

Eingeschlossene Ressource: Methan in natürlichen Gashydraten

Judith Maria Schicks¹, Manja Luzi², Erik Spangenberg¹

¹Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam, ²Institute for Advanced Sustainability Studies e.V., Potsdam

The presence of natural gas hydrates at all active and passive continental margins has been proven. Their global occurrence as well as the fact that huge amounts of methane and other lighter hydrocarbons are stored as natural gas hydrates has led to the idea of using hydrate bearing sediments as an energy resource. However, natural gas hydrates remain stable as long as they are in mechanical, thermal and chemical equilibrium with their environment. Thus, for the production of gas from hydrate bearing sediments, at least one of these equilibrium states must be disturbed e.g. by depressurization, heating or addition of chemicals such as CO₂. Depressurization, thermal or chemical stimulation may be used alone and also in combination. Producing hydrocarbons from hydrate bearing sediments by CO₂ injection, in particular, suggests the potential of an almost greenhouse gas neutral use of this unconventional natural gas resource. In any case, the exploitation of natural gas hydrates is a technical challenge. The GFZ was already involved in the first real production test at the Mallik test site in Canada in 2001/2002 using thermal stimulation. Within the framework of the German joint research project SUGAR scientists from GFZ German Research Centre for Geosciences developed and tested an innovative method using in situ combustion for thermal stimulation on a pilot plant scale. Preliminary results are quite promising: this kind of thermal stimulation, combined with depressurization may be an efficient method to produce gas from natural gas hydrate deposits.



Fossile Energieträger wie z.B. Kohle, Erdöl und Erdgas decken derzeit den überwiegenden Teil des Energiebedarfs und werden auch in naher Zukunft eine wesentliche Rolle bei der Energieversorgung spielen. Im Vergleich zu Kohle oder Erdöl ist Erdgas mit seinem Hauptbestandteil Methan ein vergleichsweise sauberer Energielieferant, da bei der Verbrennung vorwiegend Wasser und Kohlendioxid entstehen und keine Rußpartikel oder andere Rückstände freigesetzt werden. Als unkonventionelle Methanquelle rückt die Nutzung natürlicher Gashydrate weltweit zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses. Gashydrate sind kristalline, eisähnliche Feststoffe, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Wassermolekülen bestehen. Die Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden und bilden dabei Käfigstrukturen aus (Abb. 1). Die Käfige werden durch eingeschlossene Gastmoleküle stabilisiert; sie verhindern, dass die Käfige aufgrund der Wechselwirkungen der gegenüberliegenden Wassermoleküle kollabieren (Sloan & Koh, 2008). Als Gastmoleküle sind vorwiegend unpolare Verbindungen wie z. B. die in natürlichen Gashydraten vorkommenden leichteren Kohlenwasserstoffe geeignet.

Seit 2001 befassen sich Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des Deutschen GeoForschungsZentrums GFZ mit Gashydraten. Ein Schwerpunkt liegt auf der Grundlagenforschung, bei der neben natürlichen Proben auch Hydrate definierter Zusammensetzung im Labor synthetisiert und analysiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Basis für eine bessere Vorhersage hinsichtlich des Verhaltens natürlicher Gashydrate auf Änderungen ihrer Umgebung wie z. B. bei einer globalen Erwärmung. Aber auch die angewandte Forschung mit Blick auf die Gewinnung des hydratgebundenen Methans wurde in den letzten Jahren vorangetrieben. Seit 2008 beteiligt sich das GFZ an dem vom IFM-GEOMAR koordinierten nationalen Verbundprojekt „SUGAR – submarine Gashydrate Lagerstätten – Erkundung, Abbau und Transport“. In den Teilprojekten „Numerische Simulation des Hydratabbaus“ und „Weiterentwicklung und Test der In-situ-Oxidation als Methode zur Gasgewinnung aus hydratführenden Sedimenten“ werden am GFZ Methoden zum Einsatz im Bohrloch bis hin zum Abbau von natürlichen Hydratlagerstätten entwickelt.

Hydratvorkommen in der Natur

Natürlich vorkommende Gashydrate wurden erstmals 1969 in ihrer geologischen Umgebung untersucht (Sloan & Koh, 2008). Für die Bildung von Gashydraten sind erhöhte Drücke, niedrige Temperaturen sowie ausreichende Mengen an Wasser und Gas erforderlich. Die notwendigen Druck- und Tempera-

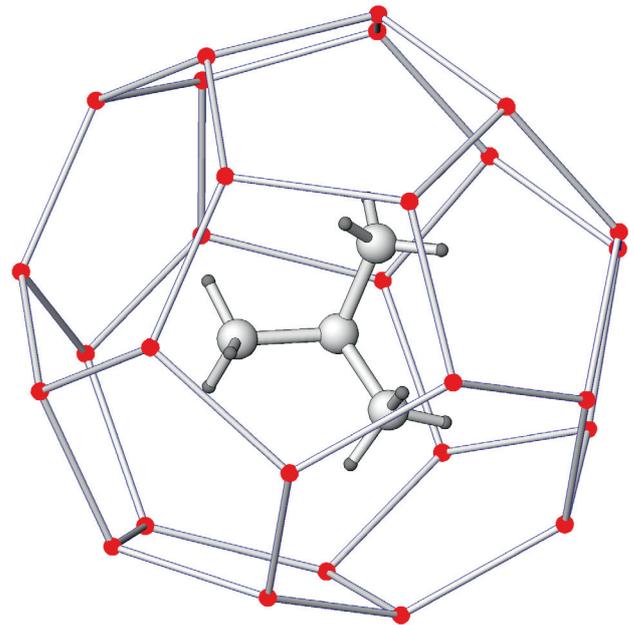


Abb. 1: Wassermoleküle (rot) bilden über Wasserstoffbrücken Käfigstrukturen aus, die durch eingeschlossene Gasmoleküle (grau) stabilisiert werden.

Fig. 1: Water molecules (red) arranged in hydrogen bonded cavities which are stabilized by incased gas molecules (grey).

turbedingungen sind zum Beispiel in Permafrostgebieten oder am Meeresboden gegeben. Natürliche Gashydrate enthalten überwiegend Methan. Dieses Methangas entsteht durch den mikrobiellen Abbau organischen Materials in Sedimenten der Ozeanböden oder durch die mikrobielle Kohlendioxid-Reduktion. Thermogene Umwandlungsprozesse in tieferen Sedimentschichten, die häufig mit Erdöllagerstätten gekoppelt sind, sind eine weitere mögliche Kohlenwasserstoffquelle. In diesen Fällen können in den natürlichen Gashydraten auch höhere Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Solche Mischhydrate, die neben Methan auch höhere Kohlenwasserstoffe enthalten, sind bei anderen Druck- und Temperaturbedingungen stabil als reine Methanhydrate; im Allgemeinen sind Mischhydrate in einem deutlich weiteren Bereich stabil. Die Stabilitätsbereiche für ein Mischhydrat, welches neben Methan auch Ethan und Propan enthält, werden in Abbildung 2 beschrieben. Diese veränderten Stabilitätsbedingungen erschweren einerseits die Destabilisierung dieser Verbindungen und damit die Gewinnung des eingeschlossenen Gases. Andererseits kann die Mächtigkeit einer hydratführenden Sedimentschicht



Kontakt: J. Schicks
(schick@gfz-potsdam.de)

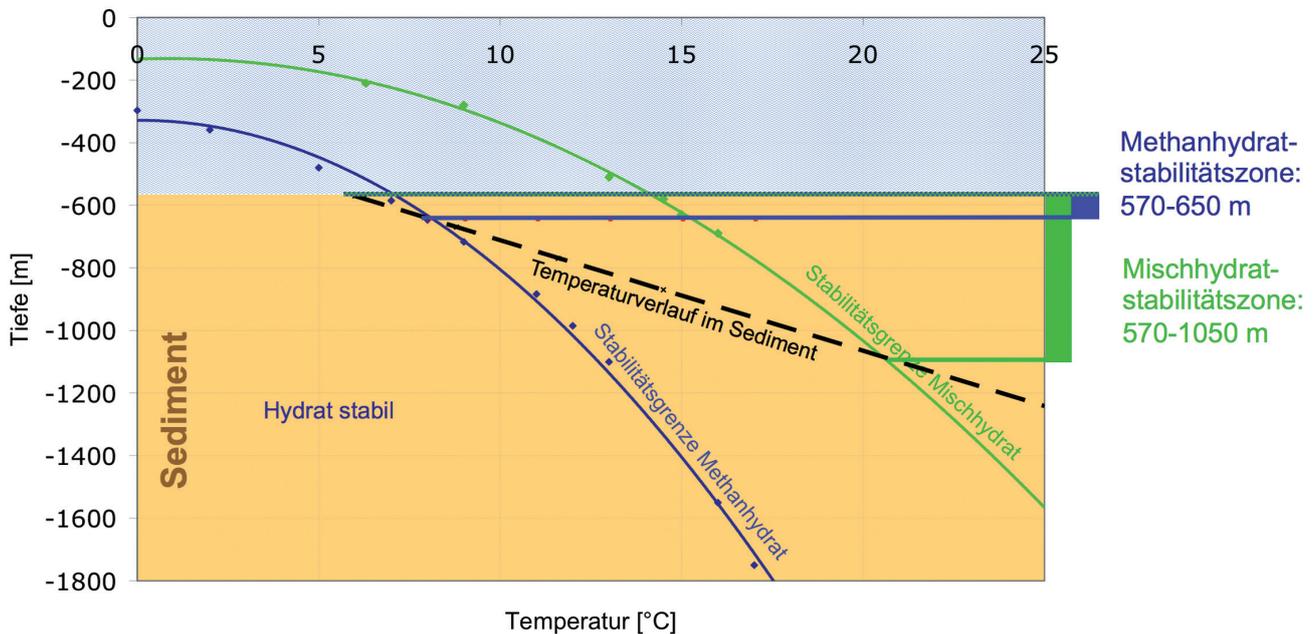


Abb. 2: Gashydratstabilitätszonen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Hydrate. Die Stabilitätsgrenzen für Mischhydrat (grüne Kurve) liegen bei gegebenem Druck (Tiefe) bei höheren Temperaturen als bei Methanhydrat (blaue Kurve). Entsprechend ist die Mischhydrat-Stabilitätszone mächtiger als für reines Methanhydrat.

Fig. 2: Gas Hydrate Stability Zone in dependency of hydrate composition: at given pressure (depth) the phase boundary for mixed hydrates (green) are shifted to higher temperatures as compared to pure methane hydrate (blue).

in Anwesenheit von reinem Methanhydrat deutlich geringer ausfallen im Vergleich zu einer Sedimentschicht, die Mischhydrate enthält. Das wird auch in Abbildung 2 deutlich. Unter den angenommenen Temperaturbedingungen (Temperaturverlauf im Sediment) wäre die hydratführende Sedimentschicht mit reinem Methanhydrat nur 80 m dick. Ein Mischhydrat wäre aber auch noch bei Druck- und Temperaturbedingungen in 1050 m Tiefe stabil. Die Mächtigkeit einer solchen mischhydratführenden Sedimentschicht könnte dann 480 m betragen, sofern ausreichend Gas vorhanden ist, um Hydrate zu bilden.

Da an den Kontinentalrändern durch die hohe Planktonproduktion und entsprechende Sedimentationsraten reichlich organisches Material zur Verfügung steht, können dort in den Sedimenten besonders große Mengen Methan entstehen. Gashydrate sind daher weltweit an allen aktiven und passiven Kontinentalrändern zu finden. Sie kommen aber auch im Schwarzen Meer, im Kaspischen Meer oder im Baikalsee vor, wo ähnliche Randbedingungen vorliegen (Kvenvolden & Lorentzen 2001). Abbildung 3 zeigt die weltweit nachgewiesenen sowie vermuteten Gashydratvorkommen.

Eine häufig verwendete Methode, natürliche Gashydratvorkommen aufzuspüren, ist die geophysikalische Detektion eines sogenannten Boden-simulierenden Reflektors (BSR),

der parallel zur Struktur des Meeresbodens verläuft und die untere Grenze des Hydratstabilitätsfelds beschreibt. Diese charakteristische Reflexion wird aber nur dann beobachtet, wenn der Hydratgehalt innerhalb der Gashydratstabilitätszone und der Gasgehalt unterhalb der Gashydratstabilitätszone ausreichend hoch sind. Das Fehlen eines BSR bedeutet daher nicht zwangsläufig, dass in den Sedimenten kein Hydrat vorhanden ist; möglicherweise ist nur der Gasgehalt im Sediment unterhalb der Gashydratstabilitätszone zu gering. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, dass nur die untere Grenze der gashydratführenden Schicht nachgewiesen wird. Über die obere Grenze sowie den Sättigungsgrad innerhalb des hydratführenden Sediments kann keine Aussage getroffen werden. Die Hydratsättigung hängt dabei wesentlich von der Korngröße des Sediments ab. So kann in grobkörnigen Sedimenten, wie etwa Sandlagen, eine 80 bis 100%ige Hydratsättigung im Porenraum vorliegen, in feineren Sanden und Schluffen beträgt die Sättigung nur noch 15 bis 40 %.

Der Hydratgehalt eines Sediments kann durch Modellierungen abgeschätzt werden; zur genauen Bestimmung sind jedoch Probenahmen notwendig. Hier gibt die Analyse von Bohrkernen aus hydratführenden Sedimenten einen direkten Hinweis auf Formen, in denen die Gashydrate jeweils vorliegen. Diese können sehr unterschiedlich sein: Neben feinverteilten Kris-

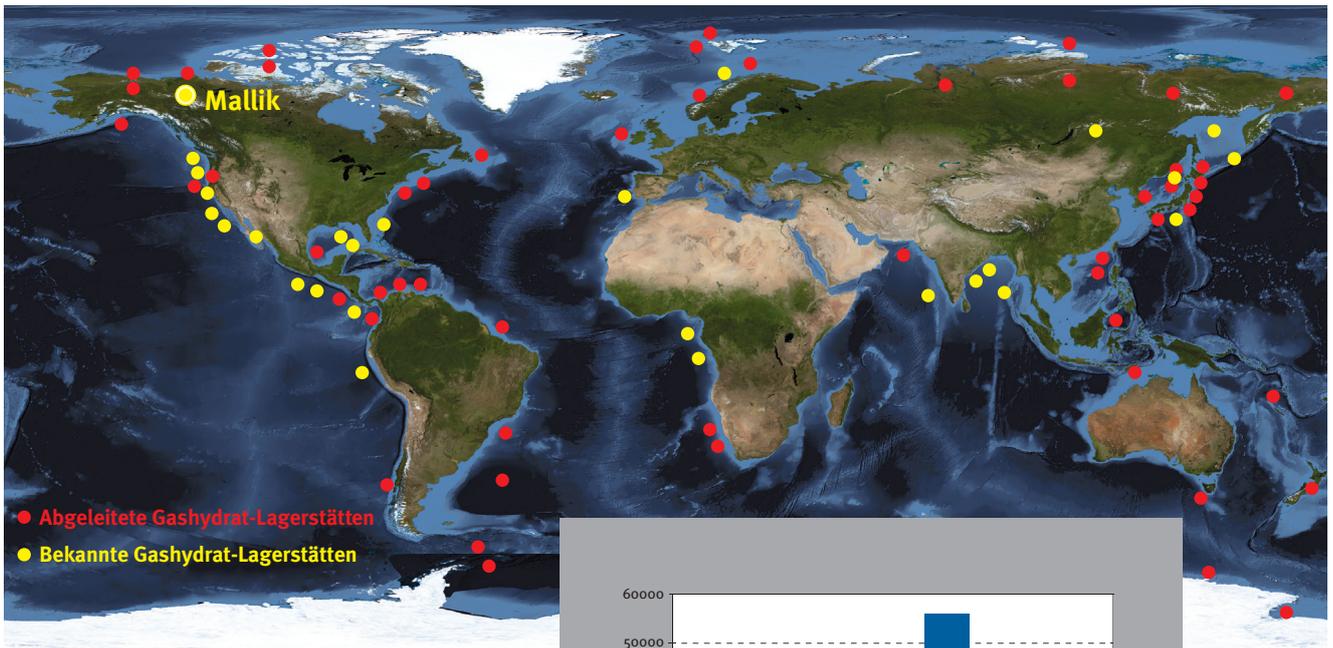


Abb. 3: Weltkarte: Vermutete und nachgewiesene Hydratvorkommen; Grafik: Drei Literaturwerte zum vermuteten Gehalt an hydratgebundenem Kohlenstoff im Vergleich zum Kohlenstoffgehalt bekannter Erdgas-, Erdöl- und Kohlereserven

Fig. 3: Inferred and known hydrate deposits. Small Fig.: Three examples for calculated amount of carbon bonded in natural hydrate deposits compared to known natural gas, oil and coal deposits

tallen im Porenraum sind weiße Klümpchen oder Knöllchen ebenso zu beobachten wie massive reine Lagen von mehreren Zentimetern bis Dezimetern Dicke (Abb. 4).

Natürliche Gashydrate als Energieträger

Natürliche Gashydrate können beachtliche Mengen Methan enthalten: ein Kubikmeter natürliches Hydrat enthält bei 273,15 K etwa 164 m³ Methan. Diese Tatsache sowie die weltweite Verbreitung der Gashydrate führen dazu, dass enorme Mengen Methan in den natürlichen Vorkommen vermutet werden. Die Mengenabschätzungen schwanken jedoch signifikant. Da bisher keine Methode existiert, mit der flächendeckend die Mächtigkeit hydratführender Sedimentschichten und deren Hydratsättigung bestimmt werden kann, beruhen die Abschätzungen des globalen Kohlenstoffgehalts in Hydraten auf sehr unterschiedlichen Annahmen. Die Kalkulationen von Kvenvolden und Grantz (1990) basieren beispielsweise auf seismischen Studien im Nordpolarmeer. Dabei legen die

Autoren den BSR dieser Region zugrunde und nehmen an, dass auf etwa 75% der Fläche des Nordpolarmeers in einer Tiefe zwischen 400 bis 2800 m Gashydrate vorkommen. Basierend auf diesen Kalkulationen extrapolieren sie das globale Gashydratvorkommen und berechnen ein Volumen von etwa 20 x 10¹⁵ m³ hydratgebundenem Methangas. Dies entspricht etwa 10 000 Gt gebundenem Kohlenstoff. Klauda und Sandler (2005) legen ihren Kalkulationen ein thermodynamisches Modell zugrunde, aus dem sich die maximal mögliche Mächtigkeit der hydratführenden Sedimentschicht bei gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen bestimmen lässt. Berücksichtigt werden in dem Modell die lokalen Temperaturen wie auch die Salinität des Wassers und der Massentransport des organischen Kohlenstoffs. Die Autoren gehen bei ihren Kalkulationen ferner von einer 3,4%igen Hydratsättigung im Sedimentporenraum aus. Basierend auf diesen Annahmen errechnen Klauda und Sandler über 55 000 Gt hydratgebundenen Kohlenstoff. Weit weniger optimistisch sind die Abschätzungen von Milkow und Sassen (2001). Sie beziehen sich auf die konkreten Gashydratvorkommen im Golf von Mexiko und übertragen diese

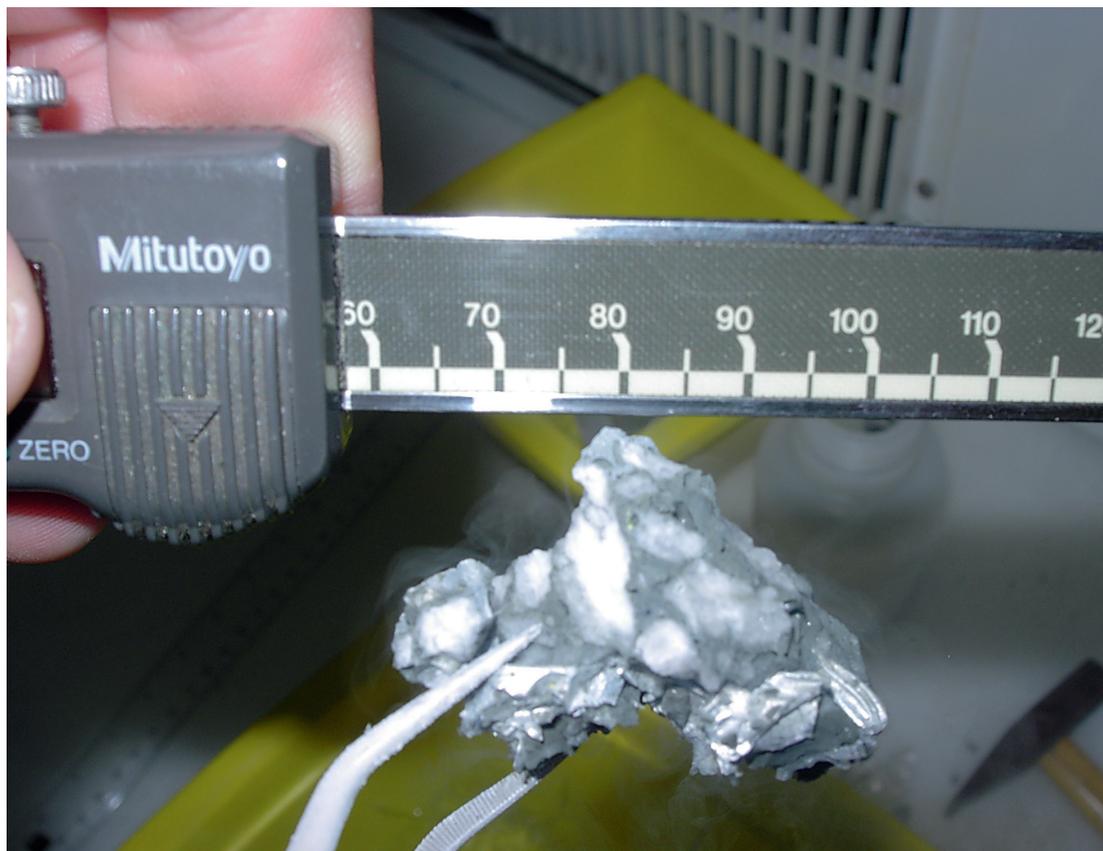


Abb. 4: Hydratknöllchen (weiß) im Sediment einer natürlichen Hydratprobe, die im Rahmen der IODP-Expedition 311 eingeholt wurde. Die Probe ist etwa 4 cm breit.

Fig. 4: Natural hydrate sample taken at the IODP-Expedition 311. Sample size: 4 cm

Werte auf Lokationen mit ähnlich günstigen Bedingungen für die Hydratbildung. In Abbildung 3 sind die drei Kalkulationsergebnisse basierend auf variierenden Annahmen aufgeführt.

Energieressource der Zukunft?

Die wissenschaftliche Gemeinschaft orientiert sich überwiegend an dem von Kvenvolden und Grantz (1990) vorhergesagten Wert von etwa 10 000 Gt Kohlenstoff, der in Form von Methan in natürlichen Hydratvorkommen gebunden sein könnte. Wie in Abbildung 3 ersichtlich wird, ist dies doppelt so viel Kohlenstoff wie in allen bekannten Erdöl-, Erdgas- und Kohlereserven vermutet wird. Diese enormen Mengen an Methan lassen Gashydrate auch als Energieressource immer interessanter erscheinen. Da das Hydrat zum Teil sehr feinverteilt in den Porenräumen des Sediments vorliegt, ist die Gewinnung des Methangases aus Gashydraten aber mit enormen technischen Herausforderungen verbunden. Ein Ziel ist, nur das Methangas, nicht aber das Wasser oder das Sediment zu fördern. Dazu muss das Hydrat im Sediment zersetzt

und das freigesetzte Methangas kontrolliert gefördert werden.

Damit sich das Hydrat zersetzt, muss das Gleichgewicht zwischen Hydrat und Umgebung gestört werden. Dazu können z. B. Druck und/oder Temperatur der Umgebung so verändert werden, dass die Stabilitätsbedingungen nicht mehr erfüllt werden; dies wird durch thermische Stimulation oder Druckabsenkung erreicht (Abb. 5). Erstmals wurde im Winter 2001/2002 in Mallik, Kanada, ein kontrollierter Produktionstest unter Beteiligung von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern des GFZ vorgenommen. In Abbildung 3 ist die Lage markiert (großer gelber Punkt). Hier wurden am nordöstlichen Rand der Northwestern Territories drei Bohrungen niedergebracht. Neben der Bohrung 5L-38, in der auch die thermische Stimulation durchgeführt wurde, sind auch zwei Beobachtungsbohrungen niedergebracht worden. Letztere wurden genutzt, um Veränderungen in der Bohrlochumgebung während der thermischen Stimulation zu detektieren. Bei der erfolgreichen Kernung der 5L-38 Bohrung konnten mehrere gashydratführende Sedimentschichten in einem Tiefenintervall von etwa 900 bis 1100 m nachgewiesen werden (Bauer et

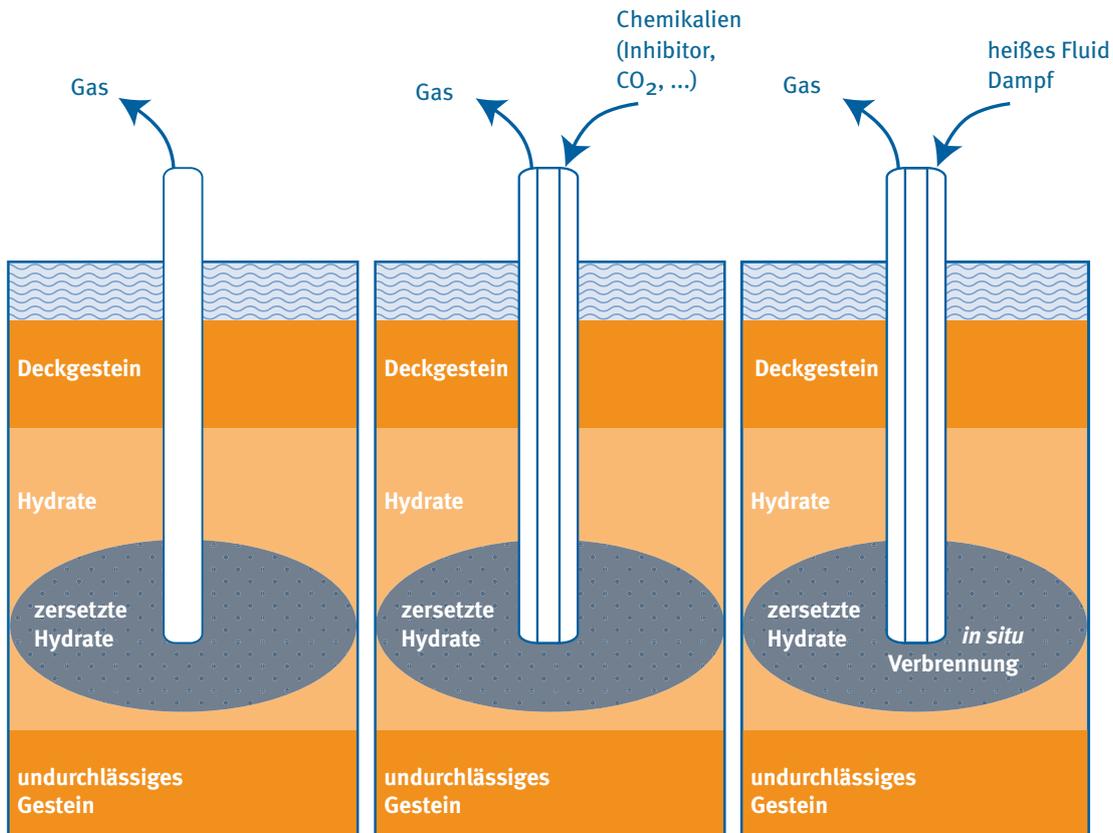


Abb. 5: Prinzipielle Methoden zur Methangewinnung aus natürlichen Hydratvorkommen

Fig. 5: Principle methods for natural gas hydrate exploitation

al., 2005). Anschließend wurden die ersten Produktionstests mittels thermischer Stimulation durchgeführt. Bei den Tests wurde ein Fluid mit definierter Temperatur in die Bohrung eingebracht, was zur Zersetzung der Gashydrate führte (Hancock et al., 2005). Innerhalb von 124 Stunden konnten so 470 m³ Methangas gefördert werden.

Obwohl bei den Tests gezeigt wurde, dass eine Produktion von Methan aus natürlichen Gashydraten mit diesem Verfahren prinzipiell möglich ist, muss einschränkend erwähnt werden, dass das Verfahren derzeit nicht effizient genug ist. 2007 und 2008 wurde im Rahmen einer kanadisch-japanischen Kooperation – ebenfalls in Mallik – die Druckerniedrigung als Produktionsmethode getestet. Nach anfänglichen Schwierigkeiten konnten im Jahr 2008 während einer sechstägigen kontinuierlichen Förderung durch Druckerniedrigung 13 000 m³ Methangas aus dem hydratführenden Sediment gewonnen werden (Yamamoto & Dallimore, 2008). Obwohl diese Ergebnisse sehr vielversprechend erscheinen, kann nur ein Langzeittest zeigen, ob diese Methode für eine effiziente Gasgewinnung aus hydratführenden Sedimenten geeignet ist, denn eine

Abkühlung der Formation – bedingt durch den endothermen Zersetzungsprozess der Hydrate – kann die Produktionsraten langfristig negativ beeinflussen. Eine dritte Methode, Gashydrate im Sediment zu zersetzen, ist die chemische Stimulation (Abb. 5). Dabei wird das chemische Gleichgewicht durch die Zugabe von Salz, Inhibitoren wie z. B. Methanol oder auch Kohlendioxid (CO₂) gestört. CO₂ ist ebenfalls ein guter Hydratbildner und kann das Methan im Hydratkäfig „ersetzen“.

Auch unabhängig von der Gasproduktion aus natürlichen Methanhydraten wird die Einlagerung von CO₂ in Form von Gashydraten als Alternative zur geologischen Speicherung (siehe Artikel von Kühn et al. in diesem Heft) diskutiert. Die Kombination aus Methanföderung bei gleichzeitiger CO₂-Einlagerung hätte den Vorteil, dass die Nutzung des Methans aus natürlichen Gashydraten in diesem Fall mehr oder weniger klimaneutral wäre. Für diese Produktionsmethode ist ein Feldtest für 2012 in Alaska geplant.

Methodenentwicklung am GFZ

Das GFZ entwickelt innovative Methoden für die Förderung von Gas aus hydratführenden Sedimenten. Bereits im Jahr 2006 ließ es einen neuartigen Ansatz für die Nutzung natürlicher Gashydrate als Energiequelle patentieren. Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des GFZ entwickeln aus diesem Ansatz derzeit ein Verfahren, das die Abwärme der katalytischen Verbrennung von Methan in einem Wärmetauscher für die Zersetzung der Gashydrate im Sediment nutzt. Der Reaktor wird im Bohrloch in die hydratführenden Sedimentschichten verbracht. Dort wird dann die nötige Wärme für die Hydratzersetzung durch eine flammenlose, katalytische Oxidation von Methan in situ erzeugt. Im Rahmen des Forschungsverbands SUGAR wird dieses Verfahren im Pilotmaßstab am GFZ getestet. In der ersten Phase des Projekts wurden mehrere Reaktorprototypen und verschiedene Katalysatoren entwickelt und hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Dabei werden zwei Reaktionsrouten bevorzugt: die partielle und die totale Oxidation von Methan. Bei der partiellen Oxidation wird Methan zu Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) umgewandelt. Synthesegas ist ein Energieträger, der zur Erzeugung von Elektrizität oder für die Synthese von Chemikalien wie Methanol eingesetzt werden kann. Bei der totalen Oxidation wird Methan zu CO_2 und Wasser verbrannt. Bei dieser Reaktion wird im Vergleich zur partiellen Oxidation erheblich mehr Energie freigesetzt. Unter Berücksichtigung üblicher Energieverluste müssten für den Aufbau eines Lagers etwa 10% des gefördert Methans für die totale Oxidation eingesetzt werden. Entscheidend ist dabei das Zusammenspiel von Katalysator und Reaktorgeometrie. Die Oxidationsreaktion am Katalysator soll dabei autotherm und stabil außerhalb der Explosions- oder Selbstzündungsgrenzen des Methans ablaufen. Die sehr heißen Reaktionsprodukte müssen die Wärme über eine geeignete Reaktorgeometrie möglichst quantitativ an die Umgebung abgeben, um das Verfahren effizient zu machen.

Für den Reaktortest wurde ein Reservoirsimulator entwickelt. Er hat ein Volumen von 425 l und kann bis zu einem Druck von 250 bar betrieben werden (Abb. 6). Hier werden realitätsnah und reproduzierbar Gashydrate in Sedimenten aus der gesättigten wässrigen Phase erzeugt (Schicks et al., 2011). Dieser am GFZ entwickelte und erstmalig erprobte experimentelle Aufbau ist hinsichtlich des großen Probenvolumens und der technischen Ausstattung weltweit einmalig.



Abb. 6: Der großvolumige Reservoirsimulator kann bis zu einem Druck von 250 bar und Temperaturen über -10°C betrieben werden. Diverse Pumpen sorgen für den Aufbau des Poren- und Umgebungsdrucks. Hier können Gashydrate in Sedimenten unter realitätsnahen Bedingungen erzeugt und Abbaumethoden getestet werden.

Fig. 6: This reservoir simulator can be used at p-T conditions up to 250 bars and -10°C , respectively. Several pumps are used to induce defined pore pressure and confining pressure. This experimental set up permits the formation of gas hydrates in sediments under realistic conditions as well as the test of production methods.

Die bisherigen Ergebnisse der Tests sind sehr vielversprechend, zeigen aber auch weiteren Optimierungsbedarf. Für die zweite Phase des SUGAR-Projekts sind eine Weiterentwicklung des Reaktors zur Bohrlochsonde sowie ein Feldtest vorgesehen.

In einem wesentlich kleineren Maßstab untersuchen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des GFZ aktuell die Gewinnung von Methan aus Methanhydraten bei gleichzeitiger Injektion von CO₂. Diese Experimente werden in kleinvolumigen (< 0,5 ml) Druckzellen durchgeführt und in situ mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie analysiert. Dazu werden Methanhydrate, aber auch komplexe Mischhydrate, die neben Methan auch Ethan oder Propan enthalten, einer CO₂-Atmosphäre ausgesetzt. Es zeigt sich, dass sich alle untersuchten Hydrate – unabhängig von ihrer Struktur oder Zusammensetzung – in der CO₂-Atmosphäre in ein CO₂-reiches Hydrat umwandeln. Leider zeigt sich auch, dass dieser Prozess umkehrbar ist und sich das CO₂-reiche Hydrat in Anwesenheit einer kohlenwasserstoffreichen Umgebung wieder in ein Methan- bzw. Kohlenwasserstoffhydrat umwandelt, wobei das CO₂ aus den Hydraten wieder freigesetzt wird (Schicks et al., 2011). Natürliche Hydratvorkommen werden durch stetig nachfließende Kohlenwasserstoffe aus der Umgebung gespeist, wobei die Mengen sehr unterschiedlich sein können. Wenn das Methan aus hydratführenden Sedimenten mittels CO₂-Injektion gefördert wird, besteht daher die Gefahr, dass das CO₂, das an Stelle des Methans nun in den Hydratkäfigen eingeschlossen ist, wieder freigesetzt wird, da die Austauschreaktion umkehrbar ist. In jedem Fall sollte diese mögliche Einschränkung bei der Produktionsmethode von Methan aus natürlichen Hydraten durch Injektion von CO₂ berücksichtigt werden.

Im Rahmen des SUGAR-Projekts werden alle Produktionsmethoden allein und in Kombination nicht nur hinsichtlich ihrer Realisierbarkeit und Effizienz getestet, sondern auch ihr möglicher Einfluss auf die Umwelt wird untersucht. Denn neben dem Ziel einer langfristigen Energieversorgung ist es ein wichtiges Anliegen unserer Forschung, für künftige Generationen eine intakte Umwelt zu erhalten.

Literatur

- Bauer, K., Pratt, R. G., Weber, M., Ryberg, T., Haberland, C., Shimizu, S. (2005): The Mallik 2002 cross-well seismic experiment: project design, data acquisition, and modelling studies. - In: Dallimore, S. R., Collett, T. S. (Eds.), *Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Canada*, GSC Bulletin, 585, 14.
- Hancock, S., Collett, T. S., Dallimore, S. R., Satoh, T., Inoue, T., Huenges, E., Hennings, J., Weatherill, B. (2005): Overview of thermal-stimulation production-test results for the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well. - In: Dallimore, S. R., Collett, T. S. (Eds.), *Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Canada*, GSC Bulletin, 585.
- Klauda, J.B., Sandler, S.I. (2005): Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment. - *Energy and Fuels*, 19, 2, 459-470, 10.1021/ef0497980.
- Kvenvolden, K. A., Lorenson, T. D. (2001): The global occurrence of natural gas hydrates. - In: Paull, Charles K., Dillon, William P. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection (Geophysical Monograph)*, 124, 3–18.
- Kvenvolden, K. A., Grantz A. (1990): Gas hydrates of the Arctic Ocean region. - In: Grantz, A., Johnson, L., Sweeney, J. F. (Eds.), *The Arctic Ocean Region: The Geology of North America*, Geological Society of America, Boulder, Colorado, 539–549.
- Milkov, A.V., Sassen, R. (2001): Estimate of gas hydrate resource, northwestern Gulf of Mexico continental slope. - *Marine Geology*, 179, 1, 71–83, 10.1016/S0025-3227(01)00192-X.
- Schicks, J. M., Spangenberg, E., Giese, R., Steinhauer, B., Klump, J., Luzi, M. (2011): New approaches for the production of hydrocarbons from hydrate bearing sediments. - *Energies*, 4, 1, 151-172, 10.3390/en4010151.
- Sloan, E.D., Koh, C.A. (2008): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. - 3rd ed. - Boca Raton, CRC Press, 721 p.
- Yamamoto, K., Dallimore, S. (2008): Aurora-JOGMEC-NRCan Mallik 2006-2008 Gas Hydrates Research Project Progress. - *Fire in the Ice: Methane Hydrate Newsletter*, 8, 3.