

В. Х. Геворкьян, О. Н. Сокур**О ГЛУБИННОМ ПРОИСХОЖДЕНИИ МЕТАНА В ГАЗОГИДРАТАХ**

Розглянуті проблеми походження газогідратів, морфологія глибинних флюїдів, склад глибинної речовини та особливості утворення газогідратів. За оцінками науковців Інституту геологічних наук НАН України, запаси газогідратів в шельфовій зоні України становлять до 60 трлн м³ газу в метановому еквіваленті. Як відомо, 90% дна Світового океану насичені газогідратами. В енергетичному еквіваленті вони в сотні разів перевищують відомі на сьогодні розвідані запаси нафти, вугілля та газу.

The authors consider the problems of gas hydrate origin, morphology of abyssal fluids, composition of the deep-originated matter, and specifics of gas hydrate formation. As the scientists of Institute of Geological Sciences (NAS of Ukraine) suppose, the gas hydrate reserves are estimated as about 60 trln m³ of the methane equivalent. As it is known for today, 90% of the oceanic bottom surface are saturated with gas hydrates. Their energetic equivalent are many hundreds over the prospected till now oil, gas and coal accumulations.

Большая группа химических соединений, матрицей которых является вода, получила название клатраты, т. е. соединения включений, в которых клатратообразующее вещество внедряется в молекулу воды. При этом химическая связь воды и внедренного вещества отсутствует. В случае, если внедряется газ, то соединение носит название газогидрата. Одним из факторов, определяющих возможность образования газогидратов, является соотношение размеров молекул газов с межатомами расстояниями в молекуле воды.

Так, если межатомные расстояния в кристаллической решетке молекул воды в среднем составляют 0,433 нм [27], то размеры молекул метана (0,406 нм), сероводорода (0,420 нм), а также этана, пропана, изобутана, аммиака NH₄ и некоторых других газов отвечают этому требованию и могут образовывать газогидраты, которые макроскопически представляются в виде отдельных достаточно крупных кристаллитов, льдоподобных агрегатов, инеподобных стяжений, заполняющих поры и пустоты в осадке или породе.

Наиболее четкое определение газогидратов дал Б. А. Никитин [13]: газовые клатраты (газогидраты), нестехиометрические соединения, в которых молекулы газа удерживаются кристаллической решеткой воды ванн-дер-ваальсовскими силами.

После открытия Х. Дэви клатратов в 1813 г. они долгое время считались артефактом, не имеющим никакого практического значения. Однако развитие нефтегазовой промышленности, особенно газотранспортных систем, показало, что газогидраты в трубопроводах формируют клатратные пробки, затрудняющие эксплуатационные работы. Борьба с этим явлением послужила практической основой изучения многочисленных соединений в гидратном состоянии.

Открытие Мессояхского месторождения метаногидрата в арктическом секторе Западно-

Сибирского бассейна фактически ознаменовало открытие нового нетрадиционного вида энергетического сырья, которому в настоящее время уделяется огромное внимание.

В результате геологического изучения некоторых областей континентов и морских акваторий было установлено, что газогидраты образуют гигантские скопления. Так, выполненный фирмой Geo-Explorer International (США) инструментальный подсчет запасов для конкретных месторождений метаногидратов арктического сектора Северной Америки (месторождения Прадхо-Бей и Купарук-Ривер) дал объемы 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.

По современным оценкам, газогидраты распространены на 90% площади дна Мирового океана, мощности газогидратных залежей варьируют от единиц до 1500 м при глубине залегания от поверхности дна 0–700 м. 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 [8, 21]. Для сравнения укажем, что запасы газа для всей Земли, утвержденные 17-м Международным газовым конгрессом в 1988 г., составляют 104·10¹² м³ без учета клатратов (рис. 1) [26].

Вполне очевидно, что наибольший интерес для промышленных целей представляет освоение месторождений метаногидратов. Экспериментально установлено, что чистый метан в присутствии воды при температуре +3°C и давлении 2 МПа образует клатрат метана (метановый газогидрат). Эти параметры соответствуют глубинам Черного моря 200 м и более. Смесь газообраз-

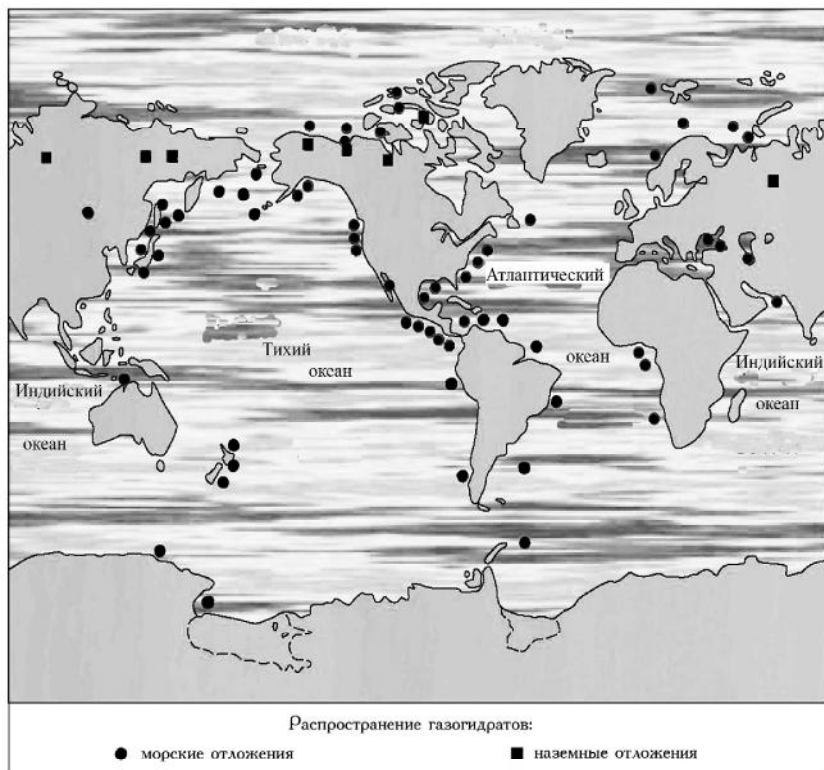


Рис. 1. Распространение газогидратов [26]

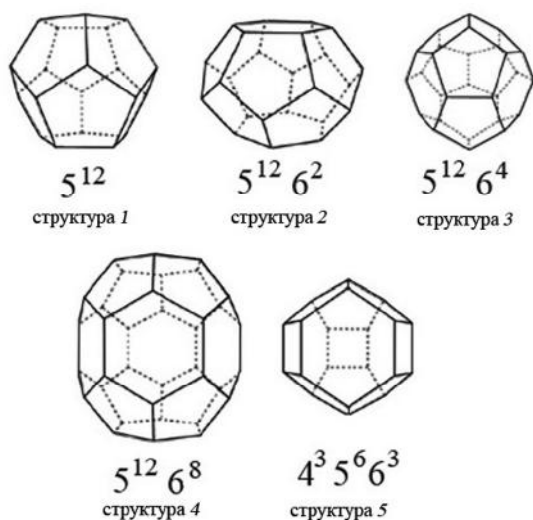


Рис. 2. Кристаллические формы газогидратов: 1–3 – пентадодекаэдры; 4, 5 – гексагональная структура [6]

ных углеводородов, соответствующая природному газу, при этой же температуре образует клатрат уже при давлении 0,5 МПа. На это обстоятельство обращал внимание Ю. Ф. Макогон [12], 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°C начало процесса гидратообразования из чистого метана и воды смещается в область давлений свыше 70 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. 2, 3) [6], отличающихся параметрами кристаллической решетки (табл. 1) [10].

В естественных условиях наиболее распространен 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 объем

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

Характерной особенностью газогидратов является высокая концентрация газа в единице объема вещества. При полном заполнении межмолекулярного пространства воды один ее объем в гидратном состоянии связывает до 260 объемов газа. Таким образом, в 1 м^3 клатрата метан находится в сильно сжатом состоянии (до 25 МПа). По расчетам А.А. Трофимука с соавторами [18, 19] в 1 м^3 пористого осадка, насыщенного газогидратами, содержится 30–36 м^3 метана.

Российские исследователи прогнозные запасы метана газогидратных месторождений для глубоководной части Черного моря оценили цифрой 25–30 трлн м^3 . По оценкам специалистов Института геологических наук НАН Украины запасы газогидратов в шельфовой зоне Украины составляют до 60 трлн м^3 газа в метановом эквиваленте.

Огромные потенциальные запасы углеводородных газов, в частности метана, потребовали достоверного геологического обоснования для

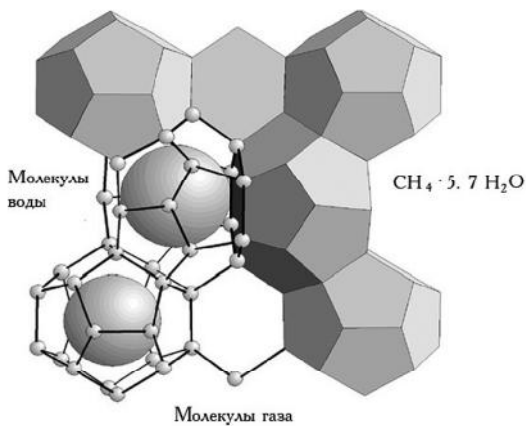


Рис. 3. Характер вхождения молекулы метана в кристаллический каркас структуры первого газогидрата [26]

проведения исследовательских работ по поискам крупных скоплений метаногидратов не только в арктической зоне, но и других районах Мирового океана и континентальной суши. С этой целью рядом исследователей разрабатывались геологические модели формирования газогидратных залежей: криогенная, эвстатическая, седиментационная, фильтрогенная, диагенетическая. Подробное описание этих моделей приведено в работе Г. Д. Гинсбурга и В. А. Соловьева [3].

Исходя из экспериментальных данных о граничных условиях существования газогидратов, наличие каждого типа газогидратной залежи вполне возможно, однако механизм процесса гидратообразования до настоящего времени изучен крайне недостаточно и еще весьма далек от своего решения.

Так, в Донецком физико-техническом институте в лаборатории проф. А. В. Леонтьевой был проведен эксперимент, показавший, что образо-

вание 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 является матрицей для превращения жидкокристаллической фазы в кристаллическую, льдоподобную.

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

В мелководных осадках северо-западного шельфа Черного моря на глубинах до 200 м и менее визуальное изредка встречаются газогидраты главным образом в виде инеоподобных налетов на стенках погребенных раковин моллюсков, которые мгновенно испаряются. Признаком присутствия газогидратов может служить то, что поднятые колонки осадков начинают "таять" на палубе судна и расплзаются, не сохраняя формы поднятого керна. Очевидно, это явление связано с распадом микроскопических, визуальное не обнаруживаемых микровключений клатратов в пористое пространство осадка и выделением воды при их разложении. Это явление расплзания колонок осадков, поднятых грунтовой трубкой на небольших глубинах, неоднократно отмечал Е.Ф. Шнюков во время экспедиционных работ в Черном море. Приведенные примеры образования газогидратов в мелководных отложениях не соответствуют ни одной из предлагаемых моделей гидратообразования.

Как видно из приведенного, происхождение газогидратов непосредственно связано с источ-

Таблица 1. Идеализированные кристаллические каркасы из молекул воды, характерные для газовых гидратов [10]

	Кубическая I (KC-I)	Кубическая II (KC-II)	Гексагональная III (ГC-III)	Тетрагональная I (TC-I)	Тетрагональная (?)*
Пространственная группа	Pm3n	Fd3m	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 · 6T · 46H ₂ O	16D · 8H · 136H ₂ O	2D' · 3D · 1E · 34H ₂ O	10D · 16T · 4P · 172H ₂ O	2T' · 12H ₂ O
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 · 6, 1 H ₂ O	C ₃ H ₈ · 17H ₂ O	CH ₃ C ₆ H ₁₁ · 5H ₂ S · 34H ₂ O	Br ₂ · 8, 6H ₂ O	Ar · 3H ₂ O

ником первичных газов. Практически все модели гидратообразования априори исходят из предположения, что газогидраты образуются за счет газов при разложении органического вещества, захороненного в современных отложениях. В то же время В. А. Соколов [17] 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 Черного 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 , практически исключает возможность формирования крупных газогидратных залежей за счет "биогаза".

Заслуживает внимания модель формирования газогидратов за счет разгрузки глубинных газовых или нефтяных месторождений, которые, в свою очередь, формируются также по традиционной схеме органического происхождения углеводородных месторождений. Однако продукты дегазации глубоко залегающих нефтегазовых месторождений по своему составу резко отличаются от продуктов разложения газогидратных залежей прежде всего по присутствию большого количества газообразных соединений азота, наличием водорода, кислорода, чаще всего в атомарной форме, что ставит под сомнение эту модель гидратообразования. Не менее сомнительно утверждение, что глубинный метан формируется вследствие разложения и миграции углеводородов из древних отложений, так как содержание последних составляет менее 1 мг/кг [24].

Таким образом, модель подтока газов из глубинных газовых или газонефтяных месторождений также не решает проблему в целом как по количеству газовой компоненты, так и по ее химическому составу. Прежде всего это относится к газовой выделению и сопровождающим их постройкам типа "черных курильщиков", обнаруженных на полях газовой выделений в северо-западной части Черного 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. То есть в водную толщу поступают главным образом флюиды, в жидкой фазе которых, наряду с ионами углекислоты, присутствуют ионы кальция, магния, железа, стронция, бария и других элементов. Такой тип разгрузки газовых месторождений в настоящее время не известен и вряд ли возможен теоретически.

Вполне очевидно, что "биогаз" и газ глубинных нефтегазовых залежей играют определенную 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.

В целом, поверхностный слой осадочного покрова не есть место благоприятное для формирования скоплений газогидратов, в том числе и на больших глубинах. В многочисленных погружениях подводных обитаемых аппаратов до глубины 2000 м ни визуальными, ни путем целенаправленного взятия глубоководных (до 6000 м) проб донных отложений существование покрова газогидратов не наблюдается. Хотя до сих пор бытует мнение, что ложе океана на больших глубинах перекрыто слоем метаногидрата, что физически невозможно, так как он легче морской воды и должен всплывать. Предполагается, что гидрат сероводорода покрывает дно Черного моря, что не было обнаружено.

Полностью решает проблему первичного источника газов, формирующих газогидратные залежи, только альтернативная гипотеза подтока глубинных флюидов. Каналами поступления указанных флюидов являются глубинные разломные зоны, периодически обновляющиеся, что находит отражение в крупных подвижках земной коры и соответствующих им землетрясениям.

В этом отношении бассейн Черного моря является весьма благоприятным регионом, 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, легкая проницаемость. При этом не отрицается возможность формирования газогидратных залежей различного типа, однако в основе их лежит глубинный источник метана.

Заметим, что гипотеза глубинного метана требует серьезной проработки термодинамики процесса гидратообразования (что совершенно не учитывалось геологическими моделями). Прежде всего следует отметить, что с позиций термодинамики газогидрат является химической системой. В связанном состоянии энергия системы меньше энергии компонентов системы (в данном случае – метана и воды), находящихся в свободном состоянии. Таким образом, при образовании метаногидратной системы энергия выделяется, процесс гидратообразования является экзотермическим, что в определенной мере

сближает гидратообразование с процессами гидратации, сопровождающимися выделением значительного количества тепловой энергии. (Гидратация – это химическая реакция вхождения 1 моля H_2O в структуру минерала с выделением 38 кДж тепла (2100 Дж/г)).

Теплота гидратообразования равна сумме работы сжатия газа при переходе из газообразного в кристаллическое состояние и работы по изменению параметров кристаллической решетки воды (увеличивается удельный объем воды на 23–25%).

Согласно первому началу термодинамики (закону сохранения энергии) количество тепла, переданное системе (взятое из системы), равно приращению (уменьшению) внутренней энергии dU и совершаемой при этом системой элементарной работы pdV и выражается формулой:

$$\delta Q = dU + pdV,$$

где δQ – тепло, энергетический эквивалент тепла; p – давление; V – объем системы.

Тогда термодинамический потенциал состояния системы – энтропия (устойчивость системы) может быть представлена так:

$$dS = \delta Q/T = (dU + pdV)/T.$$

Из такой формулировки понятия энтропии очевидно, что последняя является характеристической функцией, естественными параметрами которой есть внутренняя энергия, объем числа молей компонентов (или энтальпия), давление.

Для реальных процессов энтропия системы растет с поглощением тепла до достижения состояния равновесия либо уменьшается в случае выделения тепла – в обоих случаях тело (система) стремится перейти в наиболее вероятное состояние. Это общее свойство реальных макроскопических систем и это закон изменения энтропии, определяющий ход естественных процессов в физико-химических системах. Вещество, при образовании которого выделяется больше теплоты (энергии), является более устойчивым [20].

Теплота образования метаногидрата составляет 53,5–57,7 кДж/моль [12], или от 500 до 700 кДж на 1 кг гидрата. Этот показатель зависит от давления и температуры и имеет ориентировочный характер, так как разложение газогидратов сопряжено со значительным поглощением теплоты, значительно превышающим теплоту гидратообразования, и достигает значений 12–15 кДж/кг [7] (1 джоуль = 0,239 кал. В свою очередь 1 кал это показатель энергетической потребности тепла для нагрева 1 г воды на 1°C).

Следовательно, для создания термодинамически устойчивой клатратной системы, завершения и протекания процесса гидратообразования необходим отвод выделяющегося тепла, превышающий теплоту образования гидрата. Для метаногидрата, в соответствии с законом Клайпе-

рона: $pV = RT$ или $R = PV/T$ (p – давление; V – объем; T – температура, К; R – газовая постоянная), это может компенсироваться низкими температурами и высокими давлениями. Низких температур в недрах ожидать не приходится, главным фактором в этом процессе является давление.

Исходя из приведенного выше, возникает чисто геологическая проблема – субстратной специфичности гидратов. Какие осадки (породы) более благоприятны для формирования скопленных газогидратов, учитывая необходимость поглощения избыточного тепла и размещения увеличенного объема клатрата (до 20%).

Принимая во внимание, что сохранность газогидратной залежи обеспечивается высокими показателями давления, отметим особенность поведения метаногидрата, возникающую при вскрытии буровым инструментом гидратоносных слоев. В буровой камере, рассматривая ее в первом приближении как замкнутое пространство, можно ожидать адиабатическое разложение газогидрата, которое математически может быть выражено формулой:

$$pV^k = \text{Const},$$

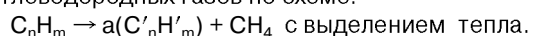
где k – коэффициент теплоемкости участвующих в процессе тел.

Разложение гидрата метана при этих условиях и нагреве массы до 140°C может достигать 2–3 ГПа (20 000–30 000 кг/см²). Термическое расширение метана при этих условиях не превышает 60 МПа (600 кг/см²) [12].

Эти вопросы до настоящего времени остаются вне поля зрения геологов и требуют специализированных как лабораторных, так и натуральных исследований.

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 химический состав отдельных оболочек земной коры, можно проследить, 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 [9], ежегодно из недр Земли в атмосферу поступает $100 \cdot 10^6$ т метана, что примерно соответствует $150 \cdot 10^9$ м³ газа (плотность метана по воздуху при 20°C – 0,555; отсюда вес 1 л = $1,2928 \cdot 0,555 = 0,717504$ г/л, или 0,717504 кг/м³). Метан образуется вследствие разложения многоатомных углеводородных газов по схеме:



По данным Е. Ф. Шнюкова и др. [23], в настоящее время в пределах акватории Черного моря (за исключением экономической зоны Турции)

насчитывается более 300 полей газовыделяющих структур. По нашим расчетам, только в пределах выявленных донных полей газовыделяющих структур западной и прикрымской частей Черного моря в водную толщу в год поступает около $50 \cdot 10^9$ м³ газов, преимущественно метана [25].

Необходимо отметить, что в земной коре существуют условия, при которых возможен синтез метана на основе реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, которая происходит при атмосферном давлении и температуре 300°C. В глубинных газах постоянно присутствуют в реакционно активной форме оксид и диоксид углерода, водород, соединения азота. Все эти газы и при температурах до 300°C являются исходными продуктами синтеза метана и воды.

В присутствии в качестве катализаторов оксидов (железа, кобальта и др.) температура реакции снижается до 200–250°C, 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: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3$ [22].

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 глубинных флюидов, поступающих по разломным зонам в земную кору, донорами которых, возможно, являются породы мантии и ядра Земли.

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

Представления о глубинном (геофизическая модель Земли) строении Земли, составе сфери-

ческих оболочек, их физико-механическом состоянии, p , t -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 соответствии с этой моделью, Земля состоит из трех геосфер: земной коры, мантии и ядра, которые в зависимости от скорости прохождения сейсмических волн подразделяются на восемь сейсмических слоев (рис. 4) [15].

Реально в настоящее время можно получить конкретные данные только о самой верхней Земной оболочке – литосфере и частично – о верхних горизонтах земной коры. Для глубоко погруженных сейсмических слоев все их параметры имеют гипотетический характер.

Так, предполагается, что до глубины 400 км температура постепенно растет до 1800°C. На границе с внутренним ядром она достигает 3000°C, давление в ядре – $3,5 \cdot 10^8$ кбар [5].

По данным, приведенным в Горной энциклопедии [4], 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. 5).

При таких давлениях и температурах элементы могут существовать только в атомарном состоянии. Реликтовые железные тела протопланетного облака, которые были зародышем протопланеты Земля, концентрировались в ее ядре (зародышем Луны были каменные реликтовые тела) и металлизировались [15]. Поэтому, учитывая комплекс геофизических данных, вполне обоснованно полагается, что в ядре нашей планеты сконцентрированы тяжелые металлы, преимущественно железо, никель, кобальт.

Однако приведенная модель требует определенной 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

Таблица 2. Химический состав оболочек земной коры [1]

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

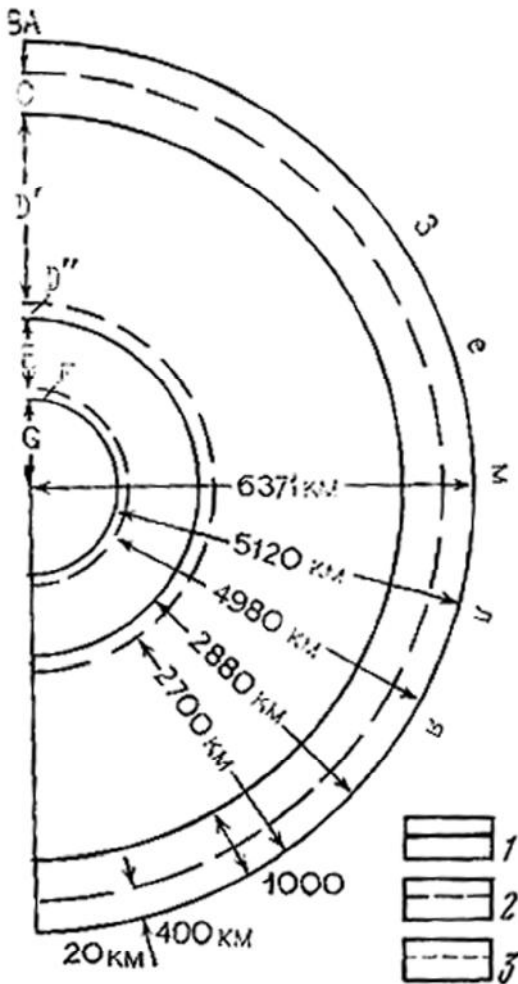


Рис. 4. Геофизическая модель современного строения Земли. А – G – геосферы, выделяемые в настоящее время по геофизическим данным: А – земная кора мощностью от 6 до 80 км, А+В – тектоносфера (по Б. В. Белоусову), В – верхняя мантия (слой Гуттенберга), включающая в свой состав астеносферный слой ("волновод") 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 около 200 км); E – внешнее "пластичное" ядро; F – переходная зона; G – внутреннее твердое ядро [15]

Э. В. Соботович, допущение о давлениях на больших глубинах Земли (около $1,5 \cdot 10^{11}$ Па, более 1 млн 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 решетке 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. Черкасс, согласно данным которых следует, что если отдель-

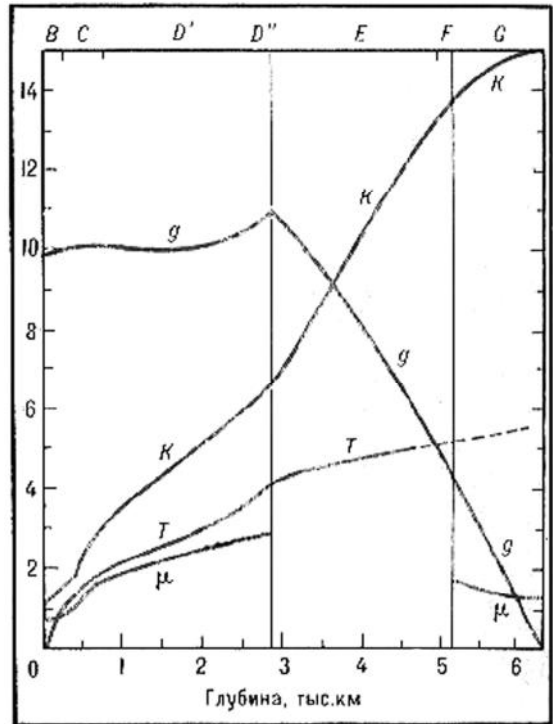


Рис. 5. Распределение модуля всестороннего сжатия K (10^{11} Па), модуль сдвига μ (10^{11} Па), ускорение силы тяжести g ($m \cdot s^{-2}$) и температуры T (тыс. $^{\circ}C$) в Земле [4]

ные зоны Земли (геосферы) на большой глубине отвердели, то вообще не будет никакого градиента давления, а геосфера Земли в этом случае подобна стальным сферам" [15, с. 142–143].

Возникает эффект свода (арочный эффект). Этот эффект проявляется в виде разуплотненных земных сфер в основании земной коры, в верхней мантии, на границе мантии и ядра планеты (рис. 4).

Кроме того, при погружении тела в глубь 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 уравновесит 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 $5,3 \text{ г/см}^3$ для D_1 до $4,6 \text{ г/см}^3$ 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 твердой "холодной" мантии [15]. Это положение в определенной мере подтверждает идею Э. В. Собоновича о том, что ядро Земли имеет другую генетическую природу, чем мантия.

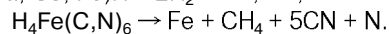
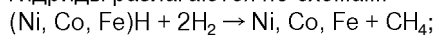
Такой относительно "мягкий" режим глубинных геосфер не исключает возможности их формирования за счет интерметаллических соединений. В соответствии с многочисленными космологическими данными, состав протопланетного облака, из которого формировалась Земля, был преимущественно водородный [14]. При формировании планеты водород должен был войти в состав первичного вещества как важнейший после кислорода минералообразующий элемент [16], однако он совершенно исчез при теоретических построениях. В то же время один из основателей гипотезы железного ядра планеты А.Е. Рингвуд вынужден был предположить, что водород растворился в избытке железа, образуя твердые растворы в мантии [14].

Такая неоднозначность в определении состава и p , t -режима геосфер позволила В. Н. Ларину выдвинуть гидридную гипотезу образования и строения Земли [11].

Основанием для данной гипотезы служит способность многих металлов поглощать значительное количество водорода с образованием твердых растворов – гидридов, сохраняющих кристаллическую структуру исходного металла. На один объем металла могут оклюдироваться несколько объемов водорода. Судя по различному составу метеоритов, в протопланетном облаке, наряду с гидридами металлов – $H(Fe, Ni, Co)$, образовывались гидрид-цианиды – $H_4Fe(C,N)_6$ и карбиды – $(FeNiCo)_2C$, Fe_2C , Fe_3C . Эти протопланетные соединения металлов с водородом и углеродом формировали центральную геосферу Земли при относительно невысоких температурах и давлении (табл. 3).

Эта гипотеза была поддержана и детально разрабатывалась Н.П. Семененко, которая была представлена в виде геохимической кислородно-водородной модели Земли [16]. Однако эти идеи не нашли массовой поддержки. Так, В.А. Рудник и Э.В. Собонович 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" [15, с. 76]. Приведенное учеными сравнение с Луной не совсем корректно, так как сами авторы отмечают, что зародышами Луны были каменные реликтовые тела, исключающие возможность образования гидридов металлов. Кроме того, состав недр Луны не известен.

Гидриды и карбиды весьма чувствительны к p , t -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. Семененко [16], 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 ее геосферы определяется положением Земли в космическом пространстве. По мере ее 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 до 207 км/с [15], что определяет изменение объема планеты, скорости ее вращения. С изменением гравитационных сил уменьшается (увеличивается) сфероидальное сжатие.

В галактическом апогее сжатие возрастает, возникают субширотные дислокации. В области перигалактики – "области галактической зимы" уменьшается сжатие Земли, что способствует развитию дислокаций, близких по направлению к меридиональным, и в результате разуплотнения сопровождается перемещением вещества, происходит распад гидридов и карбидов, выделяются водород, углерод, азот.

Разложение гидридов – это экзотермический процесс, сопровождающийся выделением огромного количества тепловой энергии и формированием высокоэнергетичных восходящих глубинных флюидов за счет высокой теплоемкости водорода. Таким образом, с 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. 6).

Таким образом, донорами всех элементов, способных образовывать газогидраты, являются продукты дегазации глубинных геосфер Земли, а синтез указанных соединений обеспечивается

Таблица 3. Состав оболочек Земли, по В. Н. Ларину [11]

Геосферы		Глубина, км	Состав
Кора	A	0–33	Силикаты, окислы
Мантия	B	33–400	
	C	400–1000	Металлы
	D	1000–2900	
Ядро	E	2900–5000	Металлы с растворенным в них протонным газом
	F	5000–5100	
		5100–6370	Водородистые соединения металлов – гидриды

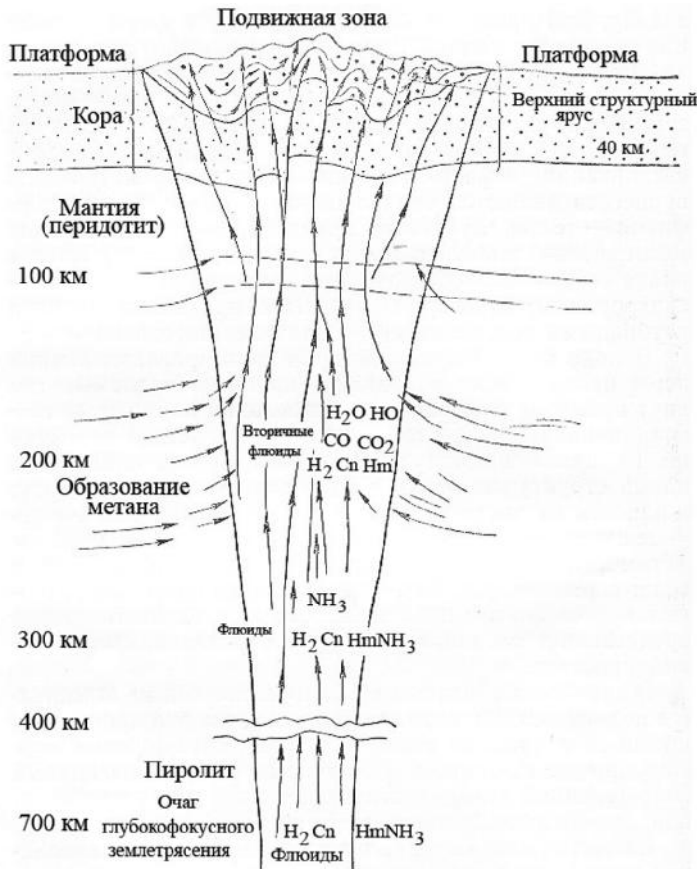


Рис. 6. Схема минерализации верхнего структурного яруса подвижной зоны коры [16]

энергией флюидного потока. Такой подход к формированию газогидратов позволяет предполагать, что они могут образовываться скопления при благоприятных горно-геологических условиях практически на любых горизонтах осадочной толщи и в кристаллических породах. В этом отношении заслуживает внимания предположение А. П. Клименко [7] о мощном газогидратном слое, изолирующем литосферу от потоков глубинных веществ. Как показали экспериментальные исследования, проницаемость газогидратов ниже проницаемости водонасыщенных глин и практически непроницаема для молекул воды и газов.

Следовательно, газогидратная залежь является практически непроницаемой идеальной крышкой для нижележащих газов и под ней может скапливаться свободный газ, не включенный в процесс гидратообразования, количество которого может быть достаточно велико и представлять значительный интерес как самостоятельный тип газовых месторождений.

Изменение p, t -условий существования скоплений газогидратов, нарушение сплошности пластов, появление газопроводящих каналов приводит к "таянию" газогидратов и возникновению высокоэнергетических потоков продуктов разложения газогидратов, которые прорывают водную толщу мощностью до 2000 м (Тихий океан, Черное море). В мелководной области Черного 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 над ним в северо-западной части Черного 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

Таблица 4. Состав газов "черноморского курильщика"

Компоненты газа, %	CH ₄	N ₂	O ₂	H	H ₂ S
2 м от дна в газовом факеле	45,1	42,7	10,0	1,0	1,2
21 м от дна в зоне действия газового факела	53,6	35,9	9,6	Сл.	Сл.
1 м от поверхности, кипящая вода	87,3	9,7	3,0	Сл.	0,0
Поверхность, кипящая вода	90,0	7,0	3,0	Сл.	0,0

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 газовой выделении. 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" было обнаружено активное выделение газов из донных отложений в северо-западной части черноморского шельфа. Проявляющиеся 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 газовой выделений расположено в зоне перехода шельфа к материковому склону 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 исследованных газов, наряду с метаном, обнаружен сероводород.

В результате прямых наблюдений за ландшафтно-геологической обстановкой на морском дне в пределах полей газовой выделений было установлено, что газовая компонента является только частью флюидного потока, формирование которого обусловлено, вероятно, глубинными процессами. Основная часть его приходится на жидкую минерализованную фазу, насыщенную

растворимыми соединениями. В морской воде, характеризующейся иными гидрохимическими параметрами, происходит процесс наложенного биохемогенного осаждения из флюидного потока преимущественно карбоната кальция, сопровождающийся 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, химический состав которой, различные темпы поступления и субстратная специфичность 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. Химический состав газов резко меняется по разрезу водной толщи, и обнаруживаемые источники газа на водной поверхности ни в коей мере не отражают состав газа в флюидном потоке и зависят также от структурной позиции газовой выделяющей структур. Так, нами были получены материалы, что в газовой выделении Кавказской зоны газообразные углеводороды являются незначительной примесью.

Наряду с газами, в осадки поступает высокоминерализованная жидкая фаза флюидов. Растворенное минеральное вещество, пресепитируясь, полностью преобразует вмещающие алеврито-глинистые слабо карбонатные илы в плотную глинисто-известковую 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 полностью измененных первичных илов до глинистых известняков менее измененных. 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-, кораллоподобные и, вероятно, трубчатые постройки являются газывыводящими 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 газывыводящих каналов покрыты тонкими черными и серыми налетами сульфидов железа.

Как видно из приведенного, проанализированные корки и собственно "курильщики" имеют практически идентичный состав, насчитывающий более 40 элементов-примесей, среди которых отмечены 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 представляет 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 малых элементов однозначно свидетельствует о глубинном источнике вещества минералообразователя корок и тела "курильщиков".

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. Гинсбург Г. Д., Соловьев В. А. Геологические модели гидратообразования // Литология и полез. ископаемые. – 1990. – № 2. – С. 76–87.
4. Горная энциклопедия: В 5 т. – М.: Сов. энцикл., 1986. – Т. 2. – 374 с.
5. Джеффрис Г. Земля, её происхождение, история и строение. – М.: Изд-во иностр. литер., 1960. – 485 с.
6. Дядин Ю. А., Гуцин А. Л. Газовые гидраты // Химия. – 1998. – № 3. – С. 55–64. – (Соросовский образовательный журнал).
7. Клименко А. П. Клатраты: (Гидраты газов). – Киев: Наук. думка, 1989. – 76 с.
8. Краюшкин В. А. Газогидраты в подводных недрах Мирового океана // Геол. журн. – 1991. – № 5. – С. 57–66.
9. Краюшкин В. А. Владимир Борисович Порфирьев. – Киев, 2000. – 362 с.
10. Кузнецов Ф. А., Истомин В. А., Родионов Т. В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. 47, № 3. – С. 5–18.
11. Ларин В. Н. О роли водорода в образовании и развитии Земли // Науч. собр. материалов ИМГРЭ. – М., 1971. – Вып. 6. – С. 3–67; С. 62–67.
12. Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – М.: Недра, 1985. – 232 с.
13. Никитин Б. А. Избранные труды. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 344 с.
14. Рингвуд А. Е. Происхождение Земли и Луны. – М.: Недра, 1982. – 293 с.
15. Рудник В. А., Соботович Э. В. Ранняя история Земли. – М.: Недра, 1984. – 350 с.
16. Семененко Н. П. Континентальная кора. – Киев: Наук. думка, 1975. – 185 с.
17. Соколов В. А. Геохимия природных газов. – М.: Недра, 1971. – 336 с.
18. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Ресурсы биогенного метана Мирового океана // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225, № 4. – С. 936–943.
19. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Газогидратные источники углеводородов // Природа. – 1987. – № 8. – С. 53–57.
20. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – 623 с.
21. Черский Н. В. Твердый газ – полезное, но не тронутое ископаемое // Знание – Сила. – 1981. – № 10. – С. 29–30.
22. 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.
23. Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Клещенко С. А. и др. Газовые факелы на дне Черного моря. – Киев, 1999. – 133 с.
24. Collet T. S., Kvenvolden K. A. Exploration for gas hydrates // Геол. журн. – 1990. – № 1. – С. 8–14.
25. 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.
26. Matthias Haeckel. Resource potential of marine and terrestrial gas hydrates // AIESEC Energy Symposium. – Bremen, 2008. – 22 nov. – 57 p.
27. 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.

Ин-т геол. наук НАН Украины,
Киев
E-mail: bytit@ukr.net

Статья поступила
15.06.11