

## ГАЗОХИДРАТНИ ОБРАЗОВАНИЯ И ВЪЗМОЖНИ ЗАЛЕЖИ В БЪЛГАРСКАТА АКВАТОРИЯ НА ЧЕРНО МОРЕ

**Моника Владимирова**

*Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; monik\_asenova@abv.bg*

**РЕЗЮМЕ.** Газохидратите днес са един от основните неконвенционални енергийни източници. В българската акватория се намират едни от най-богатите залежи, от които може да се добива природен газ на дълбочини от 800 до 2200 m. В Черно море са установени 17 области на газохидратни прояви. Те са свързани основно с диапирни гънки, кални вулкани, поройни конуси и тектонски нарушения. Образувани са в горноплейстоценски утайки, формирани по време на вюрмското заледеяване. Оценените запаси в акваторията на България са от 4,6 до 12 млрд. t гориво. Един от основните залежи е свързан с находище Галата, където освен естествени газохидрати се образуват и техногенни. Находищата на газохидрати са изключително перспективни, защото се намират на достъпна дълбочина. Разработени са три технологии за добива им, но все още не е доказана рентабилността им. Оценените запаси за света са  $10^{16}$ - $10^{18}$  m<sup>3</sup> метан.

### GAS HYDRATES FORMATIONS AND POSSIBLE DEPOSITS IN BULGARIAN TERRITORIAL OFFSHORE OF THE BLACK SEA

**Monika Vladimirova**

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; monik\_asenova@abv.bg*

**ABSTRACT.** Today gas hydrates are one of the major non-conventional energy sources. In the Bulgarian territorial sea there are some of the richest deposits of which can be extracted methane at depths of 800 to 2200 m. In the Black Sea are discovered 17 areas of gas hydrate formations. They are associated mainly with diapirs, mud volcanoes, deep sea fans, and tectonic faults. Gas hydrates are formed in the sediments of the Upper Pleistocene during the Wurm glacial period. The estimated amount of methane in the Bulgarian offshore is 4.6-12 billion fuel. One of the major deposits is situated around the Galata gas field, where natural and technogenic gas hydrates are formed. Gas hydrates deposits are exceptionally perspective because they are found in accessible depth. Developed are three technologies for their extraction, but the profitability is still not proved. The worldwide amount of gas hydrates is estimated to contain  $10^{16}$ - $10^{18}$  m<sup>3</sup> methane.

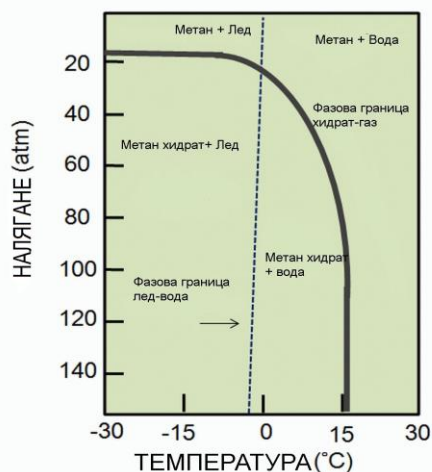
### Въведение

Газохидратите са кристални твърди вещества - клатрати, които се състоят от малки неполярни молекули (газове) или полярни хидрофобни молекули, образуващи клетки със заобикалящите ги водни молекули. В молекулата на водата, на мястото на водородната връзка се образува кухина, където са включени газовите молекули, гъсто опаковани в кристална структура. По този начин те наподобяват лед, като структура им се стабилизира от молекулата на газа. Много газове имат размери, подходящи за образуването на хидрати, включително и такива, естествено срещащи се като CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, както и някои въглеводородни газове. В условията на хидрато-образуване, хидрати най-лесно образуват сероводородът и пропанът, а най-трудно – азотът и аргонът. В процеса на хидратообразуване настъпва разделяне на състава на природния газ по фракции – хомолозите на метана и сероводорода се натрупват в хидрата, а останалата газова смес се набогатява с азот, аргон и хелий.

Газохидратите са стабилни при температури и налягания, характерни за седиментите от океанското дъно, на дълбочина по-голяма от 500 m. Освен това те са стабилни и

в условията на вечната замръзналост в полярните региони, както в морските, така и в континенталните седименти. Присъствието на газохидратите се контролира от водата, състава и количеството на газа. В океанските седименти газохидратите са стабилни при температури до 15°C, но в условията на високо налягане (>10 MPa) (фиг. 1). Температурата е определящ фактор за хидрато-образуването. Изменението ѝ с 1°C се съпровожда с изменение на хидратния слой с 50-100 m. Влияние оказва и състава на природния газ. Температурата е по-висока при преобладаване на сероводород, въглероден диоксид, етан и/или пропан.

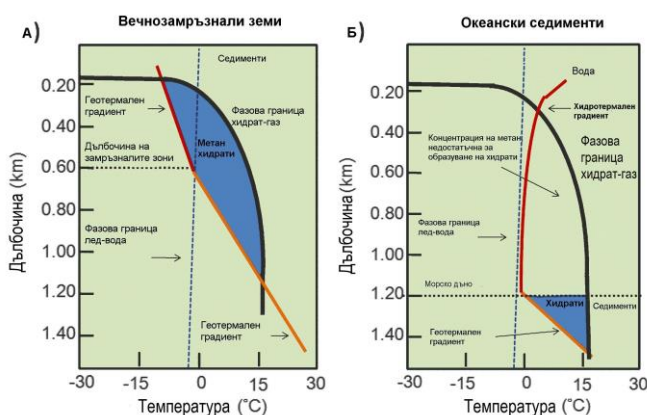
В този термобаричен интервал, фазовата граница се определя и от йонизационния потенциал на водата. Колкото по-висока е минерализацията на водата, толкова по-ниски температури и по-високи налягания са необходими за образуването на хидратите. Газохидрати се образуват при минерализация на водата 0.5-10 g/l и геотермичен градиент 2-5°C/100 m. Влияние оказват и размерите на поровите канали на вместващите скали – колкото по-малки са те, толкова по-ниски температури са необходими за хидратообразуване.



Фиг. 1. Гранични условия на формиране и съществуване на газохидратите (Harrison, 2010)

На фигура 2 е представена зависимостта между дълбочината и температурата, необходими за образуване на газохидратни акумулации в океанските седименти и в зоните на вечна замръзналост (по Harrison, 2010).

Газохидратите свързват огромни количества метан. В световен мащаб се счита, че съдържат най-малко  $1 \times 10^{15}$  t въглерод – запасите се равняват на два пъти запасите от въглерод във всички изкопаеми горива на Земята (Dillon, 1992; Methane..., 2012).



Фиг. 2. Зони на газохидратна стабилност в условията на: а) вечнозамръзналите земи; б) в океанските седименти (Harrison, 2010)

Количеството метан от газохидратите може да бъде значително. Оценените запаси в глобален мащаб от метанови хидрати варират повече от три порядъка –  $0.15 \times 10^{15}$ - $3.05 \times 10^{18}$  m<sup>3</sup> газ при стандартни термобарични условия – приема се, че в 1 m<sup>3</sup> клатрат се съдържат 168.27 m<sup>3</sup> газ, а в 1 m<sup>3</sup> пореста утайка се съдържат 36 m<sup>3</sup> метан (Harrison, 2010). Освен като енергиен, хидратите се разглеждат и като воден ресурс – всеки обем газохидрат съдържа 0.8 обема прясна вода (Allison, 2004).

Големите акумулации на хидрати са свързани с грубозърнести пясъци, поради по-високата им порестост и проницаемост (Energy from gas hydrates, 2008). Хидратите се образуват и като спойки в поровите пространства на

седиментите, а също и като слоеве, включения или конкреции от чист хидрат. Запълвайки поровото пространство в седиментите, те могат да намалят пропускливостта на скалите. Тези седименти могат да бъдат отлични покривки за газови капани. Под тези покривки съществува свободен газ – биогенен, продуциран от бактериите в морските седименти. Те произвеждат огромни количества метан, хранейки се с растителни останки, донесени от реки и блата.

Наличието на газохидрати може да се установи чрез различни методи. Първите признаци на присъствието им се базират на наблюдения на сеизмичните отражения и по-специално на псевдодънните отражения (bottom simulating reflector) – BSR (Shibley et al., 1979). Според тези изследователи, BSR отраженията правят видими сеизмичните записи и възникват на дълбочина на зоната на газохидратна стабилност. Прогнозират се въз основа на термодинамичното равновесие (Tucholke et al., 1977). BSR осигурява данни за картографиране на термичния градиент и топлинния поток на отдолулежащите седименти (Davis et al., 1990). Отрицателният поляритет на това отражение показва, че е резултат от намаляване на съпротивлението (продукт на плътността и сеизмичните скорости) в дълбочина. BSR дава възможност за определяне на фазовата граница хидрат-свободен газ. Наличието на свободен газ предизвиква много голяма промяна в сеизмичната скорост и поради това създава много силно отражение. Според други изследователи обаче това не е така – според Mathews и von Huene (1985) седименти, съдържащи газохидрати, са били открити в области, където няма BSR. В подкрепа на тази хипотеза е и твърдението на Ruppel и Noserale (2012). След теоретичните моделирования и изследвания, проведени от него, установява, че BSR не е необходимо условие за наличие на хидрат, тъй като се появява само когато има свободен газ.

### Кратки сведения за геологията на Черно море

Черно море е голям полузатворен басейн. Разположен е на юг от Европейския кратон и обхваща няколко структурни зони. На север, североизток, юг и югозапад граничи с алпийските нагнати системи на Понтидите, Южните Балканиди и Кавказ. На север и северозапад граничи с Мизийската и Скитската платформи (Димитров и др., 2009).

Площта на Черно море е 423,000 km<sup>2</sup>, а обема му е 534000 km<sup>3</sup>. Максималната дълбочина е 2248 m. Свързва се със Средиземно море през Босфора. Черно море има обширна дренажна система – в него се вливат редица големи и малки европейски реки (Дунав, Днепър, Днестър и др.), а водосборната му площ е 2290200 km<sup>2</sup> (Димитров, Василев, 2003).

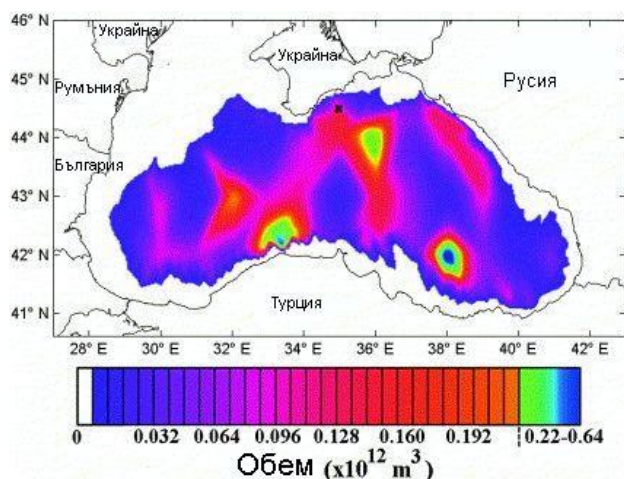
Дълбоководната част на Черно море е образувана от два по-малки басейна, разделени от Централно-Черноморския Хребет. Те са запълнени с алтерниращи теригенни и карбонатни седименти, чиято обща дебелина е повече от 16 km. Дълбоководните утайки са почти хоризонтални, а над тях са палеогенските (3-5 km), олигоценските (3-4 km) и миоценските (2 km) дебели седименти. В съвременната седиментация преобладават теригенните утайки в шelfовата част, дълбоководните карбонатни утайки и турбидитите в континенталното подножие.

Образуването и еволюцията на Черно море все още не са изяснени. Съществуват редица хипотези, една от които е, че Черно море е басейн със съвременно образуване на океанска кора. Възможно е обаче да е непроменен басейн, част от Палео-Тетиския океан (Димитров, Василев, 2003). Отварянето на Черно море е започнало в началото на горна креда и завършва в края на палеоцена, в резултат от образуването на заддъговите басейни на Западните и Източните Понтиди. До късния миоцен Черно море е бил плитък морски басейн и едва в края на миоцена става дълбок морски басейн. Поради многобройните евстатични колебания на морското ниво в световен план, Черно море е преминало от сладководен в полуморски до морски басейн. През последния ледников период Черно море е било изолирано езеро, а нивото му е било със 120 m по-ниско от съвременното. В края на ледниковия период навлизат солените и плътни океански води през Босфора.

Резките климатични промени през кватернера са довели до промени и в биогеохимичния и седиментационен режим на Черно море, както и до формиране на специфични образувания като сапропелови, коколитови и диатомови тини, сероводородната зона, калните вулкани и газохидратите. Условието на утайконатрупване определят западния шелф на Черно море като област с интензивно генериране на газ в холоценските утайки. За източните и южни части (континентален склон и подножие) са характерни газонаситените плейстоценски седименти.

### Газохидратни образувания в Черно море

В Черно море има условия за образуване на газохидратни акумулации (фиг. 3). Свидетелства за това са изследователските експедиции през 1988-1989 г., които откриват залежи на дълбочина 300-100 m под морските утайки (Gonchar, 2012). За възможните газохидратни образувания и залежи в българската акватория досега са получени резултати за разпределението им на дъното – на дълбочини от 700-2200 m. Средната дебелина на газохидратната зона е 300 m и се намира на 500-900 m дълбочина (Vassilev, 2011; 2012).



Фиг. 3. Объемни концентрации на газ в газохидратите в Черно море (Klauda, Sandler, 2003)

Газохидрати в Черно море могат да се образуват при наляганя от 30-50 atm и температури 8-9°C. По последни изследвания е установено, че Черно море съдържа между

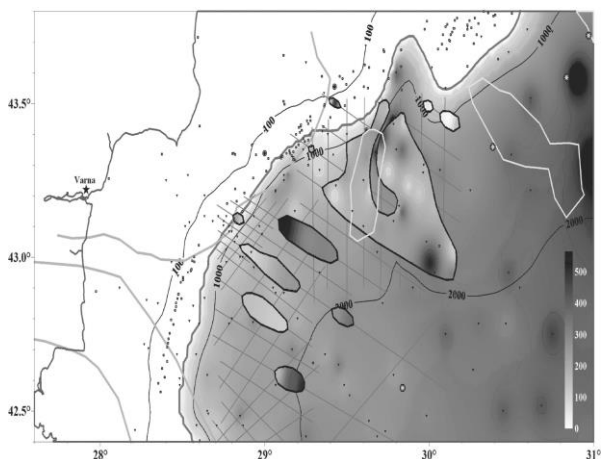
45-75 трил. m<sup>3</sup> газ. Открити са плитки газонаситени утайки, газови извори, кални вулкани и различни газоиндуцирани форми на морско дъно. Те са документирани почти навсякъде в басейна: в прибрежните части, шелфа и периферията му, континенталния склон и в дълбоководната равнина. Открити са чрез различни геофизични (ехолотни, сеизмични, сеизмоакустични) и геохимични методи (Димитров и др., 2003). Открити и документирани са области с газови извори край Българското крайбрежие, по Грузинския, Руския, Украинския и Турския шелфове, а също така и на газоиндуцирани форми на морското дъно (газови кратери, кални вулкани, метан-генерирани карбонати и др). Предполага се наличието на зони с газови еманации, породени от дестабилизацията на газохидрати (сумарно годишния принос на газ метан от Черно море в атмосферата е около 2-6x10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>).

В българската акватория на чрез BSR са открити 11 потенциални области с газохидратни образувания в дълбоководната част в северната икономическа зона. Очертани са 4 полета и 17 зони на проява на газохидрати. Трите зони, разположени най-близо до брега достигат до Южномизийския разлом, който е северна и западна граница на Долнокамчийското понижение. Предполага се, че по този начин се очертава основното препятствие за въглеводородна миграция (Vassilev, 2011; 2012)

Множество BSR са регистрирани в две подзони. Четири от областите достигат над 10 km, а една – до 60 km. Общата площ, на която може да се приеме съществуването на газохидратни залежи е 2600 km<sup>2</sup> (Vassilev, 2010). Определената минимална, средна и максимална дебелина на утайките е съответно 8, 240 и 580 m, с общ обем 620 m<sup>3</sup>. Порестостта се приема за 55%. Поровото пространство, запълнено с газохидрати, варира между 15±2%. Въз основа на тези предположения, потенциалните запаси от метан в зоната на газохидратна стабилност са 7500x10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> (Vassilev, 2011; Vassilev, Kozhuharov, 2012).

Газохидратните образувания в Горния Плейстоцен са привързани към черни глини, набогатени на сулфиди и се разполагат във възрастовия диапазон 19-31 хил. години. Те са формирани в условията на максимума на вюрмското заледяване. Метанът се свързва с калните вулкани, диапирите и тектонските нарушения. Най-перспективните райони са Западно-Черноморската падина, жлеба Сорокин и континенталните крайнини на Българската, Румънската и Украинската икономическа зона. Метанът е с термokatалитичен генезис. Газохидратите са биогенни (99% от всички) или термогенни. Биогенните са следствие от микробната активност в първите 100 m на шелфовите седименти. Термогенните хидрати се образуват след термалното разлагане на органичния материал в зависимост от термобаричните условия на стабилност

Предполага се, че газохидратни залежи и образувания в българската акватория на Черно море има в близост до газовия залеж Галата (Optimus Case Study). Той се намира в акваторията, на около 25 km източно от устието на р. Камчия (фиг. 4).



Фиг. 4. Потенциални зони на газохидратни прояви в българската акватория на Черно море и тяхната дебелина, установени по данни от BSR (Vassilev, 2010)

### Възможни технологии за добив на газ от газохидратите

Добивът на метан от газохидрати може да бъде рентабилен при богати залежи на голяма площ и разработването на подходящи технологии, които да гарантират безопасна експлоатация. Добивът на природен газ от газови хидрати е предизвикателство, поради нестабилното им фазово състояние. Необходимо е и изследване на факторите, влияещи на условията на хидратообразуване.

Предложените методи за добив на газохидрати са три – всички започват с химична дисоциация или "топене", последвано от експлоатационен сондаж. Тъй като газохидратите са стабилни само при определени термобарични условия, двете най-често предлагани техники за добив на газ са базирани на промяната на температурата и налягането на средата (Makogon, 1982; Sloan, 1998).

Термичната симулация или повишаването на температурата подгръзва газохидрата извън зоната му на стабилност. За целта се инжектира топла вода (използва се и топла солена вода) или пара (фиг. 5).

При депресионния метод налягането в залежа се снижава под точката на равновесие с температурата. Това довежда до разграждане на част от хидрата и отделянето на газа в свободно състояние. Методът е ограничен в приложението си – подходящ е за силно проницаеми скали с 30-40% хидратонасищане (фиг. 5).

Третият метод разчита на промяна на условия за стабилност на газохидратите чрез добавяне на инхибитори (термодинамични или кинетични). Най-често използваните инхибитори са моноетиленгликол, триетиленгликол или разсол. След инжектирането им фазовото равновесие на газохидратите се променя – температурата на стабилност се намалява или налягането се увеличава. Това води до нарушаване на равновесието и химично разлагане на хидрата (фиг. 5).



Фиг. 5. Възможни методи за добив от газохидрати (по проект на Liaoning Hi-Tech Energy Group)

Нито един от посочените методи обаче все още не може да се приеме като основен, поради съществуващите ограничения на използването им. Ако се осъществят подобрения в методите, то газохидратите като нетрадиционен енергиен ресурс може да се окажат важен конкурент на ядрената енергетика.

### Литература

- Димитров, Д., И. Генов, Е. Кожухаров. 2003. Алтернативни суровинни и енергийни ресурси от дъното на Черно море. – *Труд. Инст. океанология*, 4, 42-51.
- Димитров, Л., А. Василев. 2003. Субмаринни газови извори и газоотделящи структури в Черно море и техният принос към метана в атмосферата. – *Год. Минно-геоложки унив.*, 46, Св. I, *Геол. геоф.*, 361-366.
- Димитров, П., Е. Шнюков, Д. Димитров. 2009. Перспективи за подводен добив на нетрадиционни енергийни ресурси на дъното на Черно море. – *Proc. X Jubilee National Conference with International Participation of the Open and Underwater Mining of Minerals, 07-11 June 2009, Varna*, 30-33.
- Allison, E. 2004. *Gas Hydrate: Future Ocean Resource, United Nations Open-ended Consultative Process on Law of the Sea*.
- Davis, E., R. Hyndman, H. Villinger. 1990. Rates of fluid expulsion across the Northern Cascadia Accretionary Prism: Constraints from new heat flow and multichannel seismic reflection data. – *J. Geophys. Research: Solid Earth*, 95, B6, 8869-8889.
- Dillon, W. 1992. Gas (methane) hydrates – a new frontier. – *U.S. Geological Survey, Marine, and Coastal Geology Program 2*; [www.arizonaenergy.org](http://www.arizonaenergy.org)
- Energy from gas hydrates: assessing the opportunities and challenges for Canada*, 2008, Council of Canadian Academies, 23-50, 82-100
- Gonchar, M. 2012. Unconventional hydrocarbons of the Black Sea: Investments into energy independence of Europe. – *Friedrich Ebert Stiftung*; [www.osw.waw.pl](http://www.osw.waw.pl), 1-4.
- Harrison, S. E. 2010. Natural gas hydrates. – *Coursework Physics 240, Stanford University*; <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/harrison/>
- Inland, 2013. *Galata Gas Field, Bulgaria*, <http://www.inlandrecycling.ca/media/meg/MEG-Bulgaria.pdf>, p. 1
- Klauda, J., S. Sandler. 2003. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media. – *Marine and Petroleum Geology*, 20, 5, 459-470.
- Makogon, Y. F. 1982. Perspectives for the development of gas hydrate deposits. – *Fourth Canadian Permafrost Conference, Calgary, March 2-6, 1981*.

- Mathews, M. A., R. von Huene. 1985. Methane hydrate content from density at DSDP site 84-570. doi:10.1594/PANGAEA.804444
- Methane Hydrate Studies. 2012. TELEDYNE ISCO, www.isco.com
- Optimus Case Study, Project: Galata gas field development (Offshore) for Melrose Resources, [http://www.optimusaberdeen.com/pdfs/case\\_studies/capital\\_galata\\_offshore.pdf](http://www.optimusaberdeen.com/pdfs/case_studies/capital_galata_offshore.pdf), p. 1-2
- Product: Natural Gas Hydrate, Liaoning Hi-Tech Energy Group, <http://www.lngkny.com>
- Ruppel, C., D. Noserale. 2012. Gas hydrates and climate warming – why a methane catastrophe is unlikely. – *Sound Waves*, 140, May/June, 1-3.
- Shiple, T., M. Houston, R. Buffler, J. Shaub, K. McMillen, J. Ladd, J. Worzel. 1979, Seismic Evidence for Widespread Possible Gas Hydrate Horizons on Continental Slopes and Rises. – *AAPG Bulletin*, 63, 2204-2213.
- Sloan, E. 1998. Gas hydrates: review of physical/chemical properties. – *Energy Fuels*, 12, 2, 191-196.
- Tucholke, B., G. Bryan, L. Ewing. 1977. Gas hydrate horizons detected in seismic-profile data from the western North Atlantic. – *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 61, 698-707.
- Vassilev, A. 2010a. Bulgarian gas hydrates: assessment from PBSR. – *AAPG European Region Annual Conference, October 17-19, 2010, Kiev, Ukraine*, Extended Abstract.
- Vassilev, A. 2010b. First bulgarian gas hydrates: assessment from probable BSRS. – *Геология и полезныя ископаемые Мирового океана*, 2, 22-26.
- Vassilev, A. 2011. PBSR: Bulgarian gas hydrates. – *7th Intern. Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, 17-21 July 2011*, Extended Abstract.
- Vassilev, A., E. Kozhuharov. 2012. Gas hydrates and bottom instability: Black Sea, Bulgaria. – *12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM2012 Conference Proceedings, June 17-23, 2012*, 3, 957-964.