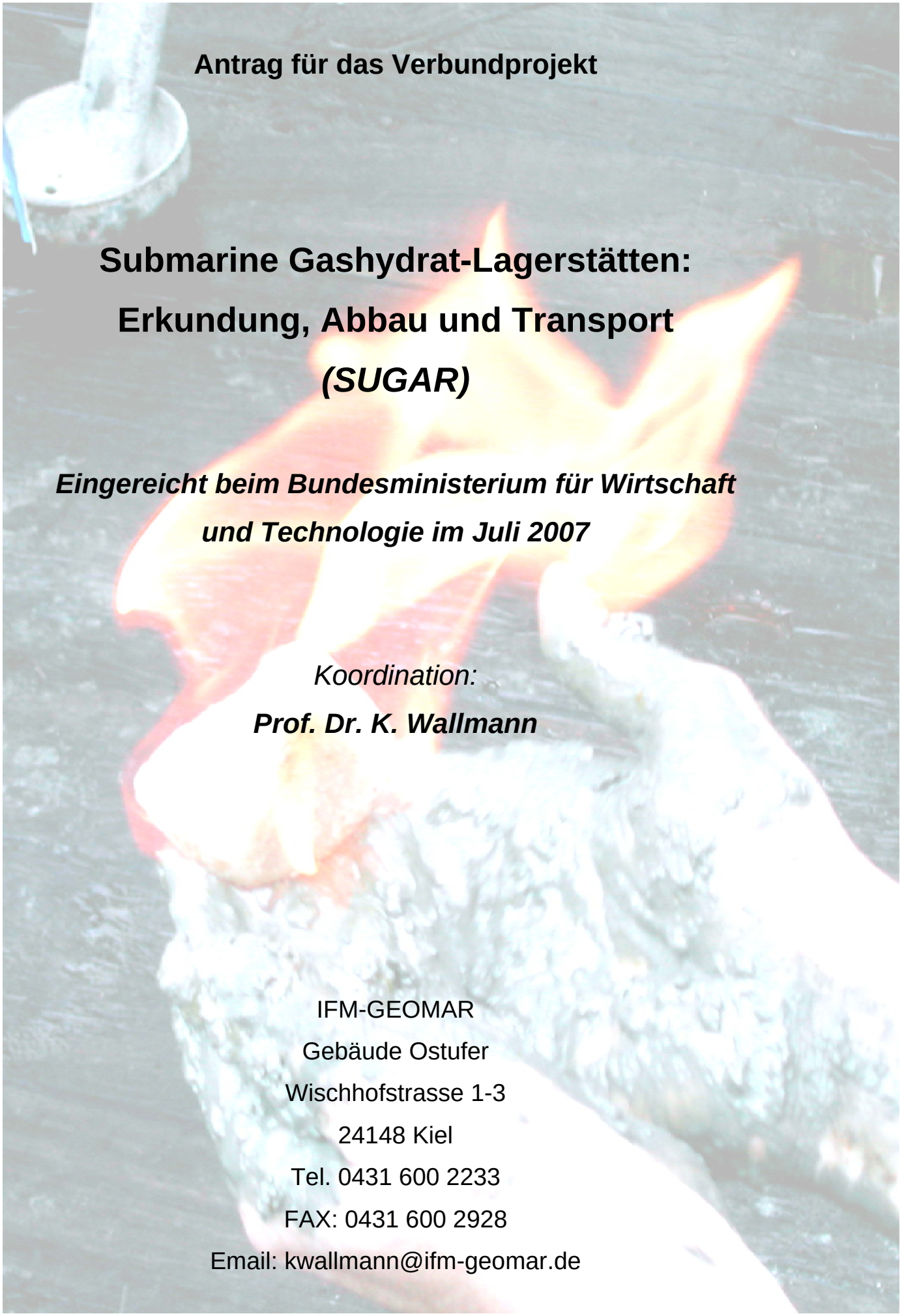

Antrag für das Verbundprojekt

Submarine Gashydrat-Lagerstätten: Erkundung, Abbau und Transport *(SUGAR)*

Eingereicht beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Juli 2007

Koordination:

Prof. Dr. K. Wallmann

IFM-GEOMAR

Gebäude Ostufer

Wischhofstrasse 1-3

24148 Kiel

Tel. 0431 600 2233

FAX: 0431 600 2928

Email: kwallmann@ifm-geomar.de

Liste der beteiligten Wissenschaftler und Firmenvertreter

Name	Institut / Firma	Projekt
Bächle, Arthur, Dipl.-Ing.	Stadtwerke Kiel AG	B-2
Bernstorff von, Bernd, Dr.	BASF AG	B2, B-3
Bohrmann, Gerhard, Prof. Dr.	Universität Bremen (RCOM, MARUM)	A-3
Brückmann, Warner, Dr.	IFM-GEOMAR	B-2
Bücker, Christian, Dr.	RWE Dea	B-2
Deerberg, Goerge, Dr.	Fraunhofer Inst. UMSICHT	B-1, B-2
Dornbusch, D., Dipl.-Ing.	ITE, TU Clausthal	A-3
Eisele, Ronald, Prof. Dr.	FH Kiel	B-2
Erzinger, Jörg, Prof. Dr.	GFZ Potsdam	B-2
Esser, Daniel, MA	CONTROS GmbH	B-2
Feldmann, H., Prof. Dr.	FH Kiel	B-2
Freudenthal, Tim, Dr.	Universität Bremen	A-3
Gutmann, Manfred, Prof. Dr.	Linde AG	B3
Haeckel, Matthias, Dr.	IFM-GEOMAR	B-1, B-2
Hamann, Rainer, Dr.	Germanischer Lloyd	B-3
Homrighausen, Reiner, Prof. Dr.	PRAKLA Bohrtechnik	A-3
Khvorost, Alexander, Dr.	BASF AG	B-2, B-3
Kinias, Constantin, Prof. Dr.	FH Kiel	B-3
Körner, H.-J., Dipl.-Ing.	Fraunhofer Inst. UMSICHT	B-2
Krapp, Reinhard, Dr.	Germanischer Lloyd	B-3
Marx, Stefan, Dipl.-Phys.	CONTROS GmbH	B-2
Mauritz-Boeck, Ingrid, Prof. Dr.	FH Kiel	B-2, B-3
Paasch, Lasse	Lindenau GmbH	B-3
Raab, Markus, Dr.	Linde AG	B-3
Rehder, Gregor, Prof. Dr.	IOW	B-2, B-3
Reincke, Kurt M., Prof. Dr.	ITE / TU Clausthal	A-3
Schicks, Judith, Dr.	GFZ Potsdam	B-1, B-2
Schulte, Guido, Dr.	Aker Mtw Werft GmbH	B-3
Spangenberg, Erik, Dr.	GFZ Potsdam	B-2
Tautz, Ingo	Lindenau GmbH	B-3
Visser, F., Dr.	Wintershall	B-1
Von Wirth, H.-J., Dipl.-Ing.	Wirth GmbH	B-1
Wallmann, Klaus, Prof. Dr.	IFM-GEOMAR	B-1,B-2, Z
Weychardt, H., Prof. Dr.	FH Kiel	B-2
Wilmsmann, Martin, Dr.	E.ON Ruhrgas	B-2, B-3
Wolgast-Grüner, Katinka, Dipl.-Ing.	Aker MTW Werft GmbH	B-3

1. Leitantrag

1.1 Problembeschreibung/Zielstellung

Gashydrate am Meeresboden enthalten wesentlich mehr Methangas als alle bekannten konventionellen Erdgas-Lagerstätten. Die globale Menge von Methan-Kohlenstoff in den marinen Hydraten liegt bei ca. 1000 – 10.000 Gt C (BUFFETT and ARCHER, 2004; KVENVOLDEN and LORENSON, 2001; MILKOV, 2004) und damit in der gleichen Größenordnung wie die C-Menge in den bekannten Kohlevorkommen. Die Gashydrate könnten also den zukünftigen Erdgasbedarf decken. Der kommerzielle Abbau von Gashydrat-Lagerstätten wurde bisher nur in einem westsibirischen Permafrostvorkommen realisiert. In Japan, USA, Kanada, Südkorea, China, Indien und anderen Staaten werden jedoch umfangreiche Förderprogramme aufgelegt, die darauf abzielen in ca. 10 Jahren mit dem großflächigen Abbau von submarinen Hydratlagerstätten zu beginnen.

In Deutschland wurde die Grundlagenforschung zu den submarinen Gashydraten vom BMBF intensiv unterstützt; Programme zur angewandten Hydratforschung wurden bisher jedoch nicht aufgelegt. Mit dem hier vorgeschlagenen Verbundprojekt zielen wir darauf ab, neue Technologien zur Erkundung und zum Abbau von submarinen Hydratlagerstätten und neue Konzepte für den Gastransport zu entwickeln. Dadurch wird das umfangreiche Grundlagenwissen an den deutschen Forschungsinstituten, in enger Zusammenarbeit mit der nationalen Industrie, zur industriellen Anwendung gebracht. Deutschland nimmt in der Hydratgrundlagenforschung eine internationale Spitzenposition ein. Mit dem hier vorgestellten Projekt könnte eine entsprechende Führungsrolle in der Gashydrattechnologie erreicht werden.

Die möglichen Umweltauswirkungen des Hydratabbaus werden in dem Projekt berücksichtigt. So wird der Hydratabbau mit einer Deponierung (Sequestrierung) von CO_2 in Meeressedimenten gekoppelt. Flüssiges CO_2 wird dazu in die Hydrat-Lagerstätten eingespritzt, um die Methanhydrate zu zersetzen und den Porenraum mit CO_2-Hydraten zu verfüllen. Die dabei deponierte CO_2-Menge ist je nach Porosität des Ausgangsgesteins ca. 2 -5 Mal größer als die beim Abbau gewonnene Methanmenge, so dass die Ausbeutung der Hydrate nicht zu einer weiteren Verschärfung des Treibhauseffekts führt, sondern im Gegenteil neue Perspektiven für die sichere Deponierung von CO_2 eröffnet. Die eingelagerten CO_2-Hydrate sind zudem über einen größeren Temperaturbereich stabil als die abgebauten CH_4-Hydrate und reagieren damit weniger empfindlich auf die globale Erwärmung. Weiterhin sind die in SUGAR entwickelten Abbaukonzepte auf tiefe Gashydrat-Lagerstätten begrenzt, die durch eine mindestens 50 m mächtige Deckschicht aus undurchlässigen Sedimenten gegenüber der Meeresbodenoberfläche versiegelt sind, um das unkontrollierte Entweichen von Methangas beim Abbau zu verhindern. Oberflächennahe

Gashydrate, die als Energiebasis für spezielle benthische Ökosysteme dienen, sollen nicht abgebaut werden.

Das Verbundprojekt entwickelt in einem integrierten Ansatz neue Technologien für die gesamte potentielle Hydratverwertungskette, die sich vom Aufspüren neuer Lagerstätten bis zum Abtransport des gewonnenen Methans in geeigneten Schiffen erstreckt (s. Abb. 1). Durch die enge Kooperation der auf diesem Gebiet führenden Institute und Firmen wird ein effizienter Technologietransfer gewährleistet. Die inhaltliche Fokussierung auf ökonomisch vielversprechende Ansätze und die starke Vernetzung zwischen den Projektpartnern garantieren den zielgerichteten Einsatz der beantragten Fördermittel.

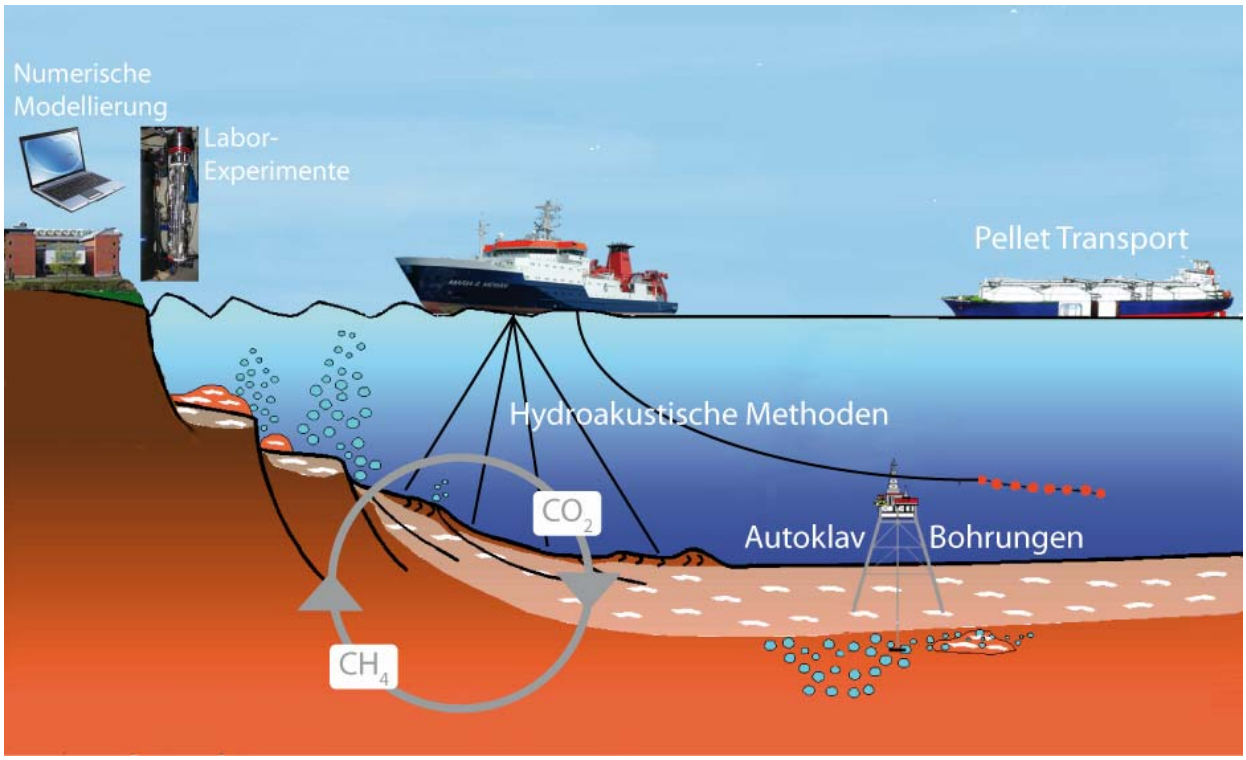

Abb. 1: *Neue Technologien im Verbundprojekt*

1.2. Stand der Forschung

Methanhydrate sind Verbindungen aus Wasser und Methan, die nur in Gegenwart von hohen Methankonzentrationen sowie bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken stabil sind. Sie kommen überwiegend in Sedimenten vor, die am Meeresboden in Wassertiefen von mindestens 400 m abgelagert werden. In den Sedimenten nimmt die Temperatur mit der Tiefe zu, so dass die Hydrate – je nach Wassertiefe und geothermischem Gradienten - unterhalb von einer Sedimenttiefe von ca. 100 – 1000 m wieder in freies Gas und Wasser zerfallen. Die Grenze zwischen den Hydraten und dem darunterliegenden freien Gas wird in der Seismik als Bottom Simulating Reflector (BSR) abgebildet. Neue Studien zeigen, dass ökonomisch interessante Hydratvorkommen vor allem aus Methan-Gasblasen gebildet

werden, die in großer Sedimenttiefe (ca. 1 – 5 km) durch den mikrobiellen Abbau organischer Substanz entstehen, zur Oberfläche aufsteigen und dort als Hydrat ausfrieren (HAECKEL et al., 2004; TORRES et al., 2004; WALLMANN et al., 2006). Die höchsten Hydratkonzentrationen sind in mächtigen Kontinentalhangablagerungen in mittleren Wassertiefen von ca. 400 – 2000 m anzutreffen (BUFFETT and ARCHER, 2004).

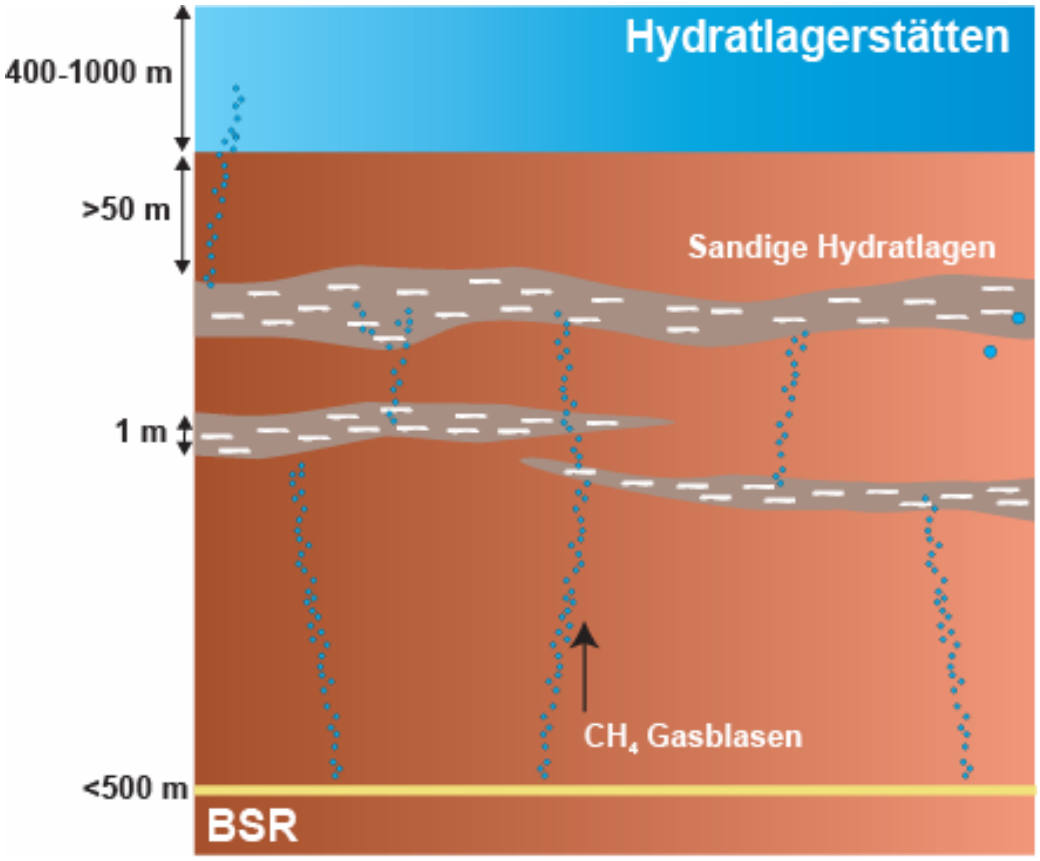

Abb. 2: *Schematische Darstellung von Hydratlagerstätten, die durch SUGAR-Technologien erschlossen werden sollen. Der Aufstieg methanhaltiger Fluide ist an das Vorhandensein von geeigneten geologischen Strukturen (Störungen) gebunden. Diese ermöglichen wahrscheinlich auch den Aufstieg freien Gases in den Bereich der Gashydrat-Stabilität (oberhalb der gelben Linie; BSR = Bottom Simulating Reflector) und führen zu einer schichtparallelen Anreicherung von Gashydrat entlang meist sandiger Speicherhorizonte.*

Erste Machbarkeitsstudien zeigen, dass beim Abbau von massiven Hydratlagen, die besonders in sandigen Sedimenthorizonten anzutreffen sind, nur ein kleiner Anteil der im Methanhydrat gebundenen Energie beim Abbau verbraucht wird (MAKOGON et al., 2005). Diese massiven Lagen, die Mächtigkeiten von einigen Metern erreichen und sich über Flächen von mehreren 100 km^2 erstrecken können (s. Abb.2), sind daher das primäre Ziel der hier vorgestellten Erkundungs- und Abbauverfahren.

In den zurückliegenden Jahren wurde die Gashydratforschung in Deutschland durch das BMBF im Rahmen des Geotechnologien Programms intensiv gefördert. Davon hat die Grundlagenforschung zur Dynamik natürlicher Gashydrate am Meeresboden enorm profitiert. Heute gehören das IFM-GEOMAR in Kiel und das RCOM in Bremen zu den weltweit führenden Standorten in der marinen Hydratforschung. Zudem finden seit Jahren äußerst erfolgreiche Untersuchungen von Hydratvorkommen in Permafrostgebieten und am Meeresboden am GFZ in Potsdam und an der BGR in Hannover statt.

Bisher wurde die angewandte Hydratforschung in Deutschland nicht gefördert. In anderen Ländern stand dagegen von Anfang an die angewandte Hydratforschung im Vordergrund. So zielen etwa der amerikanische „Methane Hydrates Research and Development Act“, das japanische „Methan Hydrate Exploitation Program” (Laufzeit 2001 bis 2016, Förderbudget ca. 200 Mio. $), das entsprechende Programm in Südkorea (Laufzeit 2005 bis 2014, Förderbudget ca. 100 Mio. $) und die in China und Indien jetzt aufgelegten Initiativen ganz klar auf die Erschließung und Ausbeutung von marinen Gashydrat-Lagerstätten ab. Die beteiligten koreanischen und chinesischen Institute sind enge Kooperationen mit IFM-GEOMAR eingegangen, um das dort vorhandene Know-how zu nutzen. So hat das koreanische Institut KIGAM (Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources) aus Seoul im Jahr 2005 ein Kooperationsvertrag mit IFM-GEOMAR abgeschlossen, um die Gashydrate am koreanischen Kontinentalhang zu erkunden und abzubauen.

Mit dem hier vorgeschlagenen Verbundprojekt zielen wir darauf ab, das enorme Potential an Grundlagenwissen zu den Hydrat-Lagerstätten am Meeresboden an deutschen Forschungsinstituten, in enger Zusammenarbeit mit der nationalen Industrie, in neue Technologien zu transferieren und zur industriellen Anwendung zu bringen.

1.2.1 Erkundung von Gashydrat-Vorkommen

Hydratvorkommen treten sowohl an aktiven als auch an passiven Kontinentalrändern auf und sind besonders dort anzutreffen, wo freies Gas aus großen Sedimenttiefen zur Oberfläche aufsteigt (TORRES et al., 2004; TREHU et al., 2004a; WALLMANN et al., 2006). Bis heute wurden Gashydrate weltweit an mehr als 20 Lokationen geborgen und an ca. 100 Lokationen indirekt durch geophysikalische, geochemische oder geologische Hinweise angezeigt (KVENVOLDEN and LORENSON, 2001; MILKOV, 2004). Analysen von Gashydratvorkommen haben gezeigt, dass der Gehalt an Gashydrat im Sediment sehr variabel ist (MILKOV, 2004; TRÉHU et al., 2004b). Feinverteilte Hydrate, die nur wenige Prozente des Porenraums füllen, sind weit verbreitet aber ökonomisch wenig bedeutsam, da sie nur mit großem Energie- und Kostenaufwand abgebaut werden könnten. Massive Hydratvorkommen, in denen der Sedimentporenraum zu einem großen Teil mit Hydrat belegt ist, treten meist in sandigen Sedimenthorizonten auf, die durch Gasmigration mit Methan versorgt werden (s. Abb. 2). In

den bisher untersuchten Vorkommen liegt das Hydrat etwa zur Hälfte in massiven Lagen vor, die ökonomisch abbaubar sind und daher als Lagerstätte angesehen werden können (MAKOGON et al., 2005). Sie sind häufig mit Blasenaufstieg (flares) in der Wassersäule verbunden. Die Kartierung von Blasenfahnen kann daher als schnelles und großflächig einsetzbares Verfahren genutzt werden, um ein erstes Indiz für eine Lagerstätte zu finden. Die Nutzung von Gashydraten sowohl als Energiequelle, als auch für die Sequestrierung von CO_2, setzt eine genaue Studie des Vorkommens und der umgebenden Sedimentlagen voraus. Die flächenhafte Beschaffenheit des Meeresbodens und die vertikale Struktur der Sedimente geben eine erste Beschreibung der Ausdehnung des Vorkommens. Zur Quantifizierung und weiteren Bestimmung der Verteilung von Hydrat im Sediment werden seismische und elektromagnetische Verfahren eingesetzt. Nach der Fernerkundung eines Vorkommens kann dann mittels flexibler mobiler Unterwasserbohrgeräte (MeBo) eine erste Probennahme erfolgen. Anhand dieser Proben lassen sich die Ergebnisse der Fernerkundung kalibrieren und deren Auswertung weiter präzisieren und zusätzliche geochemische Grundlagen für die Modellierung des Hydratvorkommens gewinnen. Weitergehende geochemische Informationen des Vorkommens, insbesondere aus der angestrebten Fördertiefe, können bei Test- und Produktionsbohrungen gewonnen werden. Für die Förderung dieser Kernproben sind Autoklavsysteme notwendig, um die Hydratstabilität bis ins Labor zu erhalten. Derartige Systeme sind im Rahmen des Ocean-Drilling-Program (ODP) bereits eingesetzt worden. Die Gashydratmengen im Sediment können nur mit Hilfe der Autoklavsysteme zuverlässig bestimmt werden (TRÉHU et al., 2004b).

1.2.2 Abbau von Methanhydraten und Sequestrierung von CO_2

Die Voraussetzungen zur Bildung und Erhaltung von Gashydraten sind entsprechend ihrer thermodynamischen Eigenschaften hohe Drücke und niedrige Temperaturen (SLOAN JR., 1998). Maßnahmen zur gezielten Destabilisierung von Gashydraten zielen daher primär auf die Absenkung des Druckes und die Erhöhung der Temperatur ab. Darüber hinaus ist eine Destabilisierung durch Injektion von Inhibitoren wie Methanol, Glykol, Salz etc. zur Freisetzung von Methan möglich. Prinzipiell ist zudem als weitere Gewinnungsmethode der „bergmännische“ Abbau denkbar, der jedoch bisher nicht näher untersucht wurde.

Bisherige Schwerpunkte wirtschaftlicher Untersuchungen waren vorwiegend thermische und hydraulische Destabilisierungsmethoden (»Decompression-Production«) für geschlossene Lagerstätten (MAX et al., 2006). Durch unterschiedliche Anordnungen von Injektions- und Produktionsbohrungen lassen sich verschiedene Lagerstätten gut kontinuierlich ausbeuten. Hinsichtlich der Energieausbeute erscheinen dabei gekoppelte Verfahren aussichtsreich, die auf einer Druckabsenkung bei gleichzeitiger Inhibition durch Sole basieren (»Salt-Frac-Stimulation-Production«). Andere Verfahren sehen zunächst zur Erhöhung der

Lagerstättentemperatur die Einbringung von Wasserdampf oder erhitzter Sole (mit zusätzlich inhibierender Wirkung) vor. In einem ersten Produktionstest im Rahmen des "Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program" (an dem das GFZ Potsdam maßgeblich beteiligt war) konnte die erfolgreiche Förderung von Methangas aus natürlichen Gashydraten mittels thermischer Stimulation nachgewiesen werden (Dallimore et al. 2005). Hinsichtlich der Energiebilanz gibt es bei diesem Verfahren jedoch noch Verbesserungsbedarf. Erfolgt jedoch die notwendige Wärmezufuhr für die Zersetzung der Gashydrate nicht durch die Einspeisung einer heißen Flüssigkeit, sondern durch den kontrollierten Ablauf einer exothermen Reaktion im gashydratführenden Sediment, kann die Energiebilanz deutlich verbessert werden. Eine solche Reaktion kann z.B. die in-situ Verbrennung von Methan sein.

Als eine weitere Abbaumethode wurde die Zersetzung von Methanhydraten durch Injektion von flüssigem CO_2(l) vorgeschlagen (Seo and Lee, 2001). Im Labor konnte nachgewiesen werden, dass Methanhydrate durch die Zugabe von CO_2(l) zersetzt werden (KVAMME et al., 2007; LEE et al., 2003; PARK et al., 2006). Dabei entsteht Erdgas (CH_4) während das CO_2(l) unter geeigneten Druck- und Temperaturbedingungen als Hydrat fixiert wird. Die Kinetik dieser Reaktion wird nicht durch den raschen chemischen Stoffumsatz sondern durch die langsameren Transportprozesse limitiert (KVAMME et al., 2007). Es ist also prinzipiell möglich, mit einem horizontal geführten Bohrkopf, CO_2(l) in natürliche Methanhydratlagerstätten einzubringen, das entstehende Erdgas zu fördern und so die Lagerstätte in eine CO_2-Deponie zu verwandeln. Dieses Verfahren ist besonders für Lagerstätten in geringen und mittleren Wassertiefen am oberen Kontinentalhang vielversprechend, da dort die CO_2-Hydrate wesentlich stabiler sind als die natürlichen CH_4-Hydrate (s. Abb.3).

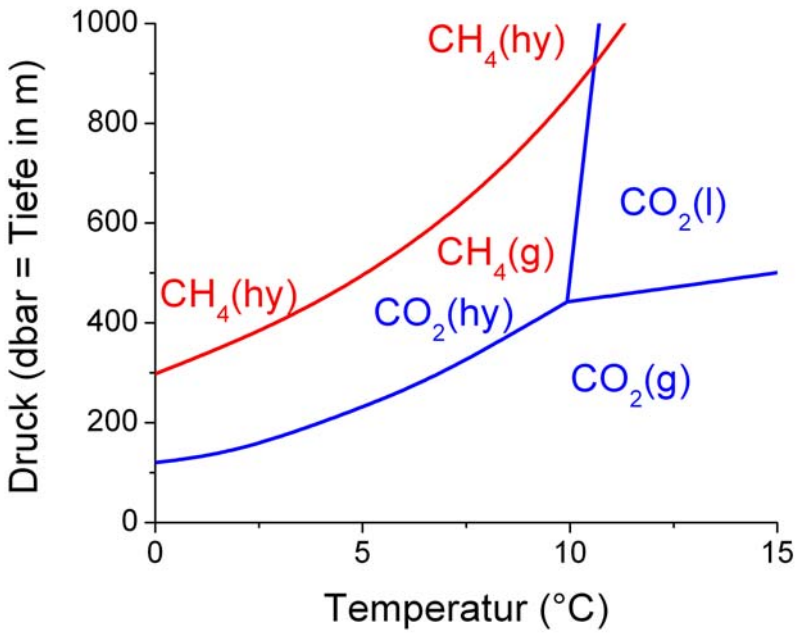

Abb. 3: *Phasendiagramm von Methan und Kohlendioxid (SLOAN JR., 1998). Die roten Linien geben die Stabilitätsgrenzen zwischen CH_4-Hydrat (hy) und gasförmigem Methan (g) an. CO_2 kommt in dem gezeigten Druck- und Temperaturbereich in flüssiger Form (l), als Gas (g) und als Hydrat (hy) vor. Die blauen Linien geben die Stabilitätsgrenzen zwischen diesen CO_2-Phasen an.*

Die größere thermische Stabilität des CO_2-Hydrats ist auch aus der Perspektive des globalen Klimawandels von Bedeutung. Numerische Modelle zeigen, dass bei einer Erwärmung des Meeresbodens um 3°C mehr als 80 % des globalen Gashydratinventars schmelzen wird (BUFFETT and ARCHER, 2004). Dabei würden gewaltige Methanmengen unkontrolliert in den Ozean und in die Atmosphäre entweichen. Zudem könnten Kontinentalhangsedimente, die durch Hydrate zementiert und stabilisiert werden, durch das Aufschmelzen der Hydrate destabilisiert werden, so dass Hangrutschungen induziert werden, die im schlimmsten Fall Tsunamis auslösen könnten. Diese bisher wenig untersuchten Risiken des globalen Klimawandels können minimiert werden, in dem die CH_4-Hydrate durch temperaturstabile CO_2-Hydrate ersetzt werden.

Der globale Klimawandel wird durch die CO_2-Emissionen aus Kohlekraftwerken enorm verstärkt. Alleine China und Indien bauen pro Woche ein großes Kohlekraftwerk, da die Energiewirtschaft in diesen wichtigen Schwellenländern auf heimischer Kohle basiert (FRIEDMANN, 2007). Um diesen negativen Entwicklungen zu begegnen, werden zurzeit verschiedene neue Technologien entwickelt, mit denen Kohlekraftwerke weitgehend CO_2-frei betrieben werden können (Kohlevergasung, Oxyfuel-Verfahren, usw.). Das dabei abgetrennte CO_2 muss anschließend sicher deponiert werden. Dazu wurden in den letzten

Jahren eine Reihe neuer geologischer Ansätze entwickelt, um CO_2 im Untergrund zu lagern (LOMBARDI et al., 2006).

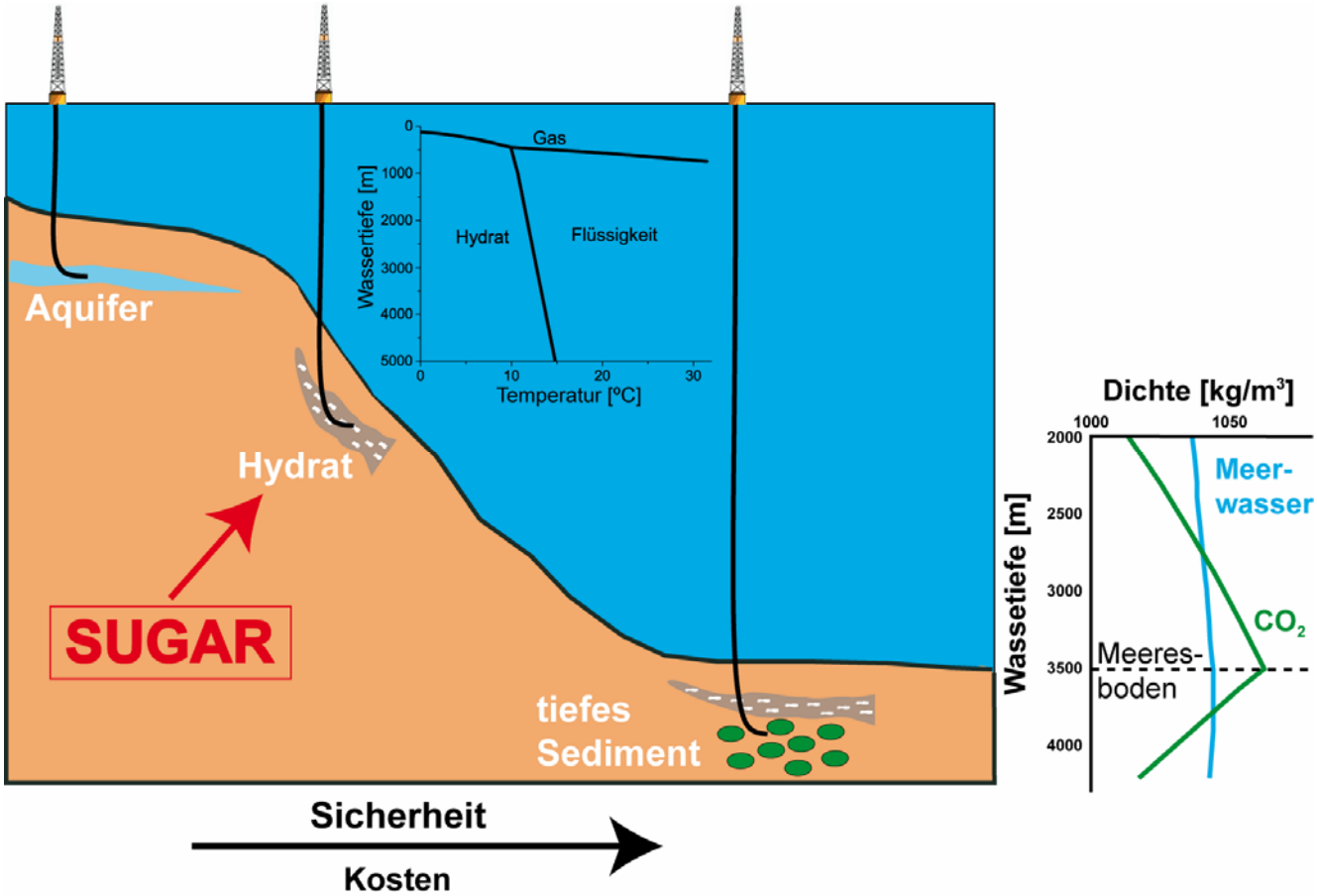

Abb. 4: *Konzepte für die Deponierung von CO_2 im Meeresboden. Die oben und rechts eingefügten Abbildungen zeigen das Phasendiagramm von CO_2 und die Dichte von flüssigem CO_2 als Funktion der Wassertiefe. Der Meeresboden bedeckt zwei Drittel der Erdoberfläche. Weniger als 0.01 % dieser enormen Fläche werden benötigt, um die gesamte globale CO_2-Produktion der nächsten 100 Jahre sicher zu deponieren (HOUSE et al., 2006).*

Die Deponierung an Land in tiefen, salinen Aquiferen und ausgebeuteten Öl- und Gaslagerstätten ist wahrscheinlich die kostengünstigste Option. Sie ist jedoch mit erheblichen Risiken behaftet, da CO_2 in den terrestrischen Speichern als sehr mobiles Gas oder superkritisches Fluid gelagert werden muss, so dass es leicht zu Leckagen kommen kann. Die marinen Deponierungskonzepte bieten dagegen den Vorteil, dass CO_2 bei den hohen Drücken und niedrigen Temperaturen im Meeresboden nicht als aufsteigendes Gas oder Fluid, sondern in Form von flüssigem CO_2 und/oder festem Hydrat gebunden wird (s. Abb. 3 und 4). Das wahrscheinlich sicherste Konzept wurde von (HOUSE et al., 2006) entwickelt. Sie schlagen vor, flüssiges CO_2 in Tiefseesedimente einzuspritzen. Jenseits von ca. 3000 m Wassertiefe ist die Dichte von flüssigem CO_2 höher als die Dichte von Meerwasser (CALDEIRA and AKAI, 2005), so dass das abgelagerte CO_2 keinen Auftrieb

entwickelt, sondern sich in den Sedimenten stabil einschichten kann (s. Abb. 4). Der Nachteil dieses Konzepts liegt in den hohen Kosten, die mit Bohrungen in großen Wassertiefen verbunden sind.

Im SUGAR-Projekt wird dagegen vorgeschlagen, das CO_2 bei Wassertiefen von ca. 400 bis 1000 m in Methanhydrat-Lagerstätten einzubringen und als immobilen Feststoff (CO_2-Hydrat) zu deponieren. In diesem Wassertiefenbereich sind die CO_2-Hydrate wesentlich stabiler als die Methanhydrate, so dass die Hydratumwandlung durchgeführt werden kann (s. Abb. 3). Die Kosten sind bei diesen Wassertiefen wesentlich geringer als unter Tiefseebedingungen und können durch die gleichzeitige Gewinnung von Erdgas weitgehend ausgeglichen werden. Der hier vorgestellte Ansatz bietet daher einen sinnvollen Kompromiss, der sowohl den ökonomischen und als auch den ökologischen Aspekten Rechnung trägt (s. Abb. 4).

1.2.3 Gastransport

Mitte der 90er Jahre wurde erstmals ein Konzept zum Transport von Erdgas in Form von Gashydrat vorgeschlagen und patentiert und kurze Zeit später die Firma Natural Gas Hydrate AS unter gleicher Beteiligung von Aker Kvaerner (Norwegen) und NTNU Trondheim zur Weiterentwicklung des Konzeptes gegründet. Gleichzeitig verfolgte auch Mitsui Engineering & Shipbuilding (Japan) das Konzept weiter, das als NGH (Natural Gas Hydrate Transport) publik gemacht wurde. Beide Parteien unterzeichneten im Dezember 2004 ein Kooperationsabkommen zur gemeinsamen Weiterentwicklung dieser Technologie. Mittlerweile ist in Chiba/Japan eine Pilotanlage mit einer Produktion von Gashydratpellets von 0.6 t/Tag in Betrieb genommen worden. Zudem wurden erste Konzeptstudien für den Bau von Doppelhüllenschiffen für den NGH-Transport entwickelt. Im April 2007 wurde schließlich die NGH Japan Co. gegründet, um die NHG Technologie bis 2030 als Alternative zu den bisher dominierenden Transportverfahren zu etablieren. Zwei im Jahre 2005 auf der ICGH in Trondheim vorgestellte Studien zeigen die ökonomische Konkurrenzfähigkeit des Transportes von NGH gegenüber dem Transport in Form von LNG (Liquified Natural Gas) und zwar vor allem für kleinere Abnahme- oder Fördermengen und zur ökonomischen Nutzung kleinerer, fernab von Pipelines liegender Gasfelder, die bisher aufgrund fehlender Transportmöglichkeiten nicht gewinnbringend erschlossen werden können (KANDA et al., 2005; SANDEN et al., 2005). Solche alternative Strategien für den Gastransport sind auch vor dem Hintergrund der zur Zeit in die Debatte geratenen Frage der Abhängigkeit Deutschlands von einzelnen Exportländern bei der Energieversorgung zu sehen. Allerdings belegen vor allem Studien des USGS in Menlo Park, dass augenscheinlich der dem Konzept zwingend zugrunde liegende Mechanismus der weitgehenden Metastabilität von Gashydrat im Temperaturfenster von -30 bis -5°C nicht verstanden ist (STERN et al., 2003). Auch lässt sich durch geeignete Wahl der Gaszusammensetzung der Stabilitätsbereich der Hydrate weiter vergrößern. Vor diesem Hintergrund kann festgestellt werden, dass hier die

Schlüsseltechnologie für eine zusätzliche Option beim Erdgastransport entwickelt wird, bei der jedoch noch ein gewisser Forschungsbedarf besteht. Aufgrund der Kompetenz der in Deutschland vertretenen Firmen und Forschungsinstitute bieten sich hier gute Möglichkeiten für technologische Weiterentwicklungen und Neuerungen.

1.3 Zusammenfassung der im Verbundprojekt geplanten Arbeiten

Das hier vorgeschlagene Verbundprojekt zielt darauf ab, neue Ansätze, Geräte und technische Verfahren zur Erkundung und Ausbeutung von Hydrat-Lagerstätten am Meeresboden und zum Transport von Gas in Form von Hydrat-Pellets zu entwickeln. Dabei wird eine enge Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Forschungsinstituten und Firmen realisiert. Das Projekt ist in die zwei Themenbereiche *A: Exploration von submarinen Gashydratvorkommen, B: Abbau von submarinen Gashydratvorkommen und Transport von Erdgas* aufgeteilt. Unter diesen Themenbereichen sind insgesamt 7 Teilprojekte definiert, die logisch aufeinander aufbauen und thematisch eng miteinander verknüpft sind (s. Abb. 5). Aufbauend auf dem ausgezeichneten Basiswissen in den beteiligten Instituten und dem umfangreichen technischen Know-how der teilnehmenden Firmen (Tab. 1), werden in dem Projekt neue Technologien entwickelt, die die gesamte potentielle Wertschöpfungskette abdecken. Dazu gehört das Auffinden der Hydrat-Lagerstätten (A1), die Erfassung der räumlichen Verteilung von Hydratschichten innerhalb der Lagerstätte (A2, A3), die Quantifizierung der Hydratmenge (A3, A4), die Entwicklung neuer CO_2-neutraler Fördertechniken (B1, B2) und der Gastransport von der Lagerstätte zum Kunden (B3).

Die beteiligten Firmen verfügen über erhebliche Erfahrungen im Bau von Geräten für die off-shore Exploration (ELAC Nautik, Atlas Hydro, General Acoustics, Magson, TEEC, Send, KUM, PRAKLA Bohrtechnik GmbH, Wirth GmbH, CONTROS GmbH), in der Beckenmodellierung (IES), der Gasförderung und Gasverteilung (E.ON Ruhrgas, BASF/Wintershall, RWE/DEA, Linde AG), in der Polymertechnologie (BASF) sowie im Bau und der Zertifizierung von Spezialschiffen (Lindenau,. Aker Yards, Germanischer Lloyd). In den wissenschaftlichen Instituten besteht exzellente Expertise in der Genese submariner Gashydratlagerstätten (IFM-GEOMAR, RCOM), den geochemischen und geophysikalischen Eigenschaften der Gashydrate (IFM-GEOMAR, IOW, BGR, GFZ), dem Aufspüren und Beproben von Lagerstätten (RCOM, TU Clausthal, IFM-GEOMAR) und der Entwicklung neuer CO_2-neutraler Fördertechniken (GFZ, UMSICHT). Durch die Projektpartner (Tab. 1) und die Projektstruktur (Abb. 5) wird gewährleistet, dass diese unterschiedlichen und sich ideal ergänzenden Vorkenntnisse gebündelt werden, um neue Technologien zu entwickeln und zur Marktreife zu bringen.

Da die Entwicklung von geophysikalischen Explorationsverfahren nicht vom BMWi gefördert werden kann, wurde das SUGAR-Verbundprojekt in zwei Teile getrennt. Der hier dem BMWi

vorgelegte Verbundantrag beinhaltet die Teilprojekte A3 und B1-B3 die auf den Abbau und Transport von Gashydraten abzielen. Die übrigen Teilprojekte (A1, A2, A4) werden in einem zweiten Verbundantrag gebündelt und beim BMBF zur Förderung eingereicht. Dieses BMBF finanzierte Verbundprojekt wird ebenfalls am IFM-GEOMAR koordiniert (Dr. J. Bialas) und vom PTJ betreut, so dass eine enge Kooperation zwischen den beiden Verbünden organisatorisch und administrativ gewährleistet ist.

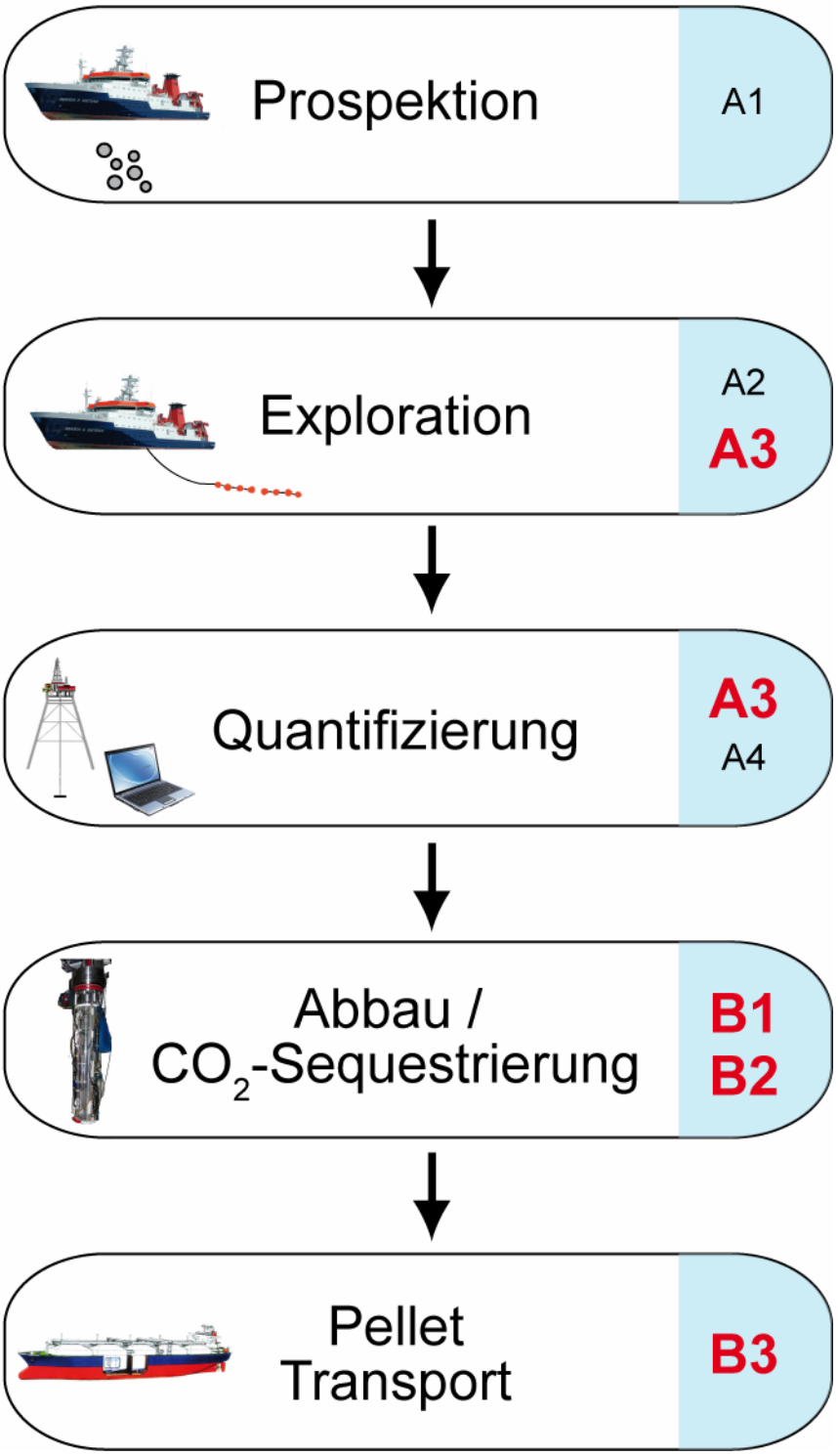

Abb. 5: *Projektstruktur. Der hier beim BMWi eingereichte Verbundantrag umfasst die rot markierten Projekte A3 und B1-B3. Die übrigen Teilprojekte (A1, A2 und A4) werden zu einem zweiten Verbundprojekt zusammengefasst und beim BMBF zur Förderung eingereicht.*

Tab. 1: *Projektpartner. Das hier vorgelegte Verbundprojekt umfasst die grau hinterlegten Teilprojekte.*

Teilprojekt	**Institute**	**Firmen**
A1	IFM-GEOMAR, Universität Bremen	L3 Communications ELAC Nautik GmbH , Atlas Hydrographic
A2	IFM-GEOMAR, BGR	General Acoustics GmbH, K.U.M. Umwelt- und Meerestechnik GmbH, Magson GmbH, SEND GmbH
A3	Universität Bremen, TU Clausthal	PRAKLA Bohrtechnik GmbH
A4	IFM-GEOMAR, BGR	IES, TEEC
B1	Fraunhofer UMSICHT, GFZ Potsdam, IFM-GEOMAR,	BASF/Wintershall, Wirth GmbH
B2	FH Kiel, IFM-GEOMAR, GFZ Potsdam, Fraunhofer UMSICHT, IOW	CONTROS GmbH, E.ON Ruhrgas, RWE/DEA, BASF, Stadtwerke Kiel AG
B3	IOW, GFZ, FH Kiel	Lindenau GmbH, Aker Yards, Linde AG, E.ON Ruhrgas, BASF, Germanischer Lloyd

Das Verbundprojekt ist zunächst für einen Zeitraum von 3 Jahren ausgelegt. Eine **zweite Projektphase** mit einer nochmaligen dreijährigen Förderung ist **unverzichtbar**, um viele der hier vorgestellten Technologien zur Anwendung und Marktreife weiterzuentwickeln. Die in der ersten Phase verfolgten Ziele und Zeithorizonte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Autoklav-Bohrsysteme (Teilprojekt **A3**) werden während der bewilligten Forschungsreisen mit FS POURQUOI PAS (2009) vor dem Niger und mit FS MERIAN (2010) im Schwarzen Meer getestet und eingesetzt, um hier erstmals ungestörte Gashydratproben zu bergen. Diese Meeresgebiete wurden von den Projektpartnern (Universität Bremen, RCOM, IFM-GEOMAR) in den letzten Jahren intensiv untersucht. Dabei konnten Gashydrate geophysikalisch and geologisch nachgewiesen werden. Durch die mobile Bohrtechnik (MeBo) sollen ungestörte Sedimentproben der oberen ca. 50 -100 Meter genommen werden. Diese Kernproben erlauben nicht nur eine Quantifizierung der Hydratmengen im Untergrund und die Kalibrierung der geophysikalischen Messungen, sondern liefern über die geochemische Analyse wesentliche Informationen zur Art der vorhandenen Gase oder Hydrate. Aufgrund des durch die Druck- und Temperaturbedingungen eingeschränkten Stabilitätsfeldes für Gashydrate ist eine Bergung der Proben in druckfesten Kammern notwendig. Erste Erfahrungen mit derartigen Systemen an Schwereloten waren sehr erfolgreich und sollen hier auf das Bohrsystem MeBo (Universität Bremen, MARUM) angepasst werden. Weitere Kernproben, insbesondere aus der später angestrebten Lagerstättentiefe werden notwendig, wenn die Entscheidung zu Test- und Produktionsbohrungen getroffen ist. Die dann zu entnehmenden Kernproben müssen ebenfalls innerhalb der Stabilitätsbedingungen bis in das Labor verbracht werden.

Derartige Systeme konnten bereits im ODP Einsatz getestet werden (Hyace/Hyacint). Dabei hat sich gezeigt, dass die Kernbohrsysteme für weiche Sedimentlagen ungeeignet sind, da das Kernsystem verstopft. Hier soll unter Führung der TU-Clausthal ein formationsunabhängiges Kernbohrverfahren entwickelt werden, das durch Vorschubkontrolle diese Probleme umgeht (Teilprojekt **A3**).

Tab. 2: *Projektziele der ersten Förderperiode*

Projektziele												
Jahr	**07**	**08**				**09**				**10**		
Quartal	4.	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.
A-3 Entwicklung und Bau der Autoklaven für das am MARUM vorhandene Meeresboden-Bohrgerät MeBo												
A-3 Entwicklung und Bau eines vorschubkontrollierten, formationsunabhängigen Kernbohrsystems zur Probennahme aus hydrathaltigen Schichten												
A-3 Test der Bohrsysteme auf Expeditionen im Niger-Mündungsgebiet und im Schwarzen Meer und Auswertung der ersten Bohrergebnisse												
B-1 Entwicklung von Basismodellen zur Thermodynamik, Phasenumwandlungskinetik, Fluiddynamik und zum Stoff- und Wärmetransport in Hydratlagerstätten												
B-1 Parameterisierung der Lagerstätte, der Abbauverfahren und der Fördereinrichtungen												
B-1 Erstellung und Anwendung der Softwareplattform zur Simulation und Optimierung der Erdgas-Gewinnung aus Gashydraten durch CO_2-, Wärme- und Polymer-Injektion												
B-1 Wirtschaftliche Bewertung der unterschiedlichen Abbauverfahren												
B-2 Weiterentwicklung der katalytischen Verbrennung von Methan zur Wärmeproduktion in der Lagerstätte												
B-2 Untersuchung von Polymeren zur Destabilisierung von Methanhydraten												
B-2 Adaption der Gas-Sensorik zur Anwendung in Drucklabor-Experimenten und Entwicklung von Datenschnittstellen												
B-2 Optimierung der Umwandlung von Methanhydrat zu CO_2-Hydrat in Sedimenten unter in-situ Druck- und Temperaturbedingungen durch Injektion von flüssigem CO_2 und warmem Wasser sowie durch Polymerzugabe in einer NMR-Durchfluss-Probenkammer												
B-3 Optimierung des „self preservation“ Effektes von Hydratpellets für unterschiedliche Gaszusammensetzung/Druck/Temperatur sowie Tests von Polymeren und anderen Additiven zur Erhöhung der Beständigkeit												
B-3: Konzeption und Bewertung des Terminals für die Pelletproduktion und der Übergabestationen für den see- und landseitigen Umschlag												
B-3: Entwurf eines NGH-Carrierschiffes und der entsprechenden Containmentsysteme												
B-3: Evaluierung der Konkurrenzfähigkeit des NGH-Transports												
Gesamtprojekt												
Veröffentlichung der Ergebnisse / Fertigstellung der Produkte												
Vorbereitung der zweiten Projektphase												
Erstellung des Abschlussberichts												

Der umweltverträglichen und CO_2-emissionsneutralen Gewinnung von CH_4 aus sedimentgebundenen Gashydratlagerstätten kommt zentrale Bedeutung bei der langfristigen Nutzung dieser Ressource zu. Die im Projektbereich B angesiedelten Teilprojekte **B1** und **B2** entwickeln daher Technologien, die sich diese Grundbedingung zu Eigen machen (Abb. 6).

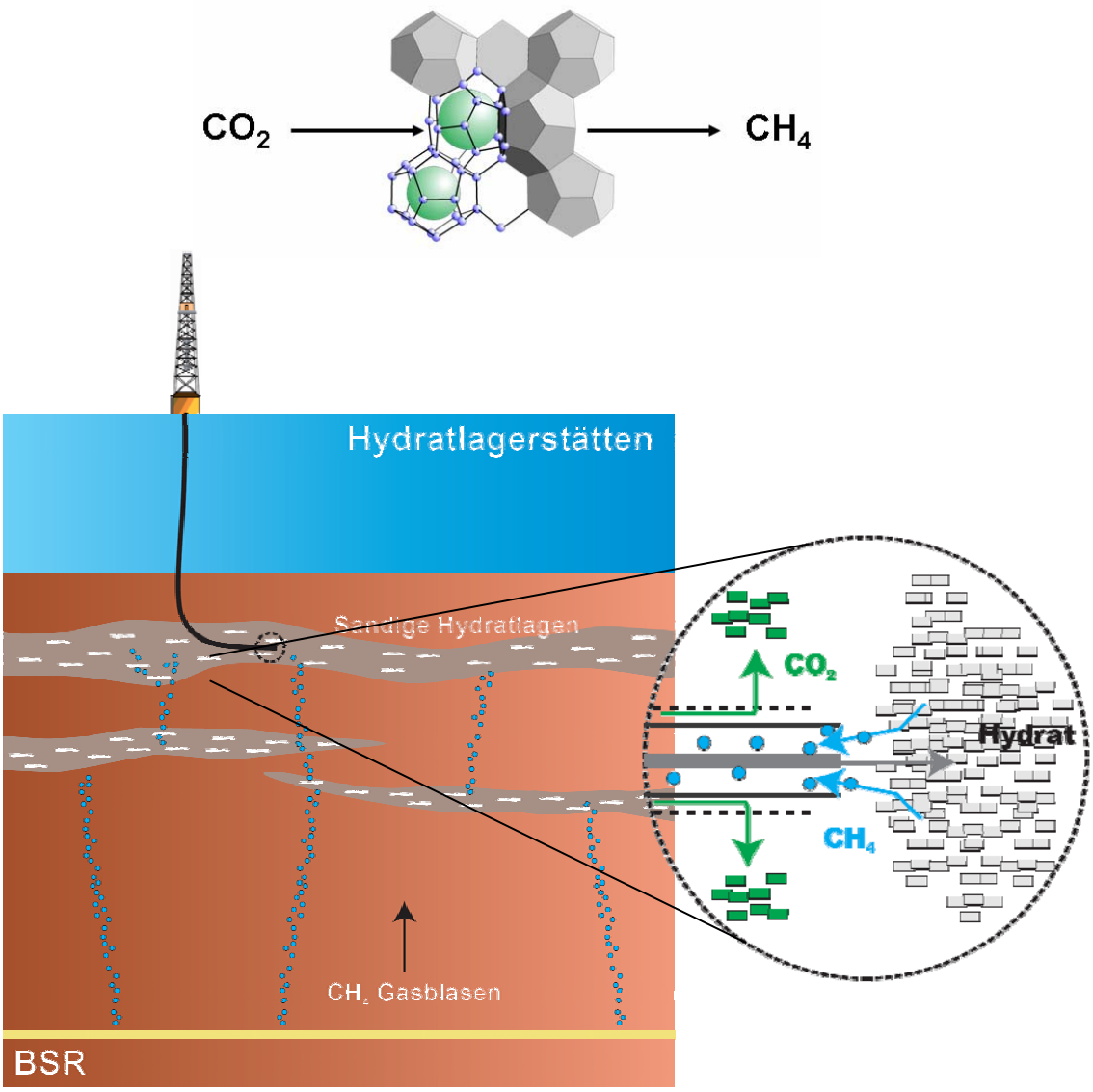

Abb. 6: *Abbau von Methanhydraten durch Injektion von flüssigem CO_2*

Methanhydrate werden dabei mit flüssigem CO_2 versetzt, um Methangas zu fördern und CO_2 als Hydrat zu fixieren. Methanhydrat-Lagerstätten werden also in CO_2-Deponien umgewandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann durch Wärme- und Polymerzufuhr weiter beschleunigt werden.

Die Effizienz und technische Machbarkeit der Abbauverfahren wird mit Hilfe von numerischen Modellen (Teilprojekt **B1**) und in Laborexperimenten (Teilprojekt **B2**) untersucht. In der numerischen Simulation wird die Ausbeute an Erdgas bei CO_2-, Wärme- und Polymer-Zufuhr für unterschiedliche Fördertechniken und geologische Randbedingungen quantifiziert, um die verschiedenen Förderverfahren und –Geometrien zu beurteilen und das am besten geeignete Verfahren zu identifizieren (Teilprojekt **B1**). Die Wärmezufuhr erfolgt dabei entweder über das Mammutpumpen-Prinzip, das in den letzten Jahren am UMSICHT Fraunhofer Institut weiterentwickelt wurde, oder durch die *in-situ*

Verbrennung von Methan in der Lagerstätte, die am GFZ Potsdam projektiert und patentiert wurde. Im Labor wird die Umwandlung von Methan- in CO_2-Hydrate unter in-situ Druck- und Temperaturbedingungen experimentell untersucht (Teilprojekt **B2**). Dabei sollen die geologischen Bedingungen (Korngröße, Permeabilität und Porosität der Hydrat-führenden Sedimente, Hydratzusammensetzung, Druck,…) und die technischen Parameter (CO_2- und Wärme-Injektionsverfahren, Polymere und andere Additive zur Erhöhung der Ausbeute,…) identifiziert werden, die eine maximale Erdgasausbeute bei gleichzeitiger CO_2-Fixierung in Hydraten erlauben. Weiterhin soll das Verfahren zur Wärmeproduktion durch die katalytische Verbrennung von Methan in der Lagerstätte in geeigneten Versuchsanordnungen optimiert werden.

Das aus Hydraten gewonnene Methangas soll an der Lagerstätte durch eine mobile Anlage in Hydratpellets fixiert und mit geeigneten Carrierschiffen an Land transportiert werden (Teilprojekt **B3**). Das Pelletierungsverfahren wird in Laborversuchen optimiert, um durch Polymere und andere Additive möglichst stabile Pellets zu erzeugen, die bei Normaldruck transportiert werden können. Auf Basis dieser Untersuchungen werden dann die entsprechenden Carrierschiffe und Übergabestationen für den see- und landseitigen Umschlag projektiert (Teilprojekt **B3**).

1.4 Eigene Vorarbeiten und infrastrukturelle Voraussetzungen

Seit Gründung des Forschungszentrums GEOMAR beschäftigen sich dessen Mitarbeiter mit der Erforschung von Gashydraten, deren Bildung, Zersetzung und den damit verbundenen biogeochemischen Stoffkreisläufen. Einen Höhepunkt auf diesem Gebiet hat die deutsche Forschung mit der BMBF Initiative „Gashydrate“ erlangt, an deren Formulierung und Projektierung das GEOMAR und dessen Nachfolgeeinrichtung, das IFM-GEOMAR, maßgeblich beteiligt waren. Derzeit werden am IFM-GEOMAR mehrere große Verbundprojekte zur Gashydratforschung koordiniert (COMET, NEW VENTS), bzw. sind Forscher des Institutes in anderen Projektverbünden mit eigenen Teilprojekten vertreten (METRO, SFB 574, CRIMEA, HERMES,…). Das IFM-GEOMAR dokumentiert seine anerkannte weltweite Führungsrolle auch durch eine Vielzahl neuer Messsysteme und Techniken, die in enger Kooperation mit kleinen und mittelständigen Firmen verwirklicht wurden. Ehemalige GEOMAR-Mitarbeiter (G. Bohrmann, G. Rehder) nehmen heute führende Positionen an anderen Forschungsinstituten ein (Universität Bremen, IOW), an denen heute ebenfalls auf hohem Niveau Hydratforschung betrieben wird. Die am Projekt beteiligten wissenschaftlichen Institute verfügen über exzellente Expertise und apparative Voraussetzungen in den folgenden Themenfeldern: Genese submariner Gashydratlagerstätten (IFM-GEOMAR, Universität Bremen), Aufspüren und Beproben von Lagerstätten (Universität Bremen, TU Clausthal, IFM-GEOMAR), Entwicklung neuer CO_2-neutraler Fördertechniken (GFZ, UMSICHT, IFM-GEOMAR). Die am Projekt beteiligten

Firmen verfügen darüber hinaus über erhebliche Erfahrungen im Bau von Geräten für die off-shore Exploration (PRAKLA Bohrtechnik GmbH, Wirth GmbH, CONTROS), in der Gasförderung und Gasverteilung (E.ON Ruhrgas, BASF/Wintershall, RWE/DEA, Linde AG), im Einsatz von Polymeren zur Zersetzung von Gashydraten (BASF) und im Bau von thermisch isolierten Schiffen (Lindenau, Aker Yards). Sie gehören zu den Weltmarktführen in den Bereichen Gas, Schiffbau und Chemie. In dem hier vorgeschlagenen Verbundprojekt wird also die in der Deutschen Forschungslandschaft vorhandene Gashydrat-Expertise gebündelt und mit dem Know-how der Großfirmen und mittelständischen off-shore Unternehmen zusammengeführt, um neue Gashydrattechnologien zu entwickeln.

1.5 Geplante Verwertung der Ergebnisse

Im Bereich der Gashydratexploration (**A3**) bestehen Möglichkeiten für die Entwicklung und Vermarktung deutscher Technologie in der Verbindung von Geräteentwicklungen und Forschungsergebnissen. Die A3-Projektpartner haben bereits Bohrgeräte entwickelt, die heute sowohl in der Explorationsindustrie als auch in der Forschung weltweit eingesetzt werden Mit der bestehenden Nutzergemeinde der derzeitigen Produkte ist ein potentieller Abnehmerkreis vorhanden, der sich bei erfolgreicher Demonstration der Weiterentwicklung weiter ausbauen lässt. Das vorgeschlagene Projekt zum Erdgastransport (**B3**) stärkt das Know-how am Standort Deutschland bezüglich einer zurzeit in Japan und Norwegen in der Erprobungsphase befindlichen neuen Technologie. Die Projektierung eines geeigneten Carrier-Schiffes und der entsprechenden Übergabestationen stärkt die Position der deutschen Wirtschaft für den Fall, dass diese Technologie sich am Markt behauptet. Die durch die Kenntnisse des europäischen Marktes seitens der Projektpartner gestützte Analyse der Konkurrenzfähigkeit sowie der Vor-/Nachteile im Vergleich zu den bisher etablierten Transportwegen wird klären, ob die Technologie als quellenunabhängiger Transportweg zur Gasversorgung in Deutschland und Europa eine echte Alternative darstellt. Die Möglichkeit, sich mit dem Verfahren in diesem frühen Stadium gezielt auseinandersetzen zu können, erlaubt zudem, Änderungen, Verbesserungen und alternative Lösungswege zu entwickeln und gegebenenfalls patentrechtlich sichern zu lassen. Der Erdgastransport in Form von Hydratpellets ist nicht auf den Gashydratbereich begrenzt, sondern ist für die gesamte off-shore Gasindustrie von großem Interesse. Durch das SUGAR-Projekt wird also nicht nur neue Hydrattechnologie aufgebaut, sondern auch die Deutsche Industrie, die an der konventionellen Erdgasförderung beteiligt ist, wesentlich gestärkt.

Die dramatische Preisentwicklung und die sich abzeichnende Verknappung fossiler Energieressourcen hat das Interesse an der Nutzung mariner Gashydrate in den vergangenen Jahren deutlich ansteigen lassen. Aufgrund des projizierten Energieverbrauchs in den kommenden Jahrzehnten und dem im Vergleich zu den anderen fossilen Energieträgern überproportional ansteigenden Verbrauch von Erdgas sind die in submarinen Sedimenten lagernden Methanhydrate zu einer realistischen Option für die Sicherung der

zukünftigen Energieversorgung geworden. Selbst wenn nur ein Bruchteil der Gashydrate ökonomisch abbaubar wäre, würden die Erdgasreserven bei Nutzung der Hydrate um ein Vielfaches anwachsen (s. Abb. 7).

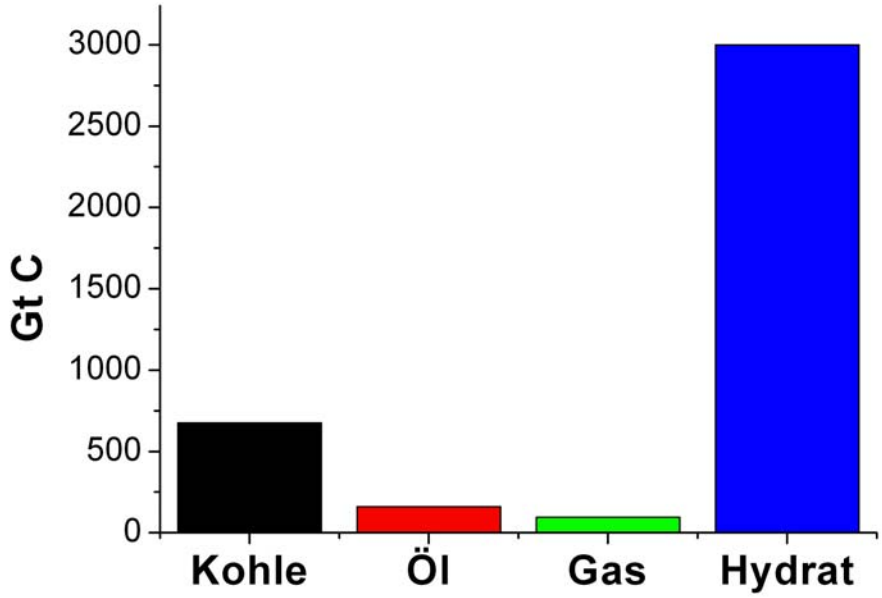

Abb. 7. *Kohlenstoffgehalte (1 Gt C = 10^9 Tonnen Kohlenstoff) der bekannten Lagerstätten. Die Angaben für die konventionellen fossilen Energieträger sind dem Energy Outlook 2007 (Energy Information Administration, U. S. Department of Energy) entnommen. Sie beziehen sich auf die unter heutigen Bedingungen ökonomisch abbaubaren Reserven (Kohle: 675 Gt C, Erdöl: 160 Gt C, Erdgas: 96 Gt C). Das Methanhydratinventar nach Archer & Buffett (2005) gibt dagegen die insgesamt am Meeresboden vorkommende Menge an (3000 Gt C).*

Die Entwicklung von neuen Technologien zum Hydratabbau (**B1**, **B2**) wird also dazu beitragen, die Erdgasversorgung der kommenden Jahrzehnte und Jahrhunderte abzusichern. Ausgehend von mehrjährigen Entwicklungszeiten für Technologien und Verfahren muss zum jetzigen Zeitpunkt mit den entsprechenden Aktivitäten begonnen werden, um den zukünftigen Ergasbedarf befriedigen zu können. Das finanzielle Engagement großer Deutscher Unternehmen im SUGAR-Verbundprojekt (E.ON-Ruhrgas, RWE/DEA, BASF/Wintershall, Linde AG, BASF) belegt, dass den hier vorgeschlagenen Gashydrat-Technologien von wesentlichen Marktteilnehmern große Chancen eingeräumt werden.

Dem Handlungsdruck zur Reduktion des CO_2-Ausstoßes wird zunehmend mit Entwürfen einer End-Pipe Technologie, d.h. der Deponierung des separierten CO_2, begegnet. Die hier untersuchte Kopplung zwischen submarinem Hydratabbau und CO_2-Deponierung (**B1** und **B2**) eröffnet neue Perspektiven für die off-shore CO_2-Sequestrierung. Da CO_2-Emissionsrechte in Zukunft wahrscheinlich teuer auf dem Markt erworben werden müssen,

hat die sichere Entsorgung von CO_2 in marinen Gashydraten ein enormes ökonomisches Potential. Mit dem hier vorgestellten Verbundprojekt wird also das deutsche Know-how im Bereich zweier Technologien gestärkt, die im Kern der Entwicklung der Energiewirtschaft in den nächsten 10 Jahren stehen werden, nämlich der Erschließung neuer Energiequellen und der Reduzierung von anthropogenen CO_2-Emissionen.

1.7 Literatur

Buffett B. and Archer D. (2004) Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **227**, 185-199.

Caldeira K. and Akai M. (2005) Ocean storage. In *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, pp. 279-317. IPCC.

Dallimore, S. R.; Collett, T. S. (Eds.), Scientifique Results from Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada, Geological Survey of Canada, 2005

Friedmann S. J. (2007) Geological carbon dioxide sequestration. *Elements* **3**, 179-184.

Haeckel M., Suess E., Wallmann K., and Rickert D. (2004) Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(21), 4335-4354.

House K. Z., Schrag D. P., Harvey C. F., and Lackner K. S. (2006) Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments. *PNAS* **103**(33), 12291-12295.

Kanda H., Uchida K., Nakamura K., and Suzuki T. (2005) Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate (NGH) pellets. *Proceedings of the Fifth International Conference of Gas Hydrates*.

Kvamme B., Graue A., Buanes T., Kuznetsova T., and Ersland G. (2007) Storage of CO_2 in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1**, 236-246.

Kvenvolden K. A. and Lorenson T. D. (2001) The global occurrence of natural gas hydrate. *Geophysical Monograph* **124**, 87-98.

Lee H., Seo Y., Seo Y.-T., Moudrakovski I. L., and Ripmeester J. A. (2003) Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide. *Angewandte Chemie* **115**, 5202-5205.

Lombardi S., Altunian L. K., and Beaubien S. E. (2006) *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*. Springer.

Makogon Y. F., Holditch S. A., and Makogon T. Y. (2005) Basics of development of gas hydrate deposits. *5th International Gas Hydrate Conference*.

Max M. D., Johnson A. H., and Dillon W. P. (2006) *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*. Springer.

Milkov A. V. (2004) Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? *Earth Science Reviews* **66**(3-4), 183-197.

Park Y., Kim D.-Y., Lee J.-W., Huh D.-G., Park K.-P., Lee J., and Lee H. (2006) Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates. *PNAS* **103**(34), 12690-12694.

Sanden K., Rushfeldt P., Graff O. F., Gudmundsson J. S., Masuyama N., and Nishii T. (2005) Long distance transport of natural gas hydrate to Japan. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, 1355-1360.

Seo Y.-T. and Lee H. (2001) Multiple-phase hydrate equilibria of the ternary carbon dioxide, methane, water mixtures. *J. Chem. Phys.* **B105**, 10084-10090.

Sloan Jr. E. D. (1998) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, Inc.

Stern L. A., S S. C., Kirby S. H., and Durham W. B. (2003) Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or "self" preservation of gas hydrates *Candadian Journal of Physics* **81**, 271-283.

Torres M. E., Wallmann K., Trehu A. M., Bohrmann G., Borowski W. S., and Tomaru H. (2004) Gas hydrate growth, methane transport, and choride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 225-241.

Tréhu A. M., Flemings P. B., Bangs N. L., Chevallier J., Gràcia E., Johnson J. E., Liu C.-S., Liu X., Riedel M., and Torres M. E. (2004a) Feeding methane vents and gas hydrate deposits at south Hydrate Ridge. *Geophysical Research Letters* **31**, pp. 4.

Tréhu A. M., Long P. E., Torres M., Bohrmann G., Rack F. R., Collen T. S., Goldberg D. S., Milkov A. V., Riedel M., Schultheiss P., Torres M. E., Bangs N. L., Barr S. R., Borowski W. S., Claypool G. E., Delwiche M. E., Dickens G. R., Gracia E., Guerin G., Holland M., Johnson J. E., Lee Y.-L., Liu C.-S., Su X., Teichert B., Tomaru H., Vanneste M., Watanabe M., and Weinberger J. L. (2004b) Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP leg 204. *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 845-862.

Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Obzhirov A., Pavlova G., and Tishchenko P. (2006) Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3905-3927.