

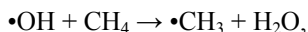
*Anna Rabajczyk\**

## ZAGROŻENIA DLA ŚRODOWISKA WYNIKAJĄCE Z EKSPLOATACJI KLATRATÓW METANU — STUDIUM OCENY ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO

---

### 1. Wprowadzenie

Metan jest gazem cieplarnianym, którego potencjał cieplarniany jest 21 razy większy niż ditlenku węgla. Średnia zawartość tego gazu w atmosferze wynosi 1,7 ppm i w ciągu minionych dwustu lat wzrosła ponad dwukrotnie. Gaz ten, ze względu na możliwości gwałtownego zapalania się w atmosferze tlenu, czego efektem mogą być lokalne pożary, zaliczany jest do gazów łatwopalnych.  $\text{CH}_4$  reaguje z rodnikiem  $\bullet\text{OH}$  zgodnie z reakcją:



jednakże proces przebiega dość wolno w skutek czego wyemitowany do atmosfery metan pozostaje tam zwykle przez ponad 8 lat [7].

Jednym ze źródeł metanu w atmosferze są gazohydraty, określane mianem klatratów metanu, które odpowiadają za większość gwałtownych zmian klimatu w historii Ziemi [16]. Struktura krystaliczna klatratu metanu wskazuje, że cząsteczki metanu otoczone są przez szkielet krystaliczny tworzony przez cząsteczki wody. Pomiędzy atomami węglowodorów i atomami wody nie występują silne wiązania chemiczne, dlatego traktowane są jako roztwory gazów rozpuszczonych w krystalicznym ciele stałym [13].

### 2. Eksploatacja klatratów metanu a środowisko

Pokłady metanu zamknięte w postaci klatratów mogą się formować i istnieć niezależnie od zmian temperatury mającymi miejsce poza ekosystemami wodnymi. Szacuje się, że

---

\* Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

zasoby metanu zawartego w gazohydratach mogą być od 2,5 do 10 razy większe niż wszystkie znane i rozpoznane złoża gazu ziemnego na świecie. Na podstawie badań geologicznych stwierdzono również, że ilość organicznego węgla pod postacią zamrożonego naturalnego gazu występującego pod powierzchnią Ziemi jest większa niż razem wzięte światowe złoża ropy, węgla kopalnego i niezamrożonego naturalnego gazu ziemnego. Szacunki ilości metanu w złożach zarówno w formie hydratów, jak i znajdujących się pod nimi bąbli metanowych, są bardzo przybliżone i wahają się w przedziale od 2000–10000 mld ton. Biorąc dodatkowo pod uwagę fakt, że 1 m<sup>3</sup> gazohydratu zawiera 164 m<sup>3</sup> metanu i 0,8 m<sup>3</sup> wody [7], klatraty stanowią źródło energii, po które człowiek chce sięgnąć. Dlatego też wiele krajów poszukuje możliwości wydobywania metanu spod wody by wykorzystać jego wysoki potencjał energetyczny.

Jednak zanim firmy rozpoczną eksploatację dna oceanicznego-morskiego z zasobów metanu konieczna jest analiza środowiska i oszacowanie konsekwencji podejmowanych działań. Praktycznie każda forma ingerencji człowieka w środowisku, zwłaszcza inwestycje przemysłowe, może generować konflikt pomiędzy wąsko pojmowanym interesem inwestora, którego naturalnym dążeniem jest ograniczanie kosztów i maksymalizacja spodziewanych korzyści, a potrzebą zachowania niezmiennego i czystego środowiska w miejscu planowanej realizacji przedsięwzięcia. Konflikty mogą pojawić się również przy realizacji inwestycji celu publicznego, gdzie realizacja oczekiwań grup społeczności zderza się z potrzebą ochrony walorów przyrodniczych lub interesami mniejszych grup, które, w wyniku prowadzonej działalności, zostaną narażone na dodatkowe uciążliwości.

Hydraty wydobywa się z wykorzystaniem kilku technik, w tym poprzez:

- wtlaczanie do złóż gorącej wody — w celu roztopienia lodu;
- odwierty — powstałe załamania pozwalają na obniżenie ciśnienia;
- odwierty z użyciem w odwiercie niewielkiego palnika (kontrola wielkości płomienia poprzez ograniczanie dopływu tlenu) — spalaniu ulega 10% metanu, pozostałą część można odzyskać;
- zastosowanie mikrofal o określonej częstotliwości — pozwala na ogrzanie hydratów, a nie otaczających skał.

Każda eksploatacja kopaliny użytecznych, w tym również klatratów metanu, wywołuje niekorzystne skutki w środowisku. Proces wydobywania i eksploatacji klatratów metanu, który związany jest z wieloma problemami, z którymi muszą zmierzyć się firmy (tab. 1).

W niniejszym opracowaniu omówione zostaną jednak konsekwencje związane z ubytkiem metanu w sedymencie na skutek eksploatacji dna oceanicznego. Biorąc pod uwagę taki zakres oceny oddziaływania na środowisko pod uwagę zostaną wzięte m.in. proces uwalniania metanu do środowiska, możliwość powstawania fal tsunami oraz zmiany w bioróżnorodności (rys. 1).

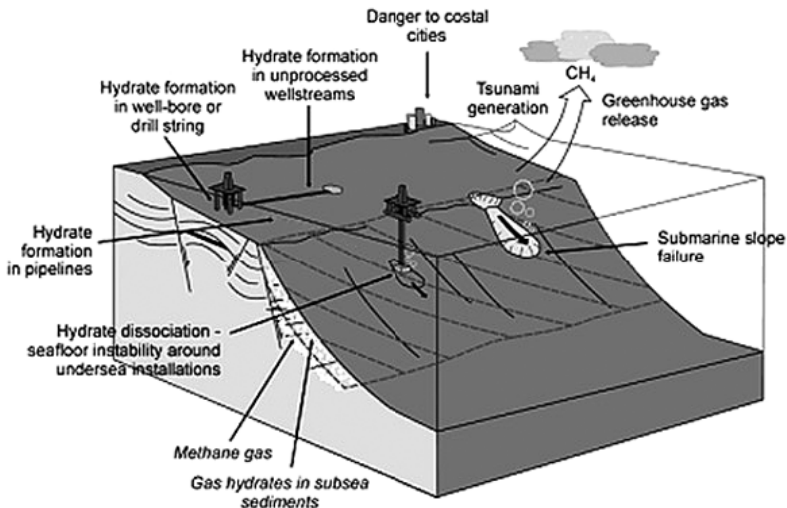
Gazohydraty zgromadzone są na różnych głębokościach (od kilku do kilkuset metrów) w sedymencie oceanicznym i pełnią bardzo ważną rolę stabilizującą tzw. stok kontynentalny.

Jednakże wraz ze wzrostem temperatury wód oceanicznych lub też innych zmian fizykochemicznych i mechanicznych w środowisku wodnym może nastąpić ich destabilizacja i uwolnienie metanu do środowiska [20].

TABELA 1.

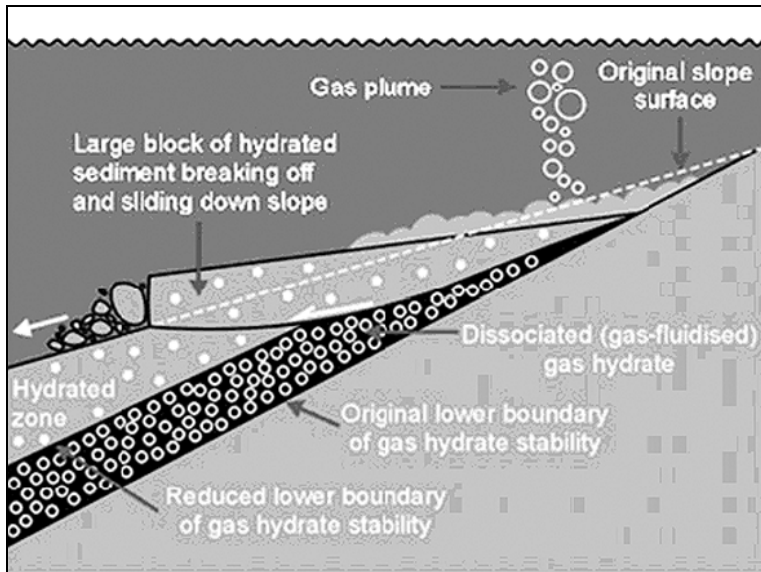
**Przykłady czynności i działań na różnych etapach procesu eksploatacji zasobów klatratów metanu oraz ich wpływ na środowisko**

Czynność/działania	Aspekt	Wpływ na środowisko
Transport	emisje gazów i hałasu	pogorszenie jakości powietrza
Wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej		
Magazynowanie paliw i/lub substancji niebezpiecznych	wycieki paliwa i smarów	pogorszenie jakości wód, wyniszczenie gatunków zwierząt i ich siedlisk
Mycie i konserwacja	wytwarzanie ścieków i odpadów	obciążenie środowiska odpadami stałymi i ciekłymi, skażenie wód, wyniszczenie gatunków zwierząt i ich siedlisk
Montaż urządzeń, ustawienie platform	emisje gazów, błędy w planowaniu	pogorszenie jakości powietrza; wyniszczenie gatunków zwierząt i ich siedlisk



Rys. 1. Główne problemy związane z klatratami metanu [4]

Ubytek metanu w strukturach sedymentu, będący efektem wydobycia tego gazu z pokładów, może spowodować destabilizację stoku powodując osunięcia podwodnych mas ziemnych i zjawiska tsunami (rys. 2).



Rys. 2. Potencjalny scenariusz ukazujący uszkodzenie stoków dna morskiego i masowe uwolnienie metanu [4]

Podczas eksploatacji hydratów w skałach osadowych tworzą się dziury, podobnie jak podczas wydobycie węgla, co prowadzi do wzrostu ciśnienia oddziałującego na skały osadowe i w bardzo szybkim tempie do obrywania się ogromnego nawisu skał osadowych z podmorskiego stromego pobocza. W konsekwencji powstanie tsunami, czyli ogromna fala morska, która zagrozić może wielu krajom położonym przede wszystkim na obrzeżach kontynentów. Nawet określenie prawdopodobnego kierunku migracji fal nie zmniejszy niebezpieczeństwa zalania ogromnych obszarów ziemi. Potwierdzeniem możliwości wystąpienia takiego scenariusza są wyniki prowadzonych badań, które wskazują, że już 6000 lat p.n.e. rozpad złóż hydratów metanu doprowadził do przesunięcia się w Morzu Norweskim skał ze stoku kontynentalnego o objętości ocenianej na  $5300 \text{ km}^3$  o 800 km, co wywołało potężną falę, której efekty są do dziś zauważalne na północy Anglii. Takim scenariuszem zagrożone są między innymi Bahamy, które od wschodu opadają stokiem 5000 m w głąb oceanu i spoiwem, które jest utrzymują są właśnie gazohydraty [3, 14, 21].

Podczas eksploatacji zasobów gazohydratów może mieć miejsce uwalnianie metanu do środowiska. Hydraty metanu osadzone na powierzchni osadu charakteryzującego się niską gęstością nasypową mogą odrywać się i dalej migrować do hydrosfery i atmosfery [23].

Oczywiście niewielkie, powolne wydzielanie się metanu nie jest groźne, gdyż obecny w wodzie morskiej tlen oraz organizmy żywe utleniają  $\text{CH}_4$  w wyniku czego powstają ditlenek węgla i woda. Jednak przy większych masach wydzielającego się do atmosfery metanu i/lub bezpośredniego wypływu gazohydratów na powierzchnię mórz i oceanów, jaki może mieć miejsce podczas eksploatacji dna morskiego, może mieć miejsce np. nasilenie się efektu cieplarnianego [24]. Podejrzewa się, że metan doprowadził do gwałtownego podwyższenia temperatury o  $7^\circ\text{C}$  w późnym paleocenie, 55 mln lat temu, co z kolei doprowadziło do wyginięcia wielu gatunków organizmów morskich [7].

Z roku na rok rośnie liczba dowodów wskazujących, że hydraty metanu były głównym źródłem atmosferycznego metanu podczas kluczowych okresów w historii Ziemi, w tym m.in. podczas wczesnego toarku oceanicznych beztlenowych zdarzeń (*Oceanic Anoxic Event* OAE) w okresie jury oraz w okresie kredy [1, 10, 17, 19].

Trzeba jednak zauważyć, że ani ocieplenie klimatu ani nawet tsunami nie jest tak przerażające jak inne zdarzenia, które mogą towarzyszyć destabilizacji złoża. Metan wymieszany z kroplami wody ma większą gęstość i gromadzi się przy powierzchni. Po wymieszaniu z powietrzem, przy stężeniu 5–15% metan tworzy mieszaninę wybuchową. Zapłon uwolnionego metanu wyzwoliłby energię równą eksplozji o mocy 100 gigaton, czyli 1000 razy większej od największych bomb wodorowych o mocy 100 megaton. Jediną różnicą jest tylko brak opadu promieniotwórczego [5, 13].

Niemalże na całym dnie morskim i oceanicznym bytuje ogromna liczba przeróżnych mikroorganizmów. Występujące tam warunki pozwalają na rozwój tych gatunków, które nie potrzebują światła oraz tlenu do życia, a jako źródło energii wykorzystują m.in. metan uwalniany w rejonie oceanicznych wypływów. Wyniki prowadzonych badań wykazały, że w badanych ekosystemach występują gatunki organizmów, które czerpią energię do życia bezpośrednio z metanu uwalnianego z jego wodnianów, a nie ze światła słonecznego [18]. Wyniki badań przedstawione przez Heeschena i in. (2002) oraz Luffa i Wallmanna (2003) sugerują, że emisja metanu w postaci pęcherzyków jest znacznie bardziej niebezpieczna dla środowiska niż przepływ rozpuszczonych cząsteczek metanu z osadu do wody. Większość z rozpuszczonego metanu jest bowiem zużywana już w osadach przez metanotroficzne organizmy.

Metan uwalniany w rejonie oceanicznych wypływów, może zostać wykorzystany jako źródło energii przez bardzo wąsko wyspecjalizowane mikroorganizmy. Zjawisko to określa się jako beztlenowe utlenianie metanu (*Anaerobic Oxidation Methane AOM*). Jest to proces metaboliczny przeprowadzany przez archebakterie, utleniające metan, symbiozujące z bakteriami siarkowymi redukującymi siarczan [2, 12].

W procesie tym siarczan jest ostatecznym akceptorem elektronów, zgodnie z reakcją [6]:



Proces beztlenowego utleniania metanu zachodzi przy dnie morskim, gdzie obok metanu wydostającego się z sedymentu morskiego występują jony siarczanowe, które mogą być

wykorzystane jako źródło tlenu. Produktami końcowymi tego procesu są produkty dysocjacji kwasów węglowego i siarkowodorowego, które w wyniku dalszych reakcji z substancjami znajdującymi się w wodzie mogą tworzyć siarczki i węglany [2, 6, 12].

W utlenianiu metanu uczestniczą bakterie, wykorzystujące metan jako źródło energii. Pochłaniają one 90% metanu, który wyzwała się z pokładów hydratów. Nasilenie się emisji metanu z dna oceanicznego, które może mieć miejsce podczas wydobywania metanu, oznacza oddziaływanie głębin oceanicznych. Brak tlenu może z kolei sprzyjać rozwojowi bakterii siarkowych, co w efekcie zachodzących zmian może doprowadzić do powstania dużych ilości siarkowodoru [13] i lokalnego wymarcia fauny morskiej charakteryzującej się wąskim zakresem tolerancji na zachodzące w środowisku zmiany, czyli tzw. stenobionty.

W rejonie oceanicznych wypływów, gdzie ilość uwalnianego się metanu jest stosunkowo duża i jego stężenie jest wysokie, produkowany przez mikroorganizmy siarczek jest w stanie zapewnić funkcjonowanie całego ekosystemu. Jednakże dla większości organizmów wysokie stężenia siarczku są silnie toksyczne i takie środowisko mogą zamieszkiwać organizmy o szerokim zakresie tolerancji w stosunku do siarczków. Zasięg takiego metanosiarczkowego ekosystemu może być różny i, w zależności od powierzchni występowania klatratów oraz warunków panujących w wodach, może obejmować obszar o powierzchni od 100 cm<sup>2</sup> do 100 m<sup>2</sup> [6].

Niektóre bakterie metanowe i siarkowe żyją w tzw. chemosymbiosie z małżami (bakterie metanowe) lub z rurkoczułkowcami (bakterie siarkowe). U małż bakterie zamieszkują skrzela gospodarza, a u rurkoczułkowców zagęszczają się w trofosomie, czyli specjalnym narządzie przekształconym z układu pokarmowego. W symbiozie bakterie zaopatrują gospodarza w niezbędne do życia organiczne związki węgla, natomiast bezkręgowce zapewniają bakteriom bezpieczne warunki życia [6].

Wielkie małże, aby pokryć zapotrzebowanie na pokarm, mogą filtrować w ciągu godziny do 1,5 l wody. Dzięki temu oczyszczają zbiorniki wodne z nadmiaru substancji organicznych, stanowiąc jednocześnie pokarm dla wielu innych organizmów. Rurkoczułkowce natomiast tworzą gęste „zarośla” złożone z długich białych rurek, blisko słoczonych. Biomasa tych robaków osiąga wartości nie spotykane na tych głębokościach. Oceny dokonane na ryfcie Galapagos i dotyczące jednego tylko gatunku rurkoczułkowca (*Riftia pachyptila*) dają wartości biomasy rzędu 10–15 kg m<sup>-2</sup>. Inne zwierzęta, w tym kraby i ryby, wykorzystują zarośla rurkoczułkowców jako pożywienie obgryzając wystające z rurek „czułki” (gałązki skrzelowe), nie zabijają przy tym samych robaków, gdyż ich skrzela odrastają [22]. Konsekwencją usunięcia klatratów metanu, czyli jednego z elementów ekosystemu morskiego/oceanicznego, może być zatem zachwianie równowagi biologicznej na danym terenie, zmniejszenie bioróżnorodności oraz wymieranie poszczególnych organizmów.

Poddając analizie proces usuwania klatratów metanu ze środowiska należy również uwzględnić zmiany, które mogą zachodzić w abiotycznych elementach ekosystemów morskich. Biorąc pod uwagę fakt, że produktami przemian metanu zachodzących pod wpływem aktywności bakterii, są siarczki i węglany, na dnie zbiorników mogą osadzać się te związki zasilając tym samym sedyment morski oraz tzw. wodę porową [2, 6, 12]. Osad denny skła-

dający się z mieszaniny rodzimej siarki i węglanów z czasem może ulec przekształceniu w skały — osiarkowane wapienie.

Pierwotnie strącony węglan wapnia wskutek długotrwałego oddziaływania zawartych w wodzie morskiej jonów magnezu ulega reakcji następującej:



co często prowadzi do całkowitej dolomityzacji osadu [8, 11]. Zmiana warunków fizykochemicznych w osadzie zachodzić może w wyniku reakcji biochemicznych. Szczątki organiczne, zgromadzone wraz z innymi produktami sedymentacji, mogą w osadzie ulegać rozkładowi przy udziale bakterii. Efektem zachodzących procesów jest obniżanie pH środowiska i powstanie warunków redukcyjnych. W kwaśnym środowisku z węglanów powstają rozpuszczalne sole o charakterze kwaśnym. Proces taki połączony z ewentualną redukcją może doprowadzić do znacznego przeobrażenia składu i struktury sedymentu. Muł wapienny w przypadku dostarczania do układu dalszych porcji węglanów może ulec przeobrażeniu w wapień zbity. Odmiana węglanu wapnia zwana aragonitem przechodzi w trwalszą odmianę jaką jest kalcyt. Ciała koloidalne przechodzą w stan agregatów krystalicznych o grubszej strukturze. Następuje silne odwodnienie osadu i mocniejsze jego związanie. W rezultacie pierwotny, luźny drobnokrystaliczny osad przechodzi w jednorodną, zwięzłą grubokrystaliczną skałę [11].

Jednakże zmiany składu roztworu nad osadem, wywołany m.in. dostarczaniem do basenu sedymentacyjnego obcych składników lub też zmniejszeniem stężenia jonu strącającego (jako efekt usunięcia z układu metanu), może również powodować zmiany w osadzie.

W wyniku zachodzących przemian mogą mieć miejsce takie procesy jak np. [8]:

- syderezyzacja osadu — wypieranie z węglanu wapnia jonów  $\text{Ca}^{2+}$  przez jony  $\text{Fe}^{2+}$  i powstanie syderytu,
- fosfatyizacja osadu — wypieranie węglanów przez fosforyty,
- sylifikacja osadu — wypieranie węglanów przez krzemionkę,
- pirytyzacja osadu — powstawanie  $\text{FeS}_2$ .

Rozpuszczone w wodzie morskiej sole wapnia (siarczan i węglan) dostarczają żyjącym w niej organizmom materiału do budowy skorup, pancerzy i innych szkieletów. Spadające tempo wapienia na danym obszarze będące efektem np. wydobycia metanu, grozi natychmiastowym negatywnym wpływem na ich zdolność do przetrwania oraz na wiele gatunków, które się nimi odżywiają. Szczególnie zagrożone są koralowce, które w wyniku procesu wapienia budują swoje szkielety, stanowiące jednocześnie siedlisko wielu gatunków morskich. Zanik jonów na danym terenie powoduje również zmiany zasolenia i kwasowości wody morskiej oraz rozkład jej warstw. Konsekwencją może być niszczenie raf koralowych, rozprzestrzenianie się inwazyjnych gatunków oraz chorób, giniecie dużych drapieżników, a ostatecznie rozpad całej struktury morskiego łańcucha pokarmowego.

### 3. Podsumowanie i wnioski

Na osiągnięcie harmonijnej współzależności między człowiekiem i przyrodą pozwala stosowanie podstawowych zasad zrównoważonego rozwoju, dzięki czemu mogą zostać osiągnięte zarówno cele gospodarcze, jak i zachowane odpowiednie wartości środowiskowe. Identyfikacja z odpowiednim wyprzedzeniem istotnych skutków środowiskowych, jakie mogłyby powstać lub z dużym prawdopodobieństwem powstaną w każdej fazie „cyklu życia” takiego przedsięwzięcia (jego realizacji, użytkowania i likwidacji), jest bardzo istotna. Pozwala bowiem określić rodzaj i skalę możliwych oddziaływań na środowisko, ukazać komponenty środowiska w rejonie realizacji przedsięwzięcia narażone na zniszczenie i degradację. Daje również możliwość dostrzeżenia wzajemnych zależności i oddziaływań pomiędzy tymi elementami oraz określenia społeczności, grup ludzkich, mogących znaleźć się w zasięgu tych oddziaływań i uciążliwości. Duży nacisk kładzie się również na określenie, opis i ocenę bezpośrednich i pośrednich skutków danego przedsięwzięcia dla człowieka oraz komponentów środowiska przyrodniczego, ze szczególnym uwzględnieniem zmian jakości środowiska jakie mogą zaistnieć we wszystkich jego komponentach, w tym zmiany równowagi ekosystemów i różnorodności biologicznej, a zwłaszcza ewentualnych zagrożeń dla fauny, flory i elementów przyrody nieożywionej.

Prognozowanie oddziaływań środowiskowych na poszczególne elementy środowiska w przypadku eksploatacji klatratów metanu jest dość skomplikowane i obciążone dużą niepewnością. Określenie wielkości i bezwzględnego znaczenia skutków wywołanych realizacją i funkcjonowaniem inwestycji na poszczególne komponenty środowiska jest trudne również ze względu na to, że analizowane środowisko, które podlegać będzie zmianom na skutek prowadzonych działań inwestycyjnych i eksploatacyjnych, jest samo w sobie systemem zmiennym, dynamicznym, a procesy w nim zachodzące nie są do końca poznane. Wielu wpływów nie da się również jednoznacznie określić i zmierzyć, a niektóre mogą być różnie wartościowane i dostrzegane przez różne grupy społeczne i przez różnych ekspertów. Trudności wynikają również ze złożoności i wielkości interakcji pomiędzy różnymi wpływami i skutkami wynikającymi z kumulacji oddziaływania lub też możliwości wystąpienia synergizmu. Trudności te potęgowane są dodatkowo nieustanną transformacją oceanicznego rezerwuaru hydratu metanu oraz zmianami właściwości fizykochemicznych zachodzących w środowisku, w wyniku których następuje absorpcja i wydzielanie metanu.

W ostatnich latach, w trakcie rozwiercania coraz głębiej zalegających złóż gazu ziemnego, zagrożenie hydratów — w tym hydratów metanu — stało się bardziej aktualne, a ich eksploatacje i wydobywanie może stanowić poważny problem, zarówno dla przemysłu, jak i dla środowiska przyrodniczego. Hydraty metanu, a w szczególności uwalniany z nich metan, stanowią czynnik zanieczyszczający nie tylko środowisko wodne, ale również atmosferę. Hydraty przyczyniają się do wzmocnienia efektu cieplarnianego na Ziemi oraz stanowią poważne zagrożenie dla morskiej flory i fauny. Eksploatacja związków metanu może doprowadzić do wielu negatywnych konsekwencji dla środowiska przyrodniczego oraz dla człowieka. Dlatego też wiedza na ten temat pozwoli podjąć odpowiednie działania, które



pozwoła na wydobycie i wykorzystanie metanu uwięzionego w klatratkach a jednocześnie nie spowodują degradacji i zniszczenia świata.

#### LITERATURA

- [1] *Beerling D.J., Lomas M.R., Gröcke D.R.*: On the nature of methane gas-hydrate dissociation during the Toarcian and Aptian oceanic anoxic events. *American Journal of Science*, 302, 2002, 28–499.
- [2] *Boetius A., Suess E.*: Hydrate Ridge: a natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. *Chemical Geology*, 205, 2004, s. 291–310.
- [3] *Bohrman G.*: Naturschutzblätter – Umwelt. Klima, Energie, Technologie, 26, 2005, s. 3–7.
- [4] Centre for Gas Hydrate Research, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK. <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/>
- [5] *Etiopia G., Milkov A.V., Derbyshire E.*: Did geologic emissions of methane play any role in Quaternary climate change? *Global and Planetary Change*, 61, 2008, s. 79–88.
- [6] *Fischer D.*: Cold seeps: marine ecosystems based on hydrocarbons. *Science in school*, 2010, <http://www.scienceinschool.org/2010/issue16/coldseeps>
- [7] *Forowicz K.*: Gazohydraty — nowe źródło energii czy bomba ekologiczna. *Środowisko*, 2005, [Energia.org.pl](http://Energia.org.pl).
- [8] *Grzymala J.*: Chemiczne podstawy procesów geologicznych. 2011. <http://www.minproc.pwr.wroc.pl/zpkio/pdf/Chemia/wyklChem06.pdf>
- [9] *Heeschen K.U., Trehu A., Collier R.W., Suess E., Rehder G.*: Distribution and height of methane bubble plumes on the Cascadia Margin characterized by acoustic imaging. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2003 (doi:10.1029/2003GL016974).
- [10] *Hesselbo S.P., Gröcke D.R., Jenkyns H.C., Bjerrum C.J., Farrimond P., Morgans Bell H.S., Green O.R.*: Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic anoxic event. *Nature*, 406, 2000, 392–395.
- [11] *Hicks H.K., Compton J.S., McCracken S., Vecsei A.*: Origin of Diagenetic Carbonate Minerals Recovered from the New Jersey Continental Slope. [w:] *Mountain G.S., Miller K.G., Blum P., Poag C.W., and Twichell D.C.* (Eds.), 1996, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 150, s. 311–328.
- [12] *Iversen N., Jørgensen B.B.*: Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, 30, 1985, s. 944–955.
- [13] *Jabłońska M.M.*: Hydraty metanu źródłem zanieczyszczenia atmosfery i środowiska. *NAFTA-GAZ*, 3, 2010, s. 203–210.
- [14] *Kotowski W.*: Gaz zmrożony z wodą... Przyszłość w hydratách. *ENERGIA GIGAWAT*, 2005, 10/2005.
- [15] *Luff R., Wallmann K.*: Fluid flow, methane fluxes, carbonate precipitation and biogeochemical turnover in gas hydratebearing sediments at Hydrate Ridge, Cascadia Margin: numerical modeling and mass balances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(18), 2003, s. 3403–3421.
- [16] *Malkowski K.*: Śmiercionośny metan utrzymuje rytm życia na Ziemi, W: *GNP za Nauka w Polsce*, 2006. <http://www.nauka.gildia.pl/newsy/archiwum/2006/11/metan>
- [17] *Max M.D., Dillon W.P., Nishimura C., Hurdle B.G.*: Sea-floor methane blow-out and global fire storm at the K-T boundary. *Geo-Marine Letters*, 18, 1999, 285–291.
- [18] *Olszowiec P.*: Metan z mórz i oceanów. Czyżby nowe Klondike? *Energia Gigawat*, 2005, 08–09.
- [19] *Padden M., Weissert H., de Rafelis M.*: Evidence for late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology*, 29, 2001, 223–226.
- [20] *Rabajczyk A.*: Stabilność klatratów metanu a środowisko. *Rocznik Świętokrzyski Ser. B — Nauki Przyr.*, 30, 2009, s. 39–55.
- [21] *Sarna M.J.*: Globalne ocieplenie: fakty i mity, 2009, Komitet Badań Kosmicznych i Satelitalnych PAN, Centrum Astronomiczne im. M. Kopernika PAN.
- [22] *Sarrazin J., Juniper S.K.*: Biological characteristics of a hydrothermal edifice mosaic community. *Marine Ecology Progress Series*, 185, 1999, s. 1–19.
- [23] *Suess E., Bohrmann G., Rickert D., Kuhs W., Torres M.E., Trehu A., Linke P.*: Properties and fabric of near-surface methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia margin. *Proc. 4<sup>th</sup> Intl. Conf. On Gas Hydrates*, Yokohama, Japan, 2002, s. 740–744.
- [24] The National Methane Hydrates R&D Program. 2007, [w:] *National Energy Technology Laboratory* [on-line].