

Метаногидраты – продукты дегазации Земли

Газогидраты вообще (и метаногидраты в частности) представляют собой образования наподобие спрессованного снега или рыхлого льда, существование которых возможно лишь в условиях низких температур и высоких давлений. Установлено экспериментально, что чистый метан образует клатрат уже при температуре $+3^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 Мпа. При этом вокруг молекул газа выстраиваются несколько молекул воды и образуются многогранники. Между молекулами газа и молекулами воды химических связей нет – они связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Природный газ, который представляет собой смесь газообразных углеводородов при этой же температуре, т.е. $+3^{\circ}\text{C}$ образует клатрат уже при давлении 0,5 Мпа. При повышении же температуры гидратообразование может произойти лишь при повышении давления. В природе наиболее распространен метаногидрат общей формулы $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (рис.1). Содержание воды в нём может достигать 86,5%. При этом один объём воды при полном заполнении межклеточного пространства в гидратном состоянии связывает до 260 объёмов газа! [1]

Существуют два основных вида газогидратных залежей: первичные и вторичные. К первичным относят те, в которых после их формирования не происходило фазовых переходов *гидрат-свободный газ-вода-гидрат*. Это залежи, принадлежащие акваториям, в которых донные температуры изменяются крайне медленно. Большинство первичных залежей формируется из растворенных в пластовой воде газов и располагается в придонных осадках. Первичные залежи не имеют литологических покрывок. Сам гидрат, образующийся в порах является как бы «цементом» и служит непроницаемой покрывкой. Первичные залежи занимают обычно большие площади.

Вторичные залежи газогидратов находятся обычно на материках. Формируются они из скоплений свободного газа, которые расположены под непроницаемыми литологическими покрывками, при понижении температур ниже равновесной для данного газа. Во вторичных залежах происходили циклические фазовые переходы [2].

Существует некое критическое давление, при котором газогидрат уже не может существовать при данной температуре в устойчивом состоянии. Условия, при которых клеточный лёд, включающий, например, воздух,

может существовать в устойчивом состоянии, создаются на глубинах, превышающих 800 м. До этой глубины молекулы воздуха присутствуют внутри льда в пузырьках, а на больших глубинах они постепенно диффундируют в его кристаллическую решётку. При этом молекулы воды перегруппировываются и образуют клеточный лёд (рис.2).

Газогидраты могут стабильно существовать лишь в ограниченном диапазоне значений температуры $70-350^{\circ}\text{K}$ и давления $2 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^3$ Мпа.

Газогидраты обнаружены почти на 50 площадях мира. При этом примерно 98% всех залежей рассредоточены в акватории Мирового океана, главным образом, на континентальных склонах и шельфе материков. Наибольшие массы газогидратов приурочены к зонам разломов, конуса выноса рек, а также вблизи подводных грязевых вулканов. Мощности газогидратных залежей варьируют от единиц до 1500 м, при глубине залегания до 700 м от поверхности дна. Только 2% всех залежей приходится на районы вечной мерзлоты суши, где они существуют на глубинах от 130 до 2000 м от поверхности. Глубоководным бурением залежи газогидратов обнаружены у берегов Канады, США, Коста-Рики, Перу, Мексики, Гватемалы, Японии, а также в Средиземном, Каспийском, Чёрном, Южно-Китайском морях, у берегов Индии и Южной Кореи (рис.3) [3].

Присутствие газогидратов в акваториях было выявлено по аномальным сейсмическим горизонтам (Bottom Simulating Reflectors – BSR), которые отождествляют с подошвой гидратоносных отложений на глубинах от 100 до 1100 м от морского дна. Геологические запасы газогидратов углеводородных газов только в океанических донных отложениях составляют $121 \cdot 1000$ трлн. м^3 , а количество метана в газогидратах составляет 2000 трлн. м^3 , что в энергетическом эквиваленте в сотни раз превышает ресурсы всех известных на сегодняшний день разведанных месторождений нефти, газа, угля [4].

Несомненный интерес представляют газогидратные акватории Черного моря, где они залегают на глубинах 300-800 м, а под поверхностью морского дна располагается пласт 300-1200 м. Количество метана в нём оценивается в 100 трлн. м^3 . На глубинах же 200 м и менее (в мелководных осадках северо-западного шельфа Чёрного моря) изредка встречаются газогидраты главным образом на стенках погребённых раковин моллюсков в виде инееподобных налётов, которые мгновенно испаряются.

Установлено, что начиная с 550-600 м по всему периметру Черного моря наблюдается загазованность метаном, что проявляется в виде сипов, фонтанов, грязевых вулканов. А с глубины двести метров до самого дна вода насыщена сероводородом. Если выход метана находится достаточно глубоко под водой, газ увязывается в составе «теплого льда». Но иногда толщу газогидратов прорывают свободные, очень мощные выбросы газа. Иногда такой «метановый фонтан» бьёт сутками, месяцами, а иногда начинает работать периодически, то затихая, то опять прорываясь на поверхность моря. Такие феномены и называют грязевыми вулканами, которые под высоким давлением (300-400 атм.) по разломам вверх выбрасывают воду, глины. Обломки твердых пород с образованием на дне грязевых сопки.

Бывают менее мощные, чем вулканы, донные выбросы высотой до 850 м и шириной более 400 м. во многих местах со дна поднимаются более «скромные» струи метана, расплывающиеся облаками, так называемые сипы (рис.4). Как правило, газовые факелы развиты на глубинах 50-700 м. высота их достигает обычно 100-200 м. Большинство газовых факелов не достигает поверхности воды и диффузно расплывается в виде отдельных или группы газовых струй. Газовые факелы локализованы преимущественно на шельфе, особенно в зоне развития палеорек; на внешнем шельфе и материковом склоне. Некоторые сипы выбрасывают газ ровным, постоянным потоком, а другие – пульсируют, выбрасывая струи газа из минеральных выростов морского дна со сквозным каналом внутри, которые образовались из твердых частиц, выносимых газовым фонтаном. Такие структуры называют «курильщиками» [5]. Курильщики сложены полиминеральным веществом, преимущественно карбонатного состава. Тело «курильщика» всё пронизано порами, сквозными каналами, через которые выходит газ. Цвет «курильщиков» белый, местами с желтоватым оттенком в результате локального ожелезнения слабой интенсивности. Внутренние полости газовыводящих каналов покрыты тонкими черными и серыми налётами сульфидов железа. В составе «курильщиков» насчитывается более 40 элементов-примесей, среди которых Be, Sn, Ni, Ag, Au, U, Tl, Ge, Hf, Li, Th, As, Sb. Особо интересно то, что в карбонатном веществе тела «курильщика» обнаружены в значительных количествах золото – до 10 г/т, уран и торий – до 50 г/т [1].

Происхождение газогидратов непосредственно связано с источником первичных газов. Это объясняют в рамках либо органической, либо

неорганической теории. «Органики» считают, что источником метана в газогидратах являются процессы разложения органического вещества осадочных пород, включая жизнедеятельность подземных микроорганизмов, а «неорганики» связывают источники с поступлением к поверхности глубинных углеводородных газов. Возраст газогидратов в зависимости от предполагаемого механизма образования и условий нахождения допускается как современный, так и составляющий десятки тысяч и даже миллионы лет [6].

Результаты анализа газогидратов показывают, что их состав резко отличается от состава газов биохимического происхождения. В биохимических газах преобладает метан, а примесь его гомологов и их производных составляет тысячные и десятитысячные доли процентов, в то время как в смеси газогидратов отмечается высокое содержание гомологов метана и его производных (до 17%) и значительное количество (до 12 компонентов) УВ выше C_6 (до 4,6 %), которые в биохимических газах не обнаружены. А по данным В. А. Соколова в современных мелководных осадках УВ ряда C_2-C_{13} практически не обнаруживаются [3].

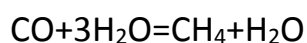
Возможность формирования крупных газогидратных залежей за счёт «биогаза» в Чёрном море исключается в силу того, что суммарное содержание органического углерода в осадках не превышает 0,3 %, чего недостаточно для формирования даже одной залежи в прикрымской части Черного моря, для которой подсчитанные извлекаемые запасы метана составляют 7,0-7,7 трлн. m^3 . Рассматривается также модель формирования газогидратов за счёт разгрузки глубинных газовых или нефтяных месторождений. Однако продукты их дегазации резко различаются по составу от продуктов разложения газогидратных залежей более высоким содержанием газообразных соединений азота, присутствием водорода, кислорода в атомарной форме. Против этой теории свидетельствует также полиминеральный состав курильщиков, т.к. при разгрузке нефтяных и газовых месторождений не наблюдается выход высокоминерализованной фазы [1].

Решить проблему первичного источника газов, формирующих газогидратные залежи, может гипотеза подтока глубинных флюидов, каналами для поступления которых являются глубинные разломные зоны. В последнее время наряду с аномальными сейсмическими горизонтами (BSR)

зафиксирована ещё одна форма проявления залежей газогидратов – это выделяемые сейсмическими методами цилиндрические структуры VAMPs, которые характеризуются аномальными значениями сейсмических скоростей V и амплитуд AMP. Такие диапироподобные формы образуются при интенсивном внедрении газов или флюидов в осадочные слои [3].

По расчётам только в пределах выявленных донных полей западной и прикрымской частей Чёрного моря в водную толщу в год поступает около $50 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ газов, преимущественно метана.

В земной коре при атмосферном давлении и температуре 300°C возможен синтез метана на основе реакции



Не исключается также возможность синтеза метана в результате непосредственного взаимодействия водорода с вмещающими породами



Возможно, что донорами глубинных флюидов являются породы мантии и ядра Земли. В рамках новых концепций о связи месторождений с очагами их формирования существует представление о каналах, которые представляют собой субвертикальные зоны деструкции с высокой проницаемостью пород, по которым и происходит миграция углеводородных флюидов. Такие зоны получили название «газовых труб» (Gas chimneys) (рис.5), которые обнаружены в Баренцевом и Северном морях, Мексиканском заливе, в Южно-Китайском море [1].

Существует помимо «органических» и «неорганических» гипотез ещё одна точка зрения на формирования залежей газогидратов. Она решает такие противоречия этих двух теорий как то, откуда берется источник биогенного метана для образования такого большого количества газогидратов и то, как удаляется избыточный углерод из биосферы. В основу этой концепции положена идея В. И. Вернадского о глобальном геохимическом круговороте вещества, в котором активное участие принимают живые организмы. Образование залежей газогидратов связывается с переносом подвижного углерода через земную поверхность метеогенными водами при климатическом круговороте. В ходе этого процесса углерод многократно пересекает земную поверхность. Над поверхностью Земли углерод

циркулирует в окисленном виде CO_2 , а под ней – в восстановленном CH_4 . Под Землёй происходят поликонденсационные реакции с участием окисленных форм углерода, воды и водорода, в результате которых образуются алканы. Смешиваясь с «биогенными» углеводородами, которые образовались при разложении органики и за счёт деятельности микроорганизмов, образуются скопления. А учёт переноса углерода метеогенными водами позволяет решить проблему его баланса при круговороте, по крайней мере, в пределах континентов. Дело в том, что значительная часть осадков, собираемых в водосборных бассейнах у окраин континентов, выносится в океан субмаринными подземными стоками. При этом воды разгружаются, в основном, на шельфе и континентальном склоне материков. Количество углеродсодержащего вещества ежегодно транспортируемого субмаринным подземным стоком в пересчёте на углерод составляет примерно $\cdot 10^{14}$ г/год. При такой интенсивности подземного стока все известные скопления аквамаринных газогидратов могли сформироваться за 1000 лет. Однако, данная гипотеза имеет некие противоречия, заключающиеся в расхождении результатов оценки времени жизни скоплений газогидратов. Одни расчёты дали значение 10^3 - 10^4 лет, а другие 1-10 лет [6].

Энергия, которую можно извлечь из газа разложившихся гидратов, более чем в 15 раз превышает чистые (без учёта тепловых потерь) энергетические затраты, необходимые для их разложения. Потенциал энергии, сосредоточенный в газогидратах, может обеспечить мир экологически чистой энергией не менее, чем на 200 лет. На эффективность коммерческого освоения газогидратных залежей влияет множество факторов (гидратонасыщенность порового пространства продуктивных пластов залежи, размер залежи и суммарные потенциальные запасы газа в залежи, удельное газосодержание, эффективность применяемой технологии разработки залежи и пр.). В настоящее время предлагаются три теоретически возможных подхода к извлечению газа из газовых гидратов: повышение и поддержание температуры выше равновесной, снижение пластового давления и воздействие ингибиторами, сдвигающими фазовое равновесие. На практике ни один из этих подходов пока не был реализован [7].

В целом решение проблемы освоения газогидратных залежей требует индивидуального подхода для каждого конкретного региона и страны. Одной из наиболее важных задач является создание высокоэффективных технологий перевода газа из твердого в свободное состояние

непосредственно в пластах, а также обеспечение при этом экологической безопасности на региональном и глобальном уровнях.

Список литературы

1. Геворкьян, В. Х. Газогидраты – продукт мантийной дегазации [Текст] / В. Х. Геворкьян, О. Н. Сокур // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2012. - №1. – С. 52-65.
2. Доцанов, М. М. Особенности механизмов образования залежей газовых гидратов / М. М. Доцанов, М. Т. Кусаинова // <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/56/1779/1779.pdf>.
3. Попков В. И. Газогидраты – продукт глубинной дегазации Земли [Текст] / В. И. Попков, В. А. Соловьев, Л. П. Соловьева // Геология, география и глобальная энергия. – 2012. - № 3 (46). – С. 56-67.
4. Донченко, С. И. Гидроакустические признаки газогидратов и возможности их учёта при моделировании среды [Текст] / С. И. Донченко // Гідроакустичний журнал (Проблеми, методи та засоби досліджень Світового океану). – 2009. - № 6. – С. 36-51.
5. Шнюков Е. Ф. Газогидраты метана в Черном море [Текст] / Е. Ф. Шнюков // 2005. - № 2. – С. 41-52.
6. Баренбаум, А. А. О возможной связи газогидратов с субмаринными подземными водами [Текст] / А. А. Баренбаум // Водные ресурсы. – 2007. - № 4, Т. 34. – С. 1-6.
7. Щепалов, А. А. Тяжёлые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья [Текст]: уч. -мет. пособие / А. А. Щепалов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 93 с.