

海洋天然气水合物勘探与开采研究进展

刘玉山, 祝有海, 吴必豪

(中国地质科学院矿产资源所, 北京 100037)

摘要:海底水合物是一种重要的新型能源矿产,曾认为在未来 20~30 年内不具开采价值,但是现在这种看法已经改变,美国和日本政府现正筹划进行试验性开采。近年科技界已经研究出适合于从深海水合物中开采甲烷气体的工艺技术和方法。目前,降压法已被证明是一种较为经济有效的方法。引述了日本天然气水合物勘探和开采纲要 MH21,详细说明其开采试验的计划和设计。

关键词:天然气水合物;海底水合物;水合物的开采

中图分类号:TE53

文献标识码:A

天然气水合物是一种由甲烷等气体与水分子组成的冰雪状的晶体物质。其形成和赋存于低温高压条件下,并广泛分布于世界大洋和内陆湖海的海底以及极地的永久冻土带,被认为是 21 世纪最有远景的新能源。海洋型天然气水合物常常以侵染状、层状或块状形式赋存于水深 300~3 000 m 甚或更深的陆坡深水沉积物中。依据最新和较为保守的估算,全球海底的天然气水合物所蕴藏的甲烷气体约为 $2.8 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (2 800 万亿 m^3),比全世界天然气的总储量 ($0.18 \times 10^{15} \text{ m}^3$ 或 180 万亿 m^3) 大得多。

1 对海底水合物开采的新认识

海底天然气水合物虽然分布广,资源量大,但由于其在岩层中的含量低,埋藏深等原因,一度曾被认为 20~30 年内不具开采价值。然而现在的科技界已有重新的认识。随着现代工业对能源不断增加的需求,传统的石油天然气已供不应求,迫使工业大国积极寻求新型的代替能源。另外,

近几年深海采油工艺技术的进步也使得海底水合物的开采在技术上成为可能,开采费用也有所降低。特别是美日加等国在 2002 和 2008 年对加拿大马更些三角洲的 Mallik 陆上冻土层的水合物成功进行了二度开采试验,使人们看到了开采的可行性。

近年来,美国、日本、印度等加紧了对海洋天然气水合物的开发进行地质勘探和工艺技术上的准备,而且日、美等国也把开采试验的时间表列入了国家的研究和开发纲要^[1](图 1)。与此同时,科技界也明显加大了对海洋天然气水合物资源开发的可解性研究,在水合物地质及其开采技术上取得了若干新成果。目前,水合物的勘查已进入开发研究的新阶段。

1.1 海洋天然气水合物资源总量的最新评估

20 世纪八九十年代,科学家对全球天然气水合物资源总量作了过高的估算(如 1981 年 McIver 估算的 CH_4 为 $3.01 \times 10^{17} \text{ m}^3$)。那时主要是根据陆缘和海岛近海普遍分布有水合物估计的。

图 2 显示的是 Kvenvolden^[3]估算的全球水合物资源的总量,该数值超过了全球化石能源(油气煤等)的资源量。

收稿日期:2012-05-26

作者简介:刘玉山(1935—),男,研究员,主要从事实验矿物岩石学、大洋结壳和天然气水合物方面的研究工作。

E-mail:yushan613@gmail.com

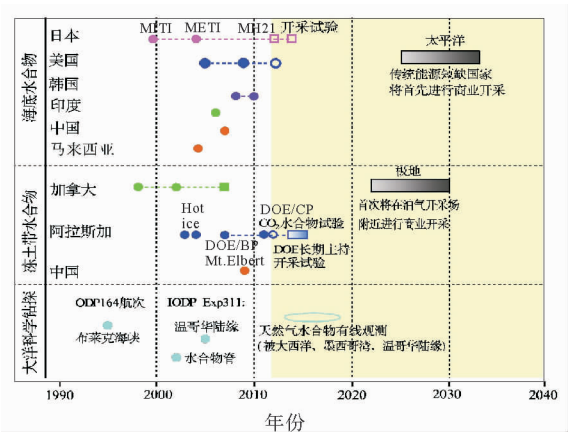


图 1 世界各国关于勘探和开采天然气水合物的计划(据文献[1])

Fig.1 Gas hydrate R & D program and schedules in some main countries (from reference [1])

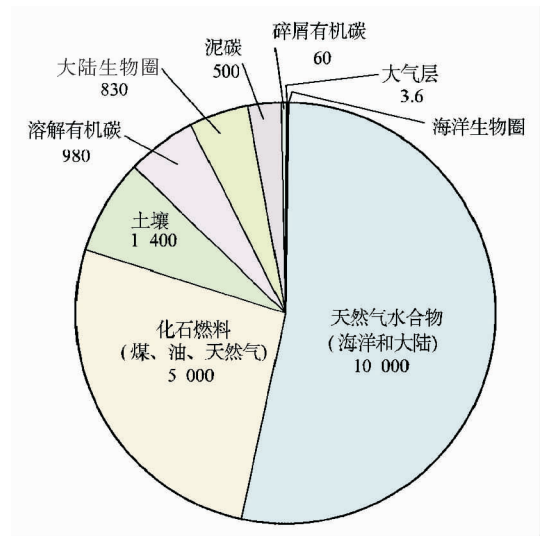


图 2 天然气水合物资源总量占全球碳资源的份额

Fig. 2 Distribution of natural gas hydrate in the global carbon resources

后来在执行大洋钻探和深海钻探计划中完成了几千个深海钻孔,获取了 250 km 的岩心,证明在 BSR 分布的海域不一定都存有水合物,水合物稳定带也不意味着都是水合物赋存带。因此,2000 年后的估算值比原来减少了 2 个数量级。Milkov 和 Sassen^[3] 以大西洋陆缘作参照,设定水合物稳定带的 20% 有水合物,岩层中水合物的填充度为 1%~5%,推算出的全球水合物中甲烷总量为 $(1\sim5)\times10^{15}\text{ m}^3$ (即 1 000 万亿~5 000 万亿

m^3)。近几年 Boswell 和 Collett^[4] 综合前人资料并经数字模拟认为,蕴藏于海底水合物中的 CH_4 (称为原位气体 GIP, gas in place) 的总量约为 $2.83\times10^{15}\text{ m}^3$ (10^5 TCF) 这个量比较合理。这 2 个评估数值与 2009 年美国能源部 $10^5\sim10^6\text{ TCF}$ 估算的下限基本一致。因此,全球水合物的资源总量为 $n\times10^{15}\text{ m}^3$ 是比较合理的。

Boswell 和 Collett^[4] 认为,大多数存在于海底下不渗透层中的侵染状水合物因其在岩层中的含量太低(孔隙填充度 $<10\%$),可能不具有经济开发价值;从资源前景来看,具有开采价值的“资源级”海洋天然气水合物的资源总量约为 $280\times10^{12}\text{ m}^3$,即 280 万亿 m^3 (10^4 TCF)。大陆冻土带中“资源级”水合物资源总量约为 $2.8\times10^{12}\text{ m}^3$ 。即使这一最保守的估算值(海洋+冻土带资源级水合物)仍然是全球天然气总储量的 1.56 倍,为全世界年消耗天然气量的 100 倍。

1.2 海洋天然气水合物的分类

通常,天然气水合物分作海洋型和大陆型两大类,海洋型水合物又分为生物成因和热解成因的。Max 和 Dillon^[5] 依据生成水合物的甲烷运移方式把海洋型水合物矿床划分为扩散型(diffuse type)与集束型(focuse type)。前者的水合物呈分散侵染状,后者多呈脉状和块状。而 Milkov 和 Sassen^[3] 则根据水合物产出的地质环境(主要是岩石地层和构造),把水合物矿床分为成岩型矿床、构造型矿床、复合型矿床(形成于渗透性岩层,但流体又是由断层等构造通道运移上来的)三大类。

近十年来,对海底水合物类型的划分,人们越来越重视水合物特性与开发利用的关系,这就导致了海底水合物矿床的另一种分类法。Boswell 研究组最近以成矿的地质构造框架和含水合物沉积岩层的岩石特征(主要是渗透性)为基础,把海洋天然气水合物矿床划分为砂岩型矿床、破裂泥质岩矿床(fractured clay-dominated plays)、海床上(及近海床)的块状水合物矿床、非渗透性泥质岩中的低品位侵染状水合物矿床 4 类^[4,6]。后一类型的水合物数量最大,因为在陆缘沉积层中,大多数水合物均赋存在泥质岩系中。此外,还存在以砂岩和泥岩为围岩的复合型水合物矿床。海洋水合物的最新分类见图 3。

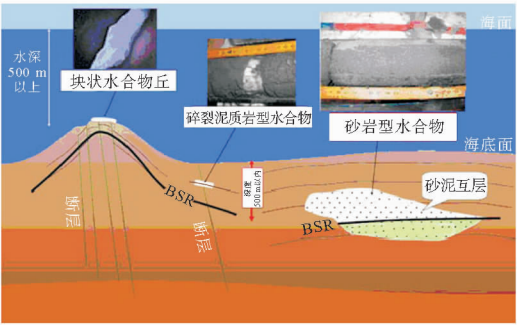


图 3 海洋天然气水合物的类型(据文献[1,6])

Fig. 3 Types of marine gas hydrate deposits

(from references [1,6])

1.3 天然气水合物资源的金字塔

进入 21 世纪以来,若干国家政府和科技界已把天然气水合物开采的研究和试验已提到了议事日程上。从资源的开发前景及开采的经济学而言,对水合物矿床类型进行排序就显得更重要和实际。2006 年 Boswell 和 Collett^[7] 依据全球 5 种类型水合物资源的开采前景,提出了一个天然气水合物资源金字塔的新概念(图 4)。位于金字塔顶端的水合物类型开采前景最好,但资源量最小,往下,随着资源量的增大,开采前景越差。

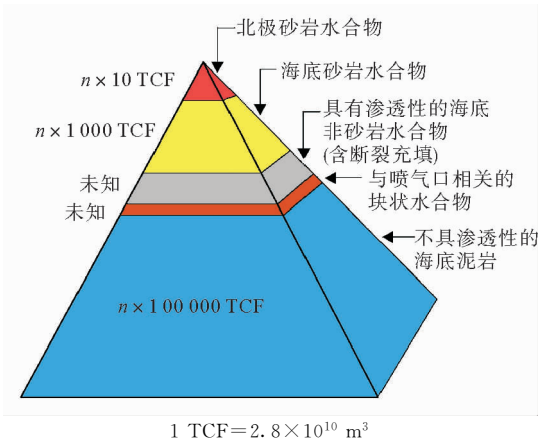


图 4 天然气水合物资源的金字塔 (据文献[7])

Fig. 4 The resources pyramid of natural gas hydrate

(from reference [7])

北极冻土带水合物 位于金字塔顶端的大陆冻土带水合物赋存在具有良好渗透性的砂岩层中,虽然占全球水合物资源的份额不大,却是全球

最先开采的水合物资源。前苏联在 20 世纪 60 年代就开采过西伯利亚的冻土带水合物矿田,加拿大也于 2002 和 2008 年对 Mallik 水合物完成了 2 次开采试验。未来几年美国将对阿拉斯加北坡的水合物进行长时间试验开采。据报道,那里可开采的水合物资源量约为 $2.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (85 万亿 ft^3)。

海底砂岩型水合物 位于金字塔中北极水合物之下的海底砂岩型水合物,是未来水合物资源开发的主要目标。这一地位是根据资源的质量和数量而定的。海底砂岩层具有良好的渗透性,赋存的水合物饱和度很高,在墨西哥湾高达 80%。日本于 2000—2004 年间做了试验开采准备,在南海海槽的砂岩型水合物分布区完成了科学实验钻井,并做了测井和真空取样,计划于 2014 年进行开采试验。此计划的实施将是世界上第 1 个对海洋水合物进行的深海开采试验。美国也计划于 2012 年对墨西哥湾北部的砂岩型水合物富矿进行真空取样钻探,为下一步的开采试验做准备。这类水合物甲烷的蕴藏量达 $28 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。

破裂泥质岩型水合物 一种非砂岩沉积层中的水合物,赋存水合物的沉积层是渗透性差的粉砂质泥岩,因遭到破裂而具有一定的渗透性。印度和墨西哥湾的钻孔中都遇见过这种填充于破碎裂隙中的水合物。水合物在岩层中的含量不是很高,但理论上可以从这类岩层中开采出相当多量的甲烷气体。

渗透性差岩层中的水合物(泥质岩型水合物) 这一类型的水合物处在资源金字塔的基底。此种渗透性差的泥质岩蕴含着全球绝大多数原位水合物(GIP 水合物)的资源量,尽管其储量非常大,但在目前条件下还似乎难以成为能进行经济开采的水合物。

2 海洋天然气水合物开采技术和方法

天然气水合物的开采实质上就是使地下的水合物分解,再将分解出来的甲烷气体抽到地面上来。依据水合物相平衡原理,天然气水合物的开采通常有降压法、热激法和试剂注入法 3 种基本方法^[8](图 5)。

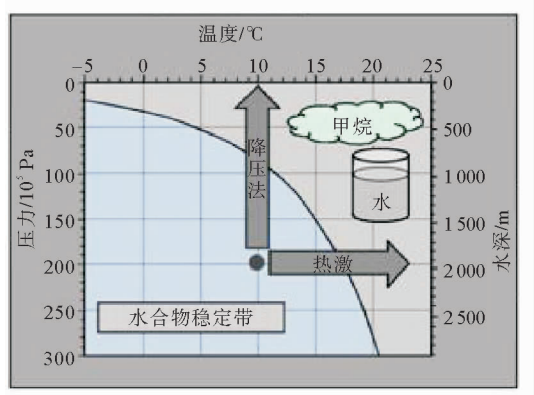


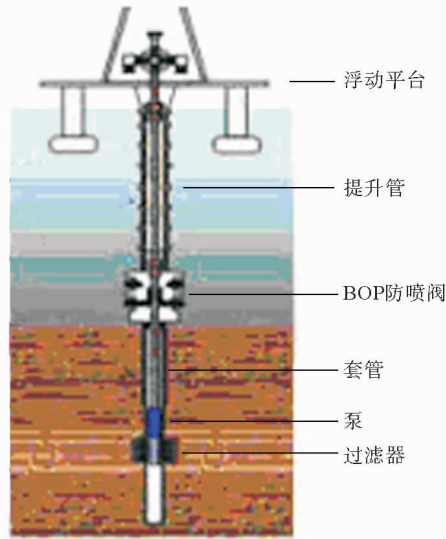
图 5 天然气水合物开采原理示意图

Fig.5 Methods for gas hydrate production

这 3 种开采方法近十年来已经被用于试验开采大陆上的水合物,如加拿大于 2002、2008 年两度对马更些三角洲冻土带的 Mallik 气田区水合物进行了试验开采。陆上试验开采的实践证明,降压法开采较为经济实用,且能够持久^[6]。

最近,美日计划中的海洋水合物试验开采也将采用降压法,只是海上开采的技术设备要比陆上的复杂些。除开采用的钻孔用具外,海上开采还需要一个浮动钻井平台以及套管、防喷和安全设备等。好在近年发展起来的深海油气开采技术可以借用到海底水合物开采上来。图 6 是日本设计的降压法海上开采设备。降压开采的简要工作原理是:由中心钻管对含水合物储层进行抽水使储层降压,水合物因压力降低而发生分解并释放出甲烷气和水。通过气液分离装置(过滤器)把气体分离出来,再通过外层管道将甲烷气体抽取到平台井口上。

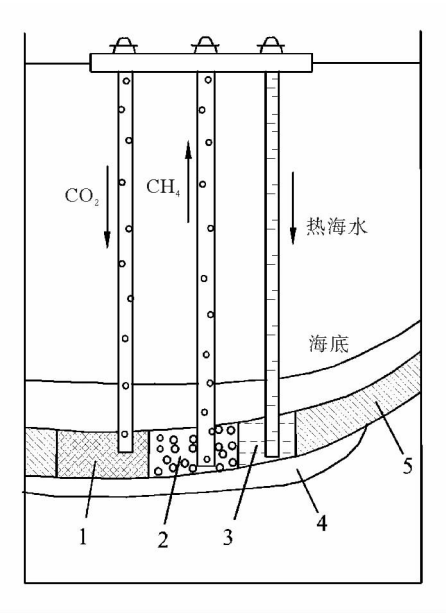
除上述降压法开采外,近年来国外科学家还提出了其他一些海底水合物开采方法。值得一提的是 CO₂ 水合物置换法。CO₂ 置换法类似于海上油气开采法^[9]。开采之前先在平台上向天然气水合物储层钻出 3 口井,由 1 口井向水合物储层注入高温海水,使天然气水合物分解。再经过另一井的密封套管提取分解出的甲烷气体(图 7)。气体采出后通过第 3 口井向井下注入 CO₂ 使之在地层中生成 CO₂ 水合物。这样,一方面可以填补采空的岩层,另一方面又可以把温室效应 CO₂ 气体固定在深部地层中,起到了所谓“固碳作用”。



注:图下部浅褐色为水合物层及水合物分解处

图 6 海洋水合物降压法开采的钻井技术设计示意图(据文献[6])

Fig.6 The drilling equipment for depressurization method of marine hydrate production (from reference [6])



1 CO₂ 水合物;2 分解出来的甲烷和水;3 注入的热海水;
4 游离气体层;5 天然气水合物

图 7 CO₂ 水合物置换法开采海底天然气水合物的设想

Fig.7 A design of CO₂ hydrate exchange method for hydrate production

3 海底水合物开采的数字模拟

近几年来数字模拟(numerical simulation)广泛应用于天然气水合物的研究中,特别是水合物开采的数字模拟方法已经成为水合物勘探和开采不可缺少的手段。

海底天然气水合物是一种赋存于海底沉积层中的特殊能源矿产,其开采方法不同于一般固体矿床,开采技术也更加复杂和困难,因此,海底水合物的开采和开发是科技界面临的一种新挑战。海底水合物矿层无法直接接触,深海钻探费用昂贵,最初开采尝试的成功机率不大,这些因素迫使科技界去寻找和研究一种合理的替代方法,用以进行开采前的先期评估。这就是近几年发展起来的数字模拟方法。数字模拟功能强大,方法灵活,与实地开采试验和实验室研究相比,成本也较低,因此,在评估水合物开采的潜力和制定开采设计方面起着重要的作用。这不仅能够提供矿区和实验室勘测工作的设计,还能提供无法观测的物理化学参数,回答诸多开采过程中各种参数的演变趋势等疑难问题。更为重要的是,可以帮助鉴定和选择水合物开采的靶区和“富矿带”。数字模拟已经在加拿大冻土带 Mallik 水合物的试验开采中证明了其有效和实用性。

近5年来科技界已经提出并制订了若干用于模拟水合物体系和水合物开采方面的数字模型(numerical models)。Moridis 等最近推荐了下列几种模型^[10]。

(1) 模拟水合物体系的数字模型

① TOUGH+HYDRATE code^[10]

② The MH21 code^[10]

③ The STOMP-HYD code^[10]

④ CMG-STARs (Computer Modelling Group)^[11]

⑤ The Hydrsim simulator^[12]

其中①和②模型经过了 Mallik 水合物热激开采观测数据的校正,并显示了很好的一致性,但是当用于长期开采的预测则偏差较大。现在已有所改进。

(2) 模拟水合物体开采所需的数据

所需数据分为3类:

① 地下矿藏通用的数据(略)。

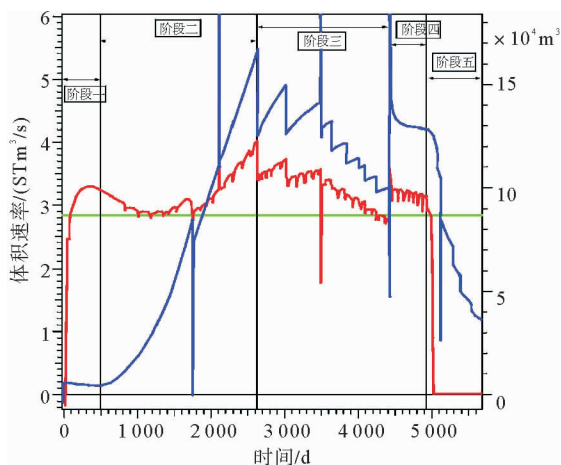
② 介质孔隙或破碎裂隙中存在固体水合物和流体体系的数据,主要是固体水合物对含水合物岩层的热学性质、流体性质及地球化学性质的影响。

③ 单一水合物数据,如水合物相图与 P/T 关系,相图与 H/T 关系,水合物形成、分解的动力学方程,固体水合物的热力学参数等。

此外,数字模拟还需要实验室测定一些数据,如水合物及含水合物岩石的热学性质,含水合物岩石的相对渗透性,含水合物岩石的毛细管压力,含水合物岩石的地质力学性质,含水合物岩石的地球物理性质等。

作为例子,这里引述 Reagan 等^[10]运用灵敏度分析(sensitivity analysis)评估2级水合物矿床(class 2,指水合物层下有含水层)的开采潜力。这里使用的开采方法为降压法。设定沿钻井的物质垂直运移速率为 $Q_M=19.2 \text{ kg/s}$,计算结果甲烷的生产速率可维持4000 d之久(图8)。

4 南海海槽天然气水合物的勘探与开采



注:蓝线表示钻井甲烷产出速率;红线是甲烷释出速率;绿线为甲烷平均产出速率。图形显示第1阶段后产气速率上升,储层释气速率虽呈锯齿状波动,但钻井产气速率仍然较高,直至4500 d逐渐变小。

图8 灵敏度分析模拟二级水合物矿床开采过程中甲烷产出速率的变化

Fig. 8 The variation in methane production rate, calculated by sensitive analysis

4.1 勘探与开采计划

南海海槽是日本近海天然气水合物成矿条件相对最好的一个地区,其BSR分布面积约占日本近海总BSR面积(44 000 km²)的四分之三,被誉为亚太最大的水合物远景区。南海海槽位于日本东南近海的四国岛盆地,是菲律宾板块向欧亚板块俯冲的产物。海槽分布于本州岛和四国岛以南、九州岛以东,呈NE向带状,绵延700 km,水最深处达4 800 m。菲律宾板块洋壳向下俯冲开始于晚中新世末至早上新世,并引起大面积增生楔和弧前盆地二类地质构造的形成。前者见于海槽轴以西、沿变形前锋分布;后者则位于增生楔与九州、四国和本州3岛之间(图9)。调查钻探表明,大量的BSR发现于弧前盆地沉积区,其次是增生楔沉积区。作为天然气水合物的富集带主要赋存于前一类地区,并与上新世沉积中心(也称沉积盆地)密切相关。图10为南海海槽东北部水合物富集区分布图,也是拟作为未来开采实验区的位置图。

日本在21世纪初制定了一个为期16年的研究开采海底水合物的发展规划(MH21 Methane Hydrate R&D Program)。该规划分为2个阶段执行。第1阶段,2000—2008年为调查与勘探阶

段,主要任务是通过地质调查、地震测量和钻探查找圈定水合物赋存带以及高饱和度的水合物分布带,这一阶段的计划业已完成,在南海海槽东部圈出了一些靶区^[13],估算其潜在甲烷资源量约1.14万亿m³(40 TCF),可满足日本国内14年的需要(表1);第2阶段,2009—2016年为勘探与试验开采阶段,其目标是完成海底水合物的试验开采。

表 1 第 1 阶段勘探探明的水合物中甲烷数量评估值

Table 1 The estimated methane resource in phase I

万亿 m ³			
含甲烷水合物层	甲烷量 (90%概率)	甲烷量 (中值概率)	甲烷量 (10%概率)
甲烷水合物富集带	0.176 9	0.573 9	1.114 8
非甲烷水合物富集带	0.106 7	0.567 6	1.220 8
总计	0.283 6	1.141 5	2.135 6

第2阶段的规划又分作2期,第1期,2009—2011年(3年)为海底水合物开采的准备期,其中包括陆上开采的长期试验(在美国阿拉斯加矿区)和海底开采的工艺技术与开采方法的准备;第2期,2012—2015年为正式的海底水合物开采试验期。2016年最终总结验证(表2)。

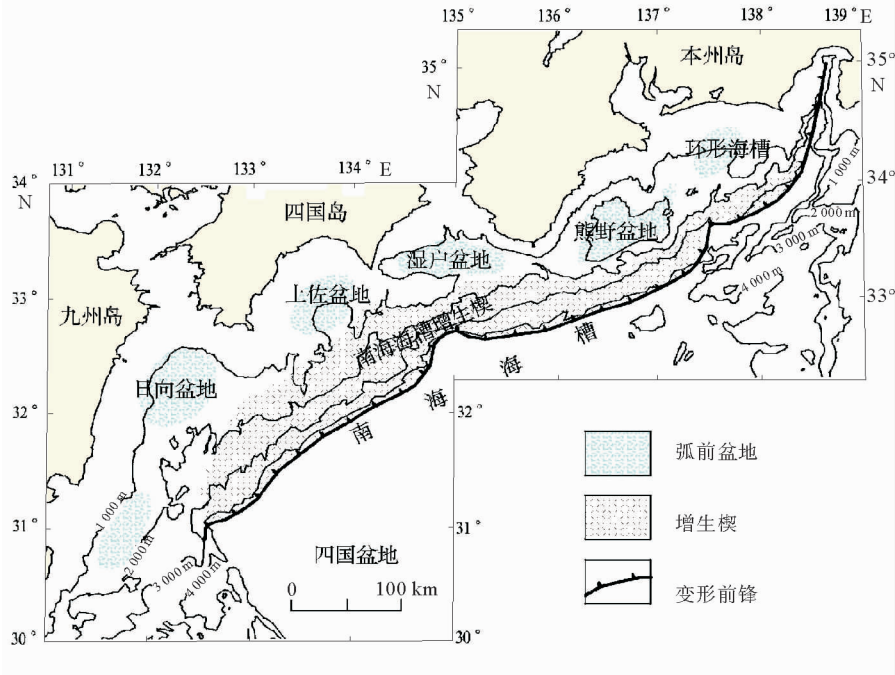
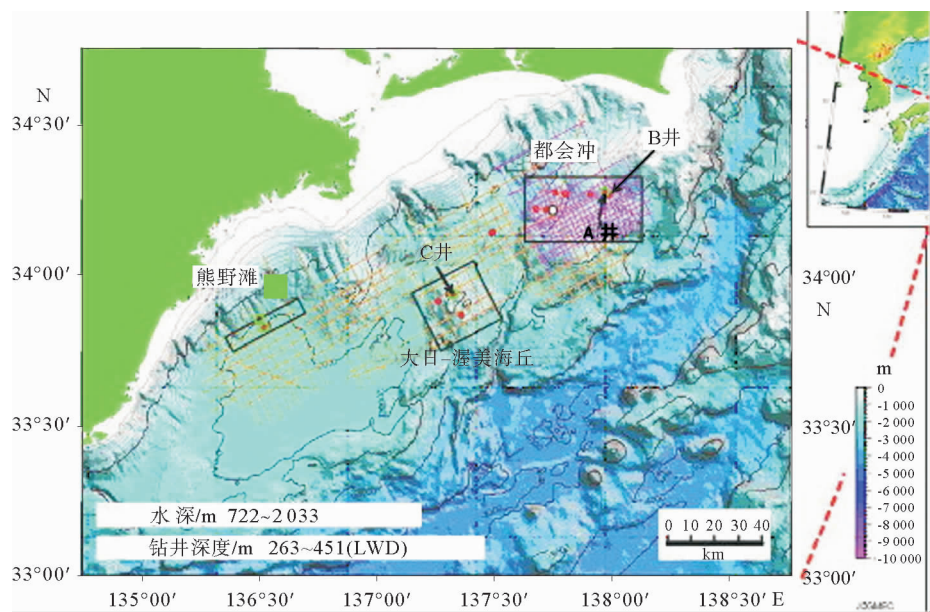


图 9 南海海槽位置
Fig. 9 The location of the Nankai Trough



红点为钻孔位置;红绿圈为取岩心的钻孔;橘色线为 2D、方块为 3D 测量区

图 10 南海海槽 3 个水合物开采试验选区及钻井位置 (据文献[13])

Fig. 10 Three exploration regions of the Nankai Trough for methane hydrate testing production (from reference [13])

表 2 第 2 阶段具体任务的设计和计划表
Table 2 Work plan and design for phase II

	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年	2016 年
陆上开采试验计划	Alaska 陆上开采长期试验							
海底开采试验准备	海底开采试验计划制定		开采试验的详细设计					
	确定开采试验的位置		开采试验的机械设备					
	确定开采试验的方法		试验准备分析检查					
海底开采试验计划	第 1 次海底开采试验				第 2 次海底开采试验			
R&D 开采试验论证	中间论证				最终论证			

4.2 开采试验设计

(1) 第 1 阶段(2000—2008 年)勘探成果

除系统的地震测量外,2000 年在南海海槽第 1 次钻到了水合物。之后从 2004 年起,依据发展纲要相继完成了 32 眼钻孔、原位测井 16 个、有线测井 2 个,有 6 个孔取到了水合物样并进行了实验室监测。根据对物探和钻探资料的分析,初步估算出南海海槽东部的水合物的潜在资源量(表 1),圈出了 3 个有远景的站位区,作为未来开采试验钻孔的候选位置(图 10)。这 3 个试验区的水深为 720~2 030 m。

(2) 试验开采区选择

水合物的开发和开采,即使是试验性的,均要优先选择“富矿带”(又称甲烷水合物富集带, methane hydrate concentrated zone),就是说水合物储层要具有一定的分布面积和厚度(即水合物储层应具有一定的资源量,比如甲烷量应 $>10^{10}$ m³,即 10 亿 m³),水合物的饱和度(填充度)也较高。日本是根据 BSR、强反射层、高波速异常、浊积砂岩层四列因素和指标选择富矿带的^[6]。其中,浊积砂岩层的存在是判断天然气水合物富矿带的主要标志。高饱和度水合物带在钻孔测井的综合剖面图上也清楚显现出来,该带的电阻率特

别高,砂岩层的孔隙度也明显高于含侵染状水合物的沉积层(图 11)。在第 2 阶段的初期,将从上述 3 个远景站位区中选择一个作为开采试验区,另 2 个作为后备区。

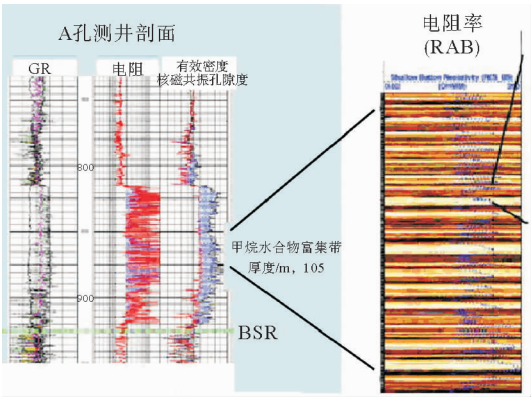


图 11 钻孔 A 测井柱状图(据文献[6])

Fig. 11 A well log showing the high electron resistivity and high density of the concentrated hydrate zone(from reference [6])

(3) 试验开采方法

根据在加拿大冻土带 Mallik 对水合物完成的两度开采试验所取得的经验,日本的这次开采试验也选择了降压法。当然,海底的降压法开采与陆上的不完全相同,设备更复杂些(图 6)。在降压法开采过程中,通过抽水使水合物储层降压、水合物分解并释出甲烷。具体的开采机理及开采钻井的技术设计见于图 12。此外,在钻井纲要里还提出了一种水平钻井的设计方案^[14](图 13)。

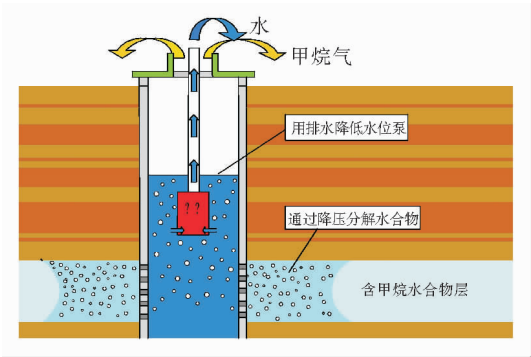


图 12 海洋水合物降压法开采钻井技术设计(据文献[6])

Fig. 12 A conceptual design of depressurization method for marine hydrate production (from reference [6])

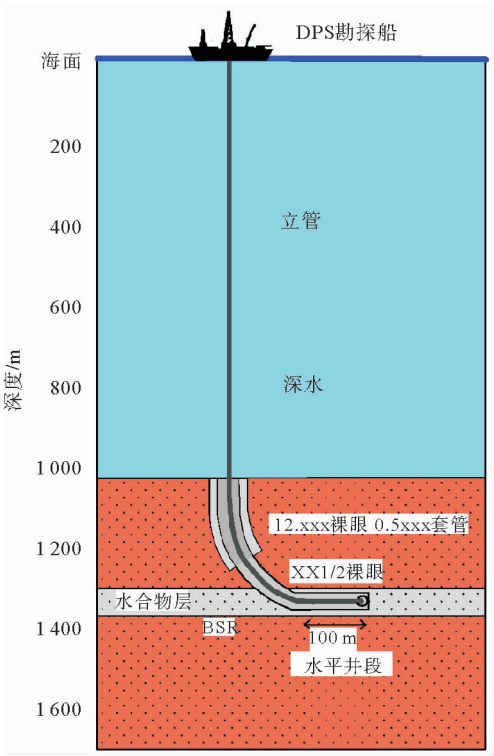


图 13 南海海槽水合物试验开采的水平钻井设计(据文献[14])

Fig. 13 A design of marine hydrate production by horizontal well (from reference [14])

参考文献:

[1] Ruppel C. MITEI natural gas report, supplementary paper 4 [J]. Methane hydrates and the future of natural gas, 2011, 6-16.

[2] Kvenvolden K A. Methne hydrate, a major reservoir of carbon in shallow geosphere[J]. Geochemical Geology, 1988, 71:41-51.

[3] Milkov A V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces[J]. Marine and Petroleum Geology, 2002, 19: 1-11.

[4] Boswell R, Collett T S. Current perspective on gas hydrate resources[J]. Energy and Enviromental Sci, 2011, 4: 1 206-1 213.

[5] Max M D, Dillon W P. Economic geology of natural gas hydrate[J]. Amsterdam: Springer, 2006: 118-130.

[6] Tanahashi M. Present status of japanes methane hydrate research and development program, Hydrate in Japan[C]// CCOP Hydrate Workshop, 2011.

[7] Boswell R, Collett T S. The Gas Hydrate Resource Pyramid[M] // Fire in the Ice, Methane Hydrate Newsletter. US: NETL, 2006.

[8] 刘玉山 吴必豪. 大陆天然气水合物的资源开发与环境研究
刍议[J]. 矿床地质, 2011, 30(4): 711-724.

[9] 蒋国盛, 王 达, 汤风林. 天然气水合物的勘探与开发[J].
武汉: 地质大学出版社, 2002: 143.

[10] Moridis G J, Collett T S, Boswell R, et al. Toward produc-
tion from gas hydrates; Current status, assessment of re-
sources, and simulation-based evaluation of technology and
potential[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering,
2009, 12(5): 745-771.

[11] Hong H, Pooladi-Darvish M. Simulation of Depressuriza-
tion for Gas Production from Gas Hydrate Reservoirs[J].
Can J Pet Tech, 2005, 44(11): 39-46.

[12] Reagan M T, Moridia G J, Zhang K. Sensitivity analysis of
gas production from class 2 and class 3 hydrate deposits
[C]// Houston: Paper OTC-19554 at Offshore Technology
Conference, 2008.

[13] Fujii T, Saeki T, Inamori T, et al. Resource assessment of
methane Hydrate in the eastern Nankai Trough, Japan
[C]. Houston: Offshore Technology Conference, OTC-
19310, 2008.

[14] Tanahashi H. Multi-well exploration program in 2004 for
natural gas hydrate in the Nakai Through offshoRe Japan
[C]. Houston: Offshore Technology Conference, OTC
17162, 2004: 1-10.

RECENT STATUS OF MARINE GAS HYDRATE EXPLORATION AND PRODUCTION

LIU Yushan, ZHU Yuhai, WU Bihao

(Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: Marine gas hydrate, which had been considered non-commercial for almost 20~30 years, is proved an important new energy source. The methodology and technology for extraction of methane from deep sea gas hydrate have been solved recently. The US and Japan have made plans to initiate testing production of methane from gas hydrates. The method of depressurization is proven more economic and effective. In this article, we try to make an introduction to the Japanese “Gas hydrate exploration and production program MH21”. In addition to the detailed description of the plan, the design of production testing is also discussed in details.

Key words: natural gas hydrate; marine hydrate; hydrate production