



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΣ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ/ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΗΝ
ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΙΤΩΝ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ"*



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2023





ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ/ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΗΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΙΤΩΝ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Δια-τμηματικού Προγράμματος
Μεταπτυχιακών Σπουδών ' Έρευνα και Εκμετάλλευση Υδρογονανθράκων '

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 05/04/2023

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Α.Π.Θ., Ανδρέας Γεωργακόπουλος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Α.Π.Θ., Κωνσταντίνος Αλμπανάκης

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Σοφία Σταματάκη



© Δημήτριος Α. Βασιλόπουλος, Γεωλόγος, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ/ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΗΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΙΤΩΝ ΜΕΘΑΝΙΟΥ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Dimitrios A. Vasilopoulos, Geologist, 2023

All rights reserved.

EMERGING NEW TECHNOLOGIES/TECHNIQUES IN EXPLOITATION OF
GAS HYDRATES DEPOSITS – *Master Thesis*

Citation:

Βασιλόπουλος Δ. Α., 2023. – Αναδυόμενες νέες τεχνολογίες/τεχνικές στην εκμετάλλευση κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 62 σελ.

Vasilopoulos D. A., 2023. – Emerging new technologies/techniques in exploitation of gas hydrates deposits. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 62 pp.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με ιδιαίτερη ικανοποίηση αλλά και με βαθιά συγκίνηση, κάπου εδώ ολοκληρώνεται η πορεία των ακαδημαϊκών μου σπουδών με την ολοκλήρωση της εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ειδίκευσης.

Ένα ταξίδι γεμάτο όμορφες αναμνήσεις, πολλές γνώσεις, αλλά κυρίως η γνωριμία μου με ανθρώπους της ακαδημαϊκής κοινότητας των οποίων η συμβολή αποτέλεσε σημείο αναφοράς για την μετέπειτα επαγγελματική και προσωπική μου εξέλιξη.

Θα ήθελα λοιπόν πρωτίστως και από καρδιάς να ευχαριστήσω τον Επιβλέπων της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης, κ. Ανδρέα Γεωργακόπουλο, Καθηγητής Α.Π.Θ., του οποίου η συμβολή ήταν καθοριστική για την ενασχόληση μου με το συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης. Κατά την διάρκεια των σπουδών μου υπήρξε αμέριστος υποστηρικτής των προσπαθειών μου, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε προσωπικό επίπεδο και για αυτό τον ευχαριστώ θερμά.

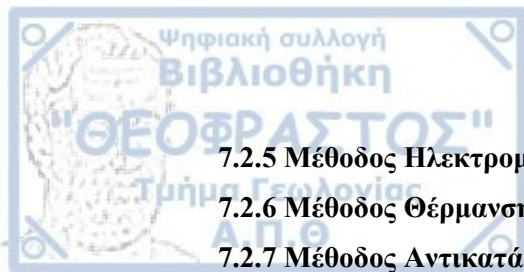
Θα ήταν όμως βαρυσήμαντη παράλειψη, στο να μην αναφερθώ και στους ανθρώπους του οικογενειακού μου περιβάλλοντος χάρη στους οποίους έφτασα μέχρι εδώ. Στους αγαπημένους μου γονείς, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για όλη τους την υποστήριξη για τα χρόνια που πέρασαν αλλά και για αυτά που θα ακολουθήσουν, τόσο στις δύσκολες όσο και στις εύκολες στιγμές.

Το καλύτερο το κρατάνε για το τέλος λένε συνήθως, και αυτό δεν θα μπορούσε να είναι τίποτα άλλο από το άλλο μου μισό, την αγαπημένη μου σύζυγο, η οποία μου χάρισε το καλύτερο δώρο, ένα υγιέστατο κοριτσάκι και μου έμαθε ότι εκτός από την ακαδημαϊκή και επαγγελματική καταξίωση υπάρχει και κάτι άλλο πιο σημαντικό που ονομάζεται ζωή.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
Abstract.....	2
1. Εισαγωγή.....	4
1.1 Περί Υδριτών Φυσικού Αερίου.....	4
1.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Υδριτών Φυσικού Αερίου.....	6
2. Υδρίτες Φυσικού Αερίου & Περιβάλλον.....	11
2.1 Ζώνη Ισορροπίας Υδριτών Μεθανίου.....	12
2.2 Παρουσία Υδριτών Μεθανίου σε θαλάσσιο περιβάλλον.....	14
2.3 Υδρίτες Μεθανίου σε παγετώδη περιβάλλοντα.....	16
3. Ηφαιστεια Ιλύος.....	17
3.1 Συσχετισμός Υδριτών με Ηφαιστειότητα Ιλύος.....	20
3.2 Εμφανίσεις Υδριτών Μεθανίου στην Ανατολική Μεσόγειο.....	24
4. Πυραμίδα Κατανομής Κοιτασμάτων Υδριτών.....	26
5. Εκτιμήσεις σε παγκόσμια κλίμακα του δεσμευμένου μεθανίου σε υδρίτες στα θαλάσσια ιζήματα.....	30
6. Στοιχεία Οικονομικής Γεωλογίας Συγκεντρώσεων & Επαρχιών Υδριτών Μεθανίου σε Υπεράκτια Περιβάλλοντα.....	33
6.1 Τεκτονικές Συγκεντρώσεις.....	34
6.2 Στρωματογραφικές Συγκεντρώσεις.....	37
6.3 Συνδυαστικές Συγκεντρώσεις.....	39
6.4 Οικονομική Εφικτότητα.....	39
7. Μέθοδοι Έρευνας & Τεχνικές Εκμετάλλευσης Κοιτασμάτων Υδριτών Μεθανίου... ..	40
7.1 Τεχνολογίες Έρευνας Κοιτασμάτων Υδριτών Μεθανίου.....	40
7.1.1 Ανακλαστήρας Προσομοίωσης Πυθμένα (BSR).....	41
7.1.2 Κενή Ζώνη.....	42
7.1.3 Πλάτος έναντι Μετατόπισης (AVO).....	44
7.1.4 Σεισμικές Ιδιότητες.....	44
7.1.5 Σεισμόμετρο Ωκεάνιου Πυθμένα.....	45
7.1.6 Λοιπές Ενδείξεις.....	46
7.2 Μέθοδοι-Τεχνικές Παραγωγής.....	47
7.2.1 Ταξινόμηση Ταμιευτήρων Υδριτών Μεθανίου.....	47
7.2.2 Μέθοδος της Αποσυμπίεσης.....	48
7.2.3 Μέθοδος της Θερμικής Διέγερσης.....	49
7.2.4 Μέθοδος Χημικών Αναστολέων.....	51



7.2.5 Μέθοδος Ηλεκτρομαγνητικής Θέρμανσης.....	52
7.2.6 Μέθοδος Θέρμανσης με Μικροκύματα.....	53
7.2.7 Μέθοδος Αντικατάστασης CO ₂ – CH ₄	54
7.3 Δοκιμές Πεδίου Υδριτών Μεθανίου Παγκοσμίως.....	56
8. Συμπεράσματα.....	59



Περίληψη

Ολάκερη η ανθρωπότητα βρίσκεται σε ένα από τα κρισιμότερα σταυροδρόμια της όσον αφορά τον τομέα της ενεργειακής ασφάλειας. Η σημερινή εποχή του 21^{ου} αιώνα χαρακτηρίζεται από φαινόμενα όπως η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, τα οποία οδηγούν σε ολοένα και αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση, η οποία απαντάται κυρίως σε ορυκτά καύσιμα. Καθώς τα συμβατικά κοιτάσματα φυσικού αερίου και πετρελαίου οδεύουν προς μια σχετική εξάντληση, η προσοχή της παγκόσμιας βιομηχανίας πετρελαίου έχει στραφεί στην έρευνα και εντοπισμό νέων μη συμβατικών κοιτασμάτων.

Σε αυτή λοιπόν την κατηγορία εντάσσονται και τα κοιτάσματα υδριτών φυσικού αερίου. Τα κοιτάσματα αυτού του τύπου δύναται να συμβάλλουν σε ένα ποσοστό στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα εφόσον, φυσικά, υπάρξουν και οι κατάλληλες συνθήκες από πλευράς οικονομικής και τεχνικής εφικτότητας. Οι φυσικές συγκεντρώσεις υδριτών φυσικού αερίου με κυρίαρχο συστατικό το μεθάνιο, εκτιμώνται ότι έχουν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση από τα υπόλοιπα κοιτάσματα φυσικού αερίου και πετρελαίου. Με δυνατότητα αξιοποίησης μόλις ενός μικρού μέρους αυτών των κοιτασμάτων, θα μπορούσε να καταστεί δυνατή η κάλυψη της ενεργειακής ζήτησης για αρκετά χρόνια.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας αποτελεί η τεκμηριωμένη παρουσίαση των τεχνικών και τεχνολογιών εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων υδριτών φυσικού αερίου, καθώς και μια περαιτέρω ανάλυση των γενικότερων χαρακτηριστικών αυτών των φυσικών συγκεντρώσεων.



Abstract

Nowadays, humanity finds itself in one of the most critical pathways regarding the sector of energy security. This epoch of 21st century is characterized from phenomena such as the vast increase of world population, which leads to a growing energy demand, which is answered mainly in fossil fuels. Because of the relative depletion of the conventional oil and gas reserves, the global oil and gas industry has turned its attention to exploring and uncovering new unconventional deposits.

This is the category in which the gas hydrates deposits belong to. Deposits of this type can contribute to a percentage to the global energy mix if, of course, the appropriate conditions exist in terms of economic and technical feasibility. The natural concentrations of gas hydrates with methane as the predominant component, are estimated to have higher energy efficiency than the rest of oil and gas deposits. With the possibility of exploiting only a small part of these deposits, the coverage of the energy demand would be feasible for several years.

The purpose of this dissertation is the documented presentation of techniques and technologies for the exploitation of gas hydrates deposits, as well as a further analysis of the general characteristics of these natural concentrations.



1. Εισαγωγή

1.1 Περί Υδριτών Φυσικού Αερίου

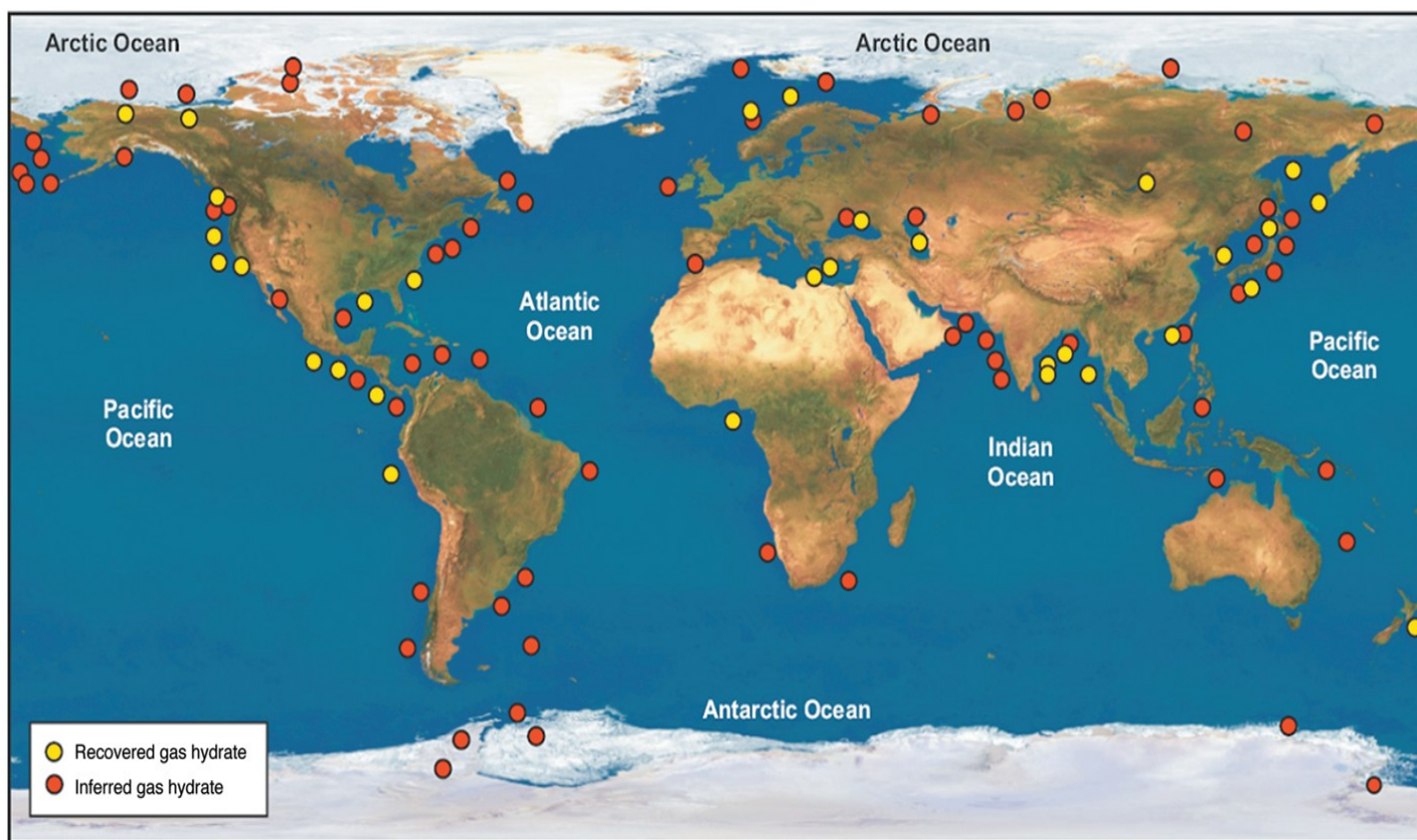
Οι υδρίτες φυσικού αερίου ή υδρίτες μεθανίου αποτελούν φυσικώς εμφανιζόμενες στερεές ουσίες, οι οποίες μοιάζουν με πάγο και σχηματίζονται όταν νερό και αέριο σε μοριακό επίπεδο, αναμιγνύονται σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένα κρυσταλλικό πλέγμα από τα μόρια του νερού, μέσα στα οποία εσωκλείονται τα μόρια του αερίου στα λεγόμενα κελιά. Το μεθάνιο είναι το πιο κοινό αέριο συστατικό το οποίο συναντάται στους υδρίτες, ωστόσο και άλλα αέρια επίσης δύναται να συμπεριληφθούν στις δομές των υδριτών όπως το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο κλπ.

Αυτού του τύπου τα κοιτάσματα είναι ευρέως διαδεδομένα σε ιζήματα ωκεάνιου πυθμένα και σε βάθη νερού μεγαλύτερα των 300-500 μέτρων. Επιπρόσθετα, υδρίτες συναντώνται και σε παγετώδη περιβάλλοντα. Οι ποσότητες μεθανίου που ευρίσκονται σε έγκλειστη μορφή σε κοιτάσματα υδριτών σε παγκόσμια κλίμακα, έχουν υπολογιστεί έπειτα από έρευνες, ότι είναι αρκετά μεγαλύτερες των ποσοτήτων που συναντώνται στους ταμιευτήρες συμβατικής φύσεως.

Οι υδρίτες φυσικού αερίου απασχολούν την διεθνή κοινότητα για σχεδόν πάνω από δύο αιώνες. Από τις πρώτες αναφορές που έγιναν στους υδρίτες, αυτή ήταν από τον Sir Humphrey Davy κατά την διάρκεια του 19^{ου} αιώνα και η οποία σχετιζόταν με τους υδρίτες που δημιουργεί το χλώριο σε αέρια μορφή μαζί με το ύδωρ σε εύρος χαμηλό θερμοκρασιακά (Sloan και Koh, 2007). Η βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου ξεκίνησε να δείχνει το ενδιαφέρον της για του υδρίτες μεθανίου κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1930, όπου ο σχηματισμός υδριτών φυσικού αερίου παρατηρήθηκε ότι δημιουργεί φραγμούς μέσα στους αγωγούς. (Hammerschmidt 1934 και Wilcox, 1941). Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται και το φαινόμενο του scaling εντός των αγωγών και σωληνώσεων και στους 3 κλάδους της βιομηχανίας πετρελαίου & φυσικού αερίου (upstream, midstream, downstream). Επομένως, όταν παρατηρούνται υδρίτες, αυτό το γεγονός δύναται να δρομολογήσει

και πιο σύνθετα ζητήματα, όπως η μείωση της παραγωγικότητας της γεώτρησης. Προς αυτήν την κατεύθυνση λαμβάνει χώρα ειδική μέριμνα για το εν λόγω ζήτημα, έτσι ώστε να περιοριστούν σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα αυτού του τύπου.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, Ρώσοι επιστήμονες ήταν από τους πρώτους που ανακάλυψαν ότι οι υδρίτες μεθανίου προκύπτουν με φυσικό μηχανισμό γένεσης σε θαλάσσια και χερσαία περιβάλλοντα (Makogon, 1972 και Trofimuk, 1977). Περαιτέρω υλικό σεισμικής και γεωτρητικής φύσεως επιβεβαίωσε αυτές τις μελέτες που έγιναν σε πρώιμο στάδιο και έτσι την δεκαετία του '70 και του '80, ένας και ολοένα αυξανόμενος αριθμός επιστημόνων κατέληξε στο γεγονός, ότι, οι υδρίτες φυσικού αερίου όντως υπήρχαν κάτω από παγετώδεις περιοχές καθώς και σε θαλάσσια ιζήματα κατά μήκος των ηπειρωτικών περιθωρίων (Markl, 1970; Stoll, 1971; Bily και Dick, 1974; Neave, 1978; Shipley, 1979).



Εικόνα 1: Χάρτης απεικόνισης των γνωστών εμφανίσεων υδριτών μεθανίου, άμεσα μέσω δειγματοληψίας ή από αναφορές γεωφυσικών παρατηρήσεων.

Πηγή: Council of Canadian Academies (2008), βασιζόμενο σε πρωτογενή δεδομένα από τους Kvenvolden και Rogers (2005)

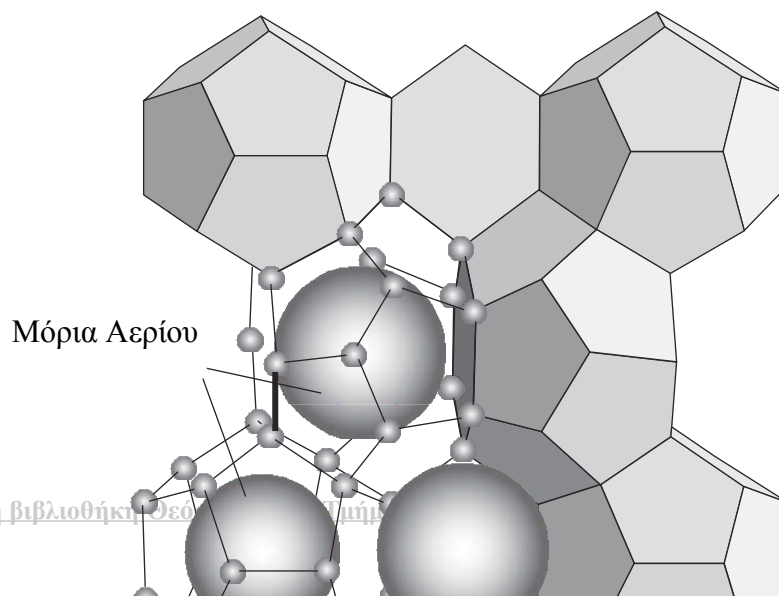
1.2 Φυσικά Χαρακτηριστικά Υδριτών Φυσικού Αερίου

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υδριτών φυσικού αερίου που βρίσκονται παγιδευμένοι μέσα σε ιζήματα είναι μείζονος σημασίας όσον αφορά τον εντοπισμό της παρουσίας αυτών των ενώσεων. Δυστυχώς, είναι λιγιστές οι γνώσεις όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες των κοιτασμάτων υδριτών φυσικού αερίου στο φυσικό περιβάλλον κάνοντας έτσι τον εντοπισμό τους μέσω γεωφυσικών ερευνών αρκετά περίπλοκο. Η παρουσία των υδριτών φυσικού αερίου σε θαλάσσια ιζήματα, αλλάζει δραματικά κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες του ιζήματος, οι οποίες δύναται να εντοπιστούν μέσω μετρήσεων πεδίου και από διαγραφίες.

Σχετικά με την χημική δομή και την σταθερότητα των υδριτών μεθανίου αυτές έχουν διερευνηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Οι υδρίτες μεθανίου σχηματίζονται κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας. Στην φύση απαντώνται τρεις κύριες δομές υδριτών μεθανίου, οι οποίες είναι οι εξής:

- 1) Δομής I
- 2) Δομής II
- 3) Δομής H

με τον τύπο της εκάστοτε δομής να εξαρτάται κυρίως από το μεγαλύτερο μόριο αερίου που παρίσταται. Το μεθάνιο σχηματίζει υδρίτες δομής I, η οποία και συναντάται στην φύση πιο συχνά. Οι δομές I και II κρυσταλλοποιούνται σε ένα κυβικό (ισομετρικό) σύστημα, ενώ η δομή τύπου H κρυσταλλοποιείται σε εξαγωνικό σύστημα, όπως και ο πάγος (von Stackelberg & Müller 1954; Sloan 1998).

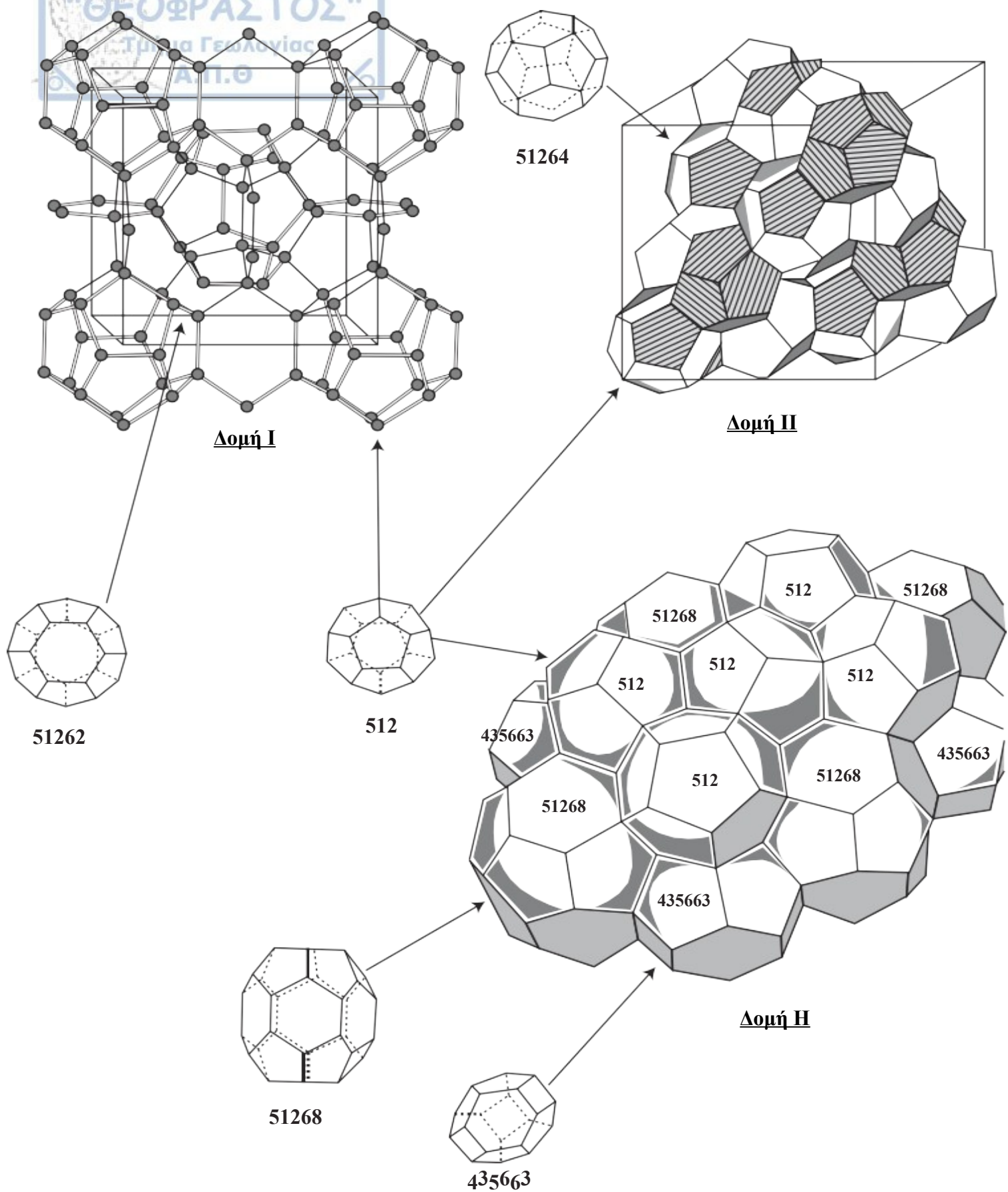


Μόρια Νερού

Εικόνα 2: Δομή Υδρίτη Μεθανίου. Τα μόρια του νερού ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζουν κελιά, τα οποία εσωκλείουν μόρια αερίου.

(Τροποποίηση από Sloan, 1998)

Οι δομές τύπου I και II αποτελούν κομμάτι μείζονος σημασίας στην βιομηχανία αερίου επειδή εσωκλείουν μικρά μόρια αερίου τα οποία εμπεριέχονται στο φυσικό αέριο. Η δομή τύπου I περιλαμβάνει δύο διαφορετικούς τύπους κελιών: ένα πεντάγωνο δωδεκάεδρο κελί, συμβολίζεται ως 5^{12} (αποτελείται από 12 πεντάγωνα), και ένα μεγαλύτερο κελί με 14 έδρες, συμβολίζεται ως $5^{12}6^2$ (αποτελείται από 12 πεντάγωνα και δύο εξάγωνα). Η δομή τύπου II επίσης περιλαμβάνει δύο διαφορετικούς τύπους κελιών: ένα μικρό κελί 5^{12} και ένα κελί με 16 έδρες, συμβολίζεται με $5^{12}6^4$ (αποτελείται από δώδεκα πεντάγωνα και τέσσερα εξάγωνα), το οποίο είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το κελί $5^{12}6^2$ που υπάρχει στους υδρίτες τύπου I. Η δομή τύπου H, πήρε το όνομα της για το εξαγωνικό δίκτυο που σχηματίζει, ανακαλύφθηκε και παρουσιάστηκε από τον Ripmeester et al. να έχει αρκετά μεγάλα κελιά έτσι ώστε να περιέχουν μόρια του μεγέθους κοινών συστατικών όπως η νάφθα και η βενζίνη.



Εικόνα 3: Απεικόνιση των 3 διαφορετικών δομών υδριτών φυσικού αερίου. Ένα μόριο αερίου παγιδεύεται ανά κελί. (Sloan, 1998)

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής των υδριτών.

Τύπος Υδρίτη	I		II		H		
Είδος Κελιού	Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεσαίο	Μεγάλο
Περιγραφή	5^{12}	$5^{12} 6^2$	5^{12}	$5^{12} 6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12} 6^8$
Κελιά ανά κρυσταλλική κυψελίδα	2	6	16	8	3	2	1
Ακτίνα κελιών nm	0.395	0.433	0.391	0.473	0.391	0.406	0.571
Αριθμός μορίων νερού ανά κελί	20	24	20	28	20	20	36
Αριθμός μορίων νερού στην κυψελίδα	46		136		34		
Πυκνότητα kg m ⁻³	912		940		1952		

Πίνακας 1: Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά των κύριων κρυσταλλικών δομών υδριτών (Sloan και Koh, 1998)

Επιπρόσθετα, ακολουθεί συγκριτικός πίνακας των φυσικών ιδιοτήτων μεταξύ του πάγου, της Δομής I και Δομής II των κρυσταλλικών δομών των υδριτών.

<u>Ιδιότητα</u>	<u>Πάγος</u>	<u>Δομή I</u>	<u>Δομή II</u>
Αριθμός Μορίων Νερού	4	46	136
Παράμετροι Κρυστάλλου (273K) nm	a = 0.452, c = 0.736	1.20	1.73
Διηλεκτρική Σταθερά (273K)	94	58	58
Λόγος Poisson	0.33	0.33	0.33
Θερμική Αγωγιμότητα (263K) (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.23	0.49	0.51
Θερμοχωρητικότητα (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	3800	3300	3600
Αναλογία Ταχύτητας (Συμπιεστική/Διατμητική)	1.99	1.92	1.91
Πυκνότητα kg m ⁻³	916	912	940

Πίνακας 2: Σύγκριση των ιδιοτήτων μεταξύ του πάγου, Δομής I και Δομής II των κρυσταλλικών δομών υδριτών. (Sloan και Koh, 1998)

Οι τρεις κύριες δομές υδριτών φυσικού αερίου (I, II, και H) αποτελούνται από 85% (mol) νερό και 15% αέριο όταν έχει γίνει πλήρωση όλων των κελιών. Το γεγονός αυτό συνιστά ότι οι μηχανικές ιδιότητες και των τριών αυτών δομών είναι παρόμοιες με αυτές του πάγου.

Σύμφωνα με τον Sloan, η αναλογία μεγέθους (μέγεθος φιλοξενούμενου μορίου διαιρούμενο από το μέγεθος του κελιού) της τάξεως του 0.9 είναι απαραίτητη, έτσι ώστε να επιτευχθεί σταθερότητα στην δομή του υδρίτη. Όταν η αναλογία μεγέθους ξεπερνάει την μονάδα, το μόριο δεν δύναται να τοποθετηθεί χωροταξικά εντός του κελιού με αποτέλεσμα να μην επιτευχθεί η δημιουργία δομής υδρίτη. Στην περίπτωση όπου η αναλογία είναι λιγότερο από 0.9, το μόριο δεν μπορεί να προσφέρει σημαντική σταθερότητα στο κελί. Το μέγεθος των φιλοξενούμενων μορίων που σταθεροποιούνται κυμαίνεται μεταξύ 0.35 και 0.75 nm. Τα μόρια που είναι μικρότερα από 0.35 nm δεν θα σταθεροποιήσουν την Δομή Τύπου I και μόρια τα οποία είναι μεγαλύτερα από 0.75 nm δεν δύναται να σταθεροποιήσουν την Δομή Τύπου II.

Η δομή τύπου I εμπεριέχει μικρού μεγέθους μόρια που κυμαίνονται σε 0.4 και 0.6 nm, αντιστοίχως όπως είναι και η μοριακή δομή στο CH₄ κλπ. Η δομή τύπου II σχηματίζεται παρουσία μοριακής δομής μεγαλύτερης κλίμακας στο μείγμα του αέρα, με τάξη μεγέθους από 0.6 έως 0.7 nm, αντιστοίχως του C₃H₈. Επιπρόσθετα, αυτού του τύπου οι υδρίτες παρατηρούνται σε σχηματισμούς γεωλογικής φύσεως με προέλευση θερμογενετική, ενώ δύναται να δημιουργηθούν όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως όταν λαμβάνει χώρα η τέλεση πράξεων διεργασίας στους 3 κλάδους της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Τέλος, η δομή τύπου H σχηματίζεται από ύδωρ και από μοριακές δομές αέριας μορφής με τάξη μεγέθους από 0.7 έως 0.9 nm, ενώ για να καταστεί σταθερός δομικά αυτός ο τύπος είναι αναγκαία η παρουσία μοριακών δομών μικρότερης κλίμακας στο κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη, όπως για παράδειγμα είναι τα μόρια του CH₄, N & H₂S.

2. Υδρίτες Φυσικού Αερίου & Περιβάλλον

Τα κοιτάσματα υδριτών φυσικού αερίου απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον εντός των γεωλογικών σχηματισμών. Για να καταστεί δυνατή η δημιουργία αυτών των φυσικών συγκεντρώσεων, πρέπει να συντρέχουν οι κάτωθι εξής προϋποθέσεις:

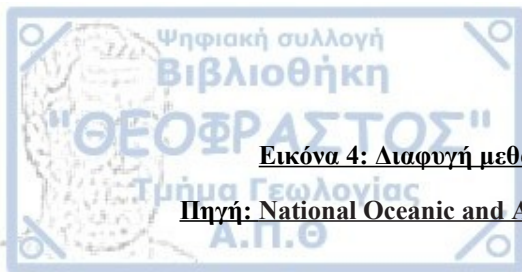
- Ύπαρξη μορίων νερού σε οποιαδήποτε μορφή (πάγος, υγρή ή αέρια)
- Ύπαρξη μορίων αερίου
- Πίεση & Θερμοκρασία στις κατάλληλες συνθήκες

Οι υδρίτες φυσικού αερίου επιδεικνύουν σταθερότητα μόνο εντός συγκεκριμένου εύρους θερμοκρασιών και πιέσεων. Με την αύξηση των μέσων ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων θερμοκρασιών, οι υδρίτες μεθανίου σε μονίμως παγετώδη και βαθυπελαγικά καθεστώτα, δύναται να διασπαστούν με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του παγιδευμένου μεθανίου. Ένα σημαντικό ποσοστό από αυτό το απελευθερωμένο μεθάνιο είναι πολύ πιθανό να παραμένει εντός των ιζημάτων.

Το μεθάνιο το οποίο βρίσκει δίοδο διαφυγής από τον θαλάσσιο πυθμένα στον ωκεανό, μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα με την βοήθεια διάφορων μικροοργανισμών, μια διαδικασία που αυξάνει την οξύτητα των ωκεάνιων



υδάτων.



Εικόνα 4: Διαφυγή μεθανίου από τον θαλάσσιο πυθμένα σε βάθος 1.000 μέτρων.

Πηγή: National Oceanic and Atmospheric Administration's Ocean Exploration and Research program.

Περίπου 5 τετραγραμμάρια ατμοσφαιρικών εκπομπών μεθανίου ανά έτος οφείλονται στην διάσπαση των υδριτών μεθανίου. Η εκλυόμενη αυτή ποσότητα του μεθανίου αντιστοιχεί μόλις στο 1% των ετήσιων εκπομπών μεθανίου της τάξεως των 555 τετραγραμμάρων ανά έτος από όλες τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Επιπρόσθετα, άξιο αναφοράς είναι το γεγονός, ότι το μεθάνιο αποτελεί δυνητικό αέριο του θερμοκηπίου.

Από τα τέλη του 20^{ου} αιώνα, οι υδρίτες μεθανίου διασπώνται σε δύο διαφορετικά περιβαλλοντικά καθεστώτα:

- 1) Εντός ιζημάτων των άνω ηπειρωτικών πρηνών σε βάθη νερού της τάξεως των 300-800 μέτρων.
- 2) Σε υφαλοκρηπίδες που υπόκεινται από μονίμως παγετώδη εδάφη (permafrost)

2.1 Ζώνη Ισορροπίας Υδριτών Μεθανίου

Ως ζώνη ισορροπίας των υδριτών μεθανίου, ορίζεται η ζώνη αυτή που βρίσκεται στο κατάλληλο βάθος του θαλάσσιου περιβάλλοντος στο οποίο οι κλειθρίτες μεθανίου υπάρχουν έπειτα από την τέλεση φυσικών διεργασιών γένεσης αυτών. Η σταθερότητα των υδριτών μεθανίου εξαρτάται κυρίως από δύο παραμέτρους: 1) πίεση & 2) θερμοκρασία.

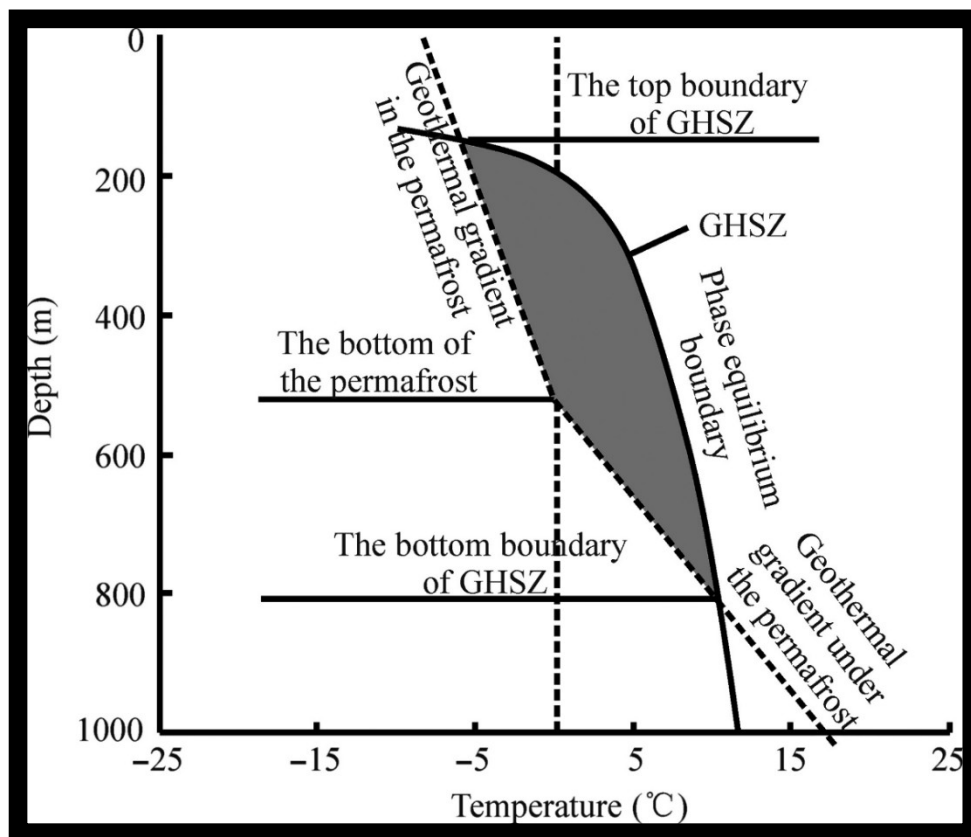
Το ανώτερο και κατώτερο όριο αυτής της ζώνης, αλλά και το πάχος αυτής, εξαρτώνται από τις τοπικές συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η δημιουργία των υδριτών. Οι συνθήκες για την σταθερότητα των υδριτών περιορίζουν γενικά την ύπαρξη των φυσικών αυτών συγκεντρώσεων σε παγετώδη περιβάλλοντα και βαθυπελαγικές περιοχές.

Στα παγετώδη περιβάλλοντα, εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών, το ανώτερο όριο της ζώνης ισορροπίας των υδριτών εμφανίζεται σε βάθη της τάξεως των 150-200 μέτρων περίπου. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να τονισθεί το γεγονός, ότι, το μέγιστο βάθος της ζώνης περιορίζεται από την γεωθερμική βαθμίδα. Σχετικά με

την περίπτωση των ηπειρωτικών περιθωρίων, το μέσο πάχος της ζώνης είναι της τάξεως των 500 μέτρων.

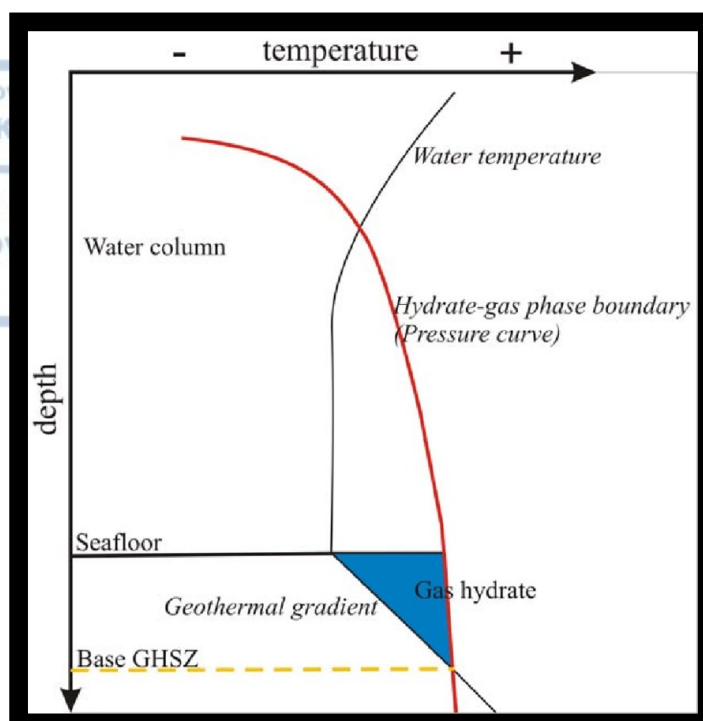
Το ανώτερο όριο στα ωκεάνια ιζήματα εμφανίζεται όταν οι θερμοκρασίες του νερού στον πυθμένα είναι κοντά στην τιμή 0 βαθμών Κελσίου και σε βάθος νερού περίπου 300 μέτρων. Το κατώτερο όριο της ζώνης οριοθετείται από την γεωθερμική βαθμίδα.

Καθώς το βάθος κάτω από τον θαλάσσιο πυθμένα αυξάνει, η θερμοκρασία φτάνει σε υψηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα αυτή η συνθήκη να καθιστά αρκετά δύσκολη την ύπαρξη υδριτών. Σε περιοχές με υψηλό ποσοστό γεωθερμικής ροής, το κατώτερο όριο της ζώνης δύναται να εμφανιστεί σε πιο ρηχά επίπεδα, με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους της ζώνης ισορροπίας. Αντιθέτως, τα παχύτερα στρώματα υδριτών και οι ζώνες ισορροπίας με μεγαλύτερο εύρος παρατηρούνται σε περιοχές με χαμηλή γεωθερμική ροή. Γενικότερα, το μέγιστο βάθος στο οποίο δύναται να εκταθεί η ζώνη ισορροπίας είναι 2 χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια της Γης.



Εικόνα 5: Απεικόνιση μοντέλου ζώνης ισορροπίας υδριτών μεθανίου σε παγετώδη περιοχή.

Πηγή: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ese3.569>



Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα της ζώνης ισορροπίας υδριτών μεθανίου σε θαλάσσια ιζήματα.

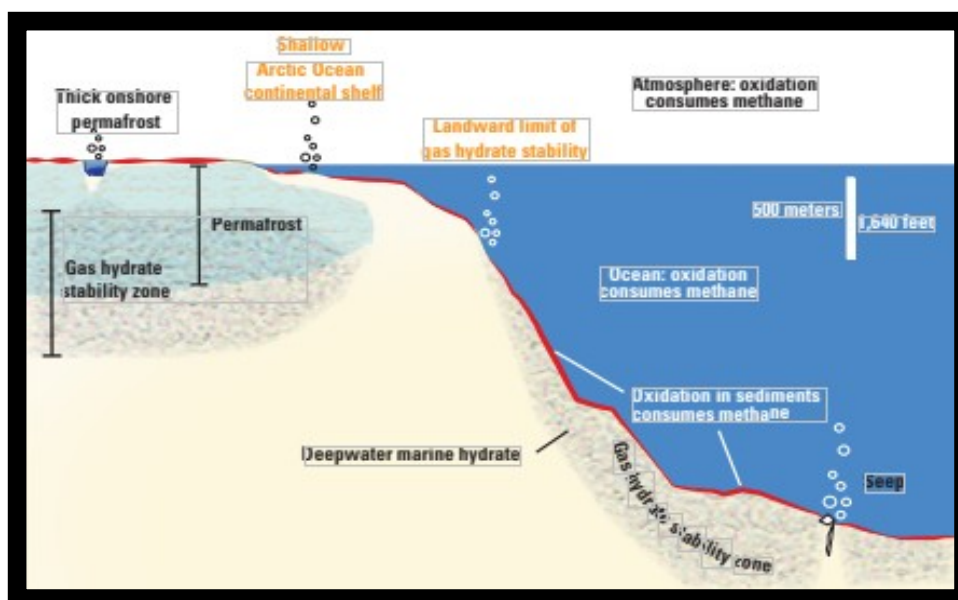
Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-gas-hydrate-stability-zone-GHSZ-extension-in-marine-sediments_fig4_47668793

2.2 Παρουσία Υδριτών Μεθανίου σε θαλάσσιο περιβάλλον

Στο φυσικό περιβάλλον, τα βαθυπελαγικά ιζήματα στα ηπειρωτικά περιθώρια φιλοξενούν περίπου το 99% των υδριτών μεθανίου σε παγκόσμια κλίμακα, κυρίως σε βάθη της τάξεως των 500 μέτρων αλλά και μεγαλύτερα. Τα ιζήματα στα ηπειρωτικά περιθώρια συχνά περιλαμβάνουν σημαντικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, ο οποίος χρησιμοποιείται από μικροβιακή δράση για να παραχθεί μεθάνιο. Αυτού του τύπου το μεθάνιο καθώς και το μεθάνιο που μεταναστεύει προς τα πάνω από συμβατικούς ταμιευτήρες αερίου σε μεγάλο βάθος, δύναται να αναμιχθεί με το νερό που βρίσκεται στους πόρους των ιζημάτων και να σχηματίσει με αυτόν τον τρόπο υδρίτες φυσικού αερίου κάτω από τον θαλάσσιο πυθμένα. Επίσης, υδρίτες φυσικού αερίου σχηματίζονται απευθείας στον θαλάσσιο πυθμένα σε περιοχές όπου υπάρχει διαφυγή ρευστών στον ωκεανό, ωστόσο αυτού του είδους τα κοιτάσματα δεν θεωρούνται σημαντική μερίδα για την πετρελαϊκή βιομηχανία.

Στα ιζήματα των ηπειρωτικών περιθωρίων, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν δίνουν την ερμηνεία ότι η ζώνη των υδριτών φυσικού

αερίου λεπταίνει προς τα ανάντη και αυξάνει σε πάχος προς τα κατάντη φτάνοντας έτσι εκατοντάδες μέτρα σε πάχος καθώς το βάθος του νερού αυξάνεται.. Σε πολλές περιοχές, μελέτες πεδίου έδειξαν ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα των ιζημάτων φιλοξενεί υδρίτες φυσικού αερίου.



Εικόνα 7: Σχηματική μηκτομή που απεικονίζει στα αριστερά υδρίτες φυσικού αερίου που υπόκεινται των παγετωδών περιοχών αλλά και ευρισκόμενοι εντός αυτών και στα δεξιά υδρίτες σε βαθυπελαγικά ιζήματα. Οι περιοχές με το πορτοκαλί χρώμα είναι αυτές οι οποίες είναι πιο επιδεκτικές στις κλιματικές διεργασίες και δύναται να επηρεάσουν την σταθερότητα των κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου. Επιπρόσθετα, η οξείδωση μπορεί να καταστρέψει το μεθάνιο στα ιζήματα, στην στήλη του νερού αλλά και στην ατμόσφαιρα.

Πηγή: U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey

Υδρίτες φυσικού αερίου βαθιάς θάλασσας εμφανίζονται σε όλα τα ηπειρωτικά περιθώρια των Η.Π.Α. Το αμερικανικό υπουργείο διαχείρισης της ενέργειας των ωκεανών εκτιμά ότι περίπου 21,4 TCF μεθανίου βρίσκεται σε υδρίτες φυσικού αερίου σε ιζήματα στο βόρειο κομμάτι του κόλπου του Μεξικού. Όσον αφορά το ηπειρωτικό περιθώριο του Ατλαντικού για τις Η.Π.Α, η εκτίμηση δείχνει ότι υπάρχουν 21,7 TCF, ενώ για το περιθώριο του Ειρηνικού οι εκτιμήσεις κυμαίνονται γύρω στα 8,2 TCF.

Για περισσότερες από δύο δεκαετίες, οι υδρίτες φυσικού αερίου σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας έχουν κινήσει το ενδιαφέρον διάφορων επιστημονικών κοινοπραξιών, κυβερνήσεων και σχήματα ιδιωτικών εταιρειών, με αποτέλεσμα να γίνει και η σύσταση προγραμμάτων ερευνητικών γεωτρητικών αποστολών. Οι

περιοχές που έχουν μελετηθεί περισσότερο όσον αφορά τα κοιτάσματα υδριτών φυσικού αερίου είναι ο κόλπος του Μεξικού, υπεράκτιες περιοχές στο Όρεγκον, Βανκούβερ, Καναδάς, Ινδία, Ιαπωνία, Νότια Κορέα και Κίνα.

2.3 Υδρίτες Μεθανίου σε παγετώδη περιβάλλοντα

Σε παγκόσμια κλίμακα, οι υδρίτες φυσικού αερίου εμπεριέχονται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 1% σε μονίμως παγετώδεις περιοχές. Τα ιζήματα αυτών των περιοχών παραμένουν σε παγετώδη κατάσταση εξαιτίας των κλιματικών συνθηκών που επικρατούσαν στις εκάστοτε περιοχές πριν από εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια.

Σε παγετώδη καθεστώτα, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που είναι κατάλληλες για την σταθερότητα του μεθανίου των υδριτών, λαμβάνουν χώρα στο κατώτερο μέρος των παγετωδών ιζημάτων και στο ανώτερο μέρος των υποκείμενων, μη παγετωδών ιζημάτων. Οι υδρίτες φυσικού αερίου που σχετίζονται με παγετώδη περιβάλλοντα, σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια των κλιματικών γεγονότων που προκάλεσε η εποχή των παγετώνων, όταν το αέριο και το νερό πάγωσαν επί τόπου. Πριν όμως λάβουν χώρα αυτά τα ακραία παγετώδη κλιματικά φαινόμενα, το μεγαλύτερο μέρος του φυσικού αερίου που εμπεριέχεται στα παγετώδη κοιτάσματα υδριτών μεθανίου, είχε μεταναστεύσει προς τα ανώτερα στρώματα από συμβατικούς ταμιευτήρες φυσικού αερίου μεγάλου βάθους. Αυτού του είδους οι φυσικές συγκεντρώσεις έχουν μελετηθεί αναλυτικά στις περιοχές της Βόρειας Αλάσκας και στο Δέλτα του Μακένζι. (Collett et al., 2009). Ο εντοπισμός δυνητικών φυσικών συγκεντρώσεων ορυκτών πρώτων υλών υλοποιείται με συνδυαστική χρήση φυσικών μεθόδων, όπως για παράδειγμα η μέθοδος της ανάκλασης σεισμικών κυμάτων και οι γεωφυσικές διασκοπήσεις, ταυτόχρονα με τις πιο κλασικές μεθόδους λήψης δειγμάτων πυρήνων και ρευστών των σχηματισμών γεωλογικής φύσεως (Max et al., 2006).

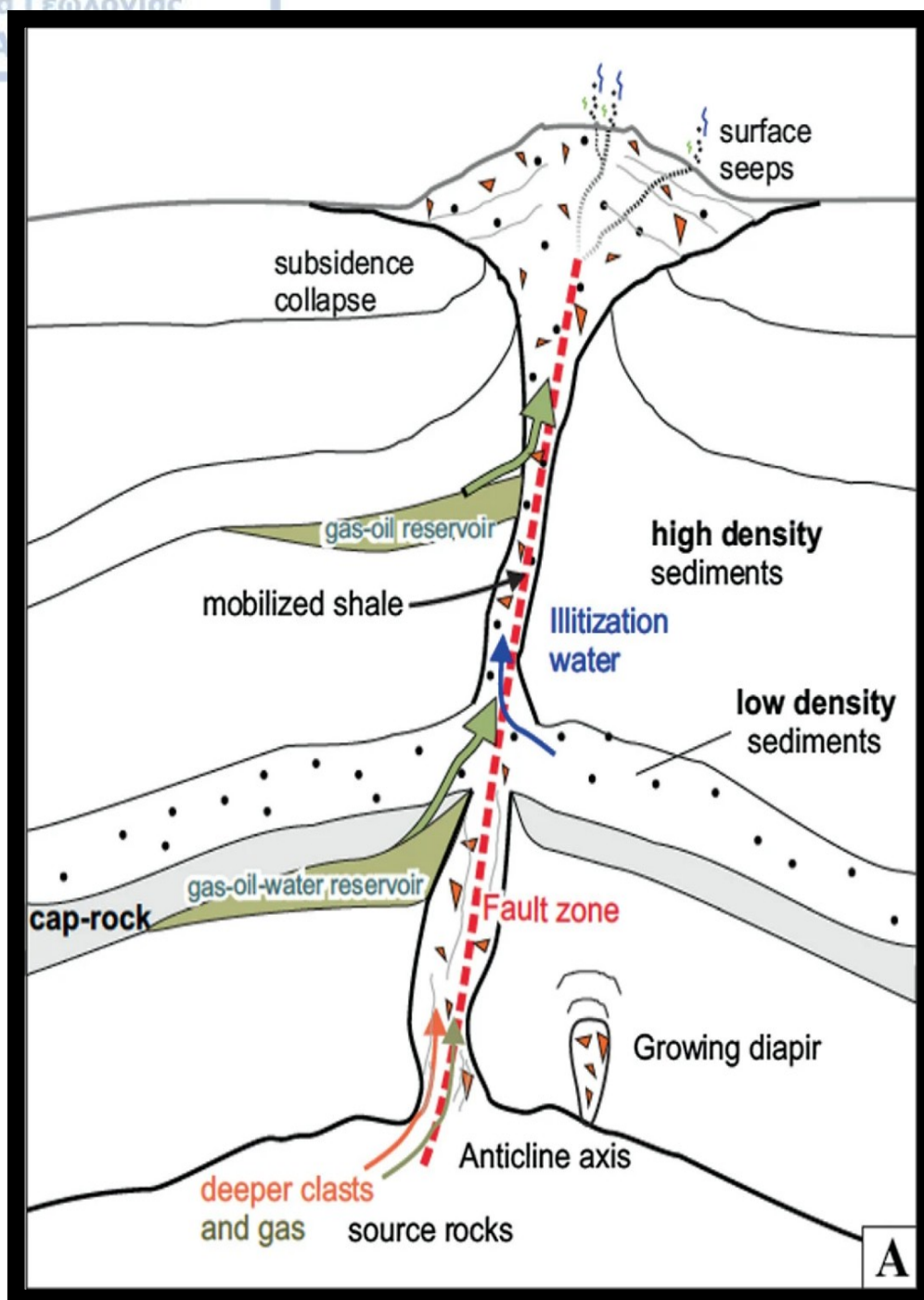
3. Ηφαίστεια Ιλύος

Τα ηφαίστεια ιλύος αποτελούν επιφανειακές δομές που σχηματίζονται από την έκρηξη λάσπης και θραυσμάτων πετρωμάτων από το υπέδαφος. Ο συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών από κώνους μεγέθους δεκατόμετρου έως χαρακτηριστικά που έχουν ύψος εκατοντάδες μέτρα και δημιουργούν ροές που εκτείνονται πλευρικά για αρκετά χιλιόμετρα. Τα υποθαλάσσια ηφαίστεια ιλύος, όπως τα λασποηφαίστεια σερπεντινίτη στο εμπρόσθιο τμήμα του τόξου των Μαριανών, μπορούν να δημιουργήσουν γεωκατασκευές με διάμετρο 50km που έχουν ύψος 2,5km (Fryer, 2012).

Η ηφαιστειότητα ιλύος απαιτεί στρώματα μεγάλου πάχους μη συμπαγοποιημένου ιζήματος. Αυτού του τύπου τα ηφαίστεια, είναι πιο σύνθηες να συναντώνται σε περιοχές με υψηλούς ρυθμούς απόθεσης ιζημάτων, όπως οι ιζηματογενείς λεκάνες και τα πρίσματα επαύξησης. Ο αριθμός αυτού του τύπου των ηφαιστειών ανέρχεται σε περίπου 103 στην ξηρά (Etiope & Milkov 2004; Etiope 2015). Σε υπεράκτια περιβάλλοντα, ο αριθμός αυτών των ηφαιστειών δεν είναι ακόμη γνωστός καθώς και οι τοποθεσίες τους δεν είναι χαρτογραφημένες επαρκώς.

Τα υλικά που προκύπτουν έπειτα από την έκρηξη αυτών των ηφαιστειών χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: 1) Στερεά 2) Υγρά (Νερό) & 3) Αέρια, με τα τελευταία να είναι κυρίως μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (Korff, 2002). Τα μεγάλα ηφαίστεια ιλύος δύναται να εκτείνονται σε βάθος μεγαλύτερο από 10km, όπως εκείνα κοντά στην Μαύρη και την Κασπία θάλασσα (Mazzini & Etiope, 2017).

Άλλοι τύποι ηφαιστειών ιλύος, τα οποία είναι μη μαγματικής προέλευσης, εμφανίζονται σε περιοχές πετρελαϊκά υποσχόμενες, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως νεαρής ηλικίας και εμπεριέχουν μαλακούς μη συνεκτικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Υπό συνθήκες συμπιεστικών τάσεων, το μεθάνιο και τα συνοδά αέρια υδρογονανθράκων αναμιγνύονται με την λάσπη και ωθούνται προς τα ανώτερα στρώματα μέσω ενός συστήματος ρηγμάτων, έως ότου φτάσουν στην επιφάνεια και αρχίσουν να εκτοξεύουν ιλύ σε κωνική μορφή. Εξαιτίας των συμπιεστικών τάσεων και του βάθους από το οποίο προέρχεται το μίγμα, η λάσπη είναι συχνά καυτή και δύναται να συνοδεύεται και από ένα σύννεφο ατμού.



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της υποεπιφανειακής δομής «διάτρησης» ενός λασποφαιστείου και πηγής στερεών, ρευστών και αερίων

Πηγή: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-64308-9_12



Εικόνα 9: Γκρουπ λασποηφαιστείων στην περιοχή Gobustan, Azerbaijan

Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Mud_volcano#/media/File:Gobustan_State_Reserve_04.png

3.1 Συσχετισμός Υδριτών με Ηφαιστειότητα Ιλύος

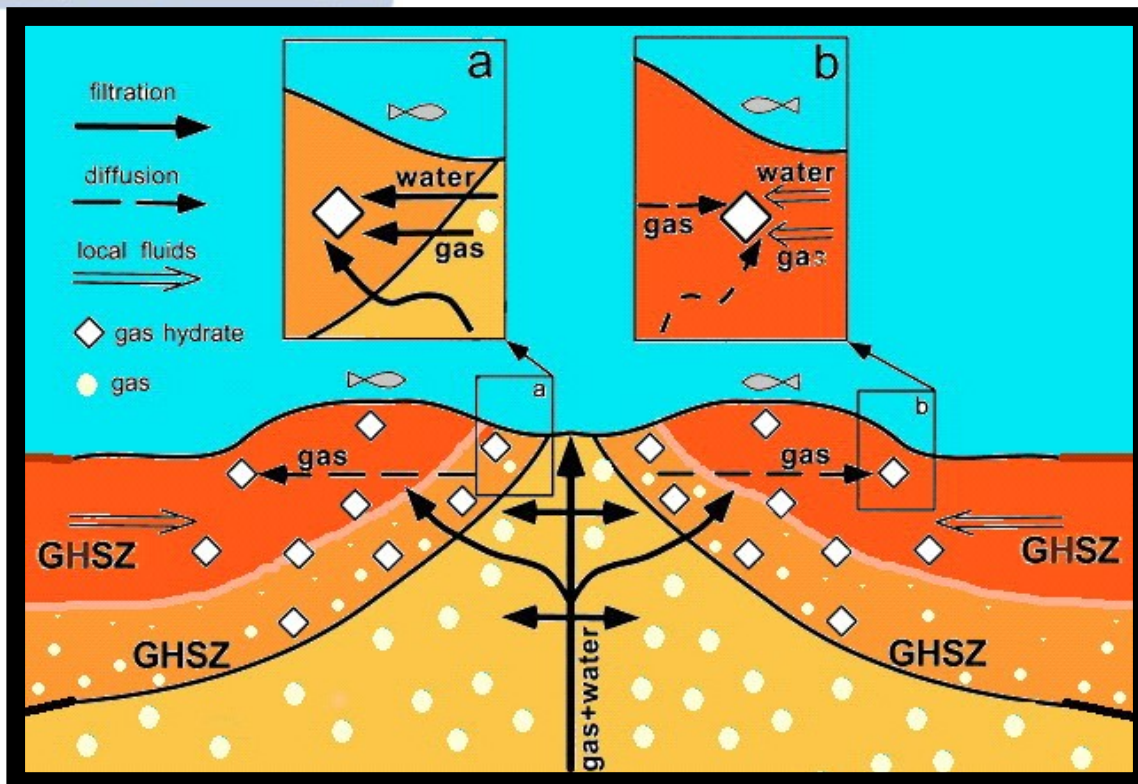
Ο συσχετισμός των υδριτών μεθανίου με τα ηφαίστεια ιλύος πρωτίστως καταγράφηκε από τον Ginsburg et al. (1984) και από τότε παρατηρείται στην Κασπία (Efremova et al., 1979; Ginsburg and Soloviev, 1994), Μαύρη (Konyukhov et al., 1990; Ginsburg et al., 1990; Limonov et al., 1994; Ivanov & Woodside, 1996; Woodside et al., 1997; Stadnitskaya, 1998b), Μεσόγειο (Woodside & Ivanov, 1996; Woodside et al., 1997; Stadnitskaya 1998a), Νορβηγική (Vogt et al., 1997; Ginsburg et al., 1997; 1999) θάλασσα, υπεράκτια των νήσων Μπαρμπάντος (Martin et al., 1996), υπεράκτια της Νιγηρίας (Heggland & Nygaard, 1998) και στον Κόλπο του Μεξικού (Corthay II, 1998; Neurauter & Bryant, 1989).

Η δημιουργία υδριτών μεθανίου συνδέεται και με διεργασίες ηφαιστειότητας ιλύος, αφού ένα μεγάλο μέρος ποσοτήτων υδριτών εντοπίστηκαν έγκλειστες εντός υποθαλάσσιων ηφαιστειών ιλύος εδώ και αρκετές δεκαετίες. Υπάρχουν αρκετά χαρακτηριστικά των υδριτών που έχουν άμεση συσχέτιση με τα ηφαίστεια ιλύος. Τα εγκλείσματα υδριτών απαντώνται σε γκρι-άσπρο χρώμα, έχουν πεπλατυσμένη μορφή και έχουν τυχαία διάταξη μέσα στις ιζηματογενείς δομές.

Η εμπεριεχόμενη ποσότητα στις ιζηματογενείς δομές των υδριτών είναι της τάξεως του 1-2% ως 35% κατ' όγκο και αλλάζει από σημείο σε σημείο παρουσίας ηφαιστειών ιλύος καθώς επίσης και από βάθος σε βάθος. Το CH₄ αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό αέριας μορφής των υδριτών και δύναται να είναι θερμογενούς, βιογενούς ή μικτής προέλευσης (Milkov, 2000).

Το γενικευμένο μοντέλο που παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα, είναι βασισμένο κυρίως στα στοιχεία από το λασποηφαίστειο Haakon Mosby που συναντάται στη θάλασσα της Νορβηγίας. Οι υδρίτες μεθανίου δύναται να κάνουν την εμφάνισή τους εντός του γεωοικοδομήματος ενός ηφαιστείου ιλύος αλλά και στις ιζηματογενείς δομές του θαλάσσιου περιβάλλοντος που φιλοξενούν τα ηφαίστεια

ιλύος. Ωστόσο, οι διεργασίες που φέρουν ευθύνη για την δημιουργία υδριτών είναι διαφορετικές από σημείο σε σημείο.



Εικόνα 10: Γράφημα που απεικονίζει το προτεινόμενο μοντέλο σχηματισμού των υδριτών μεθανίου εντός ηφαιστείου ιλύος: α) Επικράτηση υδροθερμικής φύσεως διαδικασίας γύρω από το κεντρικό κομμάτι του λασποηφαιστείου β) Μετασωματική διεργασία που κυριαρχεί στο περιφερειακό κομμάτι του λασποηφαιστείου.

Πηγή: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025322700000220>

Ζώνη 1 (Κόκκινη απόχρωση) : Το κομμάτι αυτό το οποίο βρίσκεται σε άμεση επαφή με το πυθμένα της θαλάσσης. Το θερμοκρασιακό εύρος σε αυτό το κομμάτι είναι αρκετά χαμηλό, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα πλήρης μετατροπή της αέριας φάσης σε υδρίτη. Επομένως, στη Ζώνη 1 οι φάσεις που ευρίσκονται σε ισορροπία είναι οι υδρίτες και η υδατική φάση. Τα έγκλειστα, στο κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη, αέρια συστατικά δημιουργούν θερμοδυναμική ισορροπία με αυτά που βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή στην υδατική φάση. Η όποια μεταβολή παρατηρείται στις συνθήκες επηρεάζει άμεσα ποσοτικά το διαλυμένο αέριο καθώς και τη σύσταση αυτού στην υδατική του φάση. Οι φυσικές διεργασίες μεταφοράς των αερίων

συστατικών σε διαλυμένη μορφή και της δημιουργίας υδριτών μεθανίου στη Ζώνη 1 είναι η διάχυση από γεωλογικά στρώματα θερμού χαρακτήρα που βρίσκονται βαθύτερα προς πιο ψυχρού χαρακτήρα και η ροή μέσα από σπασίματα και στρωματογραφικές ασυνέχειες στρωμάτων γεωλογικής φύσεως.

Ζώνη 2 (Πορτοκαλί απόχρωση): Το κομμάτι που ευρίσκεται μεταξύ της πρώτης ζώνης και της τρίτης. Στο κομμάτι αυτό υπάρχει ένα ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την συνύπαρξη σε ισορροπία θερμοδυναμικής φύσεως όλων των φάσεων. Όσον αφορά τα ποσοτικά μεγέθη καθώς και της γεωχημικής φύσεως συστάσεις των διαφόρων φάσεων, αυτά έχουν άμεση συσχέτιση το θερμοκρασιακό εύρος που υπάρχει σε κάθε μέρος της ζώνης και δύναται να υπολογιστούν μέσω λογισμικών προσομοίωσης θερμοδυναμικής φύσεως. Τα με μεγαλύτερο ειδικό βάρος, αέρια συστατικά από το μείγμα όπως το αιθάνιο και το προπάνιο δημιουργούν υδρίτες σε αρκετά βαθύτερα σημεία πλησιέστερα της τρίτης ζώνης, το οποίο έχει ως αντίκτυπο την πλήρη αποστράγγιση του αερίου που είχε περισσέψει εντός αυτών των συστατικών. Από την άλλη, το CH_4 μένει στην φάση αερίου χαρακτήρα και δημιουργεί υδρίτες σε αρκετά χαμηλά θερμοκρασιακά εύρη εγγύτερα της πρώτης ζώνης.

Ζώνη 3 (Κίτρινη απόχρωση): Το κομμάτι αυτό εντοπίζεται σε μεγάλο χιλιομετρικά βάθος κάτω από τον πυθμένα της θαλάσσης. Εξαιτίας της μεγάλης απόστασης αυτής της ζώνης, παρατηρούνται υψηλές τιμές θερμοκρασιακών ευρών οι οποίες καθίστανται απαγορευτικές για την δημιουργία υδριτών από αυτό το μείγμα αέριας μορφής σε αυτό το μέρος. Ως αποτέλεσμα σε αυτή τη ζώνη σε ισορροπία ευρίσκεται η υδατική και η αέρια φάση.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι δεν νοείται ύπαρξη υδριτών μεθανίου στο κέντρο του ηφαιστείου ιλύος στο εν λόγω γεωλογικό μοντέλο λόγω υψηλών θερμοκρασιακών ευρών. Πέριξ του κέντρου του ηφαιστείου ιλύος (περίπτωση α), ο σχηματισμός των υδριτών μεθανίου οφείλεται στην άνοδο των ρευστών από μεγαλύτερου βάθους στρώματα υπό του πυθμένα. Σε σχέση με τις γειτονικές ιζηματογενείς δομές το ρευστό που ανέρχεται είναι αρκετά θερμότερο και περιέχει διαλυμένο αέριο και ίσως ως ελεύθερη φάση. Η κρυστάλλωση των υδριτών



λαμβάνει χώρα όταν αυτό το θερμό ρευστό γίνει πιο ψυχρό και όταν υπάρξει μείωση της αέριας διαλυτότητας.

Τα δύο χημικά στοιχεία, αέριο & νερό, που λαμβάνουν μέρος στην δημιουργία υδριτών, προέρχονται από ένα ρευστό μεγάλου βάθους το οποίο φιλτράρεται από τις ιζηματογενείς δομές της ηφαιστειότητας ιλύος. Αυτού του είδους η φυσική διεργασία είναι αντίστοιχη με την διεργασία υδροθερμικής φύσεως χαμηλού θερμοκρασιακού εύρους δημιουργίας των ορυκτών (Tomkeieff, 1983). Πέριξ του ηφαιστείου ιλύος (περίπτωση b), η δημιουργία των υδριτών προκύπτει από το αέριο που έχει προέλευση από το κέντρο του ηφαιστείου ιλύος, και η μεταφορά του γίνεται με διάχυση σε διαλυμένη μορφή. Το υδατικό στοιχείο που συμμετέχει στην δημιουργία των υδριτών μεθανίου, εσωκλείεται στις γειτονικές ιζηματογενείς δομές.

Επιπρόσθετα, ένα αέριο βιοχημικής τοπικής προέλευσης δύναται να συλληφθεί από τους υδρίτες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να πραγματοποιείται μερική αντικατάσταση του τοπικού νερού από τους υδρίτες λόγω του ανεφοδιασμού αερίου από μια πηγή εξωτερικής φύσεως (από ένα ρευστό που προκύπτει από ηφαιστειότητα ιλύος). Η διεργασία αυτή της δημιουργίας υδριτών μεθανίου είναι αντίστοιχη με την διεργασία συμβατικής φύσεως μετασωμάτωσης σχηματισμού των ορυκτών (Tomkeieff, 1983). Σε οποιοδήποτε μέρος ανάμεσα στο κέντρο και στα πέριξ του ηφαιστείου ιλύος, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα μίξης υδροθερμικής και μετασωματικής διαδικασίας. Η προέλευση του ύδατος (ιλυοηφαιστειακή ή τοπική) κρίνει αντιστοίχως ποια από τις δύο διαδικασίες θα επικρατήσει.

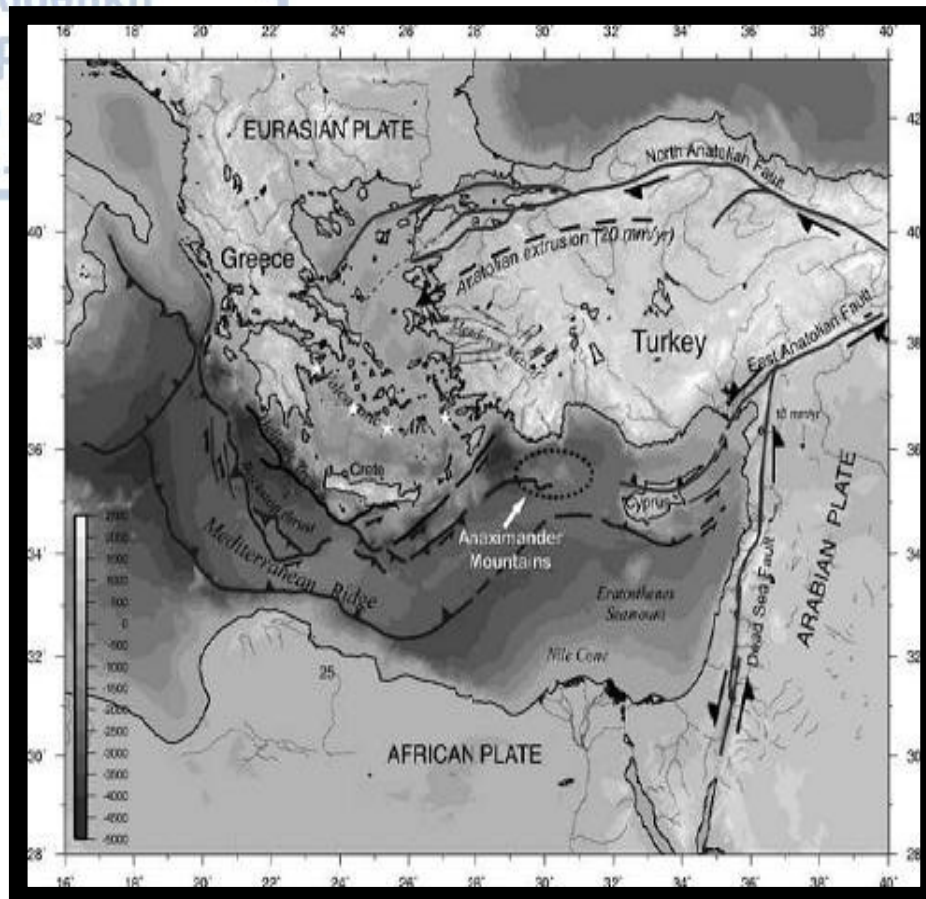
3.2 Εμφανίσεις Υδριτών Μεθανίου στην Ανατολική Μεσόγειο

Τα ηφαίστεια ιλύος είναι ευρέως διαδεδομένα στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και δύναται να φιλοξενούν μεγάλες ποσότητες υδριτών μεθανίου που πιθανώς παρουσιάζουν υψηλό οικονομικό ενδιαφέρον και μπορεί να αναπαριστούν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις φυσικών ρυπαντών (υδρογονάνθρακες) (Woodside et al., 1998; Mascle et al., 1999).

Λεπτομερείς ιζηματολογικές και γεωφυσικές έρευνες παρέχουν νέα δεδομένα για να επιβεβαιώσουν ότι η Οροσειρά Αναξίμανδρος (Ανατολική Μεσόγειος), περιοχή που ευρίσκεται ανάμεσα σε Κύπρο και Ρόδο, 105 χιλιόμετρα ΝΑ από την Νήσο Μεγίστη, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σχετικά με την ενεργή ηφαιστειότητα ιλύος αλλά και τον σχηματισμό υδριτών μεθανίου.

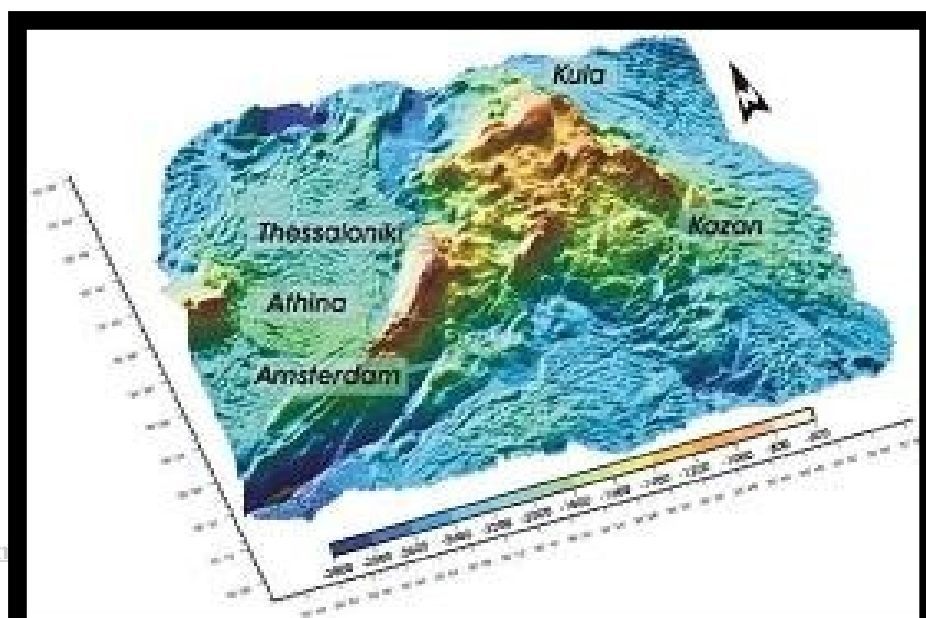
Στην οροσειρά υπό της επιφάνειας της θάλασσας έχουν βρεθεί μέχρι σήμερα πέντε ηφαίστεια ιλύος: Αθηνά, Θεσσαλονίκη, Άμστερνταμ, Καζάν & Κούλα. Υδρίτες μεθανίου εντοπίστηκαν σε τρία από τα λασποηφαίστεια της περιοχής και πιο συγκεκριμένα στο Άμστερνταμ, στο Καζάν και στο Θεσσαλονίκη. Οι υδρίτες που συλλέχθηκαν επανειλημμένως από μια μεγάλη περιοχή του λασποηφαιστείου Άμστερνταμ σε βάθη της τάξεως των 0,3-1,5 μέτρων κάτω από τον πυθμένα, έχουν μορφή νιφάδας και συμπαγή δομή. Επιπροσθέτως, νέα πεδία υδριτών μεθανίου βρέθηκαν στο συγκεκριμένο ηφαίστειο ιλύος, περιλαμβάνοντας την λασποροή που κινείται προς τα νότια.

Οι υδρίτες μεθανίου που ελήφθησαν ως δείγματα για πρώτη φορά στο λασποηφαίστειο Καζάν, διασκορπίστηκαν μέσω των δειγμάτων πυρήνα βαθύτερα από 0,3 μέτρα και παρουσιάζουν εμφάνιση παρόμοια με αυτή του ρυζιού. Επίσης, δειγματοληψία υδριτών έλαβε χώρα και στο ηφαίστειο ιλύος Θεσσαλονίκη, το οποίο αποτελεί και το ρηχότερο (1264 μέτρα) από όλα τα ενεργά πεδία της Μεσογείου, στο όριο της ζώνης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου. Πρόχειρες εκτιμήσεις κάνουν λόγο



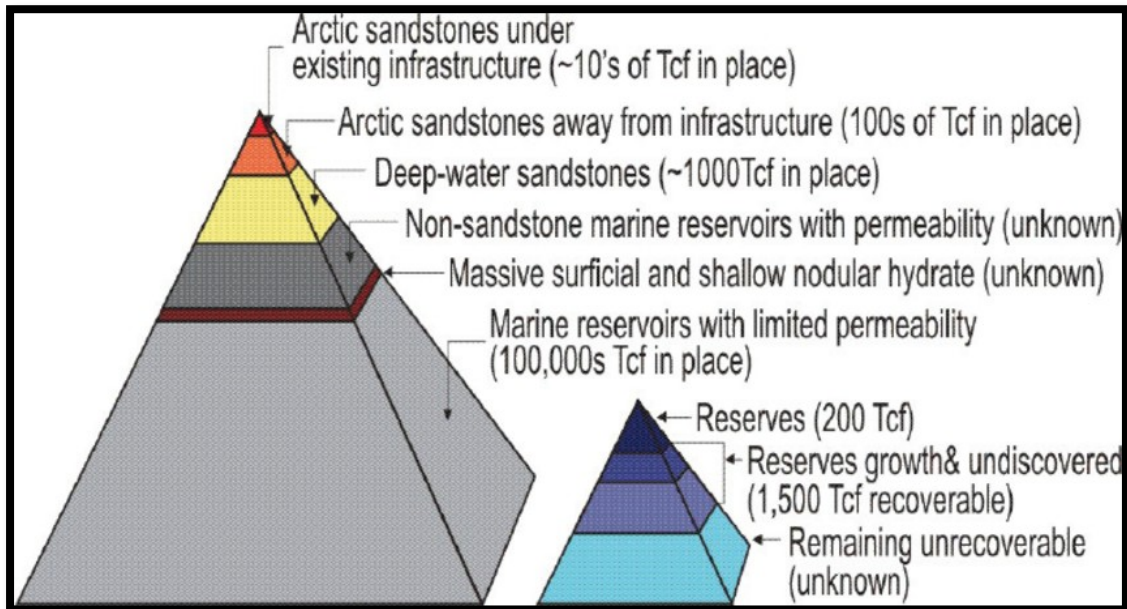
συνολική χωρητικότητα σε μεθάνιο των ηφαιστειών ιλύος στην οροσειρά Αναξίμανδρος της τάξεως των $2.56-6.40\text{km}^3$.

Εικόνα 11: Γενικευμένος Γεωτεκτονικός και Βαθυμετρικός χάρτης της Ανατολικής Μεσογείου. Επισημαίνεται και η σχετική τοποθεσία της υποθαλάσσιας οροσειράς Αναξίμανδρος (Lykousis et al., 2009)



Εικόνα 12: Τρισδιάστατη Αναπαράσταση της σχετικής τοποθεσίας των τριών γνωστών λασποηφαιστείων (Αμστερνταμ, Καζάν, Κούλα) και των νεοανακαλυφθέντων (Αθηνά, Θεσσαλονίκη) (Lykousis et al., 2009).

4. Πυραμίδα Κατανομής Κοιτασμάτων Υδριτών



Εικόνα 13: Πυραμίδα κατανομής των φυσικών συγκεντρώσεων υδριτών φυσικού αερίου στις Η.Π.Α.

Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Hierarchy-of-production-feasibility-for-gas-hydrate-resources-left-and-conventional-gas_fig1_221909217

Στην παραπάνω εικόνα και πιο συγκεκριμένα στην αριστερή πυραμίδα απεικονίζονται οι κατ' εκτίμηση ποσότητες μεθανίου που εμπεριέχονται σε φυσικές συγκεντρώσεις υδριτών σε παγκόσμια κλίμακα, ενώ στην δεξιά πυραμίδα απεικονίζονται οι αντίστοιχες ποσότητες σε συμβατικού τύπου κοιτάσματα στις Η.Π.Α.

Οι πυραμίδες κατανομής των φυσικών συγκεντρώσεων χρησιμοποιούνται για να απεικονίσουν το μέγεθος και την παραγωγικότητα διαφορετικών στοιχείων εντός μιας κατηγορίας φυσικών συγκεντρώσεων. Στην κορυφή των πυραμίδων αυτών συναντώνται τα πιο πολλά υποσχόμενα κοιτάσματα, ενώ στην βάση αυτών, τα κοιτάσματα τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης τεχνικής αντιμετώπισης.

Η κορυφή της πυραμίδας κατανομής των υδριτών μεθανίου, η οποία απαρτίζεται από φυσικές συγκεντρώσεις οι οποίες δύναται να τύχουν εμπορικής εκμετάλλευσης, χαρακτηρίζεται από υδρίτες οι οποίοι βρίσκονται σε συνθήκες υψηλού κορεσμού εντός ταμιευτήρων που επιδεικνύουν πολύ καλά ποιοτικά χαρακτηριστικά, και βρίσκονται κάτω από τις υπάρχουσες υποδομές στην Αρκτική.



Εικόνα 14: Υδρίτης Μεθανίου εντός πορώδους και διαπερατού ψαμμίτη στην περιοχή της Αρκτικής, ΒΑ Καναδάς.

Πηγή: Mallik 2002 Gas Hydrate Project

Η επόμενη μεγάλη κατηγορία φυσικών συγκεντρώσεων υδριτών φυσικού αερίου, είναι αυτή που απαρτίζεται από συγκεντρώσεις με πιο φτωχά χαρακτηριστικά (πορτοκαλί χρώμα στην πυραμίδα) και υπάρχει σε παρόμοια γεωλογικά καθεστάτα (εμφανίσεις υψηλού κορεσμού σε υψηλής ποιότητας ψαμμιτικούς ταμιευτήρες) στο Βόρειο Πρανές της Αλάσκας, μακριά όμως από τις αντίστοιχες υποδομές-εγκαταστάσεις. Το Γεωλογικό Ινστιτούτο των Η.Π.Α. εκτιμά ότι συνολικά, οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ανέρχονται σε 590 TCF.

Η αμέσως επόμενη κατηγορία φυσικών συγκεντρώσεων περιλαμβάνει υδρίτες μεθανίου μεσαίων έως υψηλών συγκεντρώσεων οι οποίοι εμφανίζονται εντός ποιοτικών ψαμμιτικών ταμιευτήρων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Λόγω του γεγονότος, ότι αυτές οι συγκεντρώσεις αποτελούν ιδιαίτερη περίπτωση όσον αφορά το οικονομικό κομμάτι της εκμετάλλευσης (μεγάλα βάθη), σε αυτήν την περίπτωση οι «προσιτές» συγκεντρώσεις συναντώνται στον Κόλπο του Μεξικού όπου και υπάρχουν οι αντίστοιχες υποδομές εκμετάλλευσης. Αντίστοιχες εμφανίσεις έχουν αναφερθεί από ερευνητικές αποστολές που έλαβαν χώρα στην Περιοχή Nankai υπεράκτια της Ιαπωνίας.



Εικόνα 15: Απεικόνιση διάχυτου υδρίτη μεθανίου (λευκές κηλίδες) εντός πορώδους και διαπερατού ψαμμίτη σε θαλάσσιο περιβάλλον από την περιοχή Nankai, υπεράκτια της Ιαπωνίας.

Πηγή: Fujii, et al, 2005 ICGH Proceedings

Ακριβώς κάτω από τις φυσικές συγκεντρώσεις που σχετίζονται με ψαμμιτικούς ταμιευτήρες, παρατηρείται τεράστια ποσότητα κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου, τα οποία εσωκλείονται σε λεπτόκοκκα ιζήματα όπως ιλύς και σχιστόλιθοι.

Από αυτή την κατηγορία εμφανίσεων, τα πιο υποσχόμενα κοιτάσματα είναι αυτά τα οποία παρουσιάζουν αυξημένους κορεσμούς εξαιτίας της εκτενούς δομικής διατάραξης του ιζήματος. Τέτοιου είδους συγκεντρώσεις διερρηγμένων ταμιευτήρων απαντώνται σε συγκεκριμένες περιοχές, με παχιές στρώσεις που παρουσιάζουν τεράστιες εμφανίσεις φλεβών αλλά και μικρότερες.

Σε αυτό το σημείο άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός, ότι σε σχέση με τους ψαμμίτες των προηγούμενων κατηγοριών, η εξαγωγή μεθανίου από αυτούς του σχηματισμούς φαίνεται να είναι αρκετά προβληματική. Αξιοσημείωτη τεχνολογική πρόοδος πρέπει να λάβει χώρα για την εκμετάλλευση αυτών των κοιτασμάτων.

Επιπρόσθετα, μια ειδική κατηγορία εμφανίσεων υδριτών φυσικού αερίου αποτελούν τα τεράστια αναχώματα υδριτών μεθανίου τα οποία βρίσκονται εκτεθειμένα στον πυθμένα της θάλασσας. Ωστόσο, άγνωστη παραμένει η ποσότητα του εμπεριεχόμενου φυσικού αερίου σε αυτή την κατηγορία.



Εικόνα 16: Χαρακτηριστικό παράδειγμα παρουσίας αναχώματος στον πυθμένα θαλάσσης, υπεράκτια της Νήσου Vancouver.

Πηγή: Ross Chapman U. Victoria

Πιθανή προσπάθεια ανάκτησης μεθανίου από αυτές τις δομές, δύναται να προκαλέσει αρκετές δυσκολίες εξαιτίας του περιορισμένου μεγέθους αυτών των σχηματισμών και λόγω πιθανών αξιοσημείωτων διαταράξεων των ευαίσθητων οικοσυστημάτων που υπάρχουν στο περιβάλλον αυτό.

Τέλος, στην βάση της πυραμίδας, συναντώνται ενδεχομένως οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδριτών φυσικού αερίου επί τόπου σε παγκόσμια κλίμακα. Δυστυχώς, οι προοπτικές για οικονομική ανάκτηση του φυσικού αερίου αυτών των εμφανίσεων με τις υπάρχουσες τεχνολογίες είναι σε πολύ φτωχό στάδιο.

5. Εκτιμήσεις σε παγκόσμια κλίμακα του δεσμευμένου μεθανίου σε υδρίτες στα θαλάσσια ιζήματα

Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι υδρίτες μεθανίου που βρίσκονται σε βαθυπελαγικό περιβάλλον περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες φυσικού αερίου. Η πιο γνωστή καταγεγραμμένη εκτίμηση σε παγκόσμια κλίμακα για την ύπαρξη μεθανίου μέσα σε υδρίτες είναι $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP). Αυτού του είδους ο ταμιευτήρας υδριτών φυσικού αερίου αποτελεί σημαντικό κομμάτι του παγκόσμιου κύκλου άνθρακα αλλά ταυτόχρονα αποτελεί και δυνητική μελλοντική ενεργειακή πηγή. Οι υδρίτες μεθανίου μπορεί να θεωρηθούν ως μελλοντική ενεργειακή πηγή όχι μόνο εξαιτίας του μεγάλου όγκου του φυσικού αερίου που εμπεριέχεται σε αυτούς, αλλά και επειδή κάποιες ατομικές συγκεντρώσεις υδριτών φυσικού αερίου δύναται να εμπεριέχουν αξιοσημείωτες φυσικές συγκεντρώσεις οι οποίες μπορεί να ανακτηθούν επικερδώς στο μέλλον.

Οι εκτιμήσεις σε παγκόσμια κλίμακα των υδριτών μεθανίου στα θαλάσσια ιζήματα ποικίλλουν κατά πολλές τάξεις μεγέθους και θεωρείται ότι παρουσιάζουν υψηλή αβεβαιότητα (Kvenvolden, 1999; Lerche, 2000). Ο Makogon (1966) ήταν ο πρώτος ο οποίος δημοσίευσε μια μεθοδολογία εκτίμησης των υδριτών μεθανίου στον πυθμένα, παρόλα αυτά οι πρώτες δειγματοληψίες υδριτών ανακτήθηκαν αρκετά αργότερα (Yefremova & Zizchenko, 1974). Περίπου 20 παγκοσμίου βεληνεκούς εκτιμήσεις υποθαλάσσιων υδριτών μεθανίου έχουν δημοσιευτεί τα τελευταία 30

χρόνια, η πιο πρόωμη από τον Trofimuk et al. (1973) και η πιο πρόσφατη από τον Milkov et al. (2003).

Ο Kvenvolden (1999) ανέλυσε ένα υποσύνολο των παγκόσμιων εκτιμήσεων και πρότεινε ότι η ποσότητα $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$ μεθανίου, θα πρέπει να θεωρηθεί ως “λογική τιμή” και αυτό επειδή κάποιες ανεξάρτητες εκτιμήσεις (από Kvenvolden, 1988; MacDonald, 1990) συγκλίνουν γύρω από αυτή την τιμή. Ο Lerche (2000) επιχείρησε μια στατιστική ανάλυση μερικών εκτιμήσεων που καταγράφηκαν από τον Kvenvolden (1999), η οποία είχε ως αποτέλεσμα να μην βρεθεί κάποιο συστηματικό μοτίβο σύγκλισης των δημοσιευμένων εκτιμήσεων. Επιπροσθέτως, μια πιο προσεκτική εξέταση της βιβλιογραφίας καταλήγει στο γεγονός ότι κάποιες εκτιμήσεις που καταγράφηκαν από τον Kvenvolden (1999) δεν παρουσιάστηκαν ποτέ (Makogon, 1981; Dickens et al., 1997), άλλες αναφέρθηκαν λανθασμένα (Trofimuk et al., 1977; Dobrynin et al., 1981) και κάποιες εκτιμήσεις που έγιναν σε πρώιμο στάδιο δεν είχαν προηγουμένως συνοψισθεί (Trofimuk et al, 1973 1975, 1979; Cherskiy & Tsarev, 1977).

Επίσης, άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι παρουσιάστηκαν σχετικά πρόσφατα δύο νέες παγκόσμιες εκτιμήσεις ύπαρξης υδριτών μεθανίου στον ωκεανό (Soloviev, 2002; Milkov et al, 2003). Μια λεπτομερής ιστορική ανάλυση της εξέλιξης των παγκόσμιων εκτιμήσεων υδριτών, καθώς και οι τεχνικές προσέγγισης, θεωρίες και δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αυτών, κρίνεται απαραίτητη για την καλύτερη κατανόηση των ποσοτήτων μεθανίου που πραγματικά υπάρχει συγκεντρωμένο στους υποθαλάσσιους υδρίτες.

High–low value	Best or average value	Reference
3021–3085	3053	<i>Trofimuk et al. (1973)</i>
	1135	<i>Trofimuk et al. (1975)</i>
	1573	<i>Cherskiy and Tsarev (1977)</i>
	~ 1550	<i>Nesterov and Salmanov (1981)</i>
	>0.016	<i>Trofimuk et al. (1977)</i>
~ 110–130	~ 120	<i>Trofimuk et al. (1979)</i>
	3.1	<i>McIver (1981)</i>
5–25	15	<i>Makogon (1981), Trofimuk et al. (1981, 1983a)</i>
	15	<i>Trofimuk et al. (1983b)</i>
	40	<i>Kvenvolden and Claypool (1988)</i>
	~ 20	<i>Kvenvolden (1988)</i>
	20	<i>MacDonald (1990)</i>
26.4–139.1	26.4	<i>Gornitz and Fung (1994)</i>
~ 22.7–90.7	~ 45.4	<i>Harvey and Huang (1995)</i>
	1	<i>Ginsburg and Soloviev (1995)</i>
	~ 6.8	<i>Holbrook et al. (1996)</i>
	15	<i>Makogon (1997)</i>
	>0.2	<i>Soloviev (2002)</i>
3–5	4	<i>Milkov et al. (2003)</i>
1–5	2.5	This study

Εικόνα 17: Εκτίμηση των ποσοτήτων μεθανίου με χρονολογική σειρά στα υποθαλάσσια κοιτάσματα υδριτών ($\times 10^{15} \text{ m}^3$) σε παγκόσμια κλίμακα.

Πηγή: A.V. Milkov / Earth-Science Reviews 66 (2004) 183–197

6. Στοιχεία Οικονομικής Γεωλογίας Συγκεντρώσεων & Επαρχιών Υδριτών Μεθανίου σε Υπεράκτια Περιβάλλοντα

Μια συγκέντρωση υδριτών μεθανίου ορίζεται ως μια τοπική εμφάνιση υδρίτη μεθανίου στα ιζήματα σχετιζόμενη με μια δομή γεωλογικής φύσεως ή/και παγίδα στρωματογραφικής προέλευσης. Αρκετές συγκεντρώσεις υδριτών φυσικού αερίου εντός μιας λεκάνης θεωρούνται ως μια επαρχία. Για παράδειγμα, οι υδρίτες μεθανίου που σχετίζονται με το ηφαίστειο ιλύος Buzdag στην Νότια Κασπία θάλασσα (Ginsburg & Soloviev, 1998) συνθέτουν την συγκέντρωση υδριτών φυσικού αερίου Buzdag. Υπάρχουν αρκετές συγκεντρώσεις υδριτών μεθανίου στην Νότια Κασπία θάλασσα (Diaconescu, Kieckhefer, & Knapp, 2001; Ginsburg & Soloviev, 1998), και σχηματίζουν μια ολόκληρη επαρχία αυτών. Ωστόσο, τα περιορισμένα γεωλογικά δεδομένα καθιστούν δύσκολο των διαχωρισμό μεταξύ συγκεκριμένων συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου και επαρχιών υδριτών μεθανίου σε αρκετές περιοχές, όπως στο Hydrate Ridge, Blake Ridge, και στο Nankai Trough.

Η μετανάστευση ρευστών (αερίου και νερού) εντός της ζώνης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό μια συγκέντρωσης υδριτών μεθανίου (Clennell, Hovland, Booth, Henry, & Winters, 1999; Ginsburg & Soloviev, 1998). Η γρήγορη μεταφορά αερίου απαιτείται για να συγκεντρωθεί αέριο σε ιζηματογενείς δομές που παρουσιάζουν διαπερατότητα όπου ο υδρίτης μεθανίου κρυσταλλώνεται. Η μεταφορά του νερού θεωρείται συνήθως λιγότερο σημαντική επειδή το νερό είναι απανταχού παρών στα ιζήματα. Ωστόσο, το νερό μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα για την κρυστάλλωση των υδριτών αερίου στο Hydrate Ridge (Suess et al., 2001) και στον Κόλπο του Μεξικού. Η προέλευση του ύδατος για την κρυσταλλοποίηση των υδριτών μεθανίου στο λασποηφαίστειο Haakon Mosby βρίσκεται σε βάθος της τάξεως των 2-3 χιλιομέτρων (Ginsburg et al., 1999).

Τρεις τύποι συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου διακρίνονται με βάση τον τρόπο μετανάστευσης των ρευστών και της συγκέντρωσης των υδριτών εντός της ζώνης ισορροπίας τους. Οι τεκτονικές συγκεντρώσεις λαμβάνουν χώρα εκεί όπου συστήματα ρηγμάτων, ηφαίστεια ιλύος και άλλες γεωλογικές δομές διευκολύνουν την γρήγορη μεταφορά ρευστών από τα βαθιά στρώματα στην ζώνη ισορροπίας των υδριτών. Στις στρωματογραφικές συγκεντρώσεις, η κρυστάλλωση των υδριτών μεθανίου λαμβάνει χώρα σε στρώματα με σχετική διαπερατότητα από βακτηριακής προέλευσης αέριο το οποίο σχηματίστηκε επί τόπου ή το οποίο ανέβηκε αργά από μεγάλα βάθη. Συνδυαστικές συγκεντρώσεις που ελέγχονται τόσο από τον τεκτονισμό όσο και από την στρωματογραφία δύναται να εμφανιστούν. Παρακάτω, συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου και γίνεται σύγκριση της οικονομικής δυνητικότητας τους.

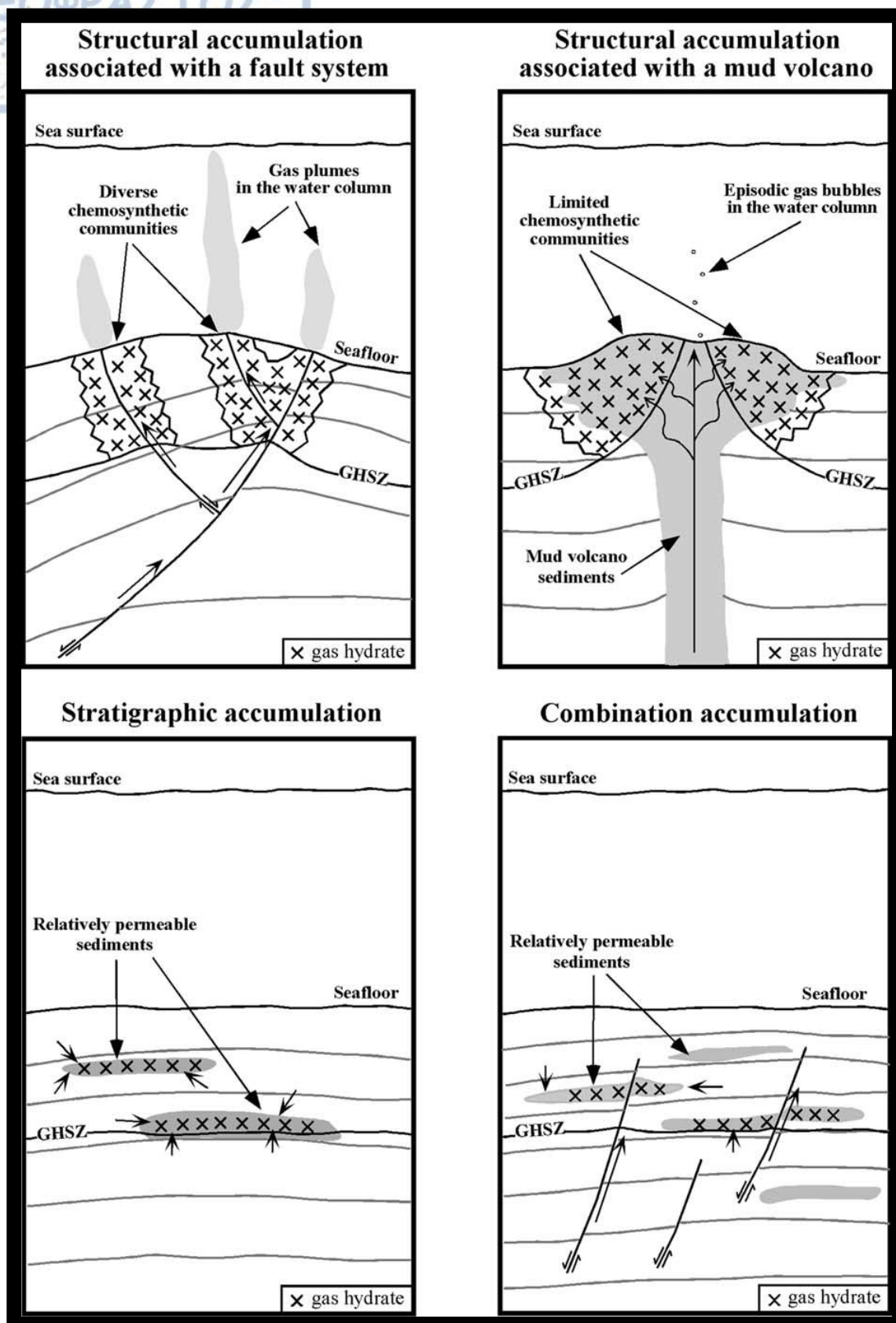
6.1 Τεκτονικές Συγκεντρώσεις

Οι τεκτονικές συγκεντρώσεις υδριτών μεθανίου λαμβάνουν χώρα σε καθεστώτα που παρατηρείται υψηλή ροή ρευστών (Xu & Ruppel, 1999;). Οι συγκεντρώσεις στο ΒΔ κομμάτι του Κόλπου του Μεξικού (Brooks et al., 1986; MacDonald et al., 1994; Milkov & Sassen, 2000, 2001a; Sassen et al., 1999b, 2001), στο Hydrate Ridge (Hovland, Lysne & Whiticar, 1995; Suess et al., 1999, 2001; Trehu, Torres, Moore, Suess, & Bohrmann, 1999), και στο ηφαίστειο ιλύος Haakon Mosby (Bogdanov et al., 1999; Ginsburg et al., 1999) είναι ευρέως μελετημένες περιπτώσεις τεκτονικών συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου. Εμφανίζονται σε βάθη ύδατος που διαφέρουν καθώς και σε διαφορετικά καθεστώτα τεκτονισμού. Αυτού του τύπου οι συγκεντρώσεις έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Δείγματα υδριτών μεθανίου ελήφθησαν κοντά στον θαλάσσιο πυθμένα και παρατηρήθηκε να προεξέχουν πάνω σε αυτόν. Οπές αέριων υδρογονανθράκων από τον πυθμένα θαλασσών και συνθετικές κοινότητες χημικής προέλευσης είναι σύνηθες να δίνουν το παρόν.

Στα ρηχά ιζήματα, οι υδρίτες μεθανίου εμφανίζονται κυρίως ως πλάκες, οζίδια, σφαιρίδια τύπου χαλαζιού και σαν ογκώδη γεμίσματα φλεβών σε διερρηγμένο πορώδες. Η συγκέντρωση υδριτών μεθανίου στις ιζηματογενείς δομές παρουσιάζει υψηλή τάση εξαιτίας της γρήγορης μεταφοράς του αερίου από μεγάλο βάθος κατά

μήκος υψηλά διαπερατών διερρηγμένων αγωγών. Οι δομές τύπου I και II υδριτών μεθανίου κρυσταλλώνονται από αέριο θερμογενούς, βακτηριακής και μεικτής προέλευσης. Το μεθάνιο είναι το κυρίαρχο αέριο που εμπεριέχεται μέσα στους υδρίτες φυσικού αερίου, ωστόσο και άλλοι υδρογονάνθρακες δύναται να αποτελέσουν σημαντικά συστατικά στην Δομή Τύπου II των υδριτών φυσικού αερίου. Σε γόνιμες πετρελαϊκές επαρχίες, όπως ο Κόλπος του Μεξικού, οι υδρίτες μεθανίου συχνά συσχετίζονται με το πετρέλαιο.

Η τρισδιάστατη μορφολογία κάτω από την επιφάνεια των συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου εκτιμάται ότι ελέγχεται από την γεωμετρία των αγωγών ρευστών, από τον ρυθμό εισροής των ρευστών, την σύσταση του αερίου και το πεδίο θερμοκρασίας. Οι υδρίτες μεθανίου συναντώνται τοπικά γύρω από ζώνες ενεργών ρηγμάτων και κρατήρες λασποηφαιστείων. Στρώματα των υδριτών μεθανίου εντός της ζώνης ισορροπίας αυτών έχουν μεγάλο πάχος εξαιτίας του υψηλού ρυθμού εισροής ρευστών (Xu & Ruppel, 1999). Η παρουσία βαριών υδρογονανθράκων αέριας μορφής θερμογενούς προέλευσης αυξάνει αξιοσημείωτα το πάχος της ζώνης ισορροπίας των υδριτών φυσικού αερίου (Milkov & Sassen, 2000). Πάραυτα, το υψηλό θερμοκρασιακό εύρος συχνά σχετίζεται με την μεταφορά ρευστού και δύναται να εξαλείψει εντελώς την ζώνη ισορροπίας υδριτών μεθανίου στις περιοχές με υψηλή εισροή ρευστών (Ginsburg et al., 1999). Η αυξημένη αλατότητα του μεταναστεύοντος νερού των πόρων, επιβραδύνει περαιτέρω την σταθερότητα των υδριτών μεθανίου (Sloan, 1998).



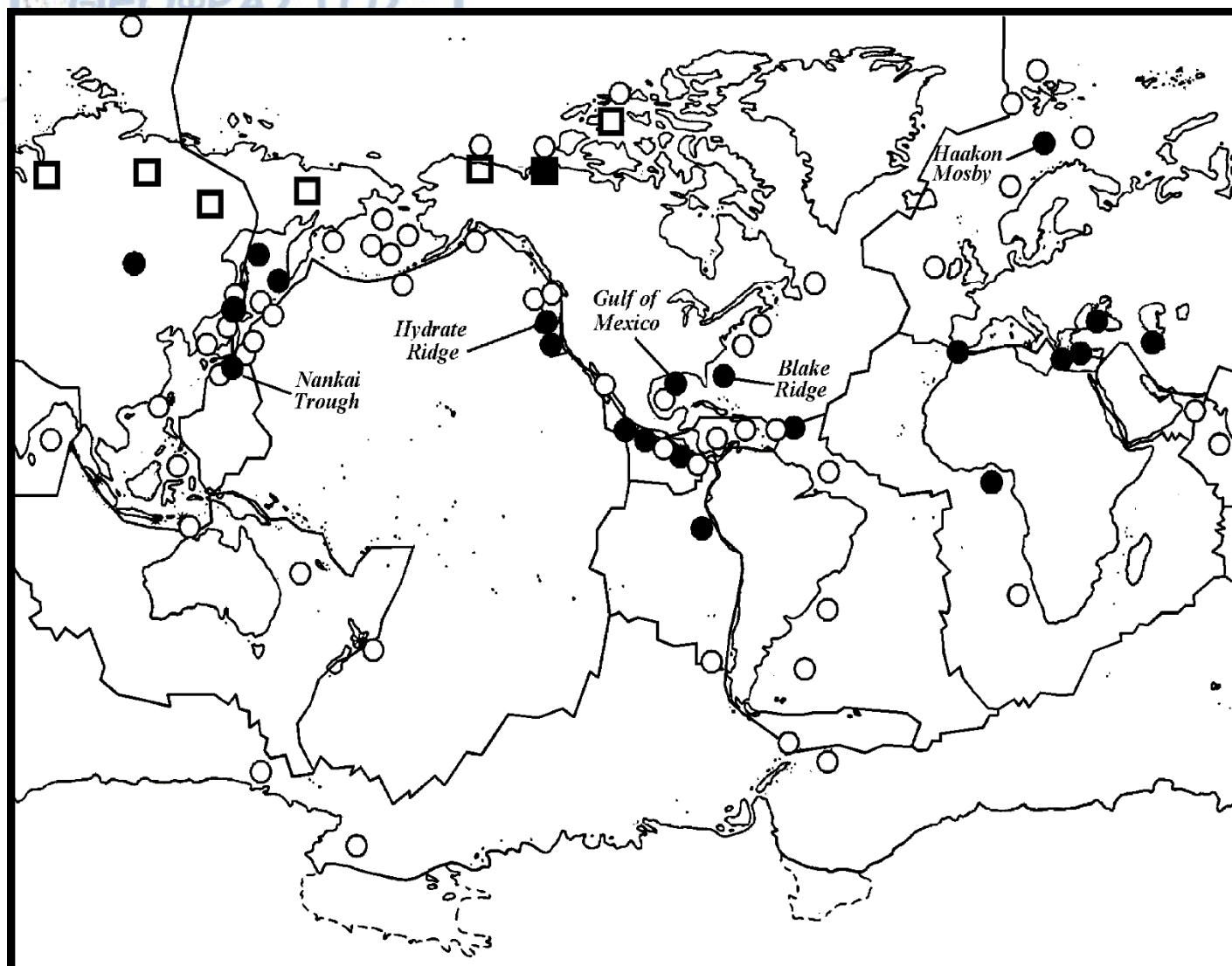
Εικόνα 18: Απεικόνιση και των τριών κατηγοριών συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου. Τα βέλη υποδεικνύουν την μετανάστευση των ρευστών.

Πηγή: A.V. Milkov, R. Sassen / Marine and Petroleum Geology 19 (2002) 1 - 11

6.2 Στρωματογραφικές Συγκεντρώσεις

Οι στρωματογραφικές συγκεντρώσεις υδριτών μεθανίου εμφανίζονται σε καθεστώτα χαμηλής εισροής ρευστών (Xu & Ruppel, 1999;). Αυτές οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται σε σχετικά διαπερατά στρώματα στο Blake Ridge (Dickens, Paull, Wallace, & The ODP Leg 164 Scientific Party, 1997; Paull, Matsumoto, & Wallace, 1996; Paull, Matsumoto, Wallace, & Dillon, 2000), στο Nankai Trough (Matsumoto, Takedomi, & Wassada, 2001; Max, 2000; Takahashi, Yonezawa, & Takedomi, 2001), και στις μικρολεκάνες του Κόλπου του Μεξικού (Milkov & Sassen, 2001a; Pflaum, Brooks, Cox, Kennicutt, & Sheu, 1986). Οι υδρίτες μεθανίου συνήθως κρυσταλλώνονται αρκετά κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας και εμφανίζονται κυρίως σαν μικροί κρύσταλλοι μέσα στους πόρους. Επιπρόσθετα, οι υδρίτες φυσικού αερίου τείνουν να είναι ευρέως διαδεδομένοι εντός της ζώνης ισορροπίας τους. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και περιπτώσεις που αποκλίνουν από τον κανόνα όπως παραδείγματος χάριν στο Nankai Trough όπου οι υδρίτες καταλαμβάνουν μέχρι το 82% των πόρων σε λεπτά αλλά με μεγάλη διαπερατότητα ψαμμιτικά στρώματα.

Οι υδρίτες μεθανίου λαμβάνουν κρυστάλλωση περισσότερο ως Δομή Τύπου I από CH_4 που προήλθε από βακτηριακές διεργασίες. Το μεθάνιο εκτιμάται ότι προήλθε από διεργασίες γένεσης επί τόπου ή ότι ανήλθε από βαθύτερα στρώματα με αργούς ρυθμούς. Η μορφή τριών διαστάσεων των συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου επιτηρείται κυρίως από τον γεωμετρικό παράγοντα των γεωλογικών στρωμάτων με σχετικά καλή διαπερατότητα και της μεταφοράς ρευστών εντός της ζώνης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου. Οι υδρίτες φυσικού αερίου βρίσκονται τοπικώς σε αδρόκοκκα ιζήματα (Ginsburg & Soloviev, 1998) τα οποία διευκολύνουν την μετανάστευση αερίου και παρέχουν χώρο για περαιτέρω σχηματισμό υδριτών μεθανίου (Clenell et al., 1999). Επιπρόσθετα, οι υδρίτες μεθανίου φαίνεται να είναι συγκεντρωμένοι σε γεωλογικά στρώματα μικρού πάχους πλησίον της βάσης της ζώνης ισορροπίας τους. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υδριτών μεθανίου εμφανίζονται σε καθεστώτα χαμηλής ροής (Xu & Ruppel, 1999).



Εικόνα 19: Απεικόνιση των γνωστών (μαύροι κύκλοι και τετράγωνα) και αναφερόμενων (λευκοί κύκλοι και τετράγωνα) συγκεντρώσεων και επαρχιών υδριτών φυσικού αερίου σε υπεράκτια (κύκλοι) και σε ηπειρωτικά περιβάλλοντα (τετράγωνα).

Πηγή: A.V. Milkov, R. Sassen / *Marine and Petroleum Geology* 19 (2002) 1 - 11

6.3 Συνδυαστικές Συγκεντρώσεις

Στις περιπτώσεις των συνδυαστικών συγκεντρώσεων, οι υδρίτες μεθανίου εμφανίζονται σε σχετικά διαπερατά στρώματα αλλά το φυσικό αέριο ανέρχεται με γρήγορους ρυθμούς από το βάθος κατά μήκος ενεργών ρηγμάτων. Ο Diaconescu και Knapp (2000) και Diaconescu et al. (2001) αναφέρουν γεωφυσικά στοιχεία για μια συνδυαστική συγκέντρωση υδριτών μεθανίου στην Κασπία θάλασσα. Ένα στρώμα υδριτών μεθανίου της τάξεως των 200 μέτρων πάχους θεωρείται ότι βρίσκεται σε ένα βάθος της τάξεως των 300-350 μέτρων κάτω από τον πυθμένα.

Ρηξιγενείς δομές και ένα ενεργό λασποηφαίστειο κάνουν την εμφάνιση τους κοντά στην συγκέντρωση των υδριτών μεθανίου, τα οποία λειτουργούν ως αγωγοί για την ροή ρευστών μέσα στην ζώνη ισορροπίας των υδριτών μεθανίου. Είναι πιθανό το γεγονός ότι, οι υδρίτες μεθανίου υπόκεινται σε κρυστάλλωση σε ιζηματογενείς δομές με σχετικά καλή διαπερατότητα από το αέριο έχει μεταναστεύσει. Συγκεντρώσεις υδριτών φυσικού αερίου στο Hydrate Ridge, Blake Ridge και στο Nankai Trough μπορεί επίσης να αποτελούν έναν συνδυασμό τεκτονικής και στρωματογραφίας. Περαιτέρω γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες χρειάζονται για να καθοριστεί το πλήρες φάσμα των παραγόντων το οποίο ελέγχει την εμφάνιση των υδριτών μεθανίου σε αυτά τα γεωλογικά καθεστώτα.

6.4 Οικονομική Εφικτότητα

Οι παρακάτω κατηγορίες καθορίζονται με βάση τον αυξανόμενο βαθμό οικονομικής εφικτότητας της ανάκτησης υδριτών μεθανίου. Υπο-οικονομικοί πόροι υδριτών φυσικού αερίου είναι το κομμάτι αυτό των αναγνωρισθέντων φυσικών πόρων το οποίο δεν πληρεί τα οικονομικά κριτήρια των οικονομικών αποθεμάτων. Αποθέματα υδριτών φυσικού αερίου είναι το κομμάτι αυτό των αναγνωρισθέντων φυσικών πόρων οι οποίοι δύναται να εξαχθούν οικονομικώς ή να παραχθούν κατά την στιγμή του προσδιορισμού τους.

Τα οριακά αποθέματα υδριτών μεθανίου περιλαμβάνουν τις συγκεντρώσεις των υδριτών μεθανίου οι οποίες συνορεύουν με το να είναι οικονομικά έτοιμες για παραγωγή την στιγμή του προσδιορισμού τους, αλλά θα ήταν παραγωγικές εάν οι

οικονομικοί ή τεχνολογικοί παράγοντες άλλαζαν. Τα λεγόμενα οικονομικά αποθέματα υδριτών μεθανίου περιλαμβάνουν τις συγκεντρώσεις υδριτών μεθανίου από τις οποίες το φυσικό αέριο θα μπορούσε να παραχθεί επικερδώς κάτω από συγκεκριμένες επενδυτικές εκτιμήσεις.

Αρκετοί γεωλογικοί, τεχνολογικοί και οικονομικοί παράγοντες επηρεάζουν την οικονομική εφικτότητα της ανάκτησης υδριτών μεθανίου. Ωστόσο, αρκετά πιο λεπτομερής ποσοτική οικονομική ανάλυση απαιτείται για να επιβεβαιωθεί η κατάσταση των αποθεμάτων των συγκεντρώσεων υδριτών μεθανίου.

7. Μέθοδοι Έρευνας & Τεχνικές Εκμετάλλευσης Κοιτασμάτων Υδριτών Μεθανίου

7.1 Τεχνολογίες Έρευνας Κοιτασμάτων Υδριτών Μεθανίου

Με βάση τα σημερινά δεδομένα, οι τεχνολογίες έρευνας που χρησιμοποιούνται για την αναζήτηση κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες οι οποίες είναι οι γεωφυσικές και οι γεωχημικές. Η γεωφυσική μέθοδος συμπεριλαμβάνει τις σεισμικές έρευνες και την μέθοδο διαγραφιών γεώτρησης. Η γεωχημική έρευνα από την μεριά της, πραγματοποιείται με την ανάλυση δειγμάτων πυρήνα και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην έρευνα κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου όταν συνδυαστεί και με την γεωφυσική έρευνα. Οι προαναφερθείσες τεχνολογίες έχουν υψηλό κόστος κτήσης και δύναται να εμφανίσουν ιδιαιτερότητες στην εφαρμογή τους. Παρακάτω γίνεται μια περαιτέρω συνοπτική ανάλυση των παραπάνω μεθόδων με παραδείγματα ανακάλυψης κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου ανά τον κόσμο.

Οι υδρίτες μεθανίου δύναται να εντοπιστούν μέσω δεδομένων σεισμικής ανάκλασης. Λόγω των υψηλών ταχυτήτων σχηματισμού των υδριτών μεθανίου και του σχηματισμού αερίου που παρίσταται από κάτω, οι σχηματισμοί υδριτών μεθανίου συνδέονται με ειδικές σεισμικές ενδείξεις συμπεριλαμβανομένων των ανακλαστήρων προσομοίωσης πυθμένα (BSRs), την αναστροφή πολικότητας και την παρουσία κενής ζώνης (Liu et al., 2011; Thakur and Rajput, 2011). Τα μεγέθη του ανακλαστήρα

προσομοίωσης πυθμένα και της ανάστροφης πολικότητας σχετίζονται με την αντίθεση της ακουστικής εμπίδησης μεταξύ του σχηματισμού των υδριτών μεθανίου και του σχηματισμού που βρίσκεται ακριβώς από κάτω, ενώ η κενή ζώνη σχετίζεται με τις ιδιότητες εντός του σχηματισμού των υδριτών μεθανίου (Chand et al., 2004; Sain et al., 2000).

Αυτού του είδους οι σεισμικές τεχνολογίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι φέρουν θετικό πρόσημο όσον αφορά την ανίχνευση σχηματισμών υδριτών μεθανίου. Πάραυτα, αυτές οι τεχνικές κρίνονται ως ανεπαρκείς για να αντιστρέψουν τις πετροφυσικές ιδιότητες εξαιτίας των πολύπλοκων μικροδομών των ιζημάτων υδριτών μεθανίου.

7.1.1 Ανακλαστήρας Προσομοίωσης Πυθμένα (BSR)

Η σεισμική μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο για την χαρτογράφηση υδριτών μεθανίου είναι αυτή του ανακλαστήρα προσομοίωσης πυθμένα (Sain et al., 2000). Ο ανακλαστήρας προσομοίωσης πυθμένα δημιουργείται από την ενισχυμένη αντίθεση της εμπίδησης μεταξύ των υπερκείμενων και υποκείμενων σχηματισμών και αποτελεί εύκολο έργο ο εντοπισμός του στο προφίλ σεισμικής ανάκλασης με βάση κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως του ότι είναι παράλληλος με την μορφολογία του πυθμένα της θάλασσας κατά μήκος των ισόθερμων γραμμών. Επιπρόσθετα, το μέγεθος του πλάτους σχετίζεται με την αντίθεση της εμπίδησης, πράγμα που σημαίνει ότι υψηλότερη αντίθεση οδηγεί σε ισχυρότερη ανάκλαση και έτσι δημιουργείται μεγαλύτερο εύρος ανάκλασης. Λόγω του ότι ο ανακλαστήρας προσομοίωσης πυθμένα παρατηρείται στο όριο μεταξύ του υπερκείμενου σχηματισμού υδριτών μεθανίου και του υποκείμενου σχηματισμού που είναι κορεσμένος σε νερό ή αέριο, αυτός ερμηνεύεται ως η βάση της ζώνης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου.

Αξιο αναφοράς όμως, αποτελεί το γεγονός ότι, ο ανακλαστήρας προσομοίωσης πυθμένα δεν εμφανίζεται πάντα σε ταμιευτήρες υδριτών μεθανίου, καθώς δύναται να εμφανιστεί και σε άλλες περιπτώσεις. Για παράδειγμα, ακόμα και χωρίς την ύπαρξη υδριτών μεθανίου, αν ο υποκείμενος σχηματισμός έχει πολύ

χαμηλή εμπέδηση (λόγω υψηλού κορεσμού του φυσικού αερίου), ο ανακλαστήρας προσομοίωσης πυθμένα δύναται να εμφανιστεί.

Για αυτόν ακριβώς τον λόγο, είναι άκρως απαραίτητο να εισαχθούν περισσότεροι περιορισμοί από άλλου τύπου τεχνικές (γεωχημικές και μικροβιακές), έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί η παρουσία υδριτών μεθανίου. Επιπρόσθετα, για κάποιους συγκεκριμένους τύπους ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου, π.χ. ταμιευτήρες που σχετίζονται με ηφαιστειακή προέλευση, οι ανακλάσεις είναι μη συνεχόμενες και οι ανακλαστήρες προσομοίωσης πυθμένα δεν έχουν καθαρή διακριτική ικανότητα. (Wang X J et al., 2018). Υπό αυτές τις συνθήκες λοιπόν άλλες μέθοδοι έρευνας μπορεί να παρέχουν περαιτέρω βοήθεια όπως π.χ. τα ηλεκτρομαγνητικά δεδομένα (Sha et al., 2015a).

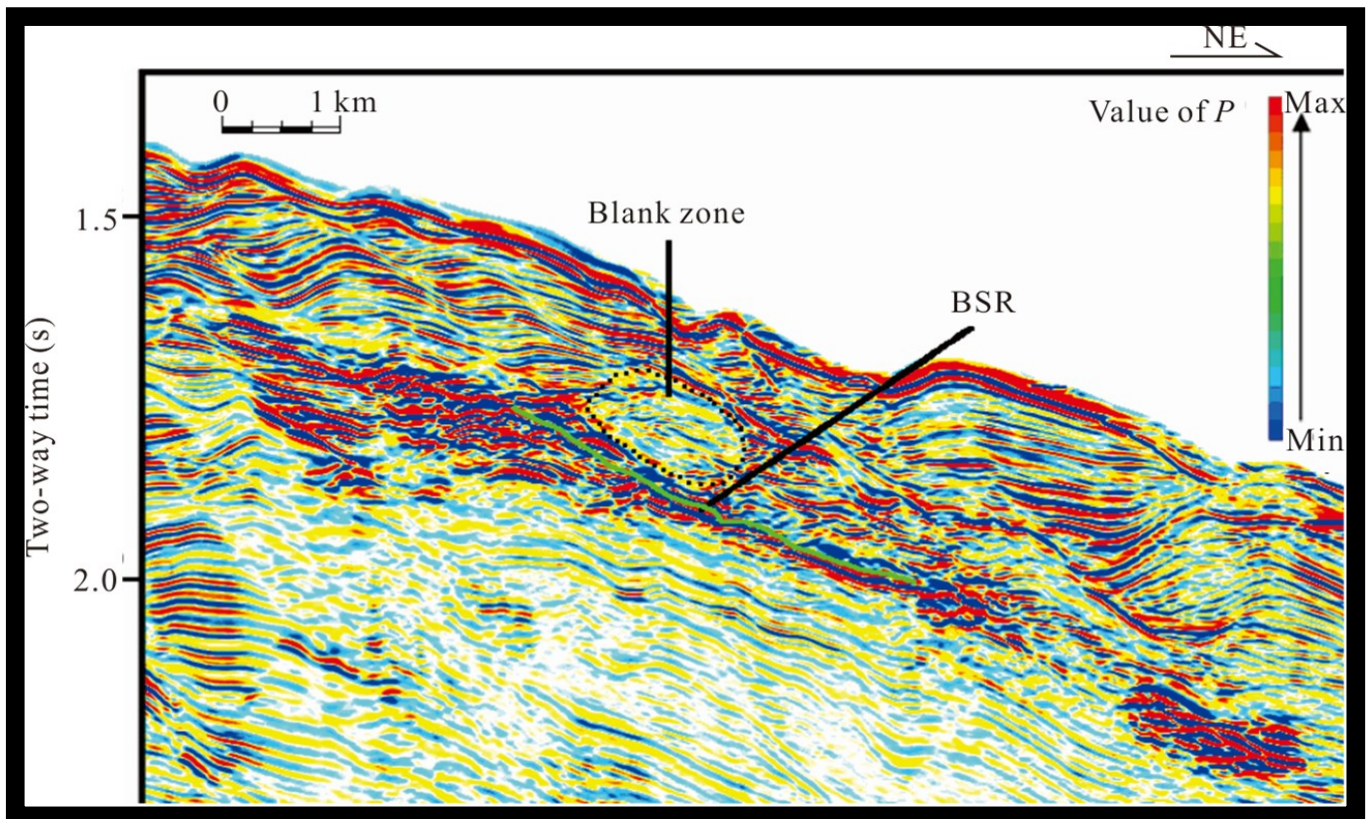
7.1.2 Κενή Ζώνη

Εκτός από τον ανακλαστήρα προσομοίωσης πυθμένα και την αναστροφή πολικότητας, ένας ταμιευτήρας υδριτών μεθανίου συνήθως σχετίζεται με μια κενή ζώνη ή “θολή” πεπλατυσμένη ζώνη στο σεισμικό προφίλ. Η κενή ζώνη αποτελεί ένα σεισμικό χαρακτηριστικό το οποίο τονίζει μια ζώνη με ασθενή ανακλαστικότητα, υποδεικνύοντας έτσι την απουσία σημάτων. Σε σχέση με τον ανακλαστήρα προσομοίωσης πυθμένα, ο οποίος υποδεικνύει το κάτω μέρος του σχηματισμού των υδριτών μεθανίου, η κενή ζώνη απαντάται εντός του σχηματισμού αυτού. Αρκετές εξηγήσεις έχουν προταθεί έτσι ώστε να δοθεί μια απάντηση στη παρουσία αυτής της κενής ζώνης. Μία από τις πρώτες εξηγήσεις αποτελεί αυτή της επίδρασης “τσιμέντωσης” των υδριτών μεθανίου (Dillon et al., 1993). Οι στερεοί υδρίτες μεθανίου “τσιμεντάρουν” τα χαλαρά θαλάσσια ιζήματα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται κατακόρυφα η ακουστική εμπέδηση και να προκαλούνται μικρές διακυμάνσεις εμπέδησης εντός των σχηματισμών υδριτών μεθανίου, και έτσι, οδηγούν σε ασθενή ανάκλαση εντός του σχηματισμού.

Μία δεύτερη εξήγηση έχει να κάνει με την ομοιογένεια των ιζημάτων (Holbrook et al., 1996). Τα θαλάσσια ιζήματα υποβάθρου που βρίσκονται μέσα στον σχηματισμό υδριτών μεθανίου δύναται να αποτίθενται ομοιογενώς, με αποτέλεσμα να

προκύπτουν μικρές αλλαγές της ακουστικής εμπίδησης εντός του σχηματισμού, προκαλώντας έτσι το φαινόμενο της κενής ζώνης.

Η τρίτη εξήγηση έχει να κάνει με την ισχυρή εξασθένηση που σχετίζεται με τους υδρίτες μεθανίου (You et al., 2014). Εφόσον οι επί τόπου υδρίτες μεθανίου βρίσκονται σε στερεά κατάσταση, δύναται να προκαλέσουν διασκορπισμό της σεισμικής ενέργειας, ειδικά όταν αυτή διανέμεται σε ένα ασυνεχές φάσμα, έχοντας ως αποτέλεσμα την έντονη εξασθένηση. Αυτή η εξασθένηση καταλήγει σε ένα κενό πλάτους που αποτυπώνεται στο σεισμικό προφίλ. Τέλος, οι παραπάνω εξηγήσεις καταλήγουν και συμφωνούν ως προς το γεγονός ότι ο βαθμός στον οποίο εμφανίζεται αυτό το κενό σχετίζεται με την ποσότητα των υδριτών μεθανίου εντός των πόρων. Υψηλότερος κορεσμός υδριτών μεθανίου επιφέρει πιο έντονη παρουσία κενού.



Εικόνα 20: Απεικόνιση σεισμικών ενδείξεων του ανακλαστήρα προσομοίωσης πυθμένα και της κενής ζώνης (Yang R et al., 2014)

Πηγή: Yang, R., Yan, P., Wu, N. Y., et al., 2014. Application of AVO Analysis to Gas Hydrates Identification in the Northern Slope of the South China Sea. *Acta Geophysica*, 62(4): 802–817.

7.1.3 Πλάτος έναντι Μετατόπισης (AVO)

Η παραπάνω μέθοδος αποτελεί ένα φαινόμενο κατά το οποίο το σεισμικό πλάτος αλλάζει με την μετατόπιση και αυτές οι αλλαγές που παρατηρούνται σχετίζονται άμεσα με τον τύπο του ρευστού αλλά και με την λιθολογία. Ως εκ τούτου, η τεχνική του πλάτους έναντι της μετατόπισης, χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό των ταμιευτήρων και τον προσδιορισμό των ρευστών. Πρόσφατα πραγματοποιήθηκαν έρευνες σχετικά με την χρήση αυτής της μεθόδου στην έρευνα για θαλάσσιους υδρίτες μεθανίου. Οι Xu & Chopra (2003) παρουσίασαν την δυνητικότητα χρήσης των χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων της μεθόδου AVO για την αναγνώριση του σχηματισμού υδριτών μεθανίου στο Δέλτα του Μακένζι στον Καναδά. Ο Chen et al. (2010) εξέτασε την χρησιμότητα της ανάλυσης αυτής της μεθόδου (AVO) σε υδρίτες μεθανίου που απαντώνται σε θαλάσσια και παγετώδη περιβάλλοντα μέσω της αναστροφής του ανακλαστήρα προσομοίωσης πυθμένα και του πλάτους έναντι μετατόπισης (BSR AVO). Ο Yang R et al. (2014) συνόψισε τα χαρακτηριστικά των ανταποκρίσεων της μεθόδου AVO των υδριτών μεθανίου, όσον αφορά την βαθμίδα, την αναχαίτιση και τον Λόγο Poisson. Με βάση τις ακουστικές διαγραφίες και την πετρογραφική ανάλυση, ο Qian et al. (2014) ολοκλήρωσε το πετροφυσικό μοντέλο, την σεισμική αναστροφή και την αναστροφή της μεθόδου AVO για να ποσοτικοποιήσει τις ελαστικές παραμέτρους, τον κορεσμό του υδρίτη και την κατανομή.

7.1.4 Σεισμικές Ιδιότητες

Οι σεισμικές ιδιότητες εξάγονται από τα σεισμικά δεδομένα βασιζόμενες σε διάφορους μετασχηματισμούς και επεξεργασίες, και δύναται να κατηγοριοποιηθούν στις σχετιζόμενες με το πλάτος, συχνότητα, φάση, κυματομορφή και εξασθένηση

ιδιότητες (Barnes, 2016; Brown, 1996), οι οποίες μπορούν να βρουν χρήση στον προσδιορισμό της λιθολογίας και στον χαρακτηρισμό των ταμιευτήρων. Με βάση την δύναμη της ανάκλασης, την μείωση του σεισμικού πλάτους και την στιγμιαία συχνότητα, οι Ojha & Sain (2009) προσπάθησαν να προσδιορίσουν τις ζώνες υδριτών μεθανίου και ελεύθερου αερίου στο πρίσμα επαύξησης του Makran. Ο Kim et al. (2015) εφάρμοσε την δύναμη ανάκλασης, την στιγμιαία ανάκλαση και την φασματική αποσύνθεση για να αναλύσει τις ζώνες υδριτών μεθανίου και του υπερκείμενου ελεύθερου αερίου στην λεκάνη Ulleung στην ανατολική θάλασσα. Ο Kumar et al. (2019) χρησιμοποίησε το στιγμιαίο πλάτος, την στιγμιαία συχνότητα, την στιγμιαία φάση και την μέση τετραγωνική ρίζα καθώς και χαρακτηριστικά της γλυκύτητας του πλάτους για να επιβεβαιώσει την εμφάνιση υδριτών μεθανίου στο πεδίο Mahanadi υπεράκτια της Ινδίας.

7.1.5 Σεισμόμετρο Ωκεάνιου Πυθμένα

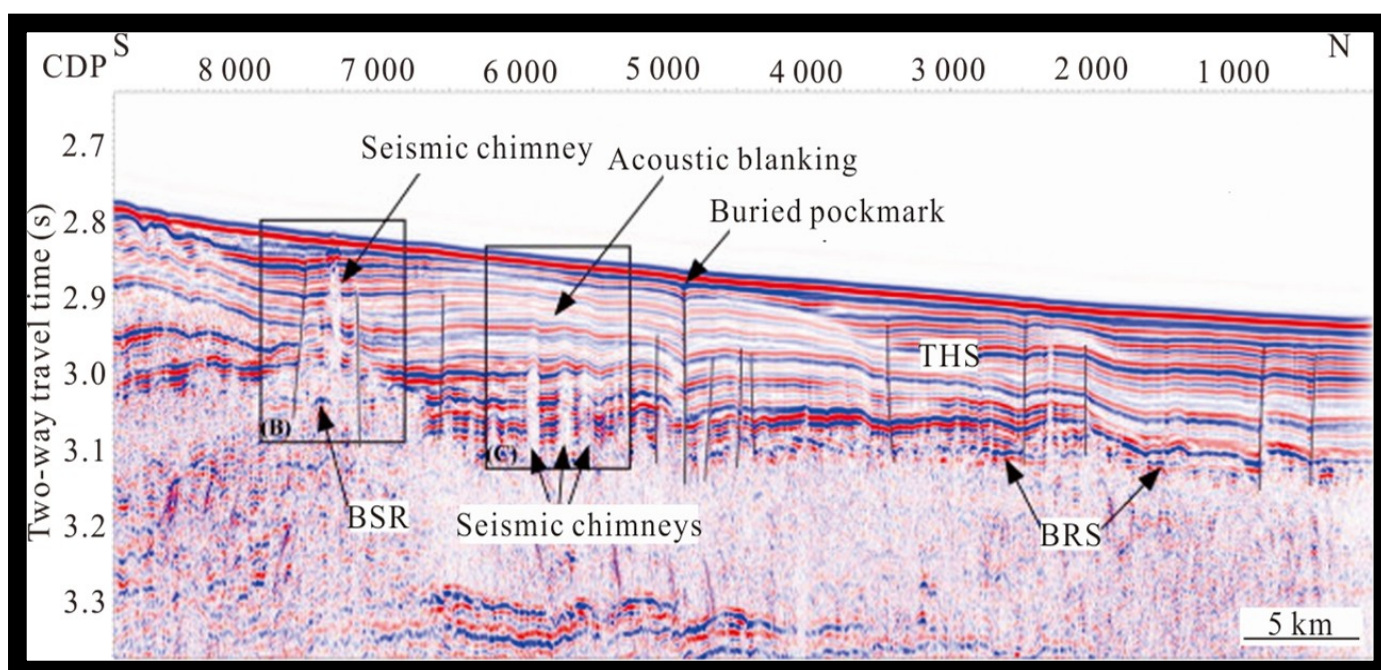
Λόγω της σύνθετης μορφολογίας των υδριτών μεθανίου, η διαφορετική κατανομή καθώς και ο διαφορετικός βαθμός κορεσμού των υδριτών μεθανίου μπορεί να δημιουργήσουν παρόμοιες σεισμικές αποκρίσεις έχοντα ως αποτέλεσμα, οι σεισμικές μέθοδοι ανάκλασης να μην μπορούν να καταστήσουν δυνατή την αναγνώριση τους. Για αυτό τον λόγο λοιπόν, αναπτύχθηκε η τεχνική του σεισμόμετρου ωκεάνιου πυθμένα. Πιο αναλυτικά, η τεχνική αυτή βασίζεται στην τοποθέτηση γεώφωνων στον πυθμένα του ωκεανού και έτσι δεν επηρεάζεται από τον θόρυβο και τις διαταράξεις, καθώς επίσης εξαλείφει και την επίδραση της εξασθένησης ενέργειας που προκαλείται από τον ωκεανό, αυξάνοντας έτσι την ανάλυση και την αναλογία σήματος-θορύβου (Jaiswal et al., 2006).

Η χρήση αυτής της τεχνικής καθιστά δυνατή την λεπτομερή απεικόνιση των γεωλογικών δομών κάτω από τον πυθμένα των ωκεανών και αυτή η δυνατότητα αποδίδεται στην χαμηλότερη ζώνη Fresnel. Επιπρόσθετα, η μέθοδος αυτή καταγράφει τα οριζόντια και κατακόρυφα συστατικά των σεισμικών κυμάτων, κάνοντας έτσι αποτελεσματική αυτή την μέθοδο ως προς τον προσδιορισμό της παρουσίας υδριτών μεθανίου και του ελεύθερου αερίου μέσω των επιμικών και εγκάρσιων σεισμικών κυμάτων (Liu & Li, 2021). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε από αρκετούς

επιστήμονες όπως ο Song et al., (2018) ο οποίος πραγματοποίησε ανάλυση δεδομένων αυτής της μεθόδου με βάση την οποία προχώρησε στην ποσοτικοποίηση των ζωνών υδριτών μεθανίου και του ελεύθερου αερίου στο Νότιο Περιθώριο των Νήσων Σέτλαντ στην Ανταρκτική.

7.1.6 Λοιπές Ενδείξεις

Η παρουσία υδριτών μεθανίου μπορεί να γίνει αντιληπτή και από άλλα σεισμικά χαρακτηριστικά όπως είναι οι υψηλές ταχύτητες, η ακουστική κάλυψη, οι καμινάδες αερίου, οι ακουστικές θολώσεις και πεδία διαφυγών ρευστών του πυθμένα στα σεισμικά προφίλ (Lu et al., 2017; Yoo et al., 2013; Gay et al., 2012; Faure et al., 2006; Chand & Minshull, 2003). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά στο σύνολο τους προκαλούνται από τις ειδικές ιδιότητες του συστήματος σχηματισμού των υδριτών μεθανίου. Ένας συνδυασμός αυτών των διαφορετικών χαρακτηριστικών μπορεί να βοηθήσει στην επιβεβαίωση της παρουσίας υδριτών μεθανίου και να μειώσει την αβεβαιότητα πρόβλεψης. Στην παρακάτω εικόνα γίνεται απεικόνιση των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών.



Εικόνα 21: Απεικόνιση διάφορων σεισμικών ενδείξεων που σχετίζονται με του υδρίτες μεθανίου (Yoo et al., 2013).

Πηγή: Yoo, D. G., Kang, N. K., Yi, B. Y., et al., 2013. Occurrence and Seismic Characteristics of Gas Hydrate in the Ulleung Basin, East Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 47: 236–247.

7.2 Μέθοδοι-Τεχνικές Παραγωγής

Διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής αερίου χρησιμοποιούνται για τους ταμιευτήρες υδριτών μεθανίου (μη συμβατικοί) και για τους συμβατικούς ταμιευτήρες φυσικού αερίου. Στην περίπτωση των συμβατικών ταμιευτήρων φυσικού αερίου, το φυσικό αέριο εμπεριέχεται σε ένα γεωλογικό στρώμα με φτωχή διαπερατότητα. Εν προκειμένω η αρχή εκμετάλλευσης που ακολουθείται είναι η δημιουργία ρωγμών έτσι ώστε το φυσικό αέριο να απελευθερωθεί από μόνο του.

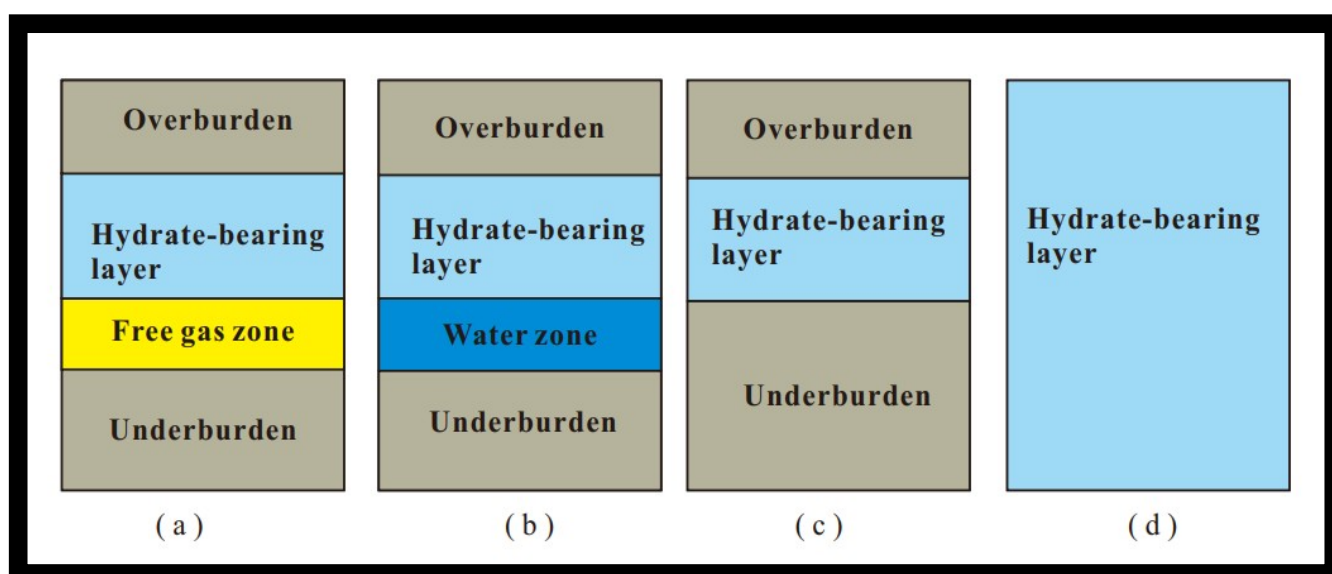
Το φυσικό αέριο αποτελεί το προϊόν της αποσύνθεσης των υδριτών μεθανίου, στην περίπτωση των μη συμβατικών ταμιευτήρων, μετά το σπάσιμο της συνθήκης ισορροπίας αυτών, κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι τεχνικές εκμετάλλευσης να διαφέρουν από αυτές των συμβατικών ταμιευτήρων αερίου.

7.2.1 Ταξινόμηση Ταμιευτήρων Υδριτών Μεθανίου

Η ταξινόμηση των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου πραγματοποιείται με βάση το γεωλογικό καθεστώς που επικρατεί στον εκάστοτε ταμιευτήρα και έχει ως απώτερο σκοπό την ανάπτυξη αποδοτικών στρατηγικών παραγωγής για την κάθε γεωλογική συνθήκη που επικρατεί ξεχωριστά (Moridis & Sloan, 2007: Moridis & Collett, 2013). Οι κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται οι ταμιευτήρες υδριτών μεθανίου είναι στο σύνολο 4.

Οι κατηγορίες 1 έως 3 αποτελούνται από υπερκείμενα και υποκείμενα γεωλογικά στρώματα στο γεωλογικό καθεστώς που επικρατεί. Ο ταμιευτήρας της 1^{ης} κατηγορίας απαρτίζεται από ένα ιζηματογενές στρώμα πλούσιο σε υδρίτες καθώς και

από μια υποκείμενη ζώνη ελεύθερου αερίου. Ο ταμιευτήρας της 2^{ης} κατηγορίας αποτελείται από ένα ιζηματογενές στρώμα που εμπεριέχει υδρίτες και έχει ως υποκείμενη μια ζώνη νερού. Ο ταμιευτήρας της 3^{ης} κατηγορίας χαρακτηρίζεται από ένα μόνο ιζηματογενές στρώμα που εμπεριέχει υδρίτες και χωρίς υποκείμενες ζώνες φάσεων ελεύθερων ρευστών. Ο ταμιευτήρας της 4^{ης} κατηγορίας αποτελείται από ένα αυτοτελές ιζηματογενές στρώμα πλούσιο σε υδρίτες.



Εικόνα 22: Ταξινόμηση των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου σε κατηγορίες

Πηγή: Cui, Y., et al. Advances in Geo-Energy Research 2018, 2(1): 53-62

7.2.2 Μέθοδος της Αποσυμπίεσης

Η τεχνική της αποσυμπίεσης χρησιμοποιείται με στόχο την μείωση της πίεσης των πόρων των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου και να επιτύχει χαμηλότερα επίπεδα αυτής σε σχέση με την πίεση στην φάση ισορροπίας των υδριτών μεθανίου. Όταν παρατηρείται πτώση της εξωτερικής πίεσης των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου, ο υδρίτης αποσυντίθεται για να διατηρήσει την πίεση ατμού. Ο ορισμός μιας οριακής τιμής λαμβάνει χώρα κατά την διαδικασία αποσυμπίεσης των υδριτών και έτσι οι

υδρίτες φυσικού αερίου δύναται να αποδομηθούν εφόσον έχει επιτευχθεί αυτή η οριακή τιμή. Γίνεται άμεσα αντιληπτό, εν προκειμένω, ότι η διαφορά πίεσης αποτελεί τον κινητήριο μοχλό της παραγωγής φυσικού αερίου (Ahn et al., 2011; Li et al., 2015c).

Στην μέθοδο της αποσυμπίεσης, η παραγωγή φυσικού αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με την μείωση της πίεσης παραγωγής χωρίς επιπρόσθετη διέγερση (Li et al., 2014a). Επομένως, η παραγωγή φυσικού αερίου από έναν ταμιευτήρα υδριτών μεθανίου με την μέθοδο της αποσυμπίεσης είναι γενικά αποδεκτή ως η πιο βέλτιστη από πλευράς κόστους αλλά και λόγω απλότητας στην εφαρμογή της (Khataniar et al., 2002). Ο ταμιευτήρας 1^{ης} τάξης θεωρείται ως το πιο πολλά υποσχόμενο απόθεμα, καθότι, η υποκείμενη ζώνη ελεύθερου αερίου εγγυάται την παραγωγή αερίου και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι σχεδόν ίδιες με αυτές της συνθήκης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου (Moridis et al., 2007). Η διάσπαση των υδριτών μεθανίου με την συγκεκριμένη μέθοδο δύναται να χωριστεί σε 3 στάδια:

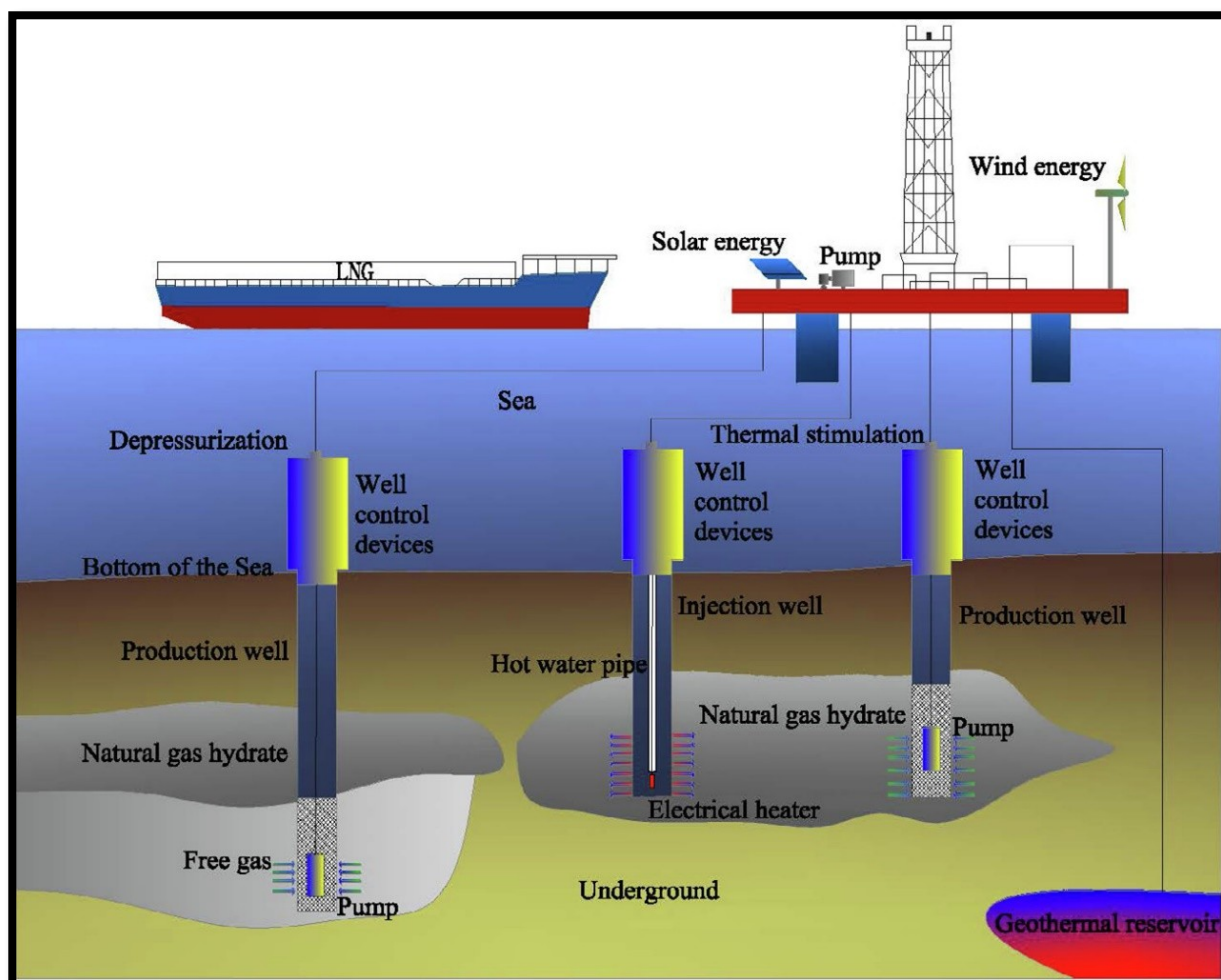
- 1) Πρώτο στάδιο: παραγωγή ελεύθερου αερίου. Με την πτώση πίεσης του συστήματος, το σχετιζόμενο ελεύθερο αέριο παράγεται γρήγορα και ο ρυθμός παραγωγής του αερίου αυξάνει γρήγορα.
- 2) Δεύτερο στάδιο: απελευθέρωση αερίου από την διάσπαση των υδριτών. Ο ρυθμός αποσύνθεσης των υδριτών μεθανίου είναι μεγαλύτερος εξαιτίας της μεγαλύτερης κλασματικής επιφάνειας.
- 3) Τρίτο στάδιο: απελευθέρωση πλεονάσματος ελεύθερου αερίου. Ο ρυθμός αποσύνθεσης σταδιακά μειώνεται με την μικρότερη αποσύνθεση της επιφάνειας.

7.2.3 Μέθοδος της Θερμικής Διέγερσης

Σχετικά με την τεχνική της θερμικής διέγερσης αυτή λαμβάνει χώρα στην περίπτωση των στρατηγικών παραγωγής της 2^{ης} τάξης των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου, όπου και συνδυάζεται με την τεχνική της αποσυμπίεσης για πιο βέλτιστα αποτελέσματα (Moridis et al., 2002). Η λογική της συγκεκριμένης μεθόδου είναι

απλή. Οι υδρίτες μεθανίου θερμαίνονται επί τόπου έως ότου η τοπική θερμοκρασία βρεθεί σε πιο απομακρυσμένα επίπεδα από την περιοχή σταθερότητας του υδρίτη. Όταν ο υδρίτης αποσυντίθεται, το παγιδευμένο αέριο ελευθερώνεται από τα κελιά νερού και ρέει μέσω της γεώτρησης για την ανάκτηση του. Η εξωτερική θέρμανση παρέχεται μέσω της γεώτρησης ή σημειακών πηγών. Η μέθοδος της θερμικής διέγερσης αποδομεί τους υδρίτες αυξάνοντας την θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία ισορροπίας των υδριτών. Σε αυτή τη μέθοδο, η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση και παραγωγή δεν πρέπει να ξεπερνά την ενέργεια που μπορούμε να λάβουμε από τα παραγόμενα αέρια, έτσι ώστε να πληρείται μια απλή οικονομική αρχή.

Αρνητικό πρόσημο της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι πραγματοποιώντας χρήση αυτής, χάνονται σημαντικές ποσότητες ενέργειας στο σημείο εισπίεσης και στον περιβάλλοντα χώρο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ένα και μόνο μικρό κλάσμα της εισπιεζόμενης ενέργειας να χρησιμοποιείται ορθά για την διάσπαση των υδριτών.



7.2.4 Μέθοδος Χημικών Αναστολέων

Προβαίνοντας στην εισαγωγή-εισπίεση ενός χημικού αναστολέα ακριβώς δίπλα στο ίζημα που φιλοξενεί τους υδρίτες έτσι ώστε να μετατοπιστούν οι συνθήκες ισορροπίας των υδριτών μεθανίου πέρα από αυτές της ζώνης ισορροπίας αυτών, είναι μια από τις επιλογές για την εκμετάλλευση αυτού του τύπου των κοιτασμάτων (Sun et al., 2002).

Διακρίνονται δύο κατηγορίες αναστολέων:

1) Θερμοδυναμικοί αναστολείς

Η παρούσα κατηγορία αναστολέων είναι μείζονος σημασίας όσον αφορά τις εφαρμογές που πραγματοποιούνται για την παραγωγή αερίου. Αυτού του τύπου οι αναστολείς χρησιμοποιούνται για την μείωση της πρωταρχικής φάσης ισορροπίας των υδριτών μεθανίου (Mozaffar et al., 2016; Du et al., 2019). Η μεθανόλη και η αιθυλενική γλυκόλη αποτελούν δύο από τους πιο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους θερμοδυναμικούς αναστολείς (Demirbas, 2010). Η χρήση της αιθυλενικής γλυκόλης έχει μελετηθεί περαιτέρω λόγω της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας της στην αγορά, την χαμηλή τοξικότητα και της καλύτερης απόδοσης στην προτροπή της διάσπασης των υδριτών λόγω της υψηλότερης πυκνότητας σε σχέση με την μεθανόλη (Dong et al., 2009). Εκτός από την αιθυλενική γλυκόλη και την μεθανόλη, το χλωριούχο νάτριο κατέχει και αυτό ιδιότητες που χαρακτηρίζονται από αναστέλλουσα δράση και είναι ευρέως διαδεδομένο στην φύση (Qi et al., 2012).

2) Κινητικοί αναστολείς

Τα κύρια συστατικά αυτού του τύπου των αναστολέων είναι τα πολυμερή. Αυτά έχουν την δυνατότητα να καθυστερούν τις διεργασίες της νουκλέωσης και ανάπτυξης των υδριτών μέσω της προσρόφησης επιφάνειας (Freer and Sloan, 2002; Shahnazar et al., 2018). Οι κινητικοί αναστολείς απαιτούν μικρότερες δόσεις και είναι πιο οικονομικοί από τους παραδοσιακούς θερμοδυναμικούς αναστολείς. Η χρήση αυτών είναι ευρεία σε συμβατικά καθεστώτα παραγωγής αερίου, ωστόσο η πρακτικότητα τους στην παραγωγή αερίου από υδρίτες μεθανίου πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω (Kelland, 2006; Prasad and Kiran, 2018).

7.2.5 Μέθοδος Ηλεκτρομαγνητικής Θέρμανσης

Στην συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται η παροχή ενέργειας στο κάτω μέρος της γεώτρησης με την χρήση μιας συσκευής ηλεκτρομαγνητικής θέρμανσης. Ο πιο συχνά εφαρμοστέος τρόπος αυτής της μεθόδου είναι η τοποθέτηση ηλεκτροδίων στον ανώτερο και κατώτερο ταμιευτήρα ακριβώς δίπλα στο ίζημα που εμπεριέχει του υδρίτες μεθανίου και κατά μήκος της κατεύθυνσης του πηγαδιού έτσι ώστε να θερμανθεί απευθείας ο ταμιευτήρας υδριτών φυσικού αερίου με εναλλασσόμενο ρεύμα (Li et al., 2008; Sysoev et al., 2010).

Θετικό πρόσημο αυτής της μεθόδου είναι το γεγονός ότι αποτελεί μια αντιπροσωπευτική μέθοδο επί τόπου θερμικής διέγερσης. Αυτή η τεχνική δύναται να προβεί σε εξάλειψη της απώλειας θερμότητας από την μεταφορά ρευστών στο κάτω μέρος της γεώτρησης μέσω της τοποθέτησης μετατροπών θερμότητας στο ίζημα που εμπεριέχει του υδρίτες (Chong et al., 2016; Li et al., 2018a). Επιπροσθέτως, πειραματικές μέθοδοι έχουν δείξει ότι η θέρμανση χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα ηλεκτρολυτών μειώνει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο (Li and Zhang, 2011).

Στα αρνητικά αυτής της μεθόδου εντάσσεται και το γεγονός ότι δεν μπορεί να αποφευχθεί το πρόβλημα της απώλειας μεγάλου μέρους της παραγόμενης θερμότητας εξαιτίας της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας των ιζημάτων που εμπεριέχουν τους υδρίτες. Ακόμη, η εγκατάσταση καθώς και η συντήρηση του απαραίτητου



εξοπλισμού καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη και ο εξοπλισμός καταναλώνει ένα μεγάλο ποσό ενέργειας.

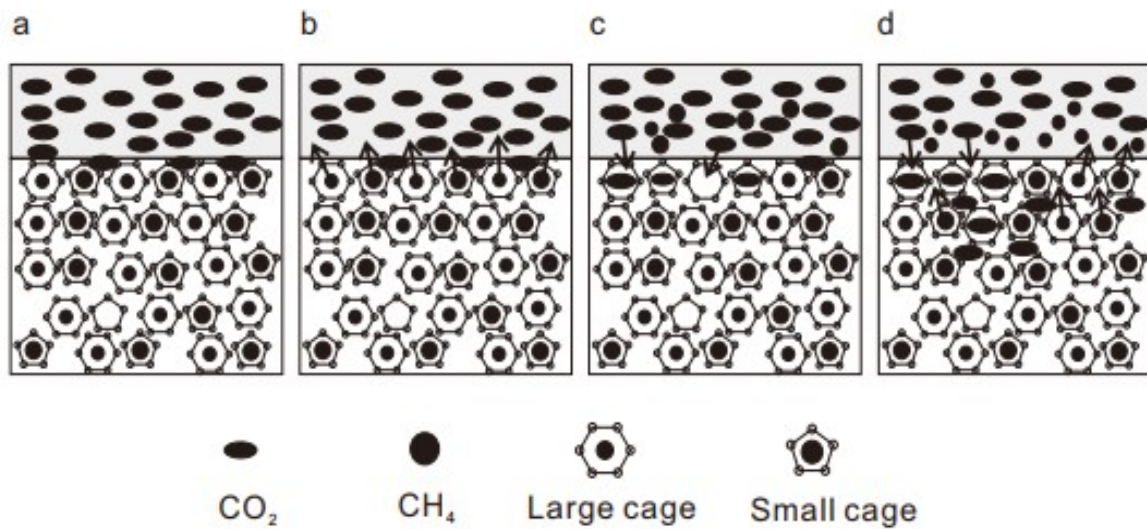
7.2.7 Μέθοδος Αντικατάστασης CO₂ – CH₄

Η μέθοδος αντικατάστασης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί την πιο πολλά υποσχόμενη μέθοδο, και αυτό γιατί θεωρείται μια μέθοδος του τύπου win-win για την πραγματοποίηση της εκμετάλλευσης των υδριτών μεθανίου (Goel, 2006).

Η θερμοδυναμική εφικτότητα αυτής της μεθόδου, δηλαδή της αντικατάστασης των μορίων του μεθανίου από αυτά του διοξειδίου του άνθρακα έχει πλήρως αποδειχθεί από αρκετές σχετικές μελέτες. Από πλευράς θερμοδυναμικής, και οι δύο τύποι μορίων σχηματίζουν υδρίτες κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και η ενθαλπία του σχηματισμού υδριτών διοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλότερη από αυτή του σχηματισμού υδριτών μεθανίου. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα είναι πιο σταθεροί από αυτούς του μεθανίου κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Li et al., 2016).

Παρακάτω αναλύεται ένας μηχανισμός που προτάθηκε από τον Yuan (2012) για την αντικατάσταση CO₂-CH₄ στα ιζήματα που εμπεριέχουν υδρίτες. Ο μηχανισμός απαρτίζεται από τα εξής 4 βήματα:

- 1) Πραγματοποίηση διάχυσης των μορίων CO₂ στην επιφάνεια των υδριτών μεθανίου σε πορώδες μέσο, η οποία και θα προβεί σε διατάραξη της σταθερότητας της δομής του υδρίτη μεθανίου.
- 2) Λαμβάνει χώρα διάσπαση του υδρίτη μεθανίου και τα μόρια αυτού διαφεύγουν από τα μικρά και μεγάλα κελιά του.
- 3) Επαναταξινόμηση του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στα κελιά του υδρίτη. Στον υδρίτη που δημιουργήθηκε ξανά, τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα εισέρχονται κυρίως στα μεγαλύτερα κελιά του υδρίτη και τα μόρια του μεθανίου δύναται να εισέλθουν και στα μικρά και στα μεγάλα κελιά του υδρίτη, αλλά κυρίως εισέρχονται στα μικρότερα.
- 4) Διάχυση των μορίων του μεθανίου από την επιφάνεια του υδρίτη στην αέρια φάση και διάχυση των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα σε βαθύτερα ιζηματογενή στρώματα που εμπεριέχουν υδρίτες.



Εικόνα 24: Σχηματική Απεικόνιση της μεθόδου αντικατάστασης CO₂-CH₄ σε έναν υδρίτη (After Yuan, 2012).

Πηγή: Cui, Y., et al. Advances in Geo-Energy Research 2018, 2(1): 53-62

Type of NGH exploitation method	Advantages	Limitations
Depressurization method	Low economic cost, Continuous exploitation	Ice formation, Secondary NGH formation, Reservoir subsidence, Large sand production
Steam injection method	Rapid thermal action, good effect of NGH decomposition	Large heat loss, Low thermal efficiency, Gas dilution
Hot water injection method	Rapid thermal action, good effect of NGH decomposition	Large heat loss, Low thermal efficiency
Hot brine injection method	Reduction of hydrate equilibrium temperature, suppression of secondary hydrate formation	Large heat loss, Low thermal efficiency
Electromagnetic heating method	Precise heating, high thermal efficiency	Complex equipment, high energy consumption
Microwave heating method	Increase of reservoir permeability, microwave impact on hydrate, synergistic thermal effect of microwave and water	Destruction of hydrate structure, reservoir stability, high energy consumption
CH ₄ in-situ oxidation method	Convenience, wide range of sources, high thermal efficiency	Complex equipment, equipment safety, gas explosion
Thermochemical in-situ heat generation method	High thermal efficiency, CO ₂ reservoir restoration	Injection cost, destruction of hydrate structure, wellbore blockage
Chemical inhibitor injection method (both THIs and KHIs)	Prevent ice formation or secondary NGH formation, Continuous exploitation	High economic cost, Serious environmental impact
CO ₂ replacement method (pure CO ₂)	CO ₂ sequestration, Reservoir renovation	Lower CH ₄ recovery, high CO ₂ cost
CO ₂ replacement method (mixed CO ₂)	Higher CH ₄ recovery, CO ₂ sequestration, Reservoir renovation	High mixed gas separation cost, Complicated operation

Εικόνα 25: Συγκριτική απεικόνιση των διαφορετικών μεθόδων εκμετάλλευσης υδριτών μεθανίου

Πηγή: Y. Liang et al. / Journal of Cleaner Production 261 (2020) 121061

7.3 Δοκιμές Πεδίου Υδριτών Μεθανίου Παγκοσμίως

Οι προαναφερθείσες τεχνικές εκμετάλλευσης μπορεί να καλλιεργούν μια ρεαλιστική προσέγγιση ως προς την δυνατότητα εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου, ωστόσο δεν παύει να υπάρχει και ο παράγοντας του αρνητικού πρόσημου για την κάθε μια από αυτές τις τεχνικές όπως η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, χαμηλή ανάκτηση αερίου, χαμηλός ρυθμός παραγωγής και διάφορα άλλα περιβαλλοντικά ζητήματα.

Πιο συγκεκριμένα στο κομμάτι της εκμετάλλευσης, καλύτερη τεχνική δύναται να αποτελέσει αυτή που συνδυάζει τις μεθόδους που αναφέρονται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αποδοτικότητα στην παραγωγή αερίου, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και περαιτέρω επιτάχυνση της παραγωγής αερίου. Σε παγκόσμια κλίμακα, έχει λάβει χώρα μια σειρά από δοκιμές οι οποίες περιλαμβάνουν διάφορα γεωτρητικά προγράμματα σχετικά με την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου στο πεδίο. Ένας αξιοσημείωτος αριθμός δειγμάτων έχει ληφθεί από ιζήματα που εμπεριέχουν υδρίτες, έτσι ώστε να διαπιστωθούν τα επί τούτου χαρακτηριστικά και οι ποσότητες των υδριτών μεθανίου στους ταμιευτήρες, καθώς και οι μηχανικές και γεωφυσικές παράμετροι.

Σχετικά με τις δοκιμές εκμετάλλευσης κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου στο πεδίο, 4 χώρες πραγματοποίησαν 9 δοκιμές οι οποίες περιλάμβαναν 3 δοκιμές εκμετάλλευσης υδριτών σε παγετώδες περιβάλλον στον Καναδά, 1 δοκιμή εκμετάλλευσης στην Αμερική σε παγετώδες περιβάλλον, 2 δοκιμαστικά πεδία στον υποθαλάσσιο χώρο στην Ιαπωνία και 2 δοκιμαστικά πεδία το ένα σε παγετώδες περιβάλλον και το άλλο σε υποθαλάσσιο περιβάλλον ανοιχτά της Κίνας.

Μέχρι σήμερα 7 δοκιμές πεδίου εκμετάλλευσης υδριτών μεθανίου για την παραγωγή αερίου με την μέθοδο της αποσυμπίεσης έχουν λάβει χώρα. Το πιο συχνό πρόβλημα που συναντάται κατά την διαδικασία της εκμετάλλευσης είναι η παραγωγή άμμου. Παρά την λήψη όλων των απαραίτητων μέτρων για τον έλεγχο της άμμου τα αποτελέσματα δεν είναι ιδανικά. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο έχουν σταματήσει οι δοκιμές εκμετάλλευσης σε κάποιες περιπτώσεις. Η δοκιμή εκμετάλλευσης στο πεδίο με τον καλύτερο έλεγχο άμμου είναι αυτή που έχει λάβει χώρα στο Nankai Trough

Σύμφωνα με την δοκιμή εκμετάλλευσης στο πεδίο υδριτών μεθανίου χρησιμοποιώντας την μέθοδο αντικατάστασης CO₂, η χαμηλότερη αντικατάσταση του διοξειδίου του άνθρακα δύναται να σχετίζεται με το εύρος της αποσυμπίεσης, τον ρυθμό εισπίεσης του αερίου και την δομή των υδριτών μεθανίου στα ιζήματα που τους φιλοξενούν. Επιπρόσθετα, πραγματοποιώντας ανάλυση του αποτυπώματος της αποσυμπίεσης στην αντικατάσταση του μορίου του μεθανίου από το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα και βελτιστοποιώντας την αναλογία εισπίεσης του CO₂ με άλλα αεριούχα ρευστά απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Summary of global NGH field exploitation tests.

Time	Trial location	Reservoir depth (below the surface)	Permafrost or submarine area	Reservoir type	Exploitation method	Duration	Cumulative gas production (m ³)	Daily gas production (m ³)	Reason of stopping production
2002	Mallik site (Canada) ^a	About 900 m	Permafrost	Sand	Thermal fluid circulation method	125 h	516	94	Low efficiency
2007	Mallik site (Canada) ^b	About 1100 m	Permafrost	Sand	Depressurization method	12.5 h	830	1600	Sand production
2008	Mallik site (Canada) ^b	About 1100 m	Permafrost	Sand	Depressurization method	6 d	13,000	2200	Sand production
2012	Alaska North Slope (USA) ^c	About 700 m	Permafrost	Sand	CO ₂ replacement method + depressurization method	30 d	24,000	800	
2013	Nankai Trough (Japan) ^d	About 300 m	Submarine area	Sand	Depressurization method	6 d	119,000	20,000	Sand production
2017	Nankai Trough (Japan) ^e	About 350 m	Submarine area	Sand	Depressurization method	12 d with first well; 24 d with second well	41,000 m ³ of first well; 223,000 m ³ of second well	3400 m ³ with first well; 9270 m ³ with second well	Sand production of first well; Active stopping of second well
2011	Muli Basin (China) ^f	146–305 m	Permafrost	Silty sand/ Sand/ Argillaceous soil	Depressurization method + Thermal stimulation method	101 h	95	22.62	
2016	Muli Basin (China) ^f	340–350 m	Permafrost	Silty sand/ Sand/ Argillaceous soil	Depressurization method	23 d	1078.4	46.89	
2017	Shenhu Area (China) ^g	203–277 m	Submarine area	Argillaceous silt	Formation fluid extraction method	60 d	309,000	5151	Active stopping

Εικόνα 26: Απεικόνιση σύνοψης των δοκιμών εκμετάλλευσης υδριτών μεθανίου σε παγκόσμια κλίμακα

**Πηγή: Progress and challenges on gas production from natural gas hydrate-bearing sediment
Yunpei Liang, Youting Tan, Yongjiang Luo*, Yangyang Zhang, Bo Li**



8. Συμπεράσματα

Η εκμετάλλευση κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου μπορεί να παρέχει καλές προοπτικές στο άμεσο μέλλον όσον αφορά τον παγκόσμιο ενεργειακό χάρτη, ωστόσο υπάρχουν αρκετές ακόμη προκλήσεις στην διαδικασία παραγωγής αερίου. Παρά το γεγονός ότι έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι εκμετάλλευσης για τους υδρίτες φυσικού αερίου και οι οποίες έχουν μελετηθεί ευρέως, θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω εργαστηριακές δοκιμές για την επιβεβαίωση της εφικτότητας των μεθόδων αυτών καθώς και της βελτιστοποίησής τους. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να λάβουν χώρα δοκιμές πεδίου που θα επιβεβαιώνουν την αποδοτικότητα των μεθόδων εκμετάλλευσης και αυτό διότι οι εργαστηριακές δοκιμές από μόνες τους είναι περιορισμένης κλίμακας.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν διεξαχθεί αρκετές δοκιμές πεδίου σε βραχυπρόθεσμο χρονικό διάστημα εκμετάλλευσης κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου οι οποίες βασίστηκαν πάνω σε εργαστηριακά και αριθμητικά δεδομένα και αποτελέσματα. Το συμπέρασμα που προκύπτει από αυτές τις δοκιμές είναι ότι καμία μέθοδος εκμετάλλευσης δεν έχει αποδειχθεί ότι καθίσταται εφαρμόσιμη για μακροπρόθεσμη εμπορική εκμετάλλευση κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου. Ακόμα και σήμερα αποτελεί σημαντική πρόκληση το γεγονός της εμπορικής ταύτισης της παραγωγής αερίου από ταμιευτήρες υδριτών μεθανίου.

Επομένως, θα πρέπει να καταστεί κατανοητό το γεγονός ότι, η εφικτότητα μιας μεθόδου εκμετάλλευσης κοιτασμάτων υδριτών φυσικού αερίου δεν περιλαμβάνει χρήση της μεθόδου αυτής κάθε αυτής. Τα χαρακτηριστικά του ταμιευτήρα επίσης επηρεάζουν την εφικτότητα της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου. Είναι απαραίτητη λοιπόν η προϋπόθεση της περαιτέρω εμβάθυνσης στο γνωστικό κομμάτι σχετικά με τις γεωφυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ταμιευτήρων υδριτών μεθανίου με διαφορετικές κατηγορίες ως προς την ταξινόμηση τους καθώς και τα χαρακτηριστικά παραγωγής του αερίου για διαφορετικές μεθόδους εκμετάλλευσης με βάση τις διαφορετικές ταξινομήσεις των ταμιευτήρων υδριτών φυσικού αερίου.



Η βελτιστοποίηση της αρχικής τεχνολογίας και ο συνδυασμός διαφόρων μεθόδων εκμετάλλευσης είναι πλέον η νέα τάση που αναπτύσσεται όσον αφορά την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων υδριτών μεθανίου με γνώμονα πάντα την οικονομική απόδοση και τα περιβαλλοντικά αποτυπώματα.

E. D. Sloan Jr., “Gas hydrates: review of physical/chemical properties,” *Energy & Fuels*, vol. 12, no. 2, pp. 191–196, 1998.

E. D. Sloan Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 3rd edition, 2006.

Cicerone RJ, Oremland RS. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem Cycles* 1988;2:299–327.

Seol J, Lee H. Natural gas hydrate as a potential energy resource. From occurrence to production. *Korean J Chem Eng* 2013;30:771–86.

Zatsepina OY, Buffett BA. Phase equilibrium of gas hydrate: Implications for the formation of hydrate in the deep sea floor. *Geophys Res Lett* 1997;24:1567–70.

Collett, T.S., Johnson, A.H., Knapp, C.C., and Boswell, R., 2009, Natural gas hydrates—A review, *in* Natural gas hydrates—Energy resource potential and associated geologic hazards, ed. Collett, T.S., Johnson, A.H., Knapp, C.C., and Boswell, R.: American Association of Petroleum Geologists Memoir 89, p. 146–219.

U.S. Geological Survey Alaska Gas Hydrate Assessment Team, 2013, National Assessment of Oil and Gas Project—Geologic assessment of undiscovered gas hydrate resources on the North Slope, Alaska: U.S. Geological Survey Digital Data Series 69–CC, 100 p.

A.V. Milkov, “Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates”, *Marine Geology*, 167, 29–42.

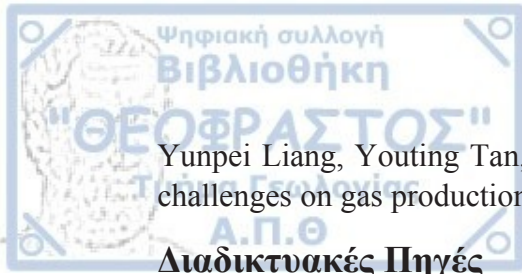
V. Lykousis S.Alexandri J.Woodside G.de Lange A.Dahlmann C.Perissoratis K.Heeschen Chr.Ioakim D.Sakellariou P.Nomikou G.Rousakis D.Casas D.Ballas G.Ercilla, “Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander mountains (Eastern Mediterranean Sea)”, *Marine and Petroleum Geology* 26 (2009) 854–872.

A.V. Milkov, “Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?”, *Earth-Science Reviews*, 66, 183–187.

A.V. Milkov, R. Sassen, “Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces”, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1–11.

Yang, R., Yan, P., Wu, N. Y., et al., 2014. Application of AVO Analysis to Gas Hydrates Identification in the Northern Slope of the South China Sea. *Acta Geophysica*, 62(4): 802–817.

Cui, Y., Lu, C., Wu, M., Peng, Y., Yao, Y., Luo, W. Review of exploration and production technology of natural gas hydrate. *Advances in Geo-Energy Research*, 2018, 2(1): 53–62, doi: 10.26804/ager.2018.01.05.



Yunpei Liang, Youting Tan, Yongjiang Luo*, Yangyang Zhang, Bo Li Progress and challenges on gas production from natural gas hydrate-bearing sediment.

Διαδικτυακές Πηγές

- https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_hydrate_stability_zone
- https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-64308-9_12
- <https://www.britannica.com/science/mud-volcano>
- https://en.wikipedia.org/wiki/Mud_volcano
- <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/mud-volcano>