Research Paper

Geochemical Modeling on Water–caprock–gas Interactions within a CO₂ Injected in the Yeongil Group, Pohang Basin, Korea

Seon-ok Kim¹, Sookyun Wang¹, Minhee Lee^{2,*}

¹*Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University*

²*Department of Earth & Environmental Sciences, Pukyong National University*

*Corresponding author : heelee@pknu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 09 January 2021

Manuscript accepted 12 January 2021

Available online 26 February 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.1.69>

ABSTRACT

This study is to identify the mineralogical properties of caprock samples from drilling cores of the Pohang basin, which is the research area for the demonstration-scale CO₂ storage project in Korea. The interaction of water-rock-gas that can occur due to CO₂ injection was identified using geochemical modeling. Results of mineralogical studies, together with petrographic data of caprock and data on the physicochemical parameters of pore water were used for geochemical modeling. Modelling was carried out using the The Geochemist's Workbench 14.0.1 geochemical simulator. Two steps of modeling enabled prediction of immediate changes in the caprocks impacted by the first stage of CO₂ injection and the assessment of long-term effects of sequestration. Results of mineralogical analysis showed that the caprock samples are mainly composed of quartz, K-feldspar, plagioclase and a small amount of pyrite, calcite, kaolinite and montmollonite. After the injection of carbon dioxide, the porosity of the caprock increased due to the dissolution of calcite, and dawsonite and chalcedony were precipitated as a result of the dissolution of albite and k-feldspar. In the second step after the injection was completed, the precipitation of dawsonite and chalcedony occurred as a result of dissolution of calcite and albite, and the pH was increased due to this reaction. Results of these studies are expected to be used as data to quantitatively evaluate the efficiency of mineral trapping capture in long-term storage of carbon dioxide.

Keywords : geological CO₂ storage, Pohang basin, caprock, water–rock–gas interactions, geochemical modeling

Citation: Kim, S., Wang, S., Lee, M. (2021) Geochemical Modeling on Water–caprock–gas Interactions within a CO₂ Injected in the Yeongil Group, Pohang Basin, Korea, v.54, p.69-76, doi:10.9719/EEG2021.54.1.69.

연구논문

포항분지 영일층군 내 이산화탄소 주입에 의한 물-뿔개암-가스 반응에 대한 지화학적 모델링

김선옥¹ · 왕수균¹ · 이민희^{2,*}

¹부경대학교 에너지자원공학과

²부경대학교 지구환경과학과

*책임저자 : heelee@pknu.ac.kr

요 약

이 연구에서는 포항분지 영일층군 뿔개암 시료의 광물학적 특성을 파악하고, 이산화탄소 주입으로 인해 발생할 수 있는 물-암석-가스의 상호작용을 지화학 모델링을 이용하여 규명하였다. 이를 위하여 XRD, MICP, BET 분석을 실시하여 뿔개암의 광물암석학적 및 공극 특성을 파악하였고, 광물학적 연구 결과와 공극수의 물리화학적 변수 자료들을 이용하여 이산화탄소 주입 후 단기간 변화와 장기간 영향을 파악하기 위하여 두 단계의 지화학 모델링(The Geochemist's Workbench 14.0.1)을 수행하였다. 연구 결과, 포항분지 영일층군의 뿔개암은 석영, 알바이트, K-장석으로 주로 구성되어 있고, 소량의 백운모, 황철석, 방해석, 카올리나이트, 몬모릴로나이트로 이루어져 있다. 지화학 모델링 결과, 이산화탄소의 주입 후 뿔개암은 방해석의 용해로 인해 공극률이 증가하고 알바이트와 K-장석의 용해 결과 도소나이트와 은미정질 실리카(칼세도니)가 침전되었다. 주입이 완료된 두 번째 단계에서는 방해석과 알바이트의 용해 결과 도소나이트와 은미정질 실리카(칼세도니)의 침전이 일어나며, 이 반응으로 인해 pH는 증가하였다. 또한 뿔개암에서 이산화탄소를 포획할 수 있는 광물은 도소나이트 임을 알 수 있었다. 이러한 연구 결과는 장기간의 이산화탄소 지중 저장에 있어 광물 포획의 효율성을 정량적으로 평가하는 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : CO₂ 지중저장, 포항분지, 뿔개암, 물-암석-가스 반응, 지화학 모델링

1. 서 론

이산화탄소 지중 저장은 온실가스의 최대 발생원으로 부터 대기 중으로 배출되는 이산화탄소를 포집하여 농축시킨 후 지하 수 km 이하의 안정적인 지질구조 내로 격리시키는 방법으로 저장용량이나 장기적인 안정성 측면에서 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다(IPCC, 2005; Michael *et al.*, 2010). 지하 심부 저류층에 주입된 이산화탄소는 구조적 포획(structural trapping), 잔류 포획(residual trapping), 용해성 포획(solubility trapping), 광물 포획(mineral trapping) 등의 물리화학적 기작에 의해 격리된다. 이러한 포획 기작은 이산화탄소 주입 이후 시간이 지남에 따라 변화하며, 주입 초기 단계에서는 압력과 증력에 의한 유체의 흐름, 모세관 압력 효과 및 전도, 대류 및 확산에 의한 열흐름과 같은 구조적, 층서적 또는 유체역학적 포획과 같은 물리적 과정이 지배적이지만(Xu *et al.* 2003), 이산화탄소 주입이 완료된 이후 단계에서는 용해성 포획 또는 광물성 포획과 같은 화학적 과정이 작용한다(Golding *et al.*, 2013). 화학적 포획 과정인 용해성 포획과 광물성 포획은 뿔개암의 광물암석학적 특성, 공

극수 구성, 압력 및 온도 값, 운동 반응 속도 상수에 관한 정보에 의해 좌우되며, 특히 광물 포획은 다른 포획 기작들보다 저장용량과 안정성 측면에 있어서 보다 더 효율적이다(Hitchon, 1996). 국내 외에서는 이산화탄소 지중 저장 기술에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 다양한 지질환경에서 일정 기간 동안 물-암석-이산화탄소 반응을 모사한 실내 배치 실험 연구(Park *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2014; Qafoku *et al.*, 2014; Lassen *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2016)과 PHREEQC, Geochemist's Workbench, TOUGH2 등의 지구화학 모델링 프로그램을 이용하여 장기간 동안의 이산화탄소 격리와 이를 정량적으로 평가하고 예측하는 연구들이 진행되고 있다(Parkhurst and Appelo, 1999; Xu *et al.*, 2004; Kjoller *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2017).

이 연구는 이산화탄소 지중 주입 실증 연구 지역인 포항분지 영일만 일대의 심부 지층을 대상으로 지화학 모델링 프로그램을 이용하여 이산화탄소의 주입에 의한 뿔개암-물-가스의 상호작용에 의한 장기적인 안정성을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 연구 지역의 지하 800m 이하에 존재하는 뿔개암의 광물학적 및 암석학적 특성을

규명하고, 지화학 모델링을 이용하여 광물의 용해와 침전, 공극률의 변화 등을 파악하였다. 또한 장기간 반응을 통하여 주입된 이산화탄소-물-뿔개암 간의 상호 반응 결과로서 광물 조성의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 연구 지역 및 뿔개암 시료

연구 지역은 경상북도 포항시 남구의 근해 지역으로 (Fig. 1), 포항분지에 속한 영일층군이며 제3기 신생대의 퇴적분지로서 높은 공극률을 지닌 해성 기원의 쇄설성 퇴적층으로 이루어져 있다(Sohn *et al.*, 2011). 이 연구에 사용된 시료는 연구지역의 시추공에서 확보된 시추 코어 중에서 깊이 724m, 769m, 807m 부근에서 채취한 세 가지 뿔개암을 사용하였다. 뿔개암 시료는 물과 접촉하면 쉽게 부서지는 반고결 상태의 펠리틱 퇴적물로 이루어져 있다.

2.2. 광물학적 연구 방법

뿔개암의 구성광물을 규명하기 위하여 X-선 회절분석(XRD; X'Pert-MPD System, Philips)을 실시하였다. XRD 분석은 Cu-K α 타겟과 Ni-필터를 사용하여, 전압 30 kV, 전류 20mA, 측정범위 5 ~ 80°, 주사속도 4°/min의 조건으로 분석하였다. XRD 분석을 통해 획득된 결과자료는 XRD 분석프로그램(PANalytical X'Pert HighScore Plus, PANalytical)을 이용하여 정성분석 및 정량분석을 수행하였다.

Fig. 1. Geological map and drilling location of the this study area in the Pohang basin, Korea.

뿔개암의 공극률을 알아보기 위해 암석 시료를 약 1 cm³의 크기로 성형하여 50°C에서 24시간 동안 건조한 후 수은 공극률 측정기(AutoPore IV 9550, Micrometrics)를 이용하였다. 수은 공극률 측정기는 일정 압력에서 수은에 의해 채워지는 공극의 직경이 압력에 반비례하는 원리를 이용하는 것으로 압력을 높이면서 공극에 채워지는 수은의 부피를 측정하여 시료의 공극 부피, 공극 크기의 분포, 표면적 등을 구할 수 있다. 실험에 적용된 압력 범위는 0.05 ~ 60,000psi이다. 또한 BET 비표면측정기(ASAP-2420, Micrometrics)를 이용하였으며, 질소(N₂) 흡착에 의한 뿔개암의 비표면적과 공극부피를 측정하였다.

2.3. 지화학 모델링

이 연구에 사용된 지화학 모델링은 The Geochemist's Workbench(GWB) 14.0.1을 이용하였으며, 지중 주입된 이산화탄소가 뿔개암과 대수층에서 발생할 수 있는 지구화학적 변화를 예측하기 위하여 100일 동안 이산화탄소를 주입하고, 주입 종료 후에는 장기 격리 기간을 10,000년으로 설정하였다. 100일 동안의 이산화탄소 주입 단계는 이산화탄소 주입과 동시에 대수층과 뿔개암의 즉각적인 변화를 예측하기 위한 것이며, 10,000년 동안의 장기 격리는 이산화탄소 지중저장의 장기적 효과에 대한 영향을 평가하기 위한 것이다. 지화학 모델링을 수행하는 동안 연구지역에서의 물-암석-가스의 지화학적 변화를 통해 침전되거나 용해되는 광물상의 양과 부피를 평가하고, 공극률의 변화에 대한 영향을 예측할 수 있다. 이산화탄소-공극수-뿔개암과의 상호반응에 대한 지화학 모델링에서는 뿔개암을 구성하는 광물의 열역학 데이터와 정량적 분석값, 공극수의 물리화학적 변수(pH=5.98, Na⁺=22,990 mg/l, Cl⁻=35,450 mg/l)들이 필요하며, 반응이 시작됨과 동시에 가스와 공극수 사이에 완전한 혼합이 이루어졌다고 가정하였다.

이 때, 사용된 광물의 용해 및 침전 속도 방정식은 다음과 같다(Lasaga, 1995).

$$r_k = A_s k_T \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (1)$$

여기서, r_k 는 반응 속도[mol/s]이며, A_s 는 광물의 표면적[cm²], k_T 는 T 온도에서의 속도 상수[mol/cm²s], Q는 반응지수, K는 평형 상수이다. 식 (1)에 의하며, 반응속도는 속도 상수와 면적에 비례하며, 주어진 광물이 과포화되면 침전되고, 불포화되면 용해된다. Arrhenius 법칙은 온도 T에 대한 활성화 에너지와 반응 속도의 관계를 정량적으로 나타낸 것으로, 반응속도는 다음과 같다.

Table 1. Kinetic rate parameter at 25°C (data from Palandri and Kharaka, 2004)

Mineral	k_{25} (mol/m ² ·s)	E_A (J/mol)
Quartz	1.02×10^{-14}	87.6
Albite	9.12×10^{-13}	69.8
K-feldspar	3.89×10^{-13}	38.0
Muscovite	2.82×10^{-14}	22.0
Kaolinite	1.00×10^{-13}	22.2
Montmorillonite	3.89×10^{-15}	48.0
Calcite	1.55×10^{-6}	23.5
Pyrite	3.02×10^{-8}	56.9

$$k_T = k_{25} \exp \left[\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (2)$$

여기서, k_{25} 는 25°C일 때 평형 상수[mol/m²·s], E_A 는 활성화 에너지[J/mol], R 은 기체상수(8.3143 J/K·mol), T 는 절대온도이다. 이 모델에서 사용된 광물의 반응 속도 상수(kinetic rate constants)는 Table 1에 제시하였다(Palandri and Kharaka, 2004).

이산화탄소의 용해도는 용액의 온도, 압력과 이온강도의 함수로서, Duan and Sun(2003)의 연구 결과에 의하면 심도 800m 이하의 심부 대수층에 저장된 이산화탄소가 초임계상으로 존재할 수 있는 온도 압력 조건인 40°C와 100 bar에서 1M의 NaCl에서의 이산화탄소 용해도는 약 1 M이며, 순수한 물에서의 이산화탄소 용해도보다 23% 더 낮다(Duan *et al.*, 2006).

식 (3)에서와 같이 H_2CO_3 의 해리로 인해 pH는 감소되고, 특히 약 50°C의 온도조건에서 pH가 최소값에 도달한다고 하였다(Rosenbauer *et al.*, 2005). 따라서 상대적으로 낮은 온도에서 수소 이온의 높은 유용성(availability)으로 인해 덮개암을 구성하는 광물들의 가수분해를 향상시키고 결과적으로 광물 포획 또는 용해 포획의 기작으로 이어질 수 있다. 이 모델에 사용된 온도, 압력과 이산화탄소 플러그시티(fugacity)는 Table 2에 나타내었으며, 이산화탄소 지중저장시 이산화탄소가 초임계상으로 존재할

Table 2. Temperature, pressure and CO₂ fugacity data for this study

	Depth (m b.s.l.)	Temperature (°C)	Pressure (bar)	CO ₂ fugacity (bar)
Caprock	724 ~ 807	40	100	57.8

수 있는 조건을 고려하여 설정하였다. 그러나, 지화학 모델링에 사용되는 프로그램인 GWB에서의 압력 변수는 플러그시티로 입력해야 하므로, Duan Group (<http://www.geochem-model.org/models/CO2/>)을 이용하여 계산하였다(Duan *et al.*, 2006).

3. 결과 및 토의

3.1. 광물학적 분석 결과

연구지역의 3개 덮개암에 대한 XRD 분석결과, 석영(quartz), 알바이트(albite), K-장석(K-feldspar), 백운모(muscovite), 황철석(pyrite), 방해석(calcite), 카올리나이트(kaolinite), 몬모릴로나이트(montmorillonite)의 피크가 확인되었으며(Kim *et al.*, 2020), XRD 분석 프로그램(PANalytical X'Pert HighScore Plus)을 이용한 정량분석 결과, 석영이 53.2~56.2%로 가장 많았고, K-장석이 25.2~28.4%, 알바이트가 10.9~12.8%로 구성되어 있고, 백운모(1.0~2.9%), 황철석(1.2~2.6%), 방해석(0.8~2.2%), 카올리나이트(1.1~2.9%)와 몬모릴로나이트(0.2~0.6%)들로 이루어져 있다(Table 3). 덮개암의 공극 특성을 알아보기 위한 MICP와 BET 분석결과는 Table 4에 나타내었다. 덮개암의 공극률은 17.05% (YM1), 15.37% (YM2), 12.15% (YM3)이며, 비표면적은 14.93 m²/g (YM1), 19.75 m²/g (YM2), 48.88 m²/g (YM3)이다. 또한 공극 부피의 경우, YM1은 0.054 cm³/g, YM2는 0.067 cm³/g, YM3은 0.097 cm³/g이다. 3개의 덮개암 시료 중에서 가장 큰 차폐능을 가지

Table 3. Mineral Composition of caprock used in this study (wt%)

Mineral	YM1	YM2	YM3
Quartz	53.6	56.2	53.2
Albite	12.8	11.1	10.9
K-feldspar	26.6	28.4	25.2
Muscovite	1.2	1.0	2.9
Kaolinite	2.9	1.1	2.4
Montmorillonite	0.4	0.2	0.6
Calcite	1.2	0.8	2.2
Pyrite	1.3	1.2	2.6

Table 4. Porosity, surface area and pore volume of the caprock used in this study

	YM1	YM2	YM3
Porosity (%)	17.05	15.37	12.15
BET Surface area (m ² /g)	14.93	19.75	48.88
Pore Volume (cm ³ /g)	0.054	0.067	0.097

Fig. 2. The results of the geochemical modeling at the stage of CO_2 injection. (a) $f\text{CO}_2$, (b) concentration of CO_2 (aq) and HCO_3^- , (c) pH, and (d) porosity.

는 YM1의 광물 조성과 공극 특성 분석 결과 자료들을 모델링에 활용하였다(Kim *et al.*, 2020).

3.2. 지화학 모델링 결과

지화학 모델링은 이산화탄소를 지중 주입한 후 발생할 수 있는 뿔개암의 광물학적 특성과 공극률의 변화를 예측하기 위한 것으로, 뿔개암의 광물 조성과 공극률, 공극수의 물리화학적 변수자료를 기초로 하여 이산화탄소를 100일 동안 주입하고, 주입 종료 후에는 10,000년 동안의 장기 격리 기간으로 설정하여 수행하였다.

첫 번째 단계는 이산화탄소를 100일 동안 지속적으로 주입하는 과정으로 모델링 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 퓨가시티($f\text{CO}_2$)는 57.8 bar까지 계속 증가하고(Fig. 2(a)), 식 (3) 에서와 같이 물에 용해된 이산화탄소는 분자 형태가 아닌 수용성 형태로 존재하며 CO_2 (aq)와 HCO_3^- 의 농도는 크게 증가하는 것을 알 수 있었다(Fig. 2(b)). 공극수와 뿔개암과의 상호 작용에 의해 공극수의 pH는 이산화탄소 주입 전 5.98에서 주입 후 4.6으로 급격히 감소하다가 다시 서서히 감소되어 3.98로 안정화 되는 것이 관찰되었다(Fig. 2(c)). 또한 뿔개암의 공극률은 주입 전 17.01%에서 주입 후 23.05%로 약 6% 증가하였으며(Fig. 2(d)). 이는 주입된 이산화탄소가 물과 반응하여 탄산으로 해리

되어 그 결과 뿔개암을 구성하는 탄산염 광물인 방해석과 구산염 광물이 용해된 것으로 판단된다. 방해석의 용해로 인해 식 (4)에서와 같이 HCO_3^- 이온의 농도가 증가하고, 알바이트의 용해로 인해 식 (5)에서와 같이 도소나이트와 은미정질 실리카(칼세도니)가 생성된다. 또한, 카올리나이트의 가수 분해 결과, 식 (6)에서와 같이 은미정질 실리카(칼세도니)가 생성되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3).

Fig. 3. The results of the geochemical modeling at the stage of CO_2 injection showing the dissolution and precipitation of minerals as a function of reaction time.

Fig. 4. The results of the geochemical modeling since termination of CO₂ injection. (a) fCO₂, (b) concentration of CO₂ (aq) and HCO₃⁻, (c) pH, and (d) porosity.

두 번째 단계는 이산화탄소 주입이 끝난 이후 10,000 년 동안 격리되는 과정으로 모델링 결과는 Fig. 4에 제시하였다. 이산화탄소 주입이 끝난 이후 이산화탄소 플러그는 57.8 bar에서 0.001 bar 이하로 급격하게 떨어졌다가 다시 상승하여 0.002 bar로 유지하는 경향을 보였다(Fig. 4(a)). 이산화탄소 플러그시트와 마찬가지로 CO₂ (aq)와 HCO₃⁻의 농도도 급격하게 떨어진 이후에, 일정하게 유지되었다. 또한, pH가 5.9로 빠르게 상승하고, 그 이후 기간 동안 덮개암-공극수와 반응에 의해 약 5.8로 안정화되었다(Fig. 4(b)와 4(c)). 이 단계에서 덮개암의 공극률은 이산화탄소 주입 후 감소하였다가 약간 증가하여 약 19.18%에 도달하여 유지되었다(Fig. 4(d)).

이 단계에서 공극률이 증가하는 이유는 알바이트와 K-장석인 알루미늄규산염 광물들의 용해에 의한 것이며, 용해된 알바이트와 K-장석의 부피가 도소나이트와 백운모가 침전되는 것으로 대체되지 않기 때문에 공극률이 증가한다고 할 수 있다(Fig. 5). pH가 증가하는 것은 식 (7)와 (8)에서와 같이 덮개암을 구성하는 광물들의 가수분해로 인해 수소 이온을 소모하여 그 결과 pH 변화에 영향을 미칠 수 있다.

Fig. 5. The results of the geochemical modeling since termination of CO₂ injection showing the dissolution and precipitation of minerals as a function of reaction time.

광물 포획 기작은 일반적으로 주입 단계에서 설명한 것과 동일한 반응으로 제어되며, 모델링 결과에 의하면 이산화탄소를 포획하는 광물은 도소나이트이며, 주입 단계에서 형성된 도소나이트는 저장 단계 동안 서서히 침전되어 지중 저장된 이산화탄소의 일부가 트랩된 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

이 연구는 포항분지 영일층군의 뿔개암 시료의 광물학적 및 암석학적 특성을 파악하고, 이산화탄소 주입으로 인해 발생할 수 있는 물-암석-가스의 상호작용을 지화학적 모델링을 이용하여 규명하였다. 이를 위하여 3개 뿔개암 층에서 채취된 코어 시료를 대상으로 XRD, MICP, BET 분석을 실시하여 광물암석학적 및 공극 특성을 정량적으로 파악하였고, 광물학적 연구 결과와 공극수의 물리화학적 변수 자료들을 이용하여 이산화탄소 주입 후 단기간 변화와 장기간 영향을 파악하기 위하여 두 단계의 지화학적 모델링(The Geochemist's Workbench 14.0.1)을 수행하였다. 연구 결과, 포항분지 영일층군의 뿔개암은 석영, 알바이트, K-장석으로 주로 구성되어 있고, 소량의 백운모, 황철석, 방해석, 카올리나이트, 몬모릴로나이트로 이루어져 있다. 뿔개암의 공극률은 12.15% ~ 17.05%이며, 비표면적은 14.93 m²/g ~ 48.88 m²/g 이다. 또한 공극 부피는 0.054 cm³/g ~ 0.097 cm³/g로 측정되었다. 지화학적 모델링 결과, 이산화탄소의 주입 후 뿔개암은 방해석의 용해로 인해 공극률이 증가하고, 알바이트와 K-장석의 용해 결과 도소나이트와 은미정질 실리카(칼세도니)가 침전된다. 주입이 완료된 두 번째 단계에서의 광물 포획 기작은 첫 번째 주입 단계에서와 같은 반응에 의해 제어되고 방해석과 알바이트의 용해의 결과 도소나이트와 은미정질 실리카(칼세도니)의 침전이 일어나며, 이 반응으로 인해 pH는 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 연구 결과는 장기간의 이산화탄소 지중 저장에 있어서 뿔개암의 광물조성과 물리화학적 특성이 저장효율성과 저장 기작 등에 영향을 주는 중요한 매개변수로 작용할 수 있음을 보여주었다.

사 사

이 논문은 2020년도 한국연구재단 기본연구지원사업의 지원을 받아 연구되었음(NRF-2020R1F1A1072122). 본 논문을 세심하게 심사하여주신 심사자 분들께 감사드립니다.

References

- Duan, Z.H. and Sun, R. (2003) An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.*, v.193, p.257-271.
- Duan, Z.H., Sun, R., Zhu, C. and 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.*, v.98, p.131-139.
- Golding, S.D., Dawson, G.K.W., Boreham, C.J. and Mernagh, T. (2013) ANLEC Project 7-1011-0189: Authigenic carbonates as natural analogues of mineralisation trapping in CO₂ sequestration: a desktop study Manuka, ACT, Australia: Australian National Low Emissions Coal Research and Development.
- Hitchen, B. (1996) *Aquifer Disposal of Carbon Dioxide, Hydrologic and Mineral Trapping*. Geoscience Publishing Sherwood Park, Alberta, Canada.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (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, 4.
- Kim, S.O., Wang, S.K. and Lee, M.H. (2016) Geochemical Reactive Experimental and Modeling Studies on Caprock in the Pohang Basin. *Econ. Environ. Geol.*, v.49, n.5, p.371-380.
- Kim, S.O., Wang, S.K. and Lee, M.H. (2020) Evaluation of Hydrogeologic Seal Capacity of Mudstone in the Yeongil Group, Pohang Basin, Korea: Focusing on Mercury Intrusion Capillary Pressure Analysis. *Econ. Environ. Geol.*, v.53, n.1, p.23-32.
- Kjøller, C., Weibel, R., Bateman, K., Laiser, T., Nielsen, L.H., Frykman, P. and Springer, N. (2011) Geochemical impacts of CO₂ storage in saline aquifers with various mineralogy-results from laboratory experiments and reactive geochemical modeling. *Energy Procedia*, v.4, p.4724-4731.
- Lee, S.H., Kim, S.O., Choi, B.Y., Do, H.K., Yun, S.T. and Jun, S.H. (2017) Hydrogeochemical modeling on water-rock-CO₂ interactions within a CO₂-injected shallow aquifer. *Journal of the Geological Society of Korea*, v. 53, no.5, p.657-673.
- Lasaga, A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, v.89, p.4009-4025.
- Lassen, R.N., Plampin, M., Sakaki, T., Illangasekare, T., Gudbjerg, J., Sonnenborg, T. and Jensen, K.H. (2015) Effects of geologic heterogeneity on migration of gaseous CO₂ using laboratory and modeling investigations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.43, p.213-224.
- Michael, K., Golab, A., Shulakova, V., Ennis-King, J., Allinson, G,

- Sharma, S. and Aiken, T. (2010) Geological storage of CO₂ in saline aquifers – A review of the experience from existing storage operations. *Int. J. Greenh. Gas Control*, v.4, p.659-667.
- Palandri, J.L. and Kharaka, Y.K. (2004) A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. US Geological Survey, Open File Report 2004-1068.
- Park, E.D., Wang, S.K., Kim, S.O. and Lee, M.H. (2014) The effects of the carbon dioxide stored in geological formations on the mineralogical and geochemical alterations of phyllosilicate minerals. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.50, n.2, p.231-240.
- Park, J.Y., Lee, M.H. and Wang, S.K. (2013) Study on the Geochemical Weathering Process of Sandstones and Mudstones in Pohang Basin at CO₂ Storage Condition. *Econ. Environ. Geol.*, v.46, n.3, p.221-234.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigation Report, p.99-4259.
- Qafoku, N.P., Lawter, A.R., Shao, H., Wang, G. and Brown, C.F. (2014) Evaluating impacts of CO₂ gas intrusion into a confined sandstone aquifer: experimental Results. *Energy Procedia*, v.63, p.3275-3284.
- Rosenbauer, R.J., Koksalan, T. and 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.*, v.86, p.1581-1597.
- Sohn, M., Song, C.W., Sohn, Y.K. and Kwon, Y.K. (2011) Geological structure and Depositional systems of Miocene Pohang basin for promising CO₂ storage, Annual Conference of the Geological Society of Korea (Abstracts), October 26-28, p.108.
- Xu, T., Apps, J.A. and Pruess, K. (2003) Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations. *J. Geophys. Res.*, v.108, p.2071-2084.
- Xu, T., John, A.A. and Pruess, K. (2004), Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, v.19, p.917-936.
- Yang, Q., Matter, J., Takahashi, T., Stute, M., O'Mullan, G., Clauson, K., Umemoto, K. and Goldberg, D. (2015) Groundwater geochemistry in bench experiments simulating CO₂ leakage from geological storage in the Newark Basin. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.42, p.98-108.