

# Metano dagli idrati

di Carlo Giavarini

Gli idrati del metano sono presenti in grande abbondanza nella geosfera più superficiale, sia nelle zone di permafrost sia, soprattutto, nel fondo di mari e oceani fino a profondità di circa due chilometri. La loro abbondanza nei sedimenti marini dipende dalla concentrazione del gas e dallo spazio disponibile nelle porosità, entro determinati limiti di stabilità (T e P). Sulla base dei dati più recenti e attendibili, vengono riportate le stime delle riserve e la loro distribuzione nel mondo. Vengono altresì passate in rassegna le tecniche per produrre metano dagli idrati e gli sviluppi attuali delle ricerche, molto avanzate in alcuni Paesi.

**G**li idrati, o clatrati, dei gas sono composti cristallini che si formano al contatto tra acqua (o ghiaccio) e piccole molecole gassose, a temperature vicine allo zero e ad alte pressioni (Figura 1).

Quelli di maggior interesse sono costituiti da idrocarburi come metano, etano e propano [1, 2]; tra le altre molecole che possono formare idrati figurano l'azoto, l'idrogeno solforato e l'anidride carbonica [3].

In pratica gli idrati fungono da "concentratori" degli idrocarburi gassosi: un volume di idrato può contenere anche 200 volumi di gas [4-7]. Nell'idrato l'acqua cristallizza con struttura del tipo clatrato, in grado di inglobare molecole di gas. I reticoli sono stabilizzati da legami idrogeno con energie simili a quelle del normale ghiaccio esagonale. Sono state fino ad oggi riconosciute tre strutture: la struttura I (la principale) ha un reticolo cubico a corpo centrato ed è tipica del metano; le strutture II e H possono contenere anche idrocarburi superiori, fino ad isopentano. Nel caso del metano la massima quantità che può essere inglobata nella struttura I è fissata dalla geometria del clatrato nel rapporto  $\text{CH}_4 \times 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ ; ne segue che un volume di metano idrato può contenere fino a 164 volumi di  $\text{CH}_4$  a condizioni normali e  $0,8 \text{ m}^3$  di acqua [8].

Un'importante proprietà degli idrati dei gas è la loro capacità di formarsi anche in condizioni di non saturazione dell'acqua. A determinate pressioni e temperature lo stato idrato è termodinamicamente più favorito di quello di gas libero; sembra che tale proprietà abbia avuto un ruolo fondamentale durante la formazione del nostro pianeta, della sua atmosfera e litosfera. Ha inoltre favorito la formazione degli attuali giacimenti di gas naturale e di petrolio.

L'interesse per gli idrati del metano è nato soprattutto a partire dagli anni Trenta, a causa della loro formazione nei gasdotti e dei problemi che ne derivano (occlusioni, arresto del flusso,

C. Giavarini, Dipartimento di Ingegneria Chimica - Università di Roma "La Sapienza" - Via Eudossiana, 18 - 00184 Roma. [carlo.giavarini@uniroma1.it](mailto:carlo.giavarini@uniroma1.it)

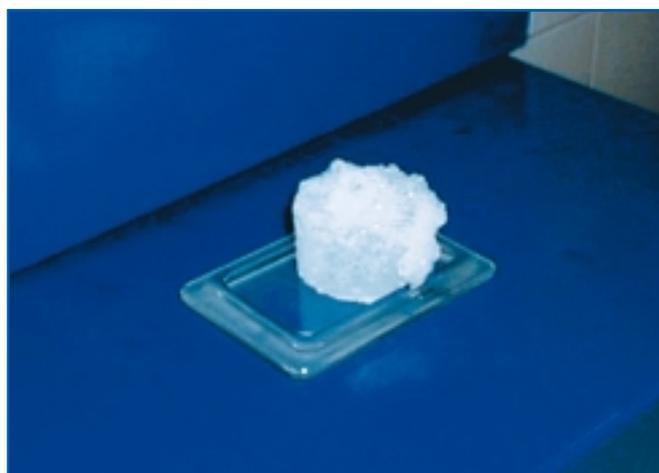


Figura 1 - Foto di idrato ottenuto in laboratorio

blocco delle valvole ecc.); la ricerca successiva si è concentrata sulla possibilità di inibire la formazione di idrati, soprattutto mediante additivi quali il metanolo [6, 9, 11].

A partire dagli anni Sessanta furono scoperti notevoli giacimenti, sia nelle zone terrestri fredde del pianeta (permafrost) [5, 12] sia negli oceani [13].

Oggi sappiamo che gli idrati degli idrocarburi gassosi (soprattutto metano) sono massivamente presenti nella geosfera più superficiale, normalmente sino a una profondità di circa due chilometri, e che hanno origine biogenica (soprattutto) e termogenica.

Scopo del presente articolo non è quello di riassumere le caratteristiche e le proprietà dei clatrati dei gas, per cui si rimanda a precedenti pubblicazioni [1, 2, 5, 6, 11], bensì quello di svolgere alcune considerazioni circa la possibilità di sfruttare, nel futuro, gli idrati del metano quale fonte energetica.

## Le stime delle riserve potenziali

Gli idrati si estendono nelle zone di permafrost delle regioni polari e, soprattutto, sui margini oceanici continentali all'interno delle sequenze sedimentarie. Nell'insieme costituiscono un'ingente riserva di gas naturale, probabilmente la più importante per il secolo da poco iniziato [13-19].

Le stime sull'ammontare di metano associato ai gas idrati sono ancora speculative, non essendo ben note le dimensioni e le caratteristiche geologiche di molte delle zone di accumulo.

Il Convegno di Salt Lake City del luglio 1999 ha portato un buon contributo alla conoscenza di alcuni giacimenti [11]; ulteriori dati scaturiranno sicuramente dal Simposio di Tokyo del maggio 2002 [20], quarto nel suo genere. Tra le rassegne più esaurienti degli ultimi anni citiamo quelle di Kvenvolden [14] e di Ginsburg Soloviev [13].

Diversi studiosi si sono cimentati nella non facile impresa di stimare la consistenza dei vari possibili giacimenti. Le valutazioni variano in un ampio intervallo che va da  $10^{15} \text{ m}^3$  a  $7,6 \times 10^{18} \text{ m}^3$  per gli idrati oceanici.

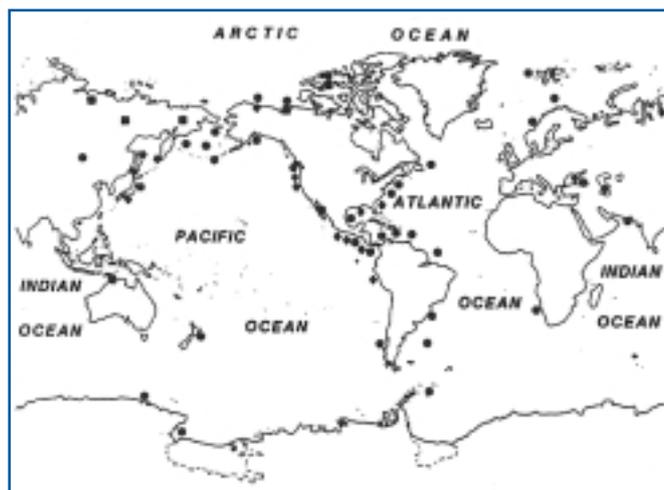


Figura 2 - Principali depositi di idrati nei sedimenti oceanici (circoletti e rombi) e nelle regioni continentali (quadrati) [14]

Secondo dati più recenti e cautelativi di Kvenvolden [16] le riserve di gas sotto forma di idrato sono, nella terraferma, di  $10^{13}$  m<sup>3</sup> e, negli oceani, di  $2 \times 10^{16}$  m<sup>3</sup>. Le valutazioni onshore sono probabilmente più realistiche, in quanto già "calibrate" da giacimenti ben noti, come quello di Messoyakha (Siberia occidentale), scoperto nel 1967, e quelli del delta del Mackenzie (Nord Canada). Le stime di ca.  $2 \times 10^{16}$  m<sup>3</sup> sono confermate anche dall'U.S. Geological Survey [21].

Nelle zone di pertinenza Usa le ricerche sono state particolarmente approfondite e le stime sono di circa  $6 \times 10^{15}$  m<sup>3</sup> di metano [18, 22]. Nella sola zona occidentale del Golfo del Messico, sono stati fino ad ora campionati e analizzati più di 50 depositi di idrati, a profondità che variano tra i 440 e i 2.400 m. I giacimenti del Golfo del Messico, in particolare quelli della ricca zona di Blake Ridge ( $3 \times 10^{10}$  m<sup>3</sup>) vengono sistematicamente studiati [14, 18], così come quelli dell'Alaska [24] e del Canada [8, 25].

Come detto, molto attivi sono stati i Russi, i primi a trovare e a sfruttare gli idrati [5, 13]. Non da meno sono negli ultimi anni i Giapponesi [20] e i Norvegesi.

Considerando che le riserve accertate di gas naturale convenzionale sono di  $1,8 \times 10^{14}$  m<sup>3</sup>, la quantità di metano degli idrati sembra essere di almeno due ordini di grandezza superiore; essa risulta essere il doppio (in termini di metano equivalente) di tutti i depositi fossili oggi noti (carbone, petrolio, gas).

La differenza, a volte anche notevole, dei valori presentati dipende dal fatto che, mentre alcuni Autori si limitano a considerare solo la possibilità termodinamica dell'esistenza o meno dell'idrato, altri invece tengono conto anche di fattori quali le caratteristiche geologiche e termiche dei sedimenti, la presenza o meno di materiale organico ecc.

Pur con queste riserve, le cifre indicano che, comunque, ci troviamo di fronte ad un enorme potenziale di energia.

## Diffusione e stabilità degli idrati

Le caratteristiche molecolari e isotopiche del metano contenuto negli idrati, sono indici di un'origine prevalentemente microbiologica [14]; non mancano tuttavia esempi di origine termica, ad esempio nel Golfo del Messico [18].

Molte delle nostre attuali conoscenze geochemiche provengono da due programmi di ricerca nati negli Stati Uniti: il Deep

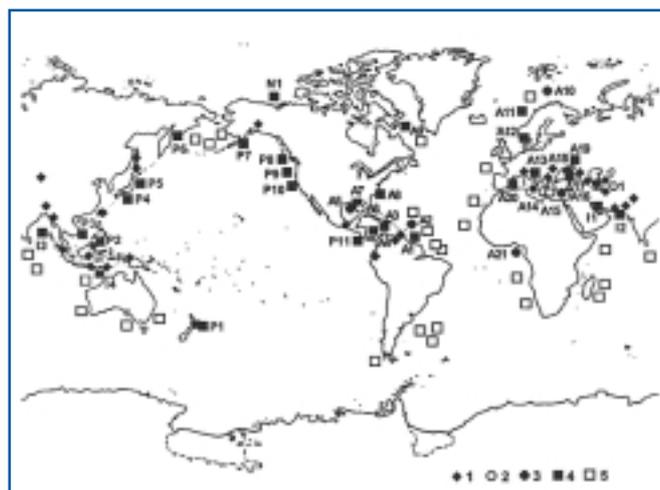


Figura 3 - Mappa dei "vulcani di fango" e punti di frattura dei sedimenti, potenziali fonti di idrati [17]

Sea Drilling Project e l'Ocean Drilling Program [14].

Gli idrati sono stati identificati in almeno 23 regioni dell'Oceano Pacifico, 15 dell'Atlantico e in varie regioni degli altri oceani e mari (o grandi laghi) interni, quali il Caspio [13, 14] (Figura 2). Oltre che nei mari profondi, gli idrati sono diffusi nei pendii continentali e insulari, in quanto queste regioni mostrano le condizioni più favorevoli per la generazione di gas; ciò è dovuto alla degradazione biologica del materiale organico contenuto in grandi quantità nei sedimenti.

Nelle zone citate, la temperatura non supera i 3-6 °C, così che la formazione di idrati sul fondo è possibile se la pressione, ovvero la profondità, è sufficiente. Il ciclo continua a mano a mano che si depositano nuovi sedimenti; il limite inferiore della zona di formazione è definito dall'aumento di temperatura con la profondità del sedimento.

Sulla terraferma, le zone di permafrost formano una barriera per il gas che sale lentamente verso la superficie, riuscendo a intrappolarlo; le temperature vicine alla superficie sono basse e tali da consentire la formazione di idrati.

Indici di possibile presenza di idrati, o comunque idrocarburi, sono anche i cosiddetti "vulcani di fango", molto comuni sul fondo degli oceani (Figura 3) [17].

Tra le variabili che condizionano la stabilità degli idrati marini figurano: profondità, temperatura del fondo marino, pressione e gradienti termici dei sedimenti, tipologia e porosità dei sedimenti [26], salinità dell'acqua, disponibilità di gas e sua composizione.

L'esatta composizione degli idrati gioca infatti un ruolo molto importante nel determinare il loro dominio di stabilità. Così, ad esempio, la presenza di etano nell'idrato ne permette l'esistenza a pressioni molto più basse e a temperature più alte, rispetto all'idrato costituito da solo metano (Figura 4). Il solo 10% di etano nel gas, rende l'idrato stabile a sei bar (cioè a 60 metri di profondità) e a 6 °C, contro circa 40 bar necessari per stabilizzare l'idrato del metano a quella temperatura. Anche il contenuto salino dell'acqua esercita una certa influenza, seppur minore rispetto a quella di T e P (Figura 5).

Nei fondali sottomarini, il limite inferiore del giacimento può essere identificato con metodi sismici, se si è in presenza di gas libero al di sotto della zona di stabilità dell'idrato (HSZ). Il risultante segnale sismico viene denominato BSR (bottom simulating reflector). All'equilibrio, l'idrato cristallizza formando una

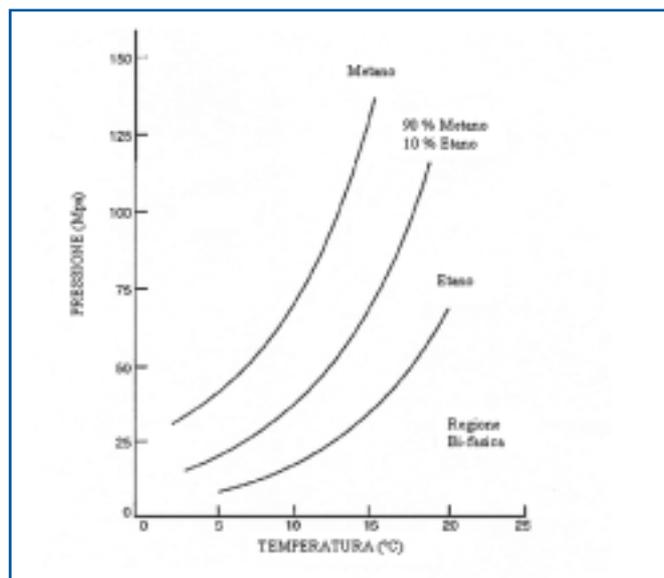


Figura 4 - Campi di stabilità di idrati con diverse composizioni [26]

barriera per gli idrocarburi liberi che salgono dal basso (Figura 6); tale barriera, tuttavia, è instabile e il suo spessore può variare in relazione alla storia geologica recente del fondale e all'equilibrio tra velocità di sedimentazione e di erosione.

Lo strato di gas al di sotto della HSZ è statisticamente compreso tra 200 e 300 m. Il potenziale di "intrappolamento" degli idrati aumenta con le profondità marine, cosa che lascia ben sperare anche per l'esplorazione offshore ad elevate profondità per la ricerca di idrocarburi "convenzionali".

### La produzione di gas dagli idrati

La maggiore difficoltà nel considerare gli idrati come riserve effettive di idrocarburi è di tipo tecnologico; inoltre, anche se un bilancio energetico (fatto sulla base del tipo di idrato disponibile), può essere altamente favorevole, l'idrato può essere talmente disperso da rendere il suo sfruttamento non economicamente vantaggioso.

I primi a tentare lo sfruttamento degli idrati, scoperti nelle zone di permafrost siberiane, furono i russi [6]: nel decennio 1969-1979 furono prodotti da 5 a  $9 \times 10^9$  m<sup>3</sup> di gas dal giacimento di Messoyakha, che rappresenta tutt'ora il solo esempio noto di riuscita produzione di metano dagli idrati. La produzione, tuttavia, non fu più ripresa [12].

Nell'ultimo decennio dello scorso secolo, altri Paesi si sono dedicati al problema, anche in modo organizzato e sistematico; tra di essi soprattutto, come noto, gli Stati Uniti, il Giappone, il Canada e la Norvegia.

Molto studiati, al fine della produzione, sono stati i giacimenti dell'Alaska e del Canada [14, 21, 24, 25], che contengono un gas costituito per oltre il 99% da metano.

I metodi estrattivi devono permettere la dissociazione dei gas idrati *in situ*, e quindi il successivo prelievo del gas naturale.

Spesso i depositi di idrati di gas si trovano in prossimità di giacimenti di gas naturale; in questi casi la necessità di studiare il loro effetto sulla sicurezza degli impianti ha fornito un notevole impulso per l'elaborazione di metodi per la previsione delle condizioni di formazione, accumulo ed esistenza degli idrati stessi [11, 19, 23, 28].

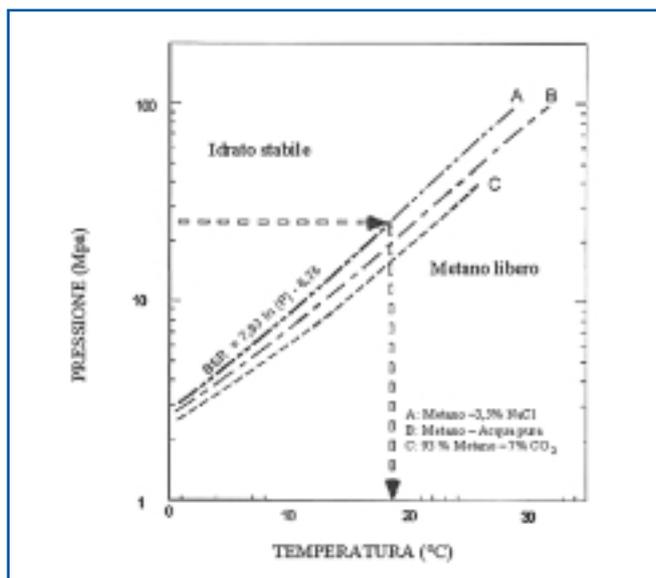


Figura 5 - Influenza della salinità dell'acqua sulla stabilità degli idrati del metano [27]

Da quanto sopra riportato è facilmente intuibile che la stimolazione termica mediante immissione di calore (per esempio acqua calda o vapore) o/e la depressurizzazione possono costituire due metodi di estrazione potenzialmente svilupparli.

Un'ulteriore tecnica, eventualmente abbinabile alle due precedenti, può consistere nell'iniezione di agenti inibitori della stabilità degli idrati, come metanolo, glicoli o altri agenti [2, 9, 29]; considerazioni di carattere ecologico rendono comunque delicata quest'ultima possibilità.

Uno degli schemi più semplici per la produzione implica la perforazione della zona di stabilità dell'idrato (HSZ), nell'ipotesi che al di sotto si trovi una sufficiente quantità (deposito) di metano gassoso (vedi Figura 6); l'estrazione del gas provoca la depressurizzazione degli idrati, che rilasciano gradualmente metano all'interno del deposito sottostante [21, 28, 30].

Una seconda tecnica di depressurizzazione, descritta in un brevetto del Department of Energy (Doe) [31] provoca la frattura della HSZ mediante iniezione a pressione di una soluzione calda e sovrassatura di CaCl<sub>2</sub> o CaBr<sub>2</sub>, per creare e mantenere un canale di passaggio libero da ghiaccio; la soluzione scioglie l'idrato solido, che rilascia il metano. La depressurizzazione è stata anche "modellata" da alcuni Autori [32].

L'iniezione di vapore è efficace se il giacimento ha un'elevata permeabilità locale e una porosità di almeno il 15%.

Questa tecnica, che potremmo definire "termica", richiede circa il 10% dell'energia ottenuta tramite il recupero del metano [21, 28, 30]. Un altro brevetto americano [33] mostra un sistema apparentemente semplice (sviluppato a seguito di un contratto di ricerca finanziato dal Doe) e mostrato in Figura 7: tramite il tubo 29, viene inviata acqua a ca. 20 °C che entra in contatto gli idrati e li fonde; il liquido ottenuto sale nello spazio anulare 38 trasportando i vapori idrocarburi sotto forma di bolle, facilmente separabili. Dopo l'avvio, il processo non richiede ulteriori apporti di energia (così almeno rivendica il brevetto).

I due brevetti Usa citati [31, 33] sono interessanti anche perché analizzano la letteratura russa (appositamente tradotta) relativa alla produzione dei giacimenti di Messoyakha. Questi offrivano una situazione relativamente favorevole in quanto

## Temi principali del programma pluriennale di ricerca finanziato dal Doe (Usa)

### Caratterizzazione dei giacimenti

- Studi di correlazione tra proprietà dei sedimenti e segnali sismici
- Studi geologici, geochemici e termodinamici dei flussi di metano
- Raccolta di campioni oceanografici e analisi geofisica e geochemica
- Sviluppo di "database" per documentare i giacimenti e i risultati delle ricerche
- Raccolta e analisi degli idrati marini e delle zone artiche

### Produzione

- Prove e modelli per la dissociazione degli idrati
- Saggi di produzione in pozzi industriali
- Valutazione preliminare di metodi di produzione alternativi

### Studi ambientali

- Monitoraggio dei siti sottomarini, incluso lo sviluppo di adatti sensori
- Studio dei campioni carotati per definire i possibili impatti sui cambi climatici
- Studi microbiologici e chimici sul comportamento del metano
- Studi applicativi per la mitigazione dell'effetto serra

### Sicurezza e stabilità del fondale marino

- Documentazione dei crolli storici e dei siti dei collassi
- Valutazione sismica e "well logging" delle strutture.
- Resistenza degli idrati sottomarini

erano associati ad un giacimento sottostante di metano gassoso. I sistemi adottati dai russi negli anni Settanta consistevano nell'iniezione di metanolo (inibitore) o/e di  $\text{CaCl}_2$  al 25%, con problemi però sia tecnici sia economici. Fu quindi adottata l'iniezione di calore, approfittando della disponibilità in quelle zone di acque geotermiche. Uno dei maggiori problemi fu la scarsissima permeabilità della formazione geologica contenente gli idrati.

## I programmi di ricerca e sviluppo

Mentre in Italia pochissimo si è fatto fino ad ora in questo campo, visto anche l'apparente disinteresse delle grandi Società ed Enti potenzialmente interessati al settore, in altri Paesi la ricerca ha già alcuni decenni alle spalle. In testa a tutti gli Usa, seguiti dal Giappone (molto interessato, vista la potenzialità dei suoi giacimenti e i suoi problemi energetici) da Canada e Norvegia. Molti altri Paesi si sono affacciati al settore: Francia, Gran Bretagna, Germania, India, Brasile.

La Russia, dopo gli "exploit" degli anni Sessanta e Settanta, sembra dormiente, pur avendo programmi di ricerca e collaborazione nel settore.

Gli Stati Uniti avevano varato un programma decennale già nel 1982, finanziato con otto milioni di dollari dal Doe. Fondi appositi sono stati erogati anche negli anni 1997-1999, mentre nel 2000 è stato finanziato un programma quinquennale per 47,5 milioni di dollari [21].

Il programma comprende studi per la caratterizzazione dei giacimenti, per la produzione, per ambiente e sicurezza, come riassunto nel riquadro qui sopra [34, 35]. Secondo il Doe, per raggiungere tutti gli obiettivi sarebbe necessario un programma decennale da 150-200 milioni di dollari [34].

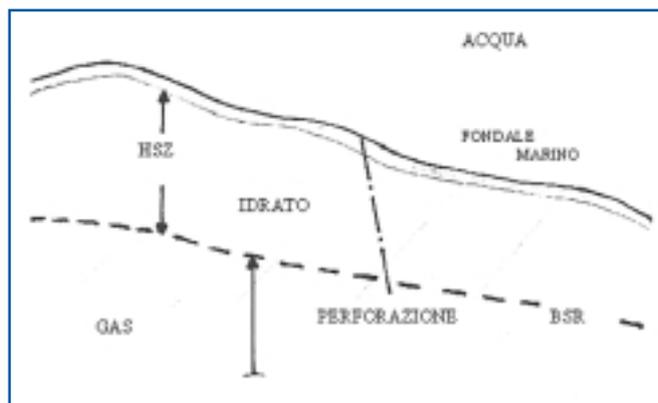


Figura 6 - Presenza di gas metano al di sotto della zona di stabilità dell'idrato (HSZ), delimitata dal "bottom simulating reflector" BSR [27]

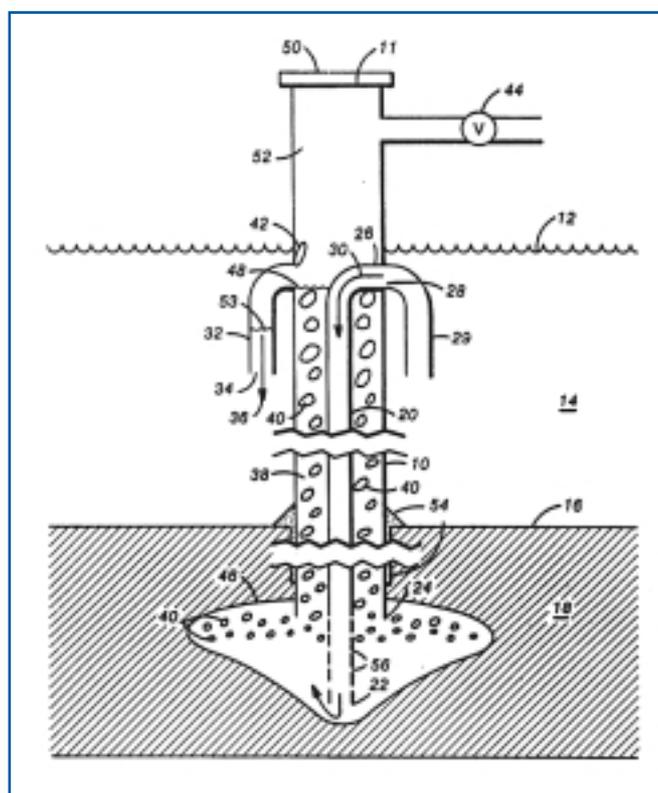


Figura 7 - Sistema per estrarre il metano dagli idrati mediante iniezione di acqua tiepida (da 29) e risalita dei vapori di idrocarburi nello spazio anulare 38 [33]

## I problemi legati alla produzione di metano da idrati

L'impatto ambientale derivante dallo sfruttamento è un aspetto importante che deve essere comunque preso in considerazione; gli stessi programmi di ricerca Usa ne tengono conto. Nel caso di giacimenti in ambiente marino, si è visto che i livelli sedimentari contenenti gas idrati sono facilmente soggetti ad instabilità provocate da perturbazioni esterne (per esempio prelievo di ingenti quantità di gas naturale dissociato dagli idrati). L'attività estrattiva deve essere preceduta da un'attenta e precisa valutazione di impatto ambientale che tenga conto delle caratteristiche geologiche della zona, ed in particolare dei parametri fisici e litologici delle formazioni sedimentarie del

giacimento. In ambienti continentali, i gas idrati sono presenti nelle aree coperte da permafrost, che notoriamente sono zone estremamente vulnerabili a variazioni (anche piccole), di fattori esterni, quali quelli derivanti dall'antropizzazione.

In ogni caso, si prevede che la produzione di gas richiederà la trivellazione di un grande numero di pozzi, la movimentazione di grandi volumi di acqua e l'utilizzo di notevoli quantità di energia. Anche il costo delle infrastrutture è molto alto.

Non solo: molti giacimenti di idrati sono localizzati in strati non consolidati sul fondo marino, consistenti in miscugli di sabbia, fango e detriti organici. Anche se, indisturbati, i depositi possono presentare alta permeabilità e porosità, essi potrebbero opporre ostacoli alla perforazione di pozzi produttivi, trasformandosi in fango o gelando.

Anche le prospezioni e gli studi iniziali di produzione possono diventare un problema se non si hanno le necessarie conoscenze e l'esperienza specifica. È importante che la ricerca migliori la conoscenza dei sedimenti contenenti idrati e i modelli geologici e geofisici.

## I gas idrati come risorsa di gas naturale?

Prima di rispondere a questa domanda si dovrà ovviamente dimostrare che l'energia richiesta per produrre metano dalla dissociazione dei gas idrati è significativamente minore di quella ottenibile dai depositi di gas idrati.

Quando le indagini geologiche e geofisiche saranno in grado di predire i meccanismi di formazione e migrazione dei gas idrati nei giacimenti e quando l'industria estrattiva sarà tecnologicamente pronta, queste sostanze potranno costituire la principale frontiera dell'esplorazione, forse già entro 10-15 anni. Discordi sono i pareri sulle priorità commerciali, una volta superate le difficoltà che si frappongono alla produzione. Secondo alcuni esperti, il primo a produrre metano da idrati potrebbe essere il Giappone, visto che è circondato da mari profondi con condizioni ideali per l'accumulo di idrati. Secondo altri, il primato andrà al Canada per lo sfruttamento di depositi onshore nel Delta del Mackenzie, sui quali ha già accumulato notevoli conoscenze ed esperienze [25]. In effetti, le riserve sia del Canada sia dell'Alaska (North Slope) sono già state definite e, fortunatamente, contengono idrati in buona concentrazione. Dal canto loro i giapponesi hanno già perforato tre pozzi offshore in zone ad alta concentrazione di idrati; se incapperanno nel giacimento "giusto", potrebbero produrre metano da idrati entro questo decennio. Concludendo, ci sono almeno tre ragioni che rendono gli idrati dei gas particolarmente interessanti dal punto di vista energetico:

- 1) è molto probabile che il metano costituisca la principale fonte di energia per l'attuale secolo;
- 2) le apparentemente grandi riserve di idrati sono presenti a profondità marine relativamente basse;
- 3) gli idrati sono ben distribuiti in tutto il mondo, sotto i mari e nella terraferma, e quindi più svincolati del petrolio da fattori geo-politici.

## Bibliografia

- [1] C. Giavarini, *Chimica e Industria*, 1998, **80**(10), 1069.
- [2] C. Giavarini, R. Silla, *Rivista dei Combustibili*, 1998, **52**(6), 281.
- [3] C. Giavarini, F. Maccioni, *Chimica e Industria*, 2001, **83**(7/8), 41.

- [4] E.G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 851.
- [5] Y.F. Makogon, *Hydrate of Natural Gas*, Penn Well Books, Tulsa OKL, 1981.
- [6] E.D. Sloan Jr, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, M. Dekker, New York, 1998.
- [7] P.G. Brewer *et al.*, *Energy & Fuel*, 1998, **12**, 183.
- [8] D.W. Davidson *et al.*, *Natural Gas Hydrates in Northern Canada*, in *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Permafrost*, **1**, 938, Nat. Res. Council of Canada, 1978.
- [9] E.D. Sloan Jr, *Offshore Hydrate Engineering Handbook*, Arco, Golden, 1998.
- [10] A.A. Sonin *et al.*, *Chem. Eng. Journal*, 1998, **69**, 93.
- [11] G.D. Holder, P.R. Bishnoi, *Gas Hydrates*, New York Academy of Science, 2000.
- [12] T.S. Collett, *Oil Gas Journal*, 1992, **84**, 9025.
- [13] G.D. Ginsburg, V.A. Soloviev, *Proc. 27<sup>th</sup> Annual Offshore Technology Conference*, Houston, maggio 1995.
- [14] K.A. Kvenvolden, *Organic Geochem*, 1995, **23**(11/12), 997.
- [15] T.S. Collett, *Methane Hydrate: an Unlimited Energy Resource?*, in *JNOC Methane Hydrates: Resources in the Near Future?*, Workshop Proceedings 1-9, Tokyo, 20-22 Oct. 1998.
- [16] K.A. Kvenvolden, *Estimate of Methane Content of World-Wide Gas-Hydrate Deposits*, in *JNOC Methane Hydrates: Resources in the Near Future?*, Workshop Proceedings 1-8, Tokyo, 20-22 Oct. 1998.
- [17] A.V. Milkov, *Marine Geology*, 2000, **167**, 29.
- [18] A.V. Milkov, R. Sassen, *Marine Geology*, 2000, **167**, 29.
- [19] G.R. Dickens, *Organic Geochem*, 2001, **32**, 1179.
- [20] ICGH 2002, *4<sup>th</sup> Int. Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, Japan, May 19-23, 2002.
- [21] G. Cope, *Petroleum Review*, Sept. 2000, 30.
- [22] T.S. Collett, *Resource Potential of Marine and Permafrost Associated Gas Hydrate*, in M.D. Max *et al.* (Eds.), *Oceanic Gas Hydrates*, Proc. Workshop Naval Research Lab. Gas Hydrates Research Progress, Washington DC 1997, 51.
- [23] F. Coren *et al.*, *Marine Geology*, 2001, **178**, 197.
- [24] T.S. Collett, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1993, **77**, 793.
- [25] S.R. Dallimore *et al.*, *Scientific Results from Japex/JNOC/GSC Mallik, 24-38*, *Gas Hydrates Research Well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada*. Geological Survey of Canada, Bulletin, 544, 1999.
- [26] I. Lerche, E. Bagirov, *Marine and Petroleum Geology*, 1998, **14**, 427.
- [27] D. Grauls, *Marine and Petroleum Geology*, 2001, **18**, 519.
- [28] H.O. Kono *et al.*, *Powder Technology*, 2002, **122**, 239.
- [29] A. Mehta *et al.*, *Hydrate Challenges in Deep Water Production and Operation*, in G.D. Holder, P.R. Bishnoi (Eds.), *Gas Hydrates*, New York Academy of Science, 2000, 366.
- [30] W.K. Sawyer *et al.*, *Comparative Assessment of Natural Gas Hydrate Production Models*, 2000 SPE/CERI Gas Technology Symposium, Calgary (Canada), 3-5 April 2000.
- [31] *US Pat.* 4.424.866, 10/01/1984.
- [32] C. Ji *et al.*, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, 5801.
- [33] *US Pat.* 4.424.858, 10.01, 1984.
- [34] U.S. Department of Energy, "National Methane Hydrate Multi-year R&D Program Plan", June 1999.
- [35] E. Allison, DOE Methane Hydrate Research and Development Program, in G.D. Holder, P.R. Bishnoi (Eds.), *Gas Hydrate*, New York Academy of Science, 2000.