

ГАЗОГИДРАТЫ – ПРОДУКТ МАНТИЙНОЙ ДЕГАЗАЦИИ

Основываясь на доступных прямых и косвенных данных, авторы рассматривают газогидраты как продукт мантийной дегазации.

Введение. Наиболее чёткое определение газогидратов дал Б.А. Никитин [15]: газовые клатраты (газогидраты) – нестехиометрические соединения, в которых молекулы газа удерживаются кристаллической решёткой воды ван-дер-ваальсовыми силами.

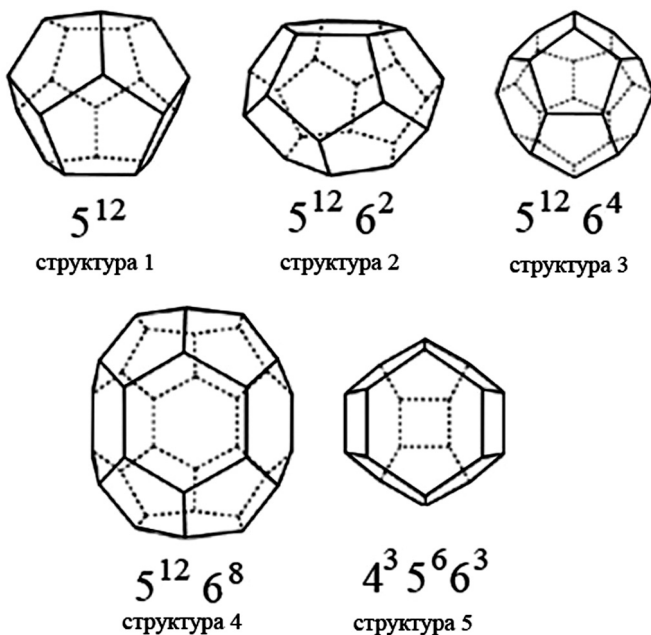
В результате геологического изучения некоторых областей континентов и морских акваторий, были установлены гигантские скопления газогидратов. Так, выполненный фирмой Geo-Explorer International (США) инструментальный подсчёт запасов для конкретных месторождений метаногидратов арктического сектора Северной Америки (месторождения Прадхо-Бей и Купарук-Ривер) дал объёмы 1500 трлн. м³ газа в метановом эквиваленте. Геологической службой США в Атлантическом океане южнее мыса Гаттерас на площади более 3000 км² была выявлена гидратоносная залежь с запасами метана в 28,4 трлн. м³.

Российскими исследователями была дана оценка прогнозных запасов метана газогидратных месторождений для глубоководной части Черного моря, выразившаяся цифрой 25-30 трлн. м³ [9]. По оценкам специалистов Института геологических наук НАН Украины запасы газогидратов в шельфовой зоне Украины составляют до 60 трлн. куб. м газа в метановом эквиваленте [20].

По современным оценкам, газогидраты распространены на 90% площади дна Мирового океана, мощности газогидратных залежей варьируют от единиц до 1500 м, при глубине залегания до 700 м от поверхности дна. Геологические запасы газогидратов углеводородных газов только в океанических донных отложениях составляют 121 · 1000 трлн. м³, что в энергетическом эквиваленте в сотни раз превышает ресурсы всех известных на сегодняшний день разведанных месторождений нефти, газа, угля [24, 10]. Для сравнения укажем, что запасы газа для всей Земли, утверждённые 17-м Международным газовым конгрессом в 1988 г, составляют 104 · 10¹² м³ без учёта клатратов [30]. Вполне очевидно, что наибольший интерес для промышленных целей представляет освоение месторождений метаногидратов.

Каждый гидратобразующий газ имеет свои параметры клатратообразования, что в совокупности может значительно менять начальные условия гидратообразования. Так, известно, что во льдах Гренландии содержится до 16% диоксида углерода в клатратной форме, накопление которой происходило при низких температурах, но атмосферном давлении.

Рис. 1. Кристаллические формы газогидратов: 1, 2, 3 – пентадодекаэдр; 4, 5 – гексагональная структура [7]



Экспериментально установлено, что чистый метан в присутствии воды при температуре $+3^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 МПа образует клатрат метана (метановый газогидрат). Эти параметры соответствуют глубинам Чёрного моря 200 и более метров. Смесь газообразных углеводородов, соответствующая природному газу, при этой же температуре, образует клатрат уже при давлении 0,5 МПа.

На это обстоятельство обращал внимание Ю. Ф. Макогон [14], отметивший, что природный газ, являющийся смесью преимущественно метана и некоторого количества его гомологов, образует газогидраты уже на глубинах моря 300-350 м. При повышении температуры до $+10^{\circ}\text{C}$ начало процесса гидратообразования из чистого метана и воды смещается в область давлений свыше 7 МПа, а при температуре 20°C – более 20 МПа, однако смесь углеводородных газов (при преобладании метана) в этом случае требует также более низких давлений – 1,3 и 8,0 МПа соответственно.

Метаногидрат кристаллизуется в нескольких модификациях (рис. 1, 2) [7], отличающихся параметрами кристаллической решётки (табл. 1) [12].

В естественных условиях наибольшим распространением пользуется метаногидрат с общей формулой $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (по Ю.Ф. Макогону – $\text{CH}_4 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$), доля воды в котором достигает 86,5%, при этом удельный объём воды в

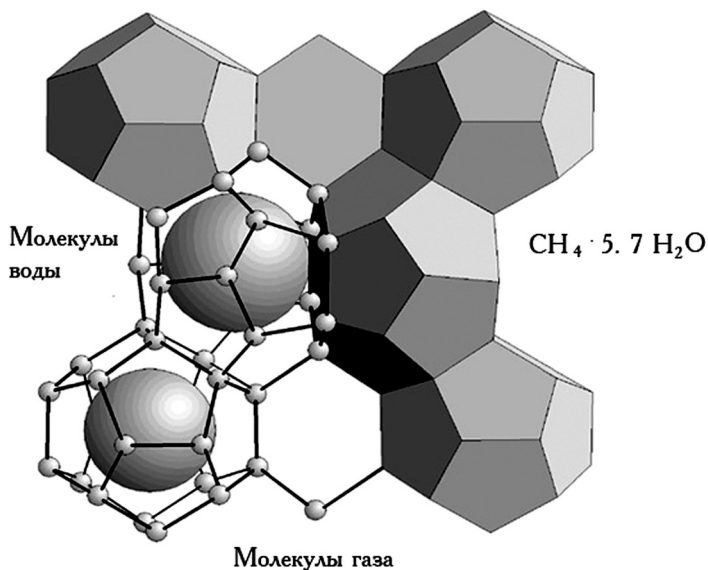


Рис. 2. Характер вхождения молекулы метана в кристаллический каркас структуры 1 газогидрата [30]

Таблица 1

Идеализированные кристаллические каркасы из молекул воды, характерные для газовых гидратов [12]

	Кубическая I (КС-I)	Кубическая II (КС-II)	Гексагональная III (ГС-III)	Тетрагональная I (ТС-I)	Тетрагональная (?)*
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P6/mmm$	$P4_2/mnm$	$P4_2/mnm$
Параметры ячейки, Å	$a = 12,00$	$a = 17,00$	$a = 12,00$ $c = 10,02$	$a = 23,04$ $c = 12,07$	$a = 6,342$ $c = 10,610$
Формула элементарной ячейки	$2D \cdot 6T \cdot 46H_2O$	$16D \cdot 8H \cdot 136H_2O$	$2D' \cdot 3D \cdot 1E \cdot 34H_2O$	$10D \cdot 16T \cdot 4P \cdot 172H_2O$	$2T' \cdot 12H_2O$
Предельные гидратные числа					
При заполнении только больших полостей	7,67	17	Индивидуальные гидраты не образуются	8,62–10,68	3
При заполнении всех полостей	5,75	5,67			
Примеры	$CH_4 \cdot 6,1H_2O$	$C_3H_8 \cdot 17H_2O$	$CH_3C_6H_{11} \cdot 5H_2S \cdot 34H_2O$	$Br_2 \cdot 8,6H_2O$	$Ar \cdot 3H_2O$

гидратном состоянии составляет $1,26-1,32 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует плотности метаногидрата при $0^\circ\text{C} - 0,91 \text{ г}/\text{см}^3$ (по другим данным плотность газогидрата метана варьирует в пределах $880-890 - 900-950 \text{ кг}/\text{м}^3$; отметим, в состоянии льда плотность воды – $1,09 \text{ г}/\text{см}^3$). Удельная теплоёмкость составляет $52 \text{ кДж}/\text{моль}$. Характер вхождения молекулы метана в кристаллический каркас гидрата (рис. 2) приведен по данным [30].

Характерной особенностью газогидратов является высокая концентрация газа в единице объёма вещества. При полном заполнении межмолекулярного пространства воды один её объём в гидратном состоянии связывает до 260 объёмов газа. Таким образом, в 1 м^3 клатрата метан находится в сильно сжатом состоянии (до 25 МПа). По расчётам А.А. Трофимука с соавторами [21, 22] в 1 м^3 пористого осадка, насыщенного газогидратами, содержится $30-36 \text{ м}^3$ метана.

Анализ имеющихся моделей. Огромные потенциальные запасы углеводородных газов, в частности метана, потребовали достоверного геологического обоснования для проведения исследовательских работ по поискам крупных скоплений метаногидратов не только в арктической зоне, но и других районах континентальной суши и Мирового океана. С этой целью рядом исследователей разрабатывались геологические модели формирования газогидратных залежей: криогенная, эвстатическая, седиментационная, фильтрогенная, диагенетическая. Подробное описание этих моделей приведено в работах Г.Д. Гинсбурга и В.А. Соловьёва [4].

Исходя из экспериментальных данных о граничных условиях существования газогидратов, формирование каждого типа газогидратной залежи вполне возможно.

В мелководных осадках северо-западного шельфа Чёрного моря – на глубинах 200 м и менее визуально изредка встречаются газогидраты главным образом на стенках погребённых раковин моллюсков в виде инееподобных налётов, которые мгновенно испаряются. Признаком присутствия газогид-

ратов может служить то, что поднятые колонки осадков начинают «таять» на палубе судна и расплзаются, не сохраняя формы поднятого керна. Очевидно, это связано с распадом визуально не обнаруживаемых микровключений клатратов в пористое пространство осадка и выделением воды при их разложении*. Приведенные примеры образования газогидратов в мелководных отложениях не соответствуют ни одной из предлагаемых моделей гидратообразования. Механизм процесса гидратообразования до настоящего времени изучен крайне недостаточно и ещё весьма далёк от своего решения.

Так, в Донецком физико-техническом институте в лаборатории проф. А.В. Леонтьевой был проведен эксперимент, показавший, что образование кристаллической фазы метаногидрата из потока метана в водной среде является стадийным процессом и проходит через ряд промежуточных состояний [2]. На начальных стадиях образуется жидкокристаллическая фаза метаногидрата, которая служит матрицей для превращения в кристаллическую, льдоподобную.

Происхождение газогидратов непосредственно связано с источником первичных газов. Практически модели гидратообразования априорно исходят из предположения, что газогидраты образуются за счёт газов при разложении органического вещества, захороненного в современных отложениях. В то же время В. А. Соколов [19] отмечает, что в современных мелководных осадках углеводороды ряда $C_2 - C_{13}$ практически не обнаруживаются (исключение – районы антропогенного загрязнения). По нашим данным, суммарное содержание органического углерода в осадках Чёрного моря не превышает 0,3%.

Однако, простой обратный пересчет от количества газа, законсервированного в одной газогидратной залежи в прикрымской части Черного моря, для которой подсчитаны извлекаемые запасы метана в 7,0-7,7 трлн. m^3 [9], практически исключает возможность формирования крупных газогидратных залежей за счет «биогаза».

Заслуживает внимания модель формирования газогидратов за счёт разгрузки глубинных газовых или нефтяных месторождений, которые, в свою очередь, формируются также по традиционной схеме органического происхождения углеводородов. Однако, продукты дегазации глубоко залегающих нефтегазовых месторождений по составу резко отличаются от продуктов разложения газогидратных залежей прежде всего наличием большого количества газообразных соединений азота, присутствием водорода, кислорода, чаще всего в атомарной форме, что ставит под сомнение эту модель гидратообразования.

Не менее сомнительно утверждение, что глубинный метан формируется за счёт разложения и миграции углеводородов из древних отложений, так как их содержание составляет менее 1 мкг/кг [28].

Таким образом, модель подтока газов из глубинных газовых или газонефтяных месторождений также не решает проблему в целом как по коли-

* Достоверность таких данных и утверждение о связи газогидратов с газовыделениями в мелководной зоне представляются спорными – *Ред.*

честву газовой компоненты, так и по её составу. Прежде всего, это относится к газовыделениям и сопровождающим их постройкам типа «чёрных курильщиков», обнаруженных на полях газовыделений в северо-западной части Чёрного моря. Последние сложены полиминеральным веществом, преимущественно карбонатного состава, что свидетельствует о поступлении в водную толщу наряду с метаном, сероводородом и другими газами жидкой высокоминерализованной фазы. Т.е. в водную толщу поступают главным образом флюиды, в жидкой фазе которых наряду с ионами углекислоты присутствуют ионы кальция, магния, железа, стронция, бария и др. элементов. Такой тип разгрузки газовых месторождений в настоящее время не известен и вряд ли возможен теоретически.

Вполне очевидно, что «биогаз» и газ глубинных нефтегазоносных залежей играет определённую роль при формировании газогидратов, однако ни одна из приведенных выше геологических моделей гидратообразования не объясняет всей совокупности генетических факторов, хотя ни в коей мере нельзя отрицать того, что при определенных термобарических и геологических условиях существование каждого типа газогидратной залежи вполне возможно.

Результаты. Полностью решает проблему первичного источника газов, формирующих газогидратные залежи, альтернативная гипотеза подтока глубинных флюидов. Каналами поступления указанных флюидов являются глубинные разломные зоны, периодически обновляющиеся.

В этом отношении бассейн Чёрного моря – весьма благоприятный регион, где имеются все факторы, обеспечивающие условия формирования крупных скоплений газогидратов – соответствующие термобарические условия и благоприятная геологическая ситуация: мощный покров неконсолидированных осадков, их пористость, насыщенность водой, лёгкая проницаемость. При этом не отрицается возможность формирования газогидратных залежей различного типа, однако в основе их лежит глубинный источник метана.

Как указывалось выше, основным источником метана многими исследователями принимается газ органического происхождения – биогаз либо продукты дегазации глубоко залегающих месторождений нефти и газа. В крайнем случае, допускается, что метан своим происхождением связан с земной корой. Учитывая состав отдельных оболочек земной коры, хорошо видно, что в земной коре (без литосферы) нет места для таких количеств углерода и водорода, которые связываются в метан (табл. 2).

Тем не менее, по данным В. А. Краюшкина [11] ежегодно из недр Земли в атмосферу поступает $100 \cdot 10^6$ тонн метана, что примерно соответствует $150 \cdot 10^9$ м³ газа (плотность метана по воздуху при 20⁰С – 0,555; отсюда, вес 1л равен $1,2928 \cdot 0,555 = 0,717504$ г/л или 0,717504 кг/м³). Метан образуется за счёт разложения многоатомных углеводородных газов по схеме:



По данным Е.Ф. Шнюкова и др. [27] в настоящее время в пределах Чёрного моря (за исключением экономической зоны Турции) насчитывается более 300 полей газвыделяющих структур. По нашим расчетам, только в

Таблица 2

Химический состав оболочек земной коры по [1]

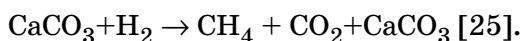
Химический элемент	Осадочная оболочка континентов	Гранитная оболочка	Базальтовая оболочка континентов	Земная кора (без осадочной оболочки)
Кислород	48,7	48,0	46,0	46,1
Кремний	23,0	30,8	26,1	26,7
Алюминий	6,2	8,0	8,1	8,1
Железо	3,6	3,5	6,7	6,0
Магний	2,1	1,2	3,0	3,0
Кальций	9,4	2,5	5,1	5,0
Натрий	1,3	2,2	2,4	2,3
Калий	1,7	2,7	1,4	1,6
Титан	0,4	0,33	0,7	0,6
Фосфор	0,07	0,08	0,1	0,09
Всего	96,47	99,31	99,6	99,49

пределах выявленных донных полей западной и прикрымской частей Чёрного моря в водную толщу в год поступает около $50 \cdot 10^9$ м³ газов, преимущественно метана [29].

Необходимо отметить, что в земной коре существуют условия, при которых возможен синтез метана на основе реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, происходящей при атмосферном давлении и температуре 300⁰С. В глубинных газах постоянно присутствуют в реакционно активной форме оксид и диоксид углерода, водород, соединения азота. Все эти газы являются теплоносителями и при температурах до 300⁰С – исходными продуктами для синтеза метана и воды.

В присутствии в качестве катализаторов оксидов (железа, кобальта и др.), температура реакции снижается до 200 – 250⁰С и при этом синтезируются углеводородные полимеры с большим количеством атомов углерода в молекуле: этан, пропан вплоть до октана.

Нельзя исключать возможность непосредственной реакции водорода (в глубинных газах водород фиксируется в атомарной наиболее реакционно способной форме) с вмещающими породами, в частности с карбонатсодержащими. Тогда образование CH_4 может осуществляться по схеме:



Наиболее вероятно, что эти процессы и обуславливают появление газовых факелов, и мы наблюдаем их по конечным продуктам реакции. Такой механизм формирования газовой выделений обусловлен потоками поступающих по разломным зонам глубинных флюидов в земную кору, донорами которых, возможно, являются породы мантии и ядра Земли,

Однако, принятая многими исследователями современная модель внутреннего строения Земли исключает возможность формирования глубинных газов, содержащих водород, углерод и азот.

Представления о глубинном строении Земли, составе сферических оболочек, их физико-механическом состоянии, р-Т параметрах основываются главным образом на результатах анализа скоростей распространения сейсмических волн в теле планеты с привлечением косвенных данных: термометрии, гравиметрии, экспериментальных исследований и др. В соответ-

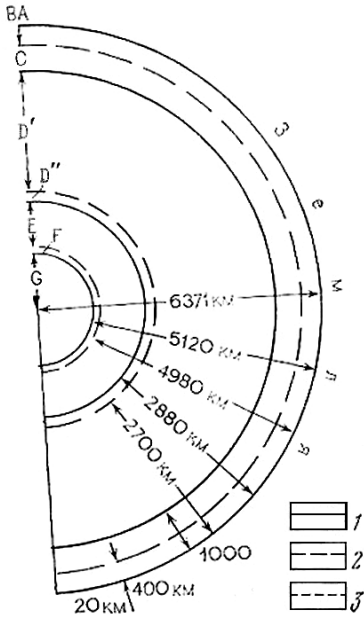


Рис. 3. Геофизическая модель современного строения Земли (по [17]). А-Г – геосферы, выделяемые в настоящее время по геофизическим данным: А – земная кора мощностью от 6 до 80 км, А+В – тектоносфера (по Б.В. Белоусову), В – верхняя мантия (слой Гуттенберга) включающий в свой состав астеносферный слой («волновод») на глубине от 50–100 до 200–400 км, С – средняя мантия (слой Голицына, по А. Рингвуду – переходная зона); D=D'+D'' – нижняя мантия (D' – основной слой, D'' – переходной слой мощностью порядка 200 км); Е – внешнее «пластичное» ядро; F – переходная зона; G – внутреннее твердое ядро

ствии с этой моделью Земля состоит из 3-х геосфер: земной коры, мантии и ядра, которые в зависимости от скорости прохождения сейсмических волн подразделяются на восемь сейсмических слоёв (рис. 3) [17].

Реально в настоящее время можно получить конкретные данные только по самой верхней земной оболочке – литосфере. Для глубоко погружённых сейсмических слоёв все их параметры носят гипотетический характер.

Так, предполагается, что до глубины 400 км температура постепенно растёт до 1800°C, на границе с внутренним ядром достигает 3000°C; давление в ядре достигает $3,5 \cdot 10^3$ кбар [6].

По данным [5] постепенный рост температуры до 1180°C предполагается до глубины 100 км при увеличении давления до $1,4 \cdot 10^{10}$ Па (140 кбар). На границе с ядром температура достигает 4000°C. В переходном слое – 5000°C. В центре – 5000-6000°C, а давление увеличивается до $1,5 \cdot 10^{11}$ Па (рис. 4).

При таких давлениях и температурах элементы могут существовать только в атомарном состоянии. Реликтовые железные тела протопланетного облака, которые были зародышем протопланеты Земля, концентрировались в её ядре (зародышем Луны были каменные реликтовые тела) и металлизировались [17]. Поэтому, учитывая комплекс геофизических данных, вполне обоснованно полагается, что в ядре нашей планеты сконцентрированы тяжёлые металлы, преимущественно железо, никель, кобальт.

Однако, приведенная модель требует определённой корректировки как с точки зрения космогонии, так и геологической. В частности, это относится к такому показателю состояния среды как давление. Как отмечают В.А. Рудник и Э.В. Соболевич, допущение о давлениях на больших глубинах Земли (порядка $1,5 \cdot 10^{11}$ Па, более миллиона атмосфер) геологически совершенно не обосновано, так как базируется на основе закона гидростатического давления верхних горизонтов на нижние: «в породах (и осадках) энергии связи в кристаллической решётке вполне достаточно для того, чтобы противостоять давлению со всех сторон в $n \cdot 10^{11}$ Па, на что в 1930 г. указали П.И. Чирвинский и В.Х. Черкас согласно данным, из которых следует, что

Рис. 4. Распределение модуля всестороннего сжатия K (10^{11} Па), модуля сдвига μ (10^{11} Па), ускорения силы тяжести g ($\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$) и температуры T (тыс. $^{\circ}\text{C}$) в Земле [5]

если отдельные зоны Земли (геосферы) на большой глубине отвердели, то вообще не будет никакого градиента давления, а геосферы Земли в этом случае подобны стальным сферам» [17, с. 142–143].

Возникает эффект свода (арочный эффект). Он проявляется в виде разуплотнённых земных сфер в основании земной коры, в верхней мантии, на границе мантии и ядра планеты (рис. 3).

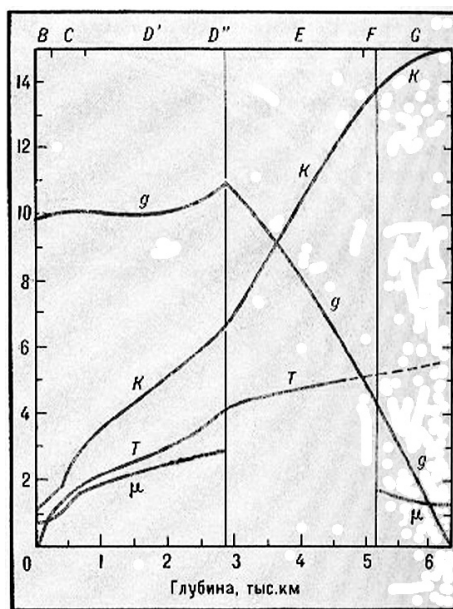
Кроме того, при погружении тела вглубь Земли сила гравитационного воздействия будет не увеличиваться, а уменьшаться, а в области, в которой масса верхних оболочек будет оказывать гравитационное воздействие на массы такое же, как и ядро, т.е. пока масса верхних горизонтов не уравнивает массу глубинных (главным образом, ядра Земли), но с противоположным знаком, давление практически будет отсутствовать. Это примерно соответствует глубине 2700 км и находит отражение в наличии скачка плотности в слое D_2 в основании мантии (2700–2900 км) от 5,3 г/см³ для D_1 до 4,6 г/см³ для слоя D_2 .

Соответственно меняются и температурные показатели в меньшую сторону, очевидно, что и состав геосфер должен отвечать этим параметрам. Поэтому вполне обоснованным является вывод о внутреннем относительно «холодном» ядре и твёрдой «холодной» мантии [17, с. 35]. Это положение в определённой мере подтверждают идею В. А. Собоновича о том, что ядро Земли имеет другую генетическую природу, чем мантия.

Такой относительно «мягкий» режим глубинных геосфер не исключает возможность их формирования за счёт интерметаллических соединений. В соответствии с многочисленными космологическими данными, состав протопланетного облака, из которого формировалась Земля, был преимущественно водородный [16]. При формировании планеты водород должен был войти в состав первичного вещества как важнейший после кислорода минералообразующий элемент [18, с. 72; 26], однако он совершенно исчез при теоретических построениях. Один из основателей гипотезы железного ядра планеты А.Е.Рингвуд вынужден был предположить, что водород растворился в избытке железа, образуя твёрдые растворы в мантии [16].

Такая неоднозначность в определении состава и р-Т режима геосфер позволила В. Н. Ларину выдвинуть гидридную гипотезу образования и строения Земли [13].

Основанием для данной гипотезы служит способность многих металлов поглощать значительное количество водорода с образованием твёрдых

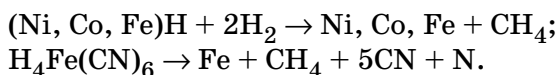


растворов – гидридов, сохраняющих кристаллическую структуру исходного металла. На один объём металла могут окклюдироваться несколько объёмов водорода. Судя по составу разнотипных метеоритов, в протопланетном облаке наряду с гидридами металлов – H (Fe, Ni, Co), образовывались гидрид-цианиды $\text{H}_4\text{Fe}(\text{C},\text{N})_6$ и карбиды – $(\text{FeNiCo})_2\text{C}$, Fe_2C , Fe_3C . Эти протопланетные соединения металлов с водородом и углеродом формировали центральную геосферу Земли при относительно невысоких температуре и давлении (табл. 3).

Эта гипотеза была поддержана и детально разрабатывалась Н.П. Семеновко в виде геохимической кислородно-водородной модели Земли [18]. Однако, эти идеи не нашли массовой поддержки. Так, В.А. Рудник и Э.В. Соболевич отнесли эти построения к категории чрезвычайно гипотетических: «к последним относятся модели «гидридной Земли», не соответствующие действительности: поскольку если бы Земля «складывалась» из протопланетного гидридного вещества, то хоть какие-нибудь признаки гидридов были бы обнаружены на Луне, где водорода в горных породах вообще не имеется» [17, с. 76].

Приведенное сравнение с Луной не совсем корректно, так как сами авторы отмечают, что зародышами Луны служили каменные реликтовые тела, исключаящие возможность образования гидридов металлов. Кроме того, состав недр Луны не известен.

Гидриды и карбиды весьма чувствительны к р-Т параметрам среды. Хотя в условиях высоких давлений и относительно невысоких температур гидриды – достаточно устойчивые соединения, однако повышение температуры выше предельной и уменьшение давления приводит к диссоциации гидридов. По мнению Н.П. Семеновко [18], под воздействием сил гравитации гидриды и цианид-гидриды разлагаются по схемам:



При разложении карбидов освобождается углерод.

Следует отметить, что гравитационные силы являются определяющими в истории геологического развития Земли. Увеличение или уменьшение гравитационного воздействия на планету в целом и её геосферы определяется положением Земли в космическом пространстве. По мере её движения по галактической орбите непрерывно меняется и гравитационный потенциал Галактики на единицу массы Земли: так в перигалактике он на 27% больше, чем в апогалактике, соответственно меняется скорость движения солнечной системы от 250 км/сек до 207 км/сек, [17, с. 126], что определяет изменение объёма планеты, скорости её вращения. С изменением гравитационных сил уменьшается (увеличивается) сфероидальное сжатие.

В галактическом апогее сжатие возрастает, возникают субширотные дислокации. В перигалактике – «область галактической зимы»: уменьшается сжатие Земли, что способствует развитию дислокаций, близких по направлению к меридиональным; в связи с разуплотнением, сопровождаемым перемещением вещества, происходит распад гидридов и карбидов, выделяются водород, углерод, азот. Разложение гидридов – экзотермический про-

цесс, сопровождающийся выделением огромного количества тепловой энергии и формированием высокоэнергетичных восходящих глубинных флюидов за счёт большой теплоёмкости водорода.

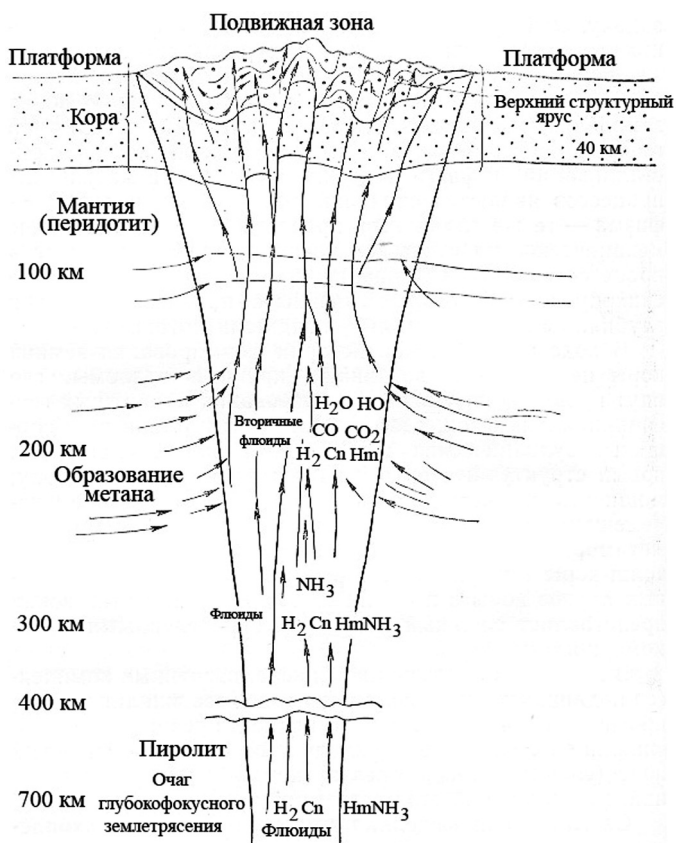
Таким образом, общим процессом дегазации глубоких частей мантии и, возможно, ядра планеты обеспечивается поставка в верхние части мантии и земную кору необходимых компонентов. В восстановительной части коры происходит образование углеводородных соединений типа C_nH_m ; в зоне кислородного каркаса происходит окисление водорода и углерода с формированием паров воды, оксида и диоксида углерода и ряда других соединений (рис.5).

Таким образом, донорами всех элементов, способных образовывать газогидраты, являются продукты дегазации глубинных геосфер Земли, а синтез указанных соединений обеспечивается энергией флюидного потока. Такой подход к формированию газогидратов позволяет предполагать, что они могут образовывать скопления при благоприятных горногеологических условиях практически на любых горизонтах осадочной толщи и в кристаллических породах. В этом отношении заслуживает внимания предположение А. П. Клименко [8] о мощном газогидратном слое, изолирующем литосферу от потоков глубинных веществ.

Как показали экспериментальные исследования, проницаемость газогидратов ниже проницаемости водонасыщенных глин, они практически непроницаемы для молекул воды и газов. Следовательно, газогидратная залежь является практически непроницаемой идеальной крышкой для нижележащих газов, и под ней может скапливаться свободный газ, не включённый в процесс гидратообразования. Количество его может быть достаточно велико и представлять значительный интерес как самостоятельный тип газовых месторождений.

Изменение р-Т условий существования скоплений газогидратов, нарушение сплошности пластов, появление газопроводящих каналов

Рис. 5. Схема минерализации верхнего структурного яруса подвижной зоны



приводит к «таянию» газогидратов и возникновению высокоэнергетических потоков продуктов разложения газогидратов, которые прорывают водную толщу мощностью до 2000 м (Тихий океан, Чёрное море). В мелководной области Чёрного моря с глубинами моря от 25 до 160 м такие потоки газов создают на морской поверхности эффект «кипящей воды». Эти данные позволяют предположить, что глубинные потоки газов поступают в водную толщу под давлением, значительно превышающим необходимый для образования метановых клатратов минимум в 20 атм.

О составе глубинных флюидов в настоящее время мы можем судить только по косвенным признакам, в частности по составу продуктов разложения газогидратов, поступающих в водную толщу по каналам черноморских курильщиков. Так были взяты пробы газов непосредственно над жерлом курильщика и выше в северо-западной части Чёрного моря (табл. 4).

Сведения об относительно стабильных донных источниках газов в пределах северной части Черного моря стали известны только в конце прошлого столетия. Летом 1985 г. при обследовании мидиевых банок южнее косы Тендра и о-ва Джарылгач подводной лабораторией «Бентос-300» на совершенно ровном дне, сложенном алеврито-глинистыми карбонатными илами, на глубине около 22 м были обнаружены конические постройки диаметром и высотой около 0,5 м, линейно ориентированные параллельно косе. Эти постройки являются газовыми грифонами, из вершин которых наблюдалось выделение пузырьков газа, вероятно метана. Подтверждением этого может служить обнаруженная при температурном зондировании поверхности дна с борта НИС «Профессор Водяницкий» в этом районе аномалия, сопровождающаяся увеличением биомассы метанперерабатывающей микрофлоры в поверхностном слое осадков, что является однозначным показателем присутствия метана в газовыделениях. В 1987 г. поступило устное сообщение об обнаружении газового источника в дельте Дуная с подводного аппарата «Аргус» специалистами Южного отделения Института океанологии АН СССР.

В апреле 1989 г. Г.Г. Поликарповым с сотрудниками во время экспедиции НИС «Профессор Водяницкий», а также и в других рейсах, было обнаружено активное выделение газов из донных отложений в северо-западной части черноморского шельфа. Проявляются газовыделения на эхограммах высокочастотного эхолота в виде вертикальных «факелов» различной интенсивности, часто прерывистых, исходящих из донного субстрата и рассеивающихся в водной толще, не доходя до поверхности. Поле газовыделений расположено в зоне внешнего шельфа в вершине Дунайского каньона и прослеживается в виде узкой субмеридиональной полосы шириной до 1 км, протяженностью до 6 км в диапазоне глубин 100–250 м. Собственно факелы приурочены как к склоновым, так и вершинным частям пологих поднятий. В составе газов наряду с метаном обнаружен сероводород.

В результате прямых наблюдений ландшафтной и геологической обстановки на морском дне в пределах полей газовыделений было установлено, что газовая компонента является только частью флюидного потока, формирование которого обусловлено, вероятно, глубинными процессами. Основная часть его приходится на жидкую минерализованную фазу. В морской воде, характеризующейся иными гидрохимическими параметрами,

происходит процесс наложенного биохемогенного осаждения из флюидного потока преимущественно карбоната кальция, сопровождающееся карбонатизацией осадочного покрова, образованием на его поверхности корок, монолитных и пустотелых плит и особых структурных форм, названных «черноморскими курильщиками».

Наряду с газами «черноморские курильщики» выносят и минерализованную жидкую фазу. Ее различные состав и скорость поступления наряду с субстратной специфичностью донных отложений ведут к созданию в зоне геохимического барьера вода–осадок многообразия форм построек.

Приведенные данные весьма затруднительно связать с процессами разложения биогенного органического вещества и с продуктами дегазации нефтяных или газовых месторождений. Состав газов резко меняется по разрезу водной толщи, и обнаруживаемые газовыделения на водной поверхности ни в коей мере не отражают состав газа в флюидном потоке, что зависит также от структурной позиции газовыделяющих структур. Так, полученные нами материалы по газовыделениям кавказской зоны показали, что углеводороды являются незначительной примесью.

Наряду с газами в осадки поступает высокоминерализованная жидкая фаза флюидов. Растворенное минеральное вещество, пресепитируясь, полностью преобразует вмещающие алевроито-глинистые слабо карбонатные илы в плотную глинисто-известковистую породу типа глинистого известняка или мергеля.

Характерно, что подобные преобразования захватывают только поверхностные слои осадочного покрова, при этом формируются корки слоистой текстуры от очень плотных первичных илов, полностью измененных до глинистых известняков, к менее измененным. В целом, мощность корок составляет 5-10 см. Однако, по результатам подводных наблюдений, встречаются и более мощные образования – до 20 см толщиной. В местах, где выделения характеризуются повышенным дебитом, происходит образование трубчатых форм. Прерывистость процесса поступления глубинного вещества приводит к закупорке выводящих каналов, прорывов газов в новых местах, что обуславливает рост причудливо изогнутых, разветвляющихся древовидных форм.

Древо-, коралловидные и, вероятно, трубчатые постройки являются газовыводящими каналами «курильщиков». Они сложены почковидными агрегатами карбонатных пустотелых сферолитов размером до 0,8 см. Тело «курильщика» изобилует 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 налетами сульфидов железа.

Корки и собственно «курильщики» имеют практически идентичный состав, насчитывающий более 40 элементов-примесей, среди которых отмечены такие, как Be, Sn, Ni, Bi, Ag, Au, U, Tl, Ge, Hf, Li, Th, As, Sb, которые в осадочной толще встречаются исключительно редко, что само по себе уникально для черноморских отложений. Обычно в осадках фиксируется в незначительных количествах 10–12 компонентов. Особый интерес представ-

ляет обнаружение в карбонатном веществе корок и теле «курильщиков» в значительных количествах золота – до 10 г/т, урана и тория – до 50 г/т. Такой комплекс элементов однозначно свидетельствует о глубинном источнике вещества минералообразователя корок и тела «курильщиков» [20].

Газогидраты как продукт мантийной дегазации, учитывая их глобальное распространение, – весьма перспективный энергетический объект будущего. Освоение газогидратов Азово-Черноморского бассейна относится к числу приоритетных задач Украины в области энергетики. Газогидраты могут обеспечить потребности Украины в энергоносителях на долгое время.

1. *Беус А. А.* Геохимия литосферы. М.: Недра. 1981. – 296 с.
2. *Васюков В.Н., Прохоров А.Ю., Сухаревский В.Я. и др.* Промежуточное состояние метаногидрата. – Физика и техника высоких давлений, 1996. – № 2. – С. 58–63.
3. *Геворкьян В.Х., Сокур О.Н.* Генетические особенности черноморских «курильщиков» // Геол. журн. – 2005. – № 2. – С. 68–82.
4. *Гинсбург Г. Д., Соловьёв В. А.* Геологические модели гидратообразования. – Литология и полезные ископаемые, 1990. – № 2. – С. 76–87.
5. Горная энциклопедия: В 5 т.: т.2: – М.: Сов. энцикл., 1986. – С. 374
6. *Джеффрис Г.* Земля, её происхождение, история и строение. М.: Изд. ИЛ, 485 с.
7. *Дядин Ю. А., Гуштин А. Л.* Газовые гидраты. Химия. // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 55–64.
8. *Клименко А. П.* Клатраты (Гидраты газов). – Киев; Наук. думка, 1989. – 76 с.
9. *Корсаков О.Д., Ступак С.Н., Бяков Ю.А.* Черноморские газогидраты – нетрадиционный вид углеводородного сырья // Геол. журн. – 1991. – № 5. – С. 67–75.
10. *Краюшкин В. А.* Газогидраты в подводных недрах Мирового океана // Геол. журн. – 1991. – № 5. – С. 57–66.
11. *Краюшкин В. А.* В кн.: Владимир Борисович Порфирьев., Киев, Изд. Нафтогазпрогноз. – 2000. – С. 362.
12. *Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионов Т. В.* Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), – 2003. – Т. XLVII, – № 3. – С. 5–18.
13. *Ларин В. Н.* О роли водорода в образовании и развитии Земли. / Научн. Собр. Мат. ИМГРЭ, в. 6. М. 1971. – С. 3 – 67; С. 62- 67.
14. *Макогон Ю. Ф.* Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. – 232 с.
15. *Никитин Б. А.* Избранные труды. М. Изд. АН СССР. 1956. – С. 344.
16. *Рингвуд А. Е.* Происхождение Земли и Луны // М.: Недра. – 1982. – 293 с.
17. *Рудник В.А., Соботович Э. В.* Ранняя история Земли // М.: Недра, 1984. – 350 с.
18. *Семенов Н.П.* Континентальная кора // Изд.: Наук. думка, Киев, 1975. – 185 с.
19. *Соколов В. А.* Геохимия природных газов. Изд. «Недра», М.: 1971. – 336 с.
20. *Сокур О.Н., Геворкьян В.Х.* Стратегический резерв углеводородного сырья XXI столетия – метановые газогидраты морских бассейнов // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2006. – №3. – С.52–61.
21. *Трофимук А.А., Черский Н. В., Царёв В. П.* Ресурсы биогенного метана Мирового океана // Докл. АН СССР. – 1975. – т. 225. – № 4. – С. 936–943.
22. *Трофимук А.А., Черский Н. В., Царёв В. П.* Газогидратные источники углеводородов // Природа. – 1987. – № 8. – С.53–57.
23. *Химическая энциклопедия:* В 5 т.: т.1: “ М.: Сов. энцикл., 1988. – С. 4.
24. *Черский Н. В.* Твёрдый газ – полезное, но не тронутое ископаемое // Знание – Сила. 1981. – № 10. – С. 29–30.

25. Черский Н. В., Мельников В. П., Царев В. П. Явление генерации углеводородов из предельно окисленных соединений углерода и воды // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288, № 1. – С. 201–204.
26. Шнюков Е. Ф., Иванников А. В., Безбородов А. А. и др. Геологические итоги рейса НИС «Ихтиандр» в Черном море // Геол. журн. – 1993. – № 6. – С. 136–138.
27. Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Клещенко С. А. и др. Газовые факелы на дне Черного моря. – Киев, 1999. – 133 с.
28. Collet T.S., Kvenvolden K.A. Exploration for gas hydrates // Геол. журн. – 1990. – № 1. – С. 8–14.
29. Gevorkian V.Ch. Gas hydrates – an energy raw material of the Ukraine 21st century. A Gateway to Sustainable Development. Proceedings of the 30th International Conference «Pacem in Maribus», October 27-30, Sevastopol, 2004. – P. 404–415.
30. Matthias Haeckel. Resource potential of marine and terrestrial gas hydrates/ AIESEC Energy Symposium, Bremen, 22 nov. 2008. – 57p.
31. Tzirita Antiopa. In situ detection of natural gas hydrates using electrical and thermal properties. Offshore technology research center. Texas A&M University, Austin. 1992. 220 p.

Ґрунтуючись на доступних прямих і непрямих даних, автори розглядають газогідрати як продукт мантийної дегазції.

On the basis of the available direct and indirect data, the authors consider gas hydrates as a product of mantle degassing.

Поступила 17.10.2011 г.