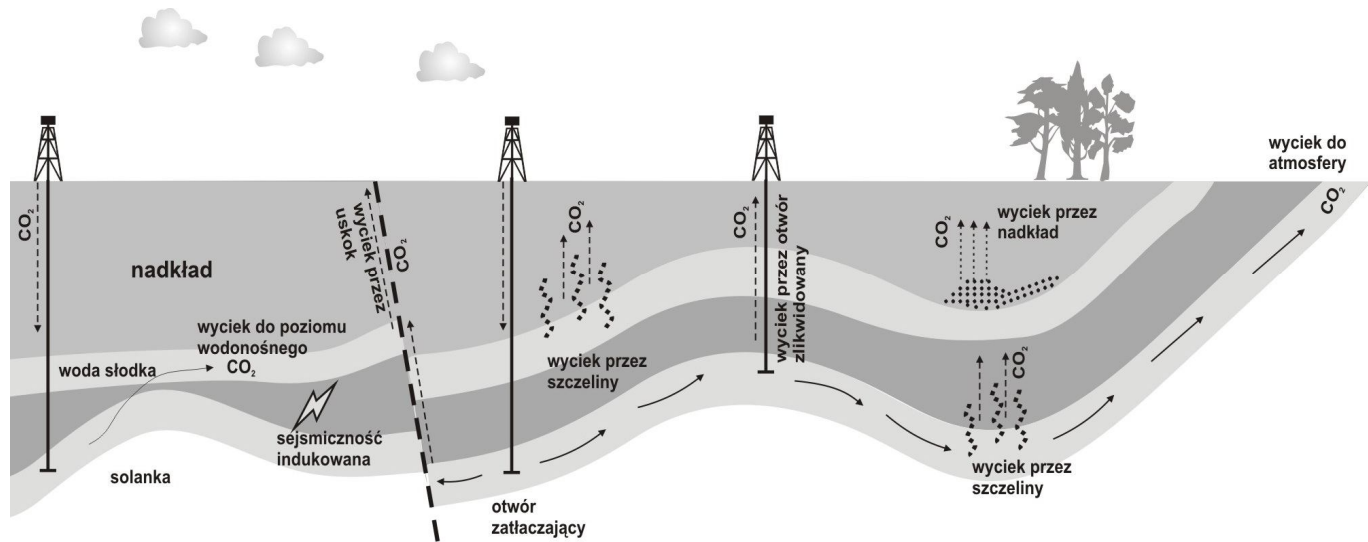
Dwutlenek węgla zatłoczony do formacji skalnej potencjalnie może z niej migrować poza miejsce składowania, poprzez skały nadkładu, do atmosfery, określamy to wyciekami. Możliwość wystąpienia i jego wielkość, zależy od wielu czynników: rodzaju struktury, w której prowadzi się składowanie (złoża węglowodorów, poziomy wodonośne czy pokłady węgla), jakości otworów, spójności nadkładu (uszczelnienia) oraz działających mechanizmów pułapkowania.

Po zatłoczeniu CO₂ do struktury geologicznej, początkowo jako faza „wolna”, przemieszcza się on w zbiorniku aż do osiągnięcia spągu nadkładu i jest pułapkowany hydrodynamicznie. Tylko dwutlenek węgla w fazie wolnej może wyciekać ze struktury, w której jest składowany. W trakcie składowania jego część jest trwale unieruchamiana w strukturze przez różne mechanizmy pułapkowania takie jak: rozpuszczanie w płynach złożowych, mineralne wiązanie, gaz rezydualny, absorpcję na węglu. Działanie tych mechanizmów, spośród których najważniejsze jest rozpuszczanie powoduje, że po pewnym czasie w strukturze nie ma już CO₂ w fazie wolnej i wystąpienie wycieku nie jest możliwe. Jednak mechanizmy pułapkowania działają bardzo powoli; jest to czas liczony w setkach lub tysiącach lat.

Najważniejszymi drogami wycieków dwutlenku węgla ze struktur geologicznych są:

- skały nadkładu,
- szczeliny i uskoki,
- drogi wycieku stworzone przez człowieka (sztuczne szczeliny, otwory wiertnicze).

Wycieki dwutlenku węgla poprzez skały nadkładu stanowiące uszczelnienie zbiornika, które są słabo przepuszczalne lub nieprzepuszczalne, o dużej miąższości, mogą być spowodowane różnymi przyczynami. Rozszczelnienie tych skał może nastąpić w wyniku stworzenia nowych szczelin, w wyniku szczelinowania zbiornika, działania dylatacji formacji, zjawisk sejsmicznych. Może również wystąpić zwiększenie przepuszczalności skał nadkładu wywołane poprzez reakcje skał z zatłaczanym CO₂ powodujące np. dehydratację ilów. Rodzajem wycieku jest również dyfuzja CO₂ poprzez nadkład. To zjawisko, chociaż powolne może oddziaływać przez długi czas [3]. Inne potencjalne drogi wycieku z miejsca składowania CO₂ to otwarte uskoki oraz naturalne i sztuczne szczeliny, występujące zarówno w strukturze jak i nadkładzie.



Rys. 2. Ryzyko geologicznego składowania CO₂ (na podst. [3, 7])
Fig. 2. CO₂ underground deposition risk (based on [3, 7])

Spośród wymienionych dróg potencjalnych wycieków CO₂ oprócz otworów wiertniczych, pozostałe drogi ucieczki gazu są naturalne, zależne od budowy geologicznej, dlatego trudniejsze do kontrolowania.

Rodzaj struktury wykorzystanej do składowania CO₂ jest ważnym czynnikiem wpływającym na możliwość wystąpienia wycieków. Złoża węglowodorów są dobrze rozpoznane i uważane za bezpieczne miejsca składowania dwutlenku węgla, ponieważ przez miliony lat zgromadzone były w nich węglowodory. Jednak z tych struktur również mogą następować wycieki poprzez otwory, uszkodzone skały nadkładu, w wyniku przekroczenia najniższego punktu w złożu (*spill point*) lub migracji płynów złożowych poza złożo. Wielkość wycieków CO₂ ze złożów węglowodorów trudno jest ocenić. Na podstawie pomiarów przeprowadzonych na złożu Rangley Weber, do którego zatłacza się dwutlenek węgla w celu zwiększenia wydobycia ropy naftowej, szacowany strumień gazu wydostający się z powrotem do atmosfery jest rzędu 0,01% rocznego zatłaczania [8]. Wycieki z poziomów wodonośnych, w których składowany jest CO₂, mogą następować tymi samymi drogami co ze złożów węglowodorów. Poziomy wodonośne nie są tak dobrze rozpoznane jak złoża węglowodorów, dotyczy to głównie uszczelnienia tych zbiorników. Wycieki mogą następować głównie przez skały nadkładu, uskoki i szczeliny. Ze względu na mniejszą ilość otworów niż na złożach węglowodorów, które są dość gęsto rozwiercone, możliwość wycieków przez otwory jest mniejsza.

4. Zagrożenia środowiskowe związane ze składowaniem CO₂

Dwutlenek węgla w dużych stężeniach może wpływać na ludzi, zwierzęta i ekosystem. Negatywne efekty środowiskowe wywołane wyciekiem składowanego CO₂ można rozpatrywać w skali globalnej i lokalnej. Gaz migrujący ze struktury, w której jest składowany w stronę powierzchni może powodować zmianę jakości wód powierzchniowych i podziemnych, gleb oraz zmiany w ekosystemie (pod)powierzchniowym.

Jeżeli dwutlenek węgla dostanie się do poziomów wód pitnych, to nawet małe jego ilości mogą spowodować zmiany chemizmu i pogorszenie jakości tych wód. Rozpuszczony CO₂ tworzy kwas węglowy zmieniając pH wody i powodując szereg pośrednich efektów takich jak: mobilizacja metali toksycznych, chlorków i siarczków. Może to doprowadzić do zanieczyszczenia wód i niemożności wykorzystywania ich do celów pitnych. Dwutlenek węgla może wpływać również w sposób pośredni na jakość wód podziemnych. Zatłoczony gaz będzie wypierał solankę, która przez uskoki, szczeliny lub otwory będzie migrowała do płytszych poziomów wodonośnych, zwiększając mineralizację zawarty w nich wód (często pitnych) [3, 7].

Zwiększona koncentracja CO₂ w glebie spowoduje zmniejszenie jej pH, niekorzystnie wpłynie na chemizm substancji odżywczych oraz spowoduje mobilizację metali śladowych (IPCC, 2005).

Składowany CO₂ może wpływać na rośliny i zwierzęta, z którymi wejdzie w kontakt. Przewiduje się jego wpływ na mikroorganizmy żyjące w głębi ziemi oraz na rośliny i zwierzęta żyjące w płytszych warstwach ziemi. Wpływ zwiększonej koncentracji CO₂ na mikroorganizmy jest obecnie przedmiotem licznych badań. Wynika z nich, że jest grupa mikroorganizmów, które dobrze rozwijają się przy podwyższonym stężeniu dwutlenku węgla [12]. Wzrost koncentracji CO₂ w powietrzu glebowym wpływa pozytywnie na rośliny ale tylko w ograniczonym zakresie, ponieważ w miejscach gdzie występują duże wycieki CO₂ rośliny wymierają z powodu utrudnienia respiracji w obrębie korzeni [3, 7].

Z globalnego punktu widzenia wycieki CO₂ z miejsc składowania spowodują obniżenie efektywności tego procesu czyli mniejszą redukcję koncentracji tego gazu w atmosferze. Istotnym zagadnieniem jest wielkość wycieków, jaka jest do zaakceptowania ze względu na zapewnienie redukcji emisji. Zwykle zależy ona od wielkości zaplanowanej redukcji i czasu składowania dwutlenku węgla. Przeprowadzono liczne analizy, w których oszacowano akceptowalne wielkości wycieków CO₂ z miejsc składowania. Wynika z nich, że rocznie z miejsca składowania może wyciec od 0,003÷0,1% całkowitej ilości zatłoczonego dwutlenku węgla. Według większości analiz akceptowalna wielkość wycieku nie powinna przekraczać 0,1% [3].

5. Podsumowanie

Ryzyko związane z transportem rurociągami i instalacjami zatłaczającymi CO₂ jest dobrze rozpoznane i może być minimalizowane poprzez zastosowanie odpowiednich technologii redukujących możliwość wystąpienia awarii. Ryzyko związane ze składowaniem dwutlenku węgla jest gorzej rozpoznane, jednak przemysłowe przykłady geologicznego składowania CO₂, magazynowanie gazu ziemnego i inne wskazują, że można je przeprowadzić w sposób bezpieczny. Znane są mechanizmy ryzyka i jego efekty. Problemem są trudności z oceną prawdopodobieństwa wystąpienia zagrożeń i oszacowaniem ich wielkości. Wynika to z tego, że geologiczne składowanie CO₂ to nowa technologia, większość instalacji jest na początkowym etapie rozwoju, a oszacowanie czynników oddziałujących w długim czasie można było wykonać dotychczas jedynie na podstawie badań laboratoryjnych i modelowania.

Potencjał wycieku zależy od działających mechanizmów pułapowania, jakości otworów i spójności skał nadkładu. Otwory wiertnicze, uskoki i szczeliny są głównymi drogami, przez które następują wycieki CO₂ z miejsca składowania. Wycieki przez skały nadkładu są trudniejsze do kontrolowania niż wycieki przez otwory i uskoki.

Rodzaj struktury wykorzystanej do składowania CO₂ jest ważnym czynnikiem wpływającym na możliwość wystąpienia wycieków. Złoża węglowodorów są dobrze rozpoznane i uważane za bezpieczne miejsca składowania dwutlenku węgla, ponieważ przez miliony lat zgromadzone były w nim węglowodory. Poziomy wodonośne nie są tak dobrze rozpoznane jak złoża węglowodorów, dotyczy to głównie uszczelnienia tych zbiorników. Ryzyko wycieku w przypadku tych struktur będzie występowało, tam gdzie szczelność skał nadkładu nie została potwierdzona.

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂ będzie kluczowym zagadnieniem wpływającym na społeczną akceptację tej technologii oraz na przepisy prawne i standardy technologiczne, stosowane w przemysłowym składowaniu dwutlenku węgla.

Literatura

1. **Bachu S.:** *CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment.* Energy Conversion and Management, 34, 254-273, 2008.
2. **Benson, S.M., Apps, J., Hepple, R., Lippmann, M., Tsang, C.F., Lewis, C.:** *Health, Safety, and Environmental Risk Assessment for Geologic Storage of Carbon Dioxide: Lessons Learned from Industrial and Natural Analogues.* W: Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 243-246, 2003.
3. **Damen K., Faaij A., Turkenburg W.:** *Health, safety and environmental risks of underground CO₂ sequestration – Overview of mechanisms and current knowledge.* Report NWS-E-2003-30, 30 s, 2003.
4. **Holloway S.:** *Safety of the underground disposal of carbon dioxide.* Energy Conversion and Management, 38 (Suppl.), s. S241–S245, 1997.
5. **Holloway S.:** *Underground sequestration of carbon dioxide — a viable greenhouse gas migration option.* W: Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5), D.J. Williams, R.A. Durie, P. McMullan, C.A.J. Paulson and A. Smith (eds), CSIRO Publishing, Collingwood, Victoria, Australia, 373-380, 2001.
6. **Holloway S., van der Straaten R.:** *The Joule II project-the underground disposal of carbon dioxide.* Energy Conversion and Management, 1995, 36 (6–9), s. 519–22.
7. **IPCC:** *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. 5 Underground geological storage.* Benson S., Cook P. (red), Final Draft., <http://www.ipcc.ch/> (luty 2007), 134 s, 2005.
8. **Klusman R.:** *Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/sequestration project.* Energy Conversion and Management, 44(12), s. 1921-1940, 2003.
9. **Moberg R., Stewart D.B., Stachniak D.:** *The IEA Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project.* W: Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 219-224, 2003.
10. **Parfomak P.W., Folger P.:** *Carbon Dioxide (CO₂) Pipelines for Carbon Sequestration: Emerging Policy Issues.* CSR Report for Congress, 21 s, 2007.

11. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.:** *Podziemne składowanie – sposób na dwutlenek węgla*. Przegląd Geologiczny, vol. 55/8, 655-660, 2007.
12. **Uliasz-Misiak B., Barabasz W., Frączek K., Grzyb J., Królik W., Tarkowski R.:** *Badania mikrobiologiczne wycieków CO₂ w rejonie Muszyny w celu opracowania metod biomonitoringu*. Studia Rozprawy Monografie, nr 136. Kraków, 65 s, 2006.

Risk of CO₂ Geological Storage

Abstract

Geological storage of CO₂ is carried out in three stages: capture, transport and injection and its storage. The human and environmental threats result from large, uncontrolled amounts of carbon dioxide reaching the atmosphere. CO₂ transport risk (f. ex.: pipelines) and thronging (surface and deep-seated equipment of boreholes) is well recognized and may be minimized by the use of suitable technologies decreasing the possibility of failure. The process of carbon dioxide storage is complex and that is why the evaluation of probability of involved threats occurrence and their scale estimation is difficult and dependent on many factors, such as the trapping mechanisms, boreholes quality and cohesion of overburden rocks. Drills, faults and fractures are the main paths where CO₂ escape from storage site may occur. Risk minimizing is implemented through monitoring carried out while storage and after its completion. The risk connected with geological storage of CO₂ is the key issue influencing the social approval of this technology and legal regulations as well as technological standards applied in industrial storage of carbon dioxide.

Carbon dioxide in large concentrations can influence people, animals and ecosystem. Negative environmental effects caused by effluent of stored CO₂ may be considered in the global and local scale. Gas migrating from the structure in which it is stored towards the surface can cause change of quality of superficial and underground waters, soils and changes surface and subsurface ecosystems.

If carbon dioxide will get to level of drinking waters, then even its small quantities can change of chemism and deterioration of quality of these waters. Dissolved CO₂ creates carbon acid, changing pH of water and causing sequence of indirect effects such as: mobility of toxic metals, chlorides and sulfides.

Increased concentration of CO₂ in soil will cause decrease of its pH, will influence negatively chemism of nutritious substances and will cause mobility of trace metals (IPCC, 2005).

Stored CO₂ can influence plants and animals. Its influence on microorganisms living deep in the ground and on plants and animals living in shallow layers of the ground is anticipated. Influence of increased CO₂ concentration on microorganisms is subject of many investigations at present. Results show that there is a group of microorganisms which develop well at increased concentration of carbon dioxide [12].