МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра прикладной океанографии и комплексного управления прибрежными зонами

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(бакалаврская работа)

Условия существования газовых гидратов в Мировом океане»

Исполнитель: **Чернышев Алексей Олегович**

Руководитель: **к. геогр. н., доцент, Чанцев Валерий Юрьевич**

«К защите допускаю»

Заведующий кафедрой _____

(подпись)

Кандидат географических наук

(ученая степень, ученое звание)

Хаймина Ольга Владимировна

(фамилия, имя, отчество)

«10» июня 2021 г.

г. Санкт-Петербург

Оглавление

Введение 3

Глава 1. Физико-географическое описание Черного моря 5

Глава 2. Условия формирования газовых гидратов в мировом океане 12

2.1 История открытия газовых гидратов 12

2.2 Физические свойства 14

2.3 Классификация газовых гидратов 20

2.4 Параметры влияющие на зону стабильности метан гидрата 26

2.5 Диагенез органического вещества. Метаногенез 30

2.6 Распределение гидратов в Мировом океане 32

Глава 3. Методы исследования зоны стабильности газовых гидратов. Исходные данные 36

3.1 Метод численного моделирования 36

3.2 Исходные данные 39

Глава 4. Расчет распределения верхней границы зоны стабильности газовых гидратов метана в Черном море 40

Заключение 48

Список литературы: 49

Введение

Человечество за все время своего существования использовало различные виды органического топлива. Начиналось все с древесины, затем на ее место пришла эпоха угля, а сейчас важнейшим видом органического топлива является нефть и природный газ.

По мере изучения свойств различных газов, в химии было сделано открытие, доказывающее существование их в клатратном состоянии, необходимым условием которого является высокое давление и низкие температуры. И вот почти через два столетия после этого были найдены первые природные газовые гидраты.

Сейчас многие страны мира активно участвуют в изучении газовых гидратов, и их интерес абсолютно оправдан, ведь энергетический потенциал данного вида топлива чрезвычайно большой, сравнение общих объемов газогидратов с природным газом представлено на рисунке 1.



Рисунок 1. Сравнение запасов природного газа и газовых гидратов [1]

Российская Федерация имеет обширные территории, на которых потенциально возможны залежами газовых гидратов, многие из которых уже открыты. Газовые гидраты существуют в криолитозоне на шельфах

арктических морей. Перспективными местами являются акватории Берингова, Охотского, Черного морей.

В мировом океане уже существуют многие открытые залежи газовых гидратов, также разработаны и способы их добычи, но промышленная разработка данного вида топлива пока не началась, все из-за нерентабельности по отношению к другим видам природного топлива. Необходим поиск новых методов обнаружения и добычи природных гидратов, ведь рано или поздно человечество столкнется с нехваткой привычных ей видов топлива. Именно поэтому актуальность данной темы, стоит на таком высоком уровне.

Цель работы

Выявить распределение верхней границы стабильности газового гидрата метана в Черном море, путем численного моделирования по данным температуры и солености воды.

Задачи:

1. Изучить акваторию Черного моря на предмет возможного существования в ней газовых гидратов метана.
2. Ознакомится с историей открытия и физическими свойствами газовых гидратов.
3. Разобраться в механизме формирования различных видов газовых гидратов.
4. Изучить необходимые условия формирования газовых гидратов в мировом океане.

Объект исследования- акватория Черного моря.

Предмет исследования- газовый гидрат метана.

Глава 1. Физико-географическое описание Черного моря

Черное море является внутренним морем бассейна Атлантического океана, омывающем такие государства, как Российская Федерация, Украина, Турция, Грузия, Болгария, Румыния и частично признанная Абхазия, см. рис. 2. Общая площадь составляет около 420–423 тыс. км², протяженность с запада на восток примерно 1150 км, с севера на юг около 580 км, средняя глубина составляет примерно 1240 м., максимальная равна 2210 м. южнее города Ялта. Объем воды составляет примерно 555 тыс. км³.

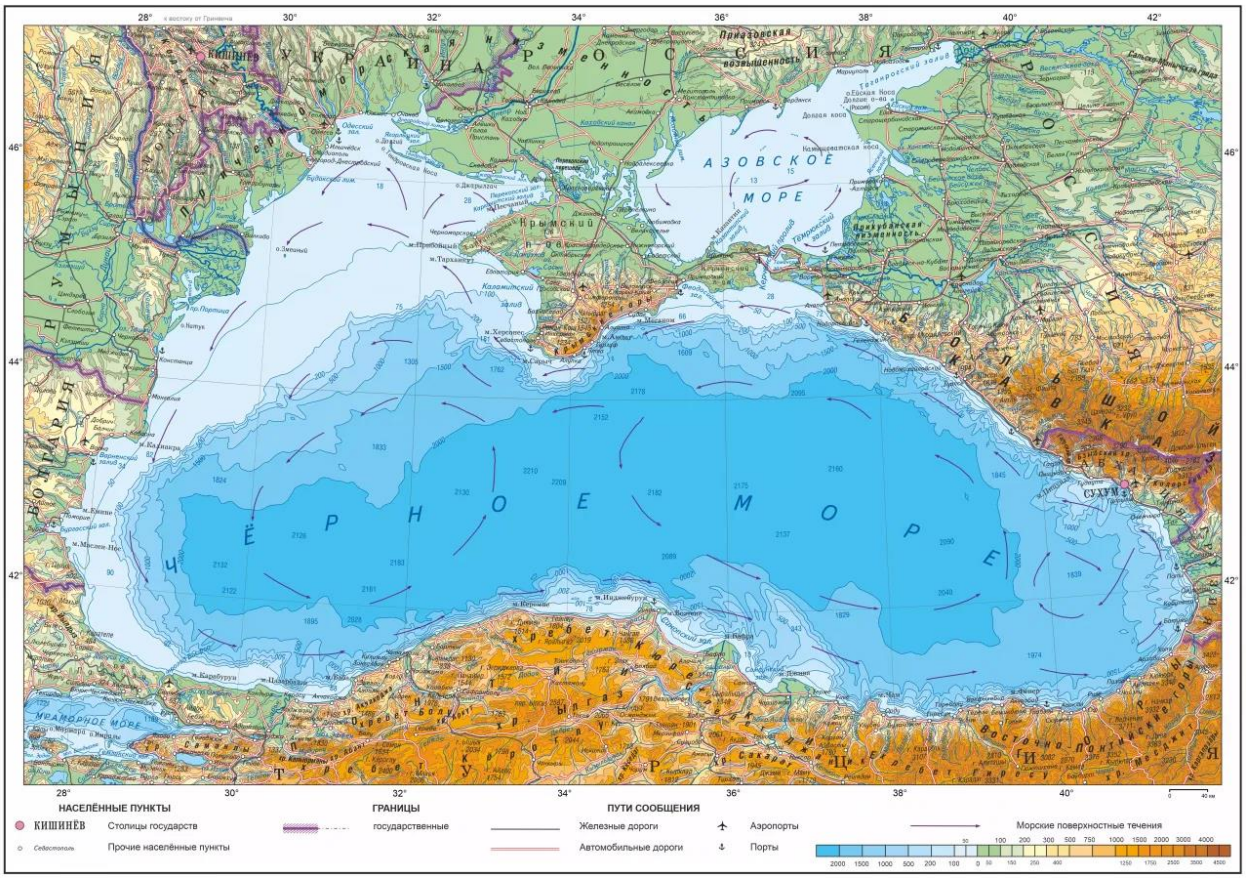


Рисунок 2. Физическая карта Черного моря

Черное море является одним из самых обособленных морей нашей планеты, с очень слабым водообменом. На северо-востоке через Керченский

пролив море граничит с Азовским, а на юге через пролив Босфор с Мраморным и затем через Дарданеллы с Эгейским и Средиземным морями. В Мраморное море выносятся поверхностные воды, примерно 340–360 км³ в год, а придонные воды из Мраморного выносятся в Черное и составляют примерно 170 км³ в год. Черное море имеет большой речной сток от таких крупных рек, как Дунай- 205 км³/год, Днепр- 52 км³/год, Днестр- 10 км³/год, Южный Буг, реки Кавказского регион- 43 км³/год. Благодаря большому речному стоку, поверхностный слой моря распреснен и является менее плотным, что затрудняет вертикальный водообмен с более соленым и плотным нижележащим слоем. Данные явления делают Черное море таким уникальным в плане стратификации, что повлияло на его газовый состав.

Береговая линия Черного моря изрезана слабо, преимущественно в северной части. Единственный крупный полуостров- Крымский; крупные заливы: Каламитский, Каркинитский, Одесский, Синопский, Ягорлыцкий, Тендровский, Джарылгачский. На юге и востоке к морю вплотную подступают отроги Кавказских и Понтийских гор, на севере и западе это преимущественно равнинные и низменные территории.

Течения в Черном море имеют циклонический характер. В его центральной глубоководной части выделяют два круговорота, так называемые «очки Книповича», названные так из-за своего сходства с формой очков, а также в честь ученого их открывшего. Длина их составляет около 350-400 км, а средняя скорость в центре составляет 10 см/с, на периферии может достигать 25 см/с. Также на акватории моря присутствуют и другие циклонические круговороты, но уже меньшего масштаба, в юго-восточном и северо-западном районах. Вдоль материкового склона проходит основное черноморское течение (ОЧТ) с шириной около 40-80 км., а средней скоростью около 40-50 см/с, местами доходя и до 100 см/с.

Климат Черного моря имеет континентальные черты, все из-за его внутреннего положения. Температура воздуха зимой в среднем составляет -1-3°С, местами может опускаться ниже - 10°С, летом же температура воздуха в

среднем составляет +22°С на западе и +25°С на востоке. В летнее время температура поверхностных воды в центральной части колеблется около +22°С, а по мере приближения к побережьям возрастает до 27-28°С. Зимой температура поверхности опускается до 1-4°С, в северных района и ниже нуля, что приводит к образованию льда. С глубиной температура падает, но на горизонте в 150-200 м. и до поверхности дна круглый год сохраняется примерно одна температура от 8,7°С и до 9,1°С в самых глубоких впадинах. Все объясняется геотермическим притоком тепла, исходящим от дна.

Соленость Черного моря меняется в пределах от 9‰ в районах речных стоков северо-западной части до 22,6‰ в самых глубоких участках моря. В центральной части с глубиной соленость увеличивается с 18‰ на поверхности до 22‰ у дна. Наибольшая соленость фиксируется в прибосфорском районе, за счет вливания воды из Мраморного моря.

В Черном море выделяется до пяти водных масс: Прибрежная черноморская водная масса и Верхняя черноморская водная масса, подповерхностная – Холодный промежуточный слой, Промежуточная черноморская водная масса и Глубинная черноморская водная масса. В образовании данных водных масс участвуют: Мраморные воды с большой соленостью и пресные воды речного стока и осадков [2].

Рельеф дна представлен: шельфом, материковым склоном, подножием материкового склона и ложем глубоководной котловины, см. рис. 3.

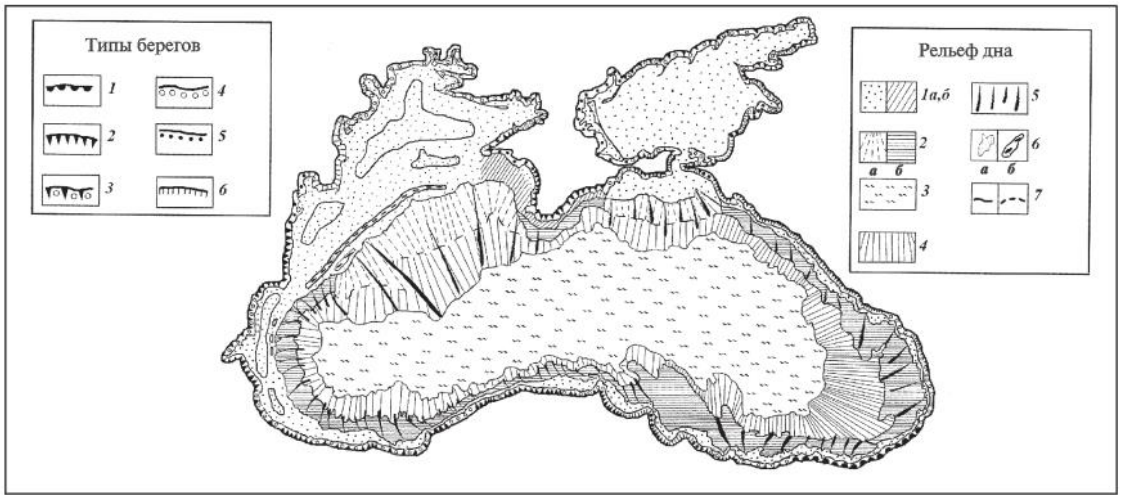


Рисунок 3. Карта рельефа берегов и дна Черного моря. рельеф дна: 1- шельф (а- аккумулятивный, б- абразионный); 2- материковый склон (а- аккумулятивный, б- ступенчатый); 3- ложе котловины; 4- подножие материкового склона; 5- подводные каньоны; 6- валы (а- песчаные, б- краевые); 7- морфологические границы (а- четкие, б- нечеткие). Типы берегов: 1- обвально-оползневые; 2- абразионные; 3- абразионно-аккумулятивные; 4- аккумулятивные; 5- лагунные; 6- дельтовые [3]

Из шельфов выделяют:

- Болгаро-прибосфорский
- Северо-западный
- Крымско-южнобережный
- Керченско-таманский
- Кавказский
- Восточноанаталийский
- Западноанаталийский

Материковый склон имеет сложное и неоднородное строение, на который повлияла тектоника прибрежных горных массивов. Данный район подвержен подводным оползням. Верхняя граница располагается от 100 до 200 м. нижняя уходит на глубину от 1100 до 1500 м. Занимает примерно 18-20% площади донной поверхности. Самые крутые и узкие участки материкового

склона находятся на Южной берегу п-ова Крым, на Адлерско-Гагаринском участке, восточнопантийском и западнопантийском побережьях. В юго-восточной части простирается хр. Архангельского, ширина плоской вершины, которого доходит до 15 км.

Большое место в рельефе дна Черного моря занимают подводные каньоны, расположенные преимущественно на континентальном склоне.

Континентальное подножие Черного моря находится между материковым склоном и ложем центральной котловины на глубине от 1100-1200 до 1800-2000 м. в основном представлено в виде слабонаклонной волнистой аккумулятивной равнины, занимает около 25% всей донной поверхности.

Наибольшую площадь всей акватории занимает ложе глубоководной котловины, расположенное в центральной части моря. Оно в свою очередь слабо разделено на западную и восточную части с глубинами свыше 2200 м. Мощность осадочного материала на данном ложе составляет около 10-15 км., что обуславливает наличие здесь больших запасов углеводородов [3].

Химия Черного моря является уникальной в своем роде, ведь этот водоем считается крупнейшим на нашей планете резервуаром метана и сероводорода.

Кислород в Черном море существует только в верхнем 300-т метровом слое, после которого начинается анаэробная зона, богатая сероводородом и метаном. Концентрация сероводорода увеличивается по мере приближения ко дну, где может достигать до 13-14 мл/л [4]. Значения метана линейно увеличиваются, практически с нуля на горизонте в 150 м. до 200-300 мкл/л на 500-600 м, после чего принимают монотонный характер [5], данное изменение значений метана показано на рисунке 4.

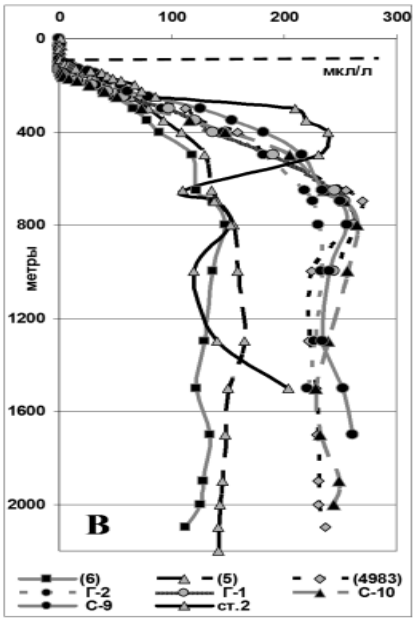


Рисунок 4. Изменение концентрации метана с глубиной [5]

Метан Черного моря имеет несколько видов происхождения, см. рис. 5.

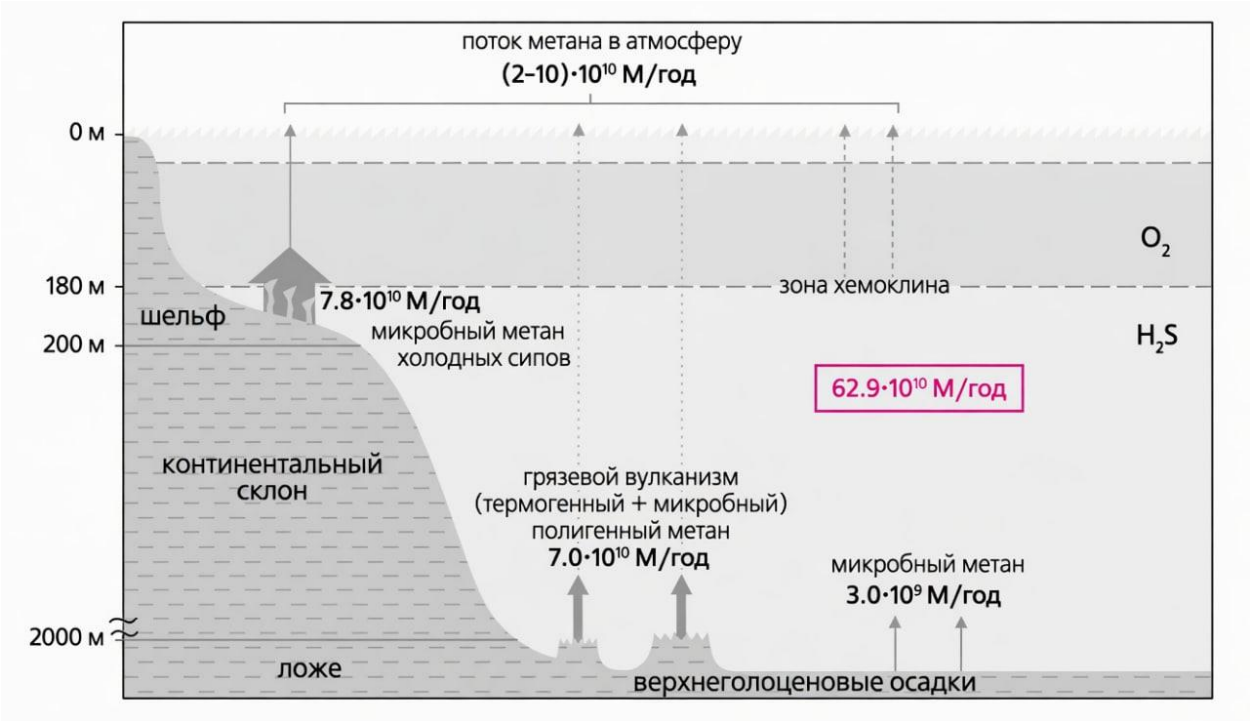


Рисунок 5. Баланс метана в Черном море [6]

- метан водной толщи и современных осадочных отложений. Основным механизмом формирования в данном случае является микробный метаногенез,

происходящий в анаэробной зоне. Он обеспечивает более 80% метана, содержащегося в воде, и составляет $62,9 \cdot 10^{10}$ М/год

- метан холодных газовых струй. Метановые сипы существуют практически на всей периферии Черного моря, а также и некоторых глубоководных участках. Как показали эксперименты, метан холодных сипов имеет биогенное происхождение и вносит вклад в общее содержание метана около 10%, что составляет порядка $7,8 \cdot 10^{10}$ М/год.

- метан грязевых вулканов. Грязевые вулканы Черного моря расположены преимущественно в зонах тектонических нарушений. Количество грязевых вулканов на территории Черного моря примерно около 70 шт. Вклад в общее содержание метана около 10%, что составляет $7 \cdot 10^{10}$ М/год [6].

На рисунке 6 показано примерное распределение различных метановых источников в Черном море.

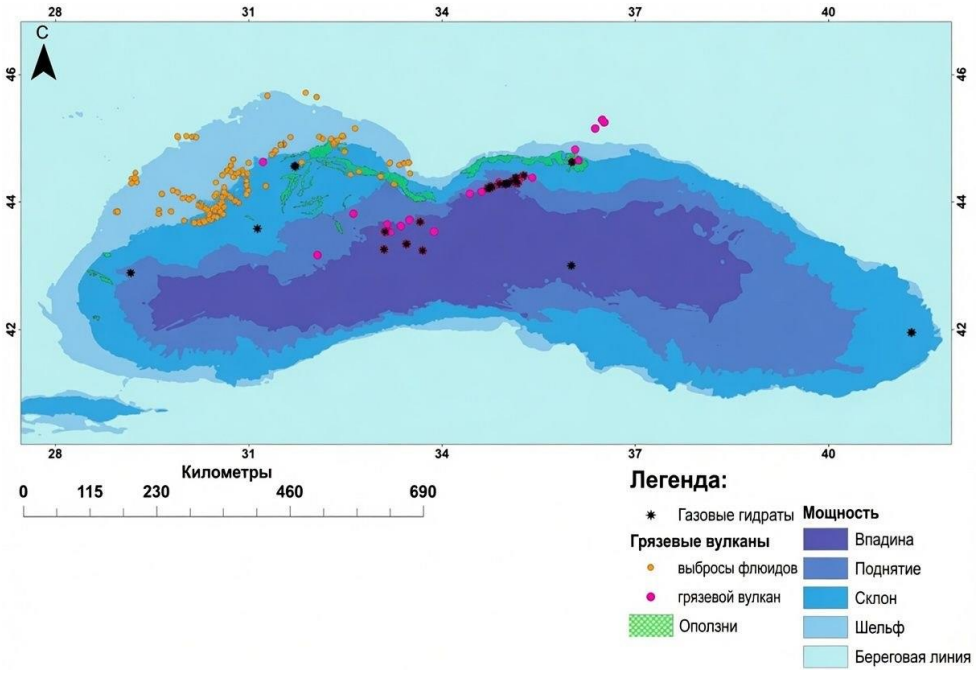


Рисунок 6. Распределение газовых гидратов, грязевых вулканов, флюидных выбросов на карте морфологических зон Черного моря [7]

Глава 2. Условия формирования газовых гидратов в мировом океане

2.1 История открытия газовых гидратов

У истоков открытия данного вида соединения стоит английский химик Джозеф Пристли, известный многим, как человек открывший фотосинтез. В 1778 году он путем барботажа SO_2 через воду с температурой близкой к нулю и атмосферным давлением, получил гидрат диоксида серы. Позже в 1811 году таким же способом, но уже в роли гидрат образующего элемента выступал хлор, английский химик Гемфри Деви получил газовый гидрат. Свою руку в изучение газовых гидратов приложил и всем известный английский физик М. Фарадей.

К концу 19 века благодаря работам П. Виллара были получены гидраты не только метана CH_4, но и других легких углеводородов C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 и N_2O. Настоящий интерес к газогидратам появился вместе с развитием газовой и нефтяной промышленности, а именно с таким явлением как закупоривание газопроводов при добыче и транспортировке конвенциального газа. Большая работа, посвященная данной проблеме, была сделана американским ученым Гаммершмидтом в 1934 году, в которой он опроверг, сложившиеся в данной сфере понятия о закупоривании газопроводов конденсатной водой, в то время, как на самом деле причиной данного явления, были формирования гидратов, того самого транспортируемого газа. На рисунке 7 показана холодильная установка на газовой станции, где происходили, то самое закупоривание труб. Ученый предложил решение данной проблемы, использование ингибиторных добавок, что дало новый толчок к изучению этого соединения.

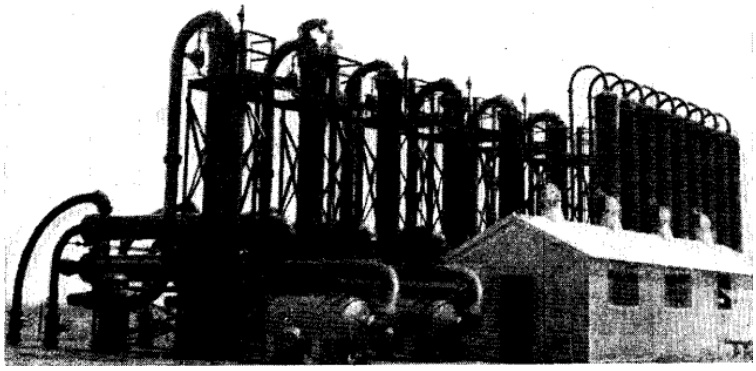


Рисунок 7. Холодильная установка на газовой станции, 1934 г. [8]

В 1936 г. академик Никитин описал газогидраты, как структурные соединения молекул газа, встроенных в отдельные полости, образованные молекулами воды благодаря водородной связи. После него в 1950-х годах М. Штакельберг и Г. Мюллер- немецкие ученые, доказали клатратную структуру газовых гидратов при помощи рентгеновских исследований.

Примерно в это же время ученые начали выдвигать предположения о наличии природных газовых гидратов. Пионером в данной области был Ю.Ф. Макогон, в 1966 году, доказавший возможность образование газовых гидратов в пористой среде. Позже в январе 1970 г. было открыто первое газ-газгидратное Мессояхское месторождение. После данного открытия человечество всерьез задумалось о промышленном освоении данного углеводорода.

Вклад русских ученых в данном направлении имел большое значение. Помимо Никитина и Макогона, такие ученые, как А.А. Трофимук, И.В. Черский, В.П. Царев внесли значительный вклад в развитие газогидратов, и оставили после себя огромное количество научной литературы, теперь являющейся базовой в данном направлении. Также не могу оставить без внимания вклад ученых института неорганической химии Сибирского отделения РАН, выявивших большую часть новых клатратных структур, про которые пойдет речь чуть позже.

2.2 Физические свойства

Газовые гидраты – соединения включения, в которых молекулы газа заключены в кристаллические ячейки, состоящие из молекул воды, удерживаемые водородной связью, схема расположения газа и воды представлена на рисунке 8.

Газогидраты могут образоваться и существовать только при определенных условиях, таких как: наличие газа, воды, определенное давление и температура одновременно. Химические связи при этом между молекулами отсутствуют. Водородная связь является объединяющей силой между молекулами воды, которая очень уязвима к изменению температуры и давления. Как только молекулы воды, объединенные водородной связью, подвергаются понижению давления или повышению температуры, они начинают распадаться на отдельные компоненты [9].

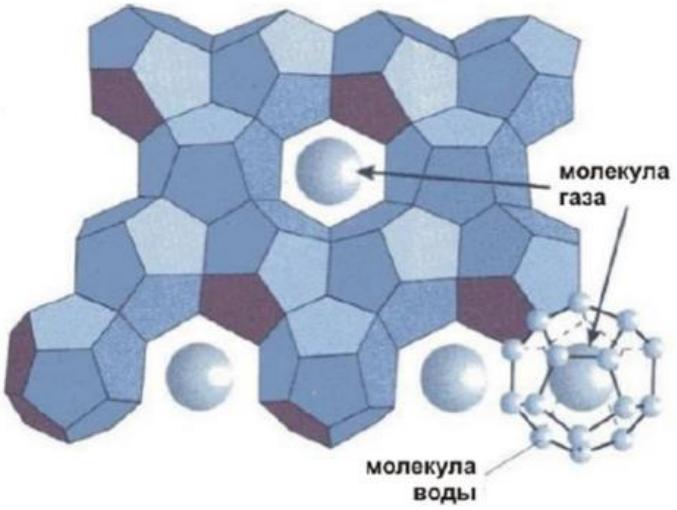


Рисунок 8. Каркас гидрата, содержащий в полостях молекулу метана [10]

Газовые гидраты являются нестехиометрическими соединениями, что означает соединениями переменного состава.

Состав газовых гидратов в общем виде описывается формулой

$$M \cdot nH_2O,$$

где М – молекула газа – гидратообразователя при строго определенных температуре и давлении, n – гидратное число. Гидратное число является переменной величиной и зависит от природы гидратообразователя, давления и температуры. Способность образовывать гидраты есть у многих газов, также они известны, как гидрофобы – Ar, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, H_2S, CS_2 и др. и легколетучие органические жидкости [11].

Газогидраты являются клатратными соединениями. Данный термин ввел английский кристаллохимик Герберт Маркус Пауэлл в 1948 году. Принципом данного соединения является заключение молекулы одного вида «гость» в полости, образованные молекулами другого вида «хозяин». В роли молекул гостей здесь выступает молекула газа, а в роли каркаса хозяина молекула воды, а становится возможным это все благодаря Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию. Термодинамическая устойчивость данного соединения возможна благодаря геометрии расположения молекул гостя в полостях кристаллической решетки хозяина. По своей структуре газовые гидраты имеют сходство со льдом, однако являются менее стабильными, за счет меньшей плотности и включений молекул гостей. Обычно молекулами гостя выступают газы легких соединений, так как они имеют меньший размер молекул, а значит имеют больше шансов находится в полости гидрата. Выделено семь основных типов полостей гидратов, из которых формируются структуры гидратов, см. рис. 9.

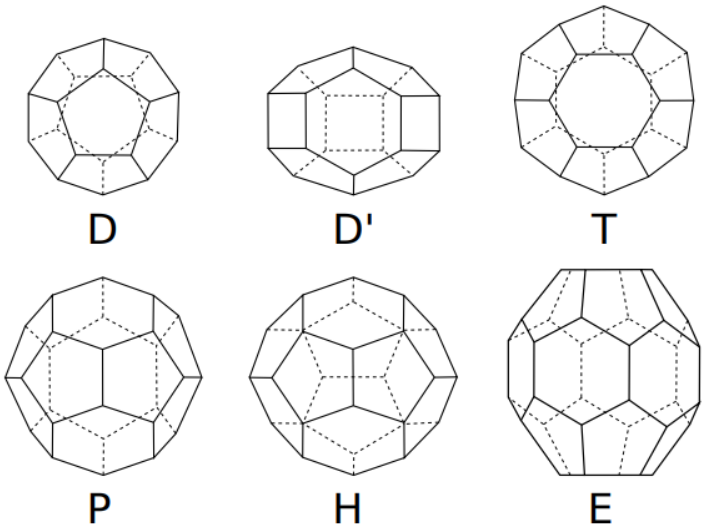


Рисунок 9. Основные типы полостей гидратов [12]

Из данных полостей формируются структуры газовых гидратов, три основные из них:

- кубическая структура КС-I (Штакельберг, 1949 г.)
- кубическая структура КС-II (Клауссен, 1951 г.);
- гексагональная структура ГС-III (H) (1987 г.)

Самой распространенной из данных структур является КС-I. Данная структура состоит из 46 молекул воды, она имеет самый маленький размер полостей, в которых помещаются такие молекулы газов, как метан биогенного происхождения, этан, аргон, сероводород, все благодаря небольшому диаметру молекул этих газов (0,4 - 0,55 нм). Две оставшиеся структуры могут включать в себя молекулы большего диаметра: КС-II (до 0,7 нм) с такими газами как пропан, изобутан, и ГС-III (H) (до 0,9 мм) может включать в себя молекулы гостей двух типов: больших и малых [13]. Более наглядно это выглядит на рисунке 10.

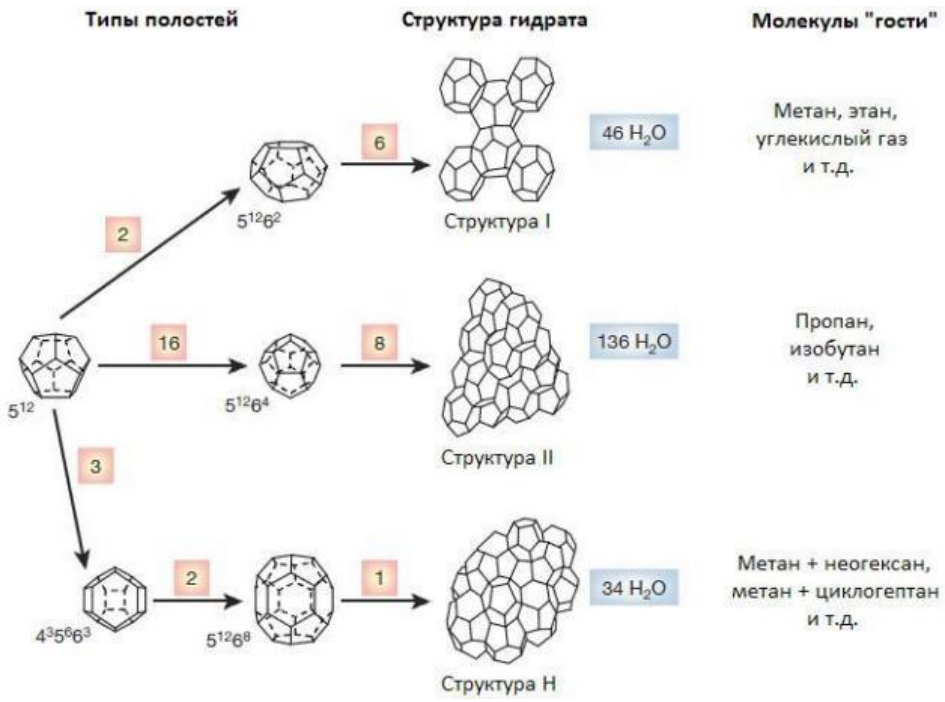


Рисунок 10. Основные структуры газовых гидратов [14]

Существуют также и другие модификации газовых гидратов, структура которых имеет полости и каналы высокого давления с тетрагональной и ромбической структурой РС-II, РС-III, ТС-IV, в данной случае гидрат является более плотным, что энергетически выгодно при деформации молекул воды.



Рисунок 11. Газовый гидрат метана, поднятый со дна моря [11]

Для самопроизвольного образования газового гидрата при клатратной гидратации одного лишь Ван-дер-Вальсова совпадения недостаточно, необходимо соблюдения еще двух условий:

- соблюдение минимального давления, при котором возможно образование газового гидрата, для каждого газа оно является индивидуальным (существуют также и максимальные значения).
- Давление паров воды над кристаллической решеткой газового гидрата, должно быть ниже давления насыщенного водяного пара над поверхностью жидкой воды или льда.

Стабильное существование гидратов возможно в широком диапазоне давлений и температур:

– температура от 50 до 350 К;

– давление от 2 Па до 1,7 МПа.

В частности, наиболее нам интересный гидрат метана, существует при давлениях от 20 нПа до 2 гПа (от $2 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{3}$ мПа) и температурах от 70 до 350 К. [9]. Данный гидрат показан на рисунке 11.

Такой большой интерес к гидратам складывается из их высокой концентрации газа. К примеру, гидрат метана при переходе одного объема воды в гидратное состояние может связывать в себе 207 объемов метана. Удельный объем его при этом возрастает на 26% (известно, что при замерзании воды ее удельный объем возрастает на 9%). 164 объема газа содержит в себе 1 $м^3$ гидрата метана при Р=26 атм и Т=0 °С. Из этого объема на долю воды приходится 0,8 $м^3$, а на долю газа приходится 0,2 $м^3$. Порядка 1400 атм. составляет давление удельного объема метана в гидрате [9].

При разложении гидрата в замкнутом объеме происходит значительное повышение давления. Одной из важных характеристик гидратов является их высокое электросопротивление, а также акустическая проводимость, что позволяет эффективно находить их с помощью специализированной техники сейсморазведки. Гидраты имеют большие объемы залежей в недрах земли, именно благодаря непроницаемости для воды и газа, что позволяет им

сохранятся на протяжении большого отрезка времени. Выделение тепла происходит при образовании газогидрата, а поглощение тепла при его разложении [9]. Данные о теплоте разложения гидратов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Теплота разложения различных гидратов [9]

Формула	Молярная масса, г.	Плотность, кг/м^3	Уд. Объем, см^3/моль	Q разложения, кДж/моль	
				T>0° C	T<0° C
$CH_4 \cdot 6H_2O$	124	910	136,264	54,2	18,1
$CO_2 \cdot 6H_2O$	152	1,117	136,078	57,5	24,3
$C_2H_6 \cdot 7H_2O$	308	0,959	162,669	71,5	25,7
$C_3H_8 \cdot 17\ H_2O$	350	0,866	404,157	129,2	27,7

Природные газовые гидраты распространены в зонах вечной мерзлоты и на дне глубоких водоемов, где соблюдаются необходимые условиям их образования. Наиболее распространенным газовым гидратом является гидрат метана, но также существуют и другие соединения, например содержащие этан, пропан и др. Некоторые месторождения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Состав гидратов в газогидратных залежах [9]

Месторождение	Состав газа, % (моль)			
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	Др.соед.
Мессояха, Россия	98,7	0,03	-	1,27
Маллик, Канада	99,7	0,03	0,27	0
Нанкайский желоб 1, Япония	94,3	2,6	0,57	1,64
Блейк-Ридж, США	99,9	0,02	-	0,08
Грязевой вулкан Хакон Мосби	99,5	0,1	0,1	0,3
Желоб Нанкай, Япония	99,3	-	-	0,7
Буш-Хилл-Уайт, США	72,1	11,5	13,1	3,4
Буш-Хилл-Йеллоу, США	73,5	11,5	11,6	3,4
Грин-Каньон Уайт, США	66,5	8,9	15,8	8,8
Зеленый каньон Йеллоу, США	69,5	8,6	15,2	6,6
Буш-Хилл, США	29,7	15,3	36,6	18,5

2.3 Классификация газовых гидратов

По месту происхождения их делят на техногенные и природные газовые гидраты.

- Техногенные гидраты

При добычи конвенциального природного газа (в призабойной зоне, в стволах скважин и т.д.) а также при его транспортировке могут образовываться газогидратные пробки, которые приносят большие неудобства добывающим компаниям, нанося им материальный ущерб, см. рис. 12. На таких производствах ведется постоянный мониторинг таких показателей, как температура, давление на скважине и уровень содержания воды в пласте. Существуют различные методы предупреждения и устранения данной проблемы, к ним относится введение в систему газопровода ингибитора, раствора замедляющего и вовсе останавливающего образование газогидрата,

обычно в роли его выступает метанол, солевые растворы и др. Также данный процесс может быть остановлен с помощью снижения давления в газопроводе, или повышения температуры, данные характеристики, как нам уже стало известно имеют ключевую роль в стабильности гидрата [15].



Рисунок 12. Газогидратные пробки в трубопроводах [16]

Но, с другой стороны, техногенные газогидраты имеют широкое применение в различных областях: их используют для хранения больших объемов газа, применяют в технологиях очистки и разделения газов, они выступают в роли опреснителей морской воды, участвуют в аккумулировании энергии для целей охлаждения и кондиционирования, транспортировка лекарств, очистка сточных вод [17].

-Природные гидраты

В природе газогидраты могут встречаться как в больших скоплениях, так и в рассеянном состоянии. Главным условием их формирования является наличие постоянного притока органического вещества, благодаря деятельности бактерий, который превращается в газ, воды, а также сочетание высокого давления и низких температур, что возможно в придонных областях глубоких озер, морей и океанов, либо на материках в зонах вечной мерзлоты (арктический регион). На морском дне глубина залегания газогидратов составляет 500-1500 м., а в зонах вечной мерзлоты на глубине от 200 до 1000 м.

Природные гидраты можно разделить еще на две группы: глубоководные и континентальные

- Континентальные газогидраты составляют 3% от всех природных гидратов. Образуются в осадочном слое материков и островов при соблюдении термобарических и геохимических условий. Большое влияние на равновесные условия гидратообразования помимо самого газа вносят еще плотность и влажность грунтов, их минералогический, микроагрегатный и гранулометрический состав, наличие глинистых частиц, органических примесей, а также минерализация порового раствора. В основном к областям, где образуются континентальные гидраты относятся зоны многомерзлых пород, ледников, а также зоны низких или отрицательных геотермических градиентов. Все потому, что только при длительном и глубоком охлаждении литосферы возникают необходимые предпосылки для формирования в разрезах пород условий для образования газовых гидратов. Относительно недавно в обиход было введено такое понятие, как эффект самоконсервации гидратов. Это явление, при котором после понижения равновесного давления, благодаря отрицательным температурам газовый гидрат не разрушается полностью, на месте его частичного разложения образуется изолирующая пленка льда, которая окутывает тело гидрата и существенно замедляет его процесс диссоциации на длительное время, тем самым выступает в роли консерватора. Благодаря данному открытию ученые стали выдвигать предположение о реликтовых газовых гидратах, расположенных выше зоны стабильности, тем самым площадь потенциальных континентальных гидратов сильно возросла [18]. Ниже представлены районы континентальных гидратопроявлений в России с их примерной глубиной залегания.

Таблица 3. Континентальные гидратопроявления в России [18]

Район континентальных гидратопроявлений	Глубина залегания, м
Мессояхское газовое месторождение	810-830
Бованенковское газоконденсатное месторождение	50-130
Ямбургское газоконденсатное месторождение	70-120
Западная Якутия	80-190
Устье реки Оленек	300-780
Колымо-Индигирская низменность	60-200
Север полуострова Чукотки	-

- Глубоководные газогидраты составляют 97% от всех природных гидратов. Главным образом они располагаются на глубоководном шельфе и океаническом склоне, в местах разгрузки флюидов, и большого количества органического вещества, см. рис. 13.

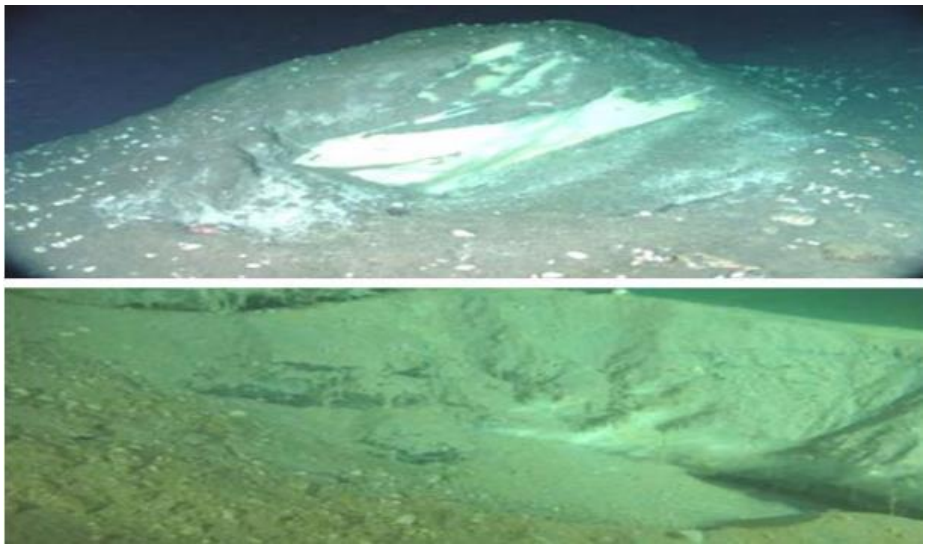


Рисунок 13. Залежи газовых гидратов на дне озера Байкал, обнаруженные 16.07.2009 г. [19]

По генетическому признаку газовые гидраты делят на:

- Криогенные

Скопления газогидратов, образовавшихся из залежей газа при экзогенном понижении их температуры, которые уже существовали ко времени охлаждения. По этому принципу формируются мерзлые зоны в верхней части разреза нефтегазоносных бассейнов. Данные гидраты могут залегать на значительных поддонных глубинах (более 100 м) в пределах криолитозоны. Если в составе гидрата имеются значительные примеси гомологов метана, либо существует локальное повышение давления в «ловушках», то глубина залегания таких гидратов может быть меньше 100 м. Шельфовые зоны арктических морей России имеют большой потенциал в развитии данных газогидратов. Карта их распределения представлена ниже.

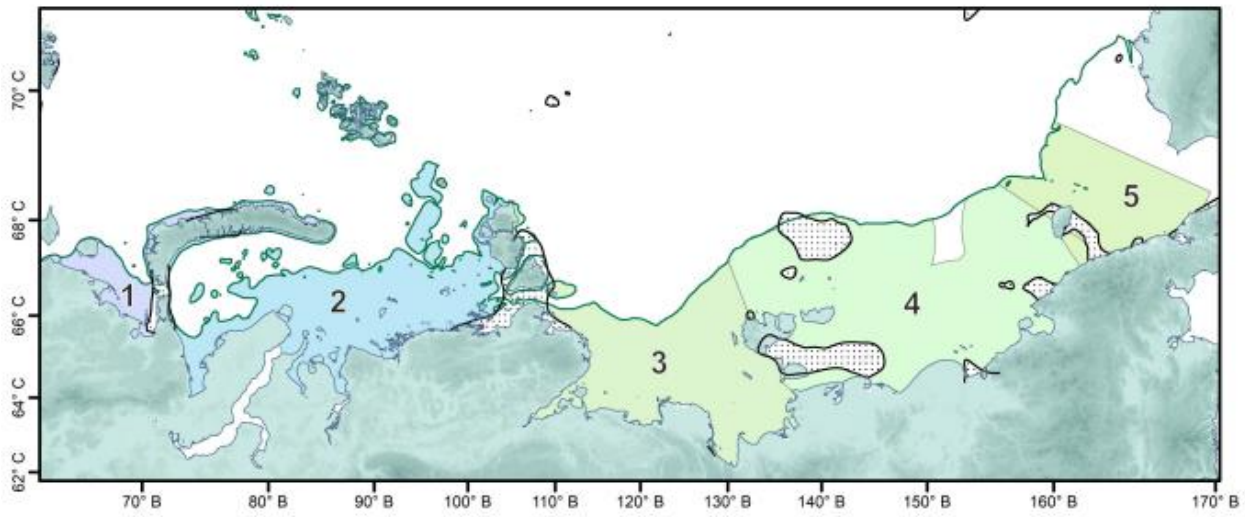


Рисунок 14. Потенциально газогидратные территории криогенного типа. 1-Баренцево море, 2-Карское море, 3-море Лаптевых, 4-Восточно-Сибирское море, 5-Чукотское море [20]

- Седиментогенные

скопления газогидратов в этом случае образуются за счет лавинной седиментации, гравитационного перемещения вещества на континентальных склонах и подножиях, другими словами, в ходе действия оползней или суспензионных потоков [11]. В данное перемещение вовлекаются большие

массивы пород, протяженностью в несколько километров, они в свою очередь содержат свободный газ, защемленный в порах, который оказавшись в необходимых термобарических условиях и соединившись с водой образует гидрат, который либо растворится в морской воде, либо будет погребен, теми самыми потоками. Данный тип имеет высокую степень гидратонасыщенности, все благодаря турбулентному перемешиванию, что обеспечивает оптимальный режим образования гидратов, близкий к техногенному в трубах, возможны образования почти мономинеральных скоплений гидратов.

- Фильтрогенный

В данном случае через зону термобарической стабильности гидратов проходит фильтрация газа или воды насыщенной, растворенным газом. Это происходит в местах разгрузки флюидов, подводных сипов. Фильтрогенный тип хорошо описан в Мексиканском заливе и в Охотском море. Также к данному типу скоплений относятся подводно-грязевулканические, только в данном случае формирование гидратов происходит в мобильной водонасыщенной глинистой среде. Один из таких грязевых вулканов представлен на рисунке 15.



Рисунок 15. Грязевой вулкан на дне Баренцева моря [11]

- Диагенетический

Данный тип является самым распространенным, так как происходит за счет связывания поровой воды и газа, гидраты образуются in situ в ходе

диагенетических процессов. Интенсивность генерации метана в отложениях, зависит от количества органического вещества, содержащегося в нем, следовательно, чем его больше, тем активнее происходит генерация метана, также это зависит от скорости осадконакопления. Поступление органического вещества, зависит от циркумконтинентальной зональности, в связи с этим наиболее благоприятными местами для гидратообразования являются континентальные склоны, шельфы таковыми не являются, хоть они и имеют большое содержание органического вещества, но термобарические условия для образования газогидратов в них не соблюдаются, исключением являются полярные моря [9].

Газогидраты подразделяют по типу генезиса газа на

- Катагенные

Газ, в этом случае мигрирует из недр земли по тектоническим дислокациям или с грязевыми вулканами. Наиболее распространены данные гидраты в донных отложениях глубоководных шельфов и на их склонах в областях с сейсмической активностью.

- Биогенные

Биогенный метан является самым распространенным на нашей планете, образуется он путем аэробного и анаэробного метаногенеза, и стоит на последней ступени разложения биомассы. Генерируется данный газ за счет работы бактерий, осуществляющих ферментативную переработку захороненного органического вещества. Образование гидрата с помощью биогенного газа может осуществляться не только в осадочном слое, но и везде, где есть захороненное органическое вещество, и подходящие термобарические условия.

2.4 Параметры влияющие на зону стабильности метан гидрата

Одной из главных задач в изучении газовых гидратов является определение равновесных условий их образования, стабильного

существования и диссоциации. Ученые по всему миру занимались данной проблемой. Одной из самых распространенных моделей в определении области существования гидратов является p, T- диаграммы Розебома-Штакельберга, которая описывает гетерогенное равновесие в трехфазной двухкомпонентной системе: $M+nH_2O_{ж(тв)}+ [M+nH_2O]_{гидр.}$. Графически это выглядит следующим образом

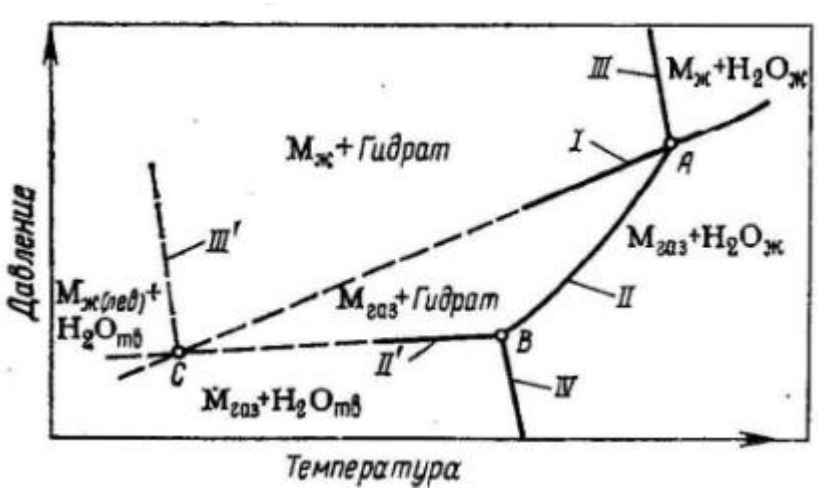


Рисунок 16. Фазовая диаграмма Розебома для трехфазной двухкомпонентной системы [21]

Под римской цифрой I значится температурная зависимость давления насыщенного пара гидратообразователя M; II и II′– показывает зависимость давления пара M над гидратом в присутствии жидкой воды и льда соответственно; III и III′– зависимость температуры плавления гидрата от давления в области существования жидкой воды и льда соответственно; и IV показывает изменение температуры замерзания воды при растворении в ней гидратообразователя M [21].

На данном графике мы видим область существования гидрата, образованного из газа M и жидкого или твердого агрегатного состояния воды, ограниченного кривыми II, II′ и III. Согласно закону фаз Гибса известно, что трехфазная двухкомпонентная гидратная система является моновариантной, а значит обладает только одной степенью свободы, либо температурой, либо

давлением. Получается, что для состоящего в равновесии со льдом или с жидкой водой газового гидрата, такие зависимости, как $P_{дис}=f(T)$, $T_{дис}=f(P)$ имеют одинаковый характер. Аналитическими зависимостями вида $\ln P=A-B/T$ описываются равновесные параметры разложения гидрата, P- давление в МПа, A и B- эмпирические параметры, для определенного газового гидрата и месторождения, B в свою очередь связан с энтальпией процесса диссоциации гидрата, T- температура в К [14]. Данные формулы необходимы при решении различных инженерных задач, в том числе при разработке газовых месторождений.

График, показывающий зону стабильности гидрата метана (см. рис.17) построен по принципу вышерассмотренной фазовой диаграммы Розебома

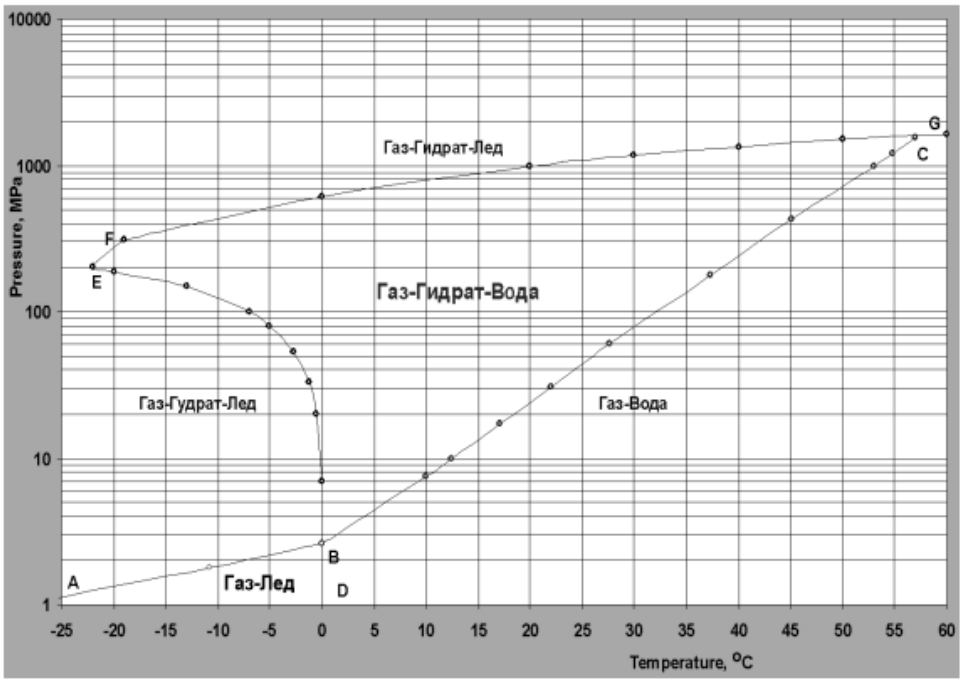


Рисунок 17. Существование системы CH4 – вода в условиях образования гидратов [9]

Термобарический диапазон гидрат метана: давление от $2•10^{-8}$ до $2•10^{3}$, температура от 70 до 350 К.

Помимо температуры, давления, наличия газа и воды, также на условия стабильности еще влияют пористость породы, ее проницаемость и придонная соленость.

Содержание солей в воде выступает в роли ингибитора, замедляющего и препятствующего образованию гидрата, данное свойство проявляется при значениях солености выше 40‰, что относится к единичным водоемам на нашей планете. Но вот на время индукции, показывающей промежуток от момента контакта газа с водой до появления первых кристаллов гидрата соленость имеет большое влияние. С ее увеличением время образования гидрата увеличивается экспоненциально [11].

Пористость и проницаемость пород имеет очень важное значение в формирование газового гидрата. В данном случае все выглядит довольно просто, чем выше пористость породы, тем большее количество пустот, по которым может сочится вода или газ, или все вместе, она имеет. Проницаемость же показывает на сколько сильно пористая среда может пропускать жидкость или газ. Ниже представлены некоторые виды пород с их значениями пористости и проницаемости [14].

Таблица 4. Значения пористости и проницаемости для некоторых пород

Тип породы	Пористость, %	Проницаемость, $м^2$
Сланец, известняк	1-10	10^{-16}-10^{-18}
Песчаник	10-20	10^{-14}-10^{-16}
Песок	25-35	10^{-12}-10^{-14}
Глина	35-55	10^{-16}-10^{-19}
Грунт	40-60	10^{-12}-10^{-16}
Торф	60-80	10^{-12}-10^{-13}

2.5 Диагенез органического вещества. Метаногенез

Ежегодно в морях и океанах продуцируется и погибает около 550 млрд. тонн фитопланктона. Вертикальный путь, который преодолевает ОВ до донных осадков является очень большим и одним из самых важных на нашей планете. На этом пути органическое вещество подвергается постепенной деградации и превращению в новые химические соединения.

На самом первом этапе ОВ подвергается сильному окислению, все благодаря аэробным бактериям эффективно потребляющим O_2, находящийся в толще воды.

$$[CH_2O] + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (2.1)$$

Следующим после аэробной минерализации, наступает процесс денитрификации, при котором нитраты восстанавливаются до газообразного азота N_2, данное явление протекает благодаря бактериям-денитрификаторам, использующим нитраты при окислении органических веществ, в присутствии малого содержания кислорода.

$$[5CH_2O] + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O \qquad (2.2)$$

Затем происходит марганцевое (IV) и железное (III) восстановление, при помощи уже других бактерий, что тоже имеет большое влияние на круговорот и распределение элементов, как в океане, так и на планете в целом.

$$[CH_2O] + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^- \qquad (2.3)$$

$$[CH_2O] + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + H_2O \qquad (2.4)$$

Предпоследним этапом на пути деградации органического вещества лежит сульфат редукция, явление при котором с помощью микроорганизмов происходит процесс восстановления сульфат-ионов SO_4^{2-} до сероводорода H_2S в анаэробных условиях, круговорот серы на планете напрямую зависит от данного явления

$$2[CH_2O] + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- \quad (2.5)$$

Ну и наконец мы подошли к метаногенезу, процессу формирования биогенного метана.

$$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow +CH_4 + 3H_2O \quad (2.6)$$

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (2.7)$$

Из 550 млрд. тонн умершего фитопланктона только 25 млн тонн остается в осадочных породах, и еще меньшая превращается в метан. Графически диагенез органического вещества показан ниже.

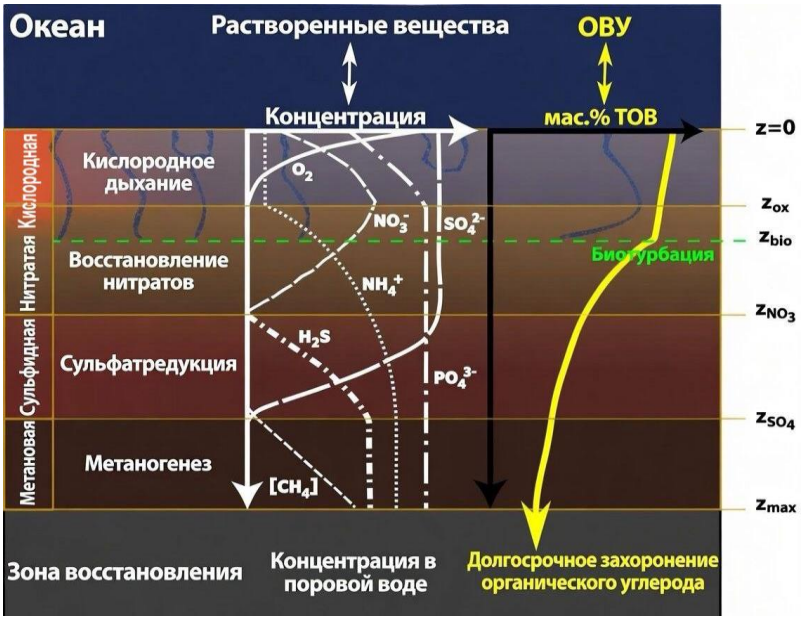


Рисунок 18. Диагенез органического вещества в донных отложениях [22]

До недавнего времени считалось, что формирование метана, возможно только в бескислородных условиях, но как показали эксперименты, в фотической зоне, богатой кислородом среде, тоже происходит образование метана. Существует несколько путей образования метана, а именно: ацетокластический (несмотря на низкую энергетическую выгоду является одним из самых важных на планете), метилотрофный (средний энергетический выход, использование неконкурентного субстрата), метил-редуцирующий и гидрогенотрофный (наибольший энергетический выход, но лимитируется доступностью H_2.) [23].

В каждом из циклов деградации органики участвуют специфические микроорганизмы, регулирующие стабильность всей системы преобразования органического вещества. Для метаногенеза эту роль выполняют археи- одни из самых старейших микроорганизмов нашей планеты. Они являются филогинетически разнообразной группой строго анаэробных микроорганизмов, которые за счет анаэробного дыхания способны образовывать метан, как конечный продукт. Метаногенные организмы обитают, как при умеренных, так и при экстремальных температурах, к отклонениям pH в кислую либо в щелочную среду отдельные виды толерантны [24].

Для образования метан гидрата, такое явление, как метаногенез имеет ключевое значение, так как большая часть газа, участвующего в его образовании имеет биогенное происхождение.

2.6 Распределение гидратов в Мировом океане

К настоящему времени в мире открыто уже более 220 месторождений газогидратов (Рисунок 5). Они обнаружены вблизи берегов США, Канады, Коста-Рики, Гватемалы, Мексики, Японии, Южной Кореи, Индии и Китая, а также в Средиземном, Черном, Каспийском, Южно-Китайском морях.

Ожидается, что значительные запасы газогидратов могут находиться в Аравийском море, вблизи западного побережья Африки, у берегов Перу и Бангладеш. Карта их распределения выглядит следующим образом.

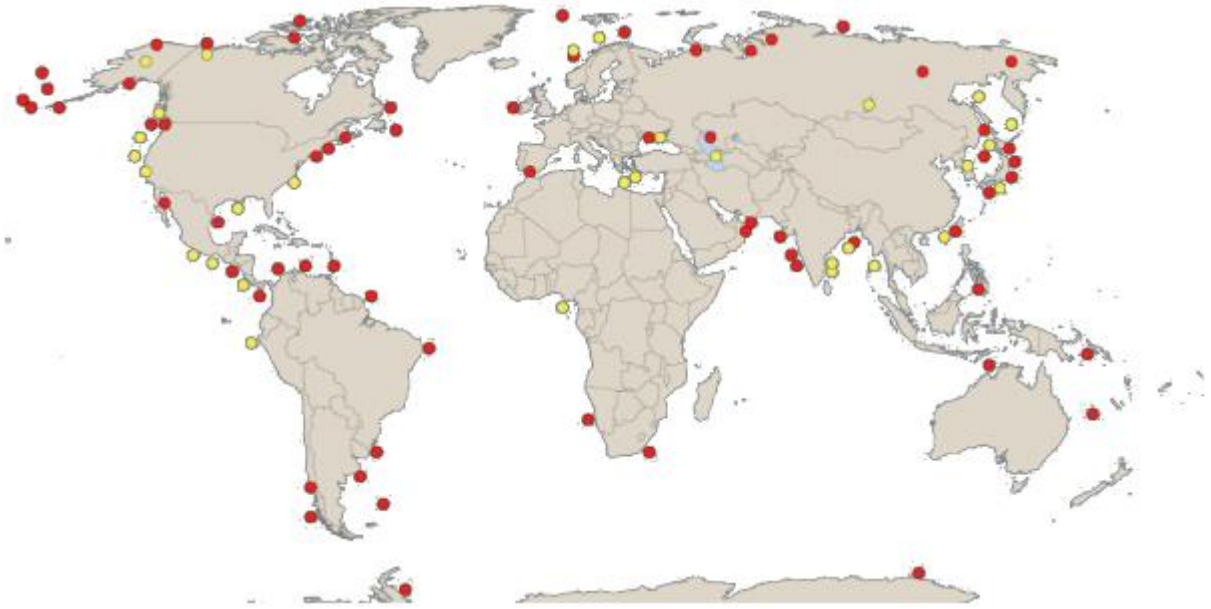


Рисунок 19. Подтвержденные и предполагаемые газогидратные месторождения. Желтым цветом на карте отмечены подтвержденные запасы, а красным —предполагаемые. 2005 год [25]

Как мы видим из предыдущего рисунка далеко не на всей площади Мирового океана могут существовать газогидратные залежи, а что касается пригодных для коммерческого освоения, то еще меньше. Только 9–12 % поверхности Мирового океана являются перспективными для выявления коммерчески эффективных залежей газогидрата, но все еще дорогим в сравнении с добычей конвенциального газа. По рисунку 13 видно, что распределение гидратов имеет циркумконтинентальный характер.

Зона, пригодная для гидратообразования начинается от дна океана и обычно уходит вглубь на несколько сотен метров. Субмаринные залежи чаще всего встречаются на глубоководном шельфе и океаническом склоне, их глубина отличается в зависимости от широтного распределения: в Приполярье на глубине от 200 м., в экваториальной зоне от 500-700 м.

Важным условием формирования газогидратных залежей является генезис углеводородов в осадочном чехле земной коры, это непрерывный процесс, который происходит прямо сейчас в акваториях Мирового океана, благодаря которому метан накапливается в виде гидратов в относительной близости от дна, не рассеиваясь, в донных осадках и не диффундируя в придонные воды, и все это независимо от наличия литологических покрышек.

Уже на первых стадиях разложения органического вещества, проходящего с биохимическим преобразованием, образуются и накапливаются отдельные компоненты природного газа в твердой фазе, если в данной среде соблюдаются термобарические условия для существования гидратов. Для акватории верхняя граница зоны образования гидратов всегда находится в толще воды, нижняя же находится в разрезе пород [11]. Ниже представлен график, наглядно описывающий расположение зоны гидратообразования.

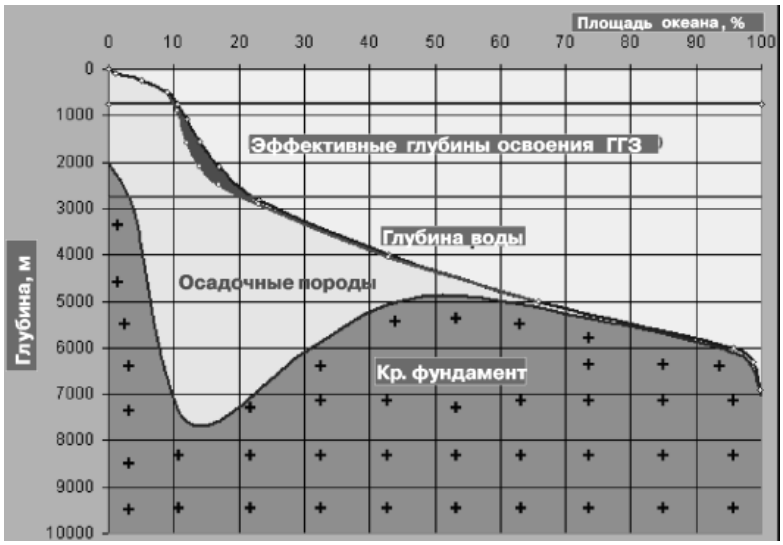


Рисунок 20. Осредненный разрез зоны гидратообразования в Мировом океане [9]



Рисунок 21. Схема залежей метана на дне океана [26]

На данном рисунке (рис. 21) показана схема залежей углеводородов на дне океана, на ней мы видим трещины и разломы, по которым поступает газ, и в дальнейшем, из которого образуются газовые гидраты. Также формирование углеводородов тесно связано с грязевулканической активностью, и деятельностью бактерий, участвующих в разложении органического вещества. Как уже неоднократно было упомянуто, основные залежи газовых гидратов формируются на континентальных склонах, глубоководных шельфах, приконтинентальных желобах, но что касается абиссальных зон, которыми в основном представлено дно мирового океана, то в данных районах наблюдается низкое содержание органического вещества, и не соблюдаются термобарические условия, что делает эту зону не перспективной в формирование газовых гидратов [9].

Глава 3. Методы исследования зоны стабильности газовых гидратов. Исходные данные

3.1 Метод численного моделирования

В данной работе использовался метод численного моделирования расчета верхней границы зоны стабильности газового гидрата метана.

Одной из главных задач является определение равновесного давления и равновесной температуры, при которых возможно существование стабильного газового гидрата.

Для определения равновесного давления используется следующая формула

$$ln(P_{\text{н}}) = \sum_{n=0}^{5} a_n (T + T_D)^n \qquad (3.1)$$

В данном случае равновесное давление представлено в виде натурального логарифма в МПа, T является температурой грунта, измеряемой в К, T_D отвечает за сдвиг равновесной температуры, измеряемой также в К. Коэффициенты a_n напрямую зависят от температуры грунта и подробно представлены в работе [27]. Графически они представлены на рисунке 22.

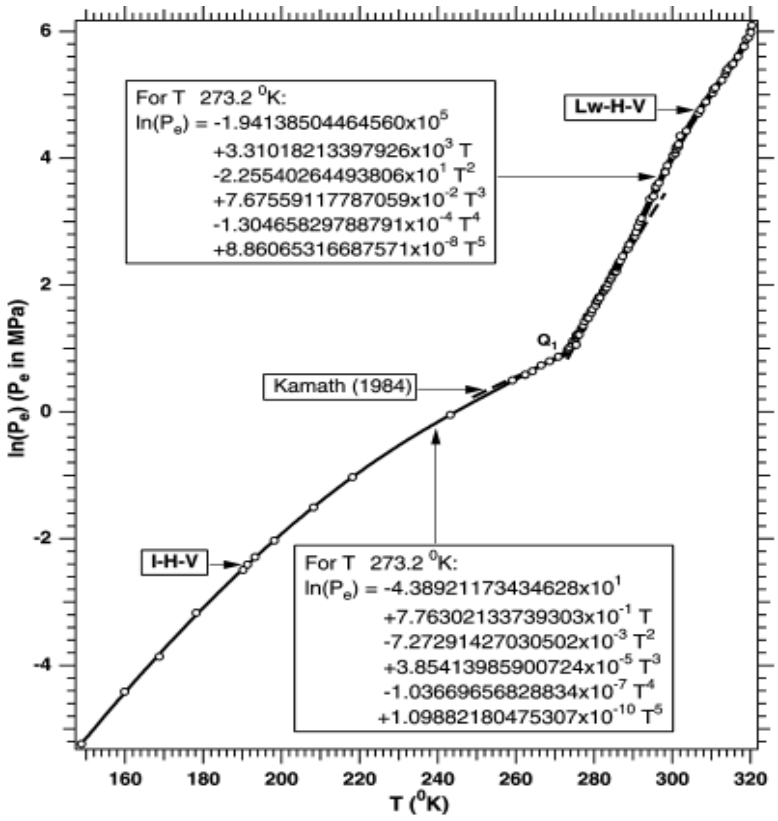


Рисунок 22. Равновесие простого гидрата метана при изменении давления и температуры [27]

В данной работе используются коэффициенты a_n, показывающие стабильное существование гидрата при положительной температуре, коэффициенты для отрицательной температуры не используются, так как температура выбранной акватории в толще воды не опускается ниже нуля.

Для определения сдвига в равновесной температуре используется следующая формула

$$T_D = T_{D,ref} \times log(1 - x_s)/log\left(1 - x_{s,ref}\right) \qquad (3.2)$$

В данном случае $T_{D,ref}$ является реперным значением температуры распада гидрата при соответствующем реперном значении содержания соли $x_{s,ref}$ и x_s мольной доли соли в поровой воде. Для $T_{D,ref}$ и $x_{s,ref}$ использовались эталонные значения 2°C и 0,0134 соответственно.

Для расчета мольной доли соли в поровой воде использовалась следующая формула

$$X_s = nNaCl/(nNaCl + nH_2O) \quad (3.3)$$

В которой молярная концентрация NaCl равна отношению солености к молярной массе хлорида натрия, равного 58,44 г/моль. Молярная масса H_2O составляет 18,0152 г/моль.

После нахождения всех необходимых компонент для формулы (3.1) необходимо проэкспонировать данное уравнение для получения результатов без значения натурального логарифма

$$\text{Рн} = e^{a0} + e^{a1(T+Tn)} + e^{a2(T+T_D)^2} + \ldots + e^{a5(T+T_D)^5} \quad (3.4)$$

Зная значение равновесного давления, можно посчитать глубину, на котором оно будет находится по формуле

$$Z = (P\text{н} - 101{,}325)/9{,}81 \quad (3.5)$$

Получив значения, равновесной температуры и равновесного давления, при которых возможно существование газовых гидратов, с помощью свойства подобия треугольников выводится следующая формула расчета верхней границы зоны гидратаобразования

$$ZS = P\text{н}(i+1) - (P(i+1) - P(i))\frac{T_D(i+1) - T}{T_D(i+1) - T_D(i)} \quad (3{,}5)$$

3.2 Исходные данные

Для выполнения поставленной цели необходимо использовать большое количество физических данных о Черном море. В данной работе используется такие массивы данных как:

- Батиметрия акватории Черного моря. Данные были взяты из источника [28] из модели GEBCO 2026 Global. Массив представлен в виде сетки с координатами 47,025° с.ш., 40,837° с.ш., 27,676 в.д., 41,731° в.д. Сами данные имеют целочисленный формат. Положительные числа, показывают территории расположенные выше уровня моря (равнины, горы, побережье), отрицательные числа показывают дно Черного моря. В расчетной области максимальная глубина достигает 2253 м., средние значения глубины составляют 1354 м. глубины. Данный массив необходим для расчета давления в толще воды и на дне моря, которое влияет на условия формирования газового гидрата метана.
- Данные о температуре вод были получены из источника [29] из физической океанологической модели Black Sea Physics Reanalysis 1993-2026. Массив представляет собой среднегодовые значения температуры воды в сетке с координатами 45,455° с.ш., 40,804° с.ш., 27,676 в.д., 41,731° в.д. с глубины 300-т метров до 2253 м. за 1993 год. Данные представлены в виде вещественных чисел. Слой до 300 метров не учитывался, так как на данных горизонтах невозможно стабильное существование газовых гидратов. После скачивания данных, была произведена замена всех неизвестных компонентов «NaN» на число -999 для дальней работы.
- Соленость воды в данной работе принята за константу со значением 21,8‰, это позволяет оценить изменение зоны стабильности газовых гидратов в зависимости от температуры.

Глава 4. Расчет распределения верхней границы зоны стабильности газовых гидратов метана в Черном море

Данная работа делилась на три части:

- Расчет равновесных значений температуры и давления при которых возможно существование газового гидрата метана
- Определение верхней границы зоны стабильности гидрата метана
- Нанесение данных на физическую карту акватории.

Термобарические условия стабильности газового гидрата рассчитывались по формулам (3.2) для температуры и (3.4) для давления, в последствии пересчитанного в глубину по формуле (3.5). Для произведения данных расчетов был написан программный код на языке FORTRAN. Результаты представлены в таблице наже.

Таблица 5. Температурный градиент стабильности газового гидрата метана в Черном море. Верхняя граница

Температура, °C	Глубина, м.	Температура, °C	Глубина, м.
7	580	13	1135
7,5	611	13,5	1206
8	645	14	1281
8,5	680	14,5	1362
9	718	15	1448
9,5	759	15,5	1541
10	802	16	1641
10,5	849	16,5	1747
11	898	17	1861
11,5	952	17,5	1983
12	1009	18	2114

12,5	1070	18,5	2253

Минимальная температура, при которой возможно существование газового гидрата находится на глубине 580 м. Далее с увеличением глубины возрастает и температура, примерно на каждые 40-45 метров температура увеличивается на 0,5°С. На максимальной глубине температура в 2253 м. температура должна быть равной 18,5°С, что является абсолютно нереальным условием для Черного моря. По данным таблицы был построен следующий график.

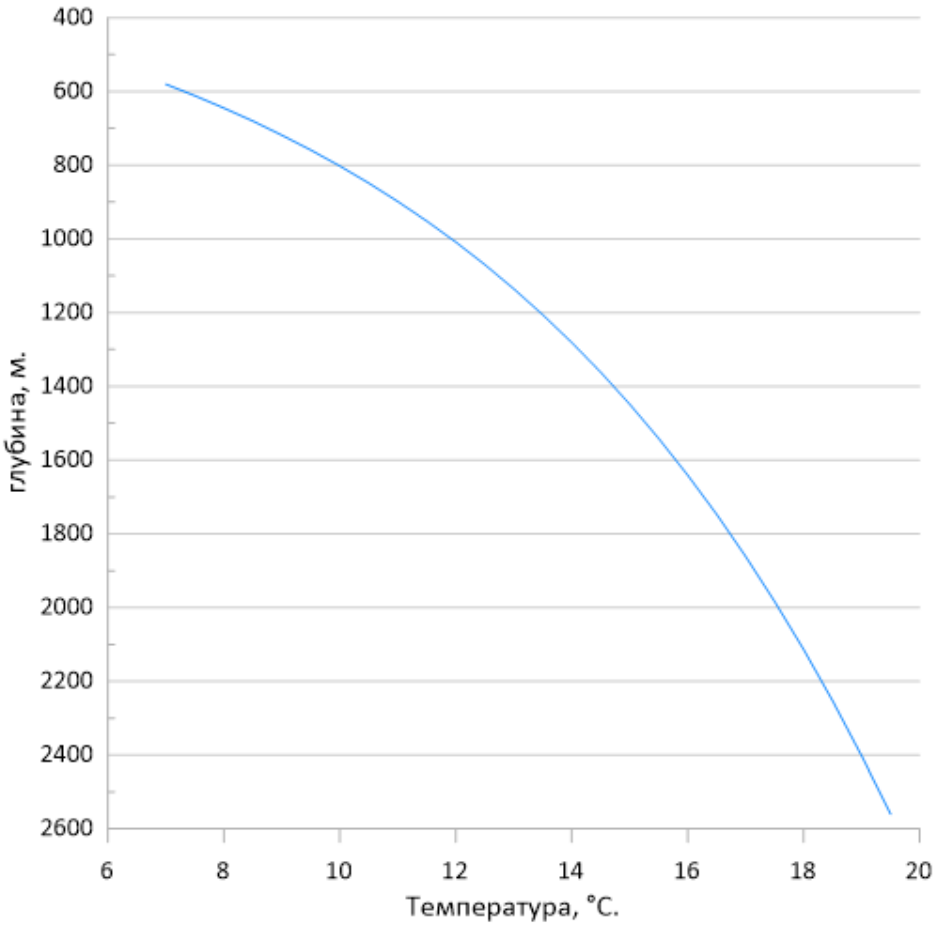


Рисунок 23. Температурный градиент, стабильности газового гидрата метана в Черном море. Верхняя граница

По данным таблицы и графика можно сделать вывод о том, какой глубине соответствует необходимая температура для нахождения верхней границы стабильного существования газового гидрата. Наиболее вероятные условия, удовлетворяющие данный процесс, наблюдаются на горизонте около 700 м. и ниже. Температура в Черном море с увеличением глубины медленно и несущественно возрастает, с 8,7°С до 9,2°С.

На следующем этапе работы с помощью формулы (3.6) была рассчитана верхняя граница зоны стабильности газового гидрата метана на выбранной акватории Черного моря. Для выполнения данной задачи был написан программный код на языке FORTRAN, в котором считывался массив данных по температуре толщи воды Черного моря с горизонта 300 м. по горизонт 2200 м.

Заключительным этапом работы, была отрисовка карты зоны расположения верхней границы стабильности газового гидрата метана. Данная работа выполнена с помощью графического пакета.

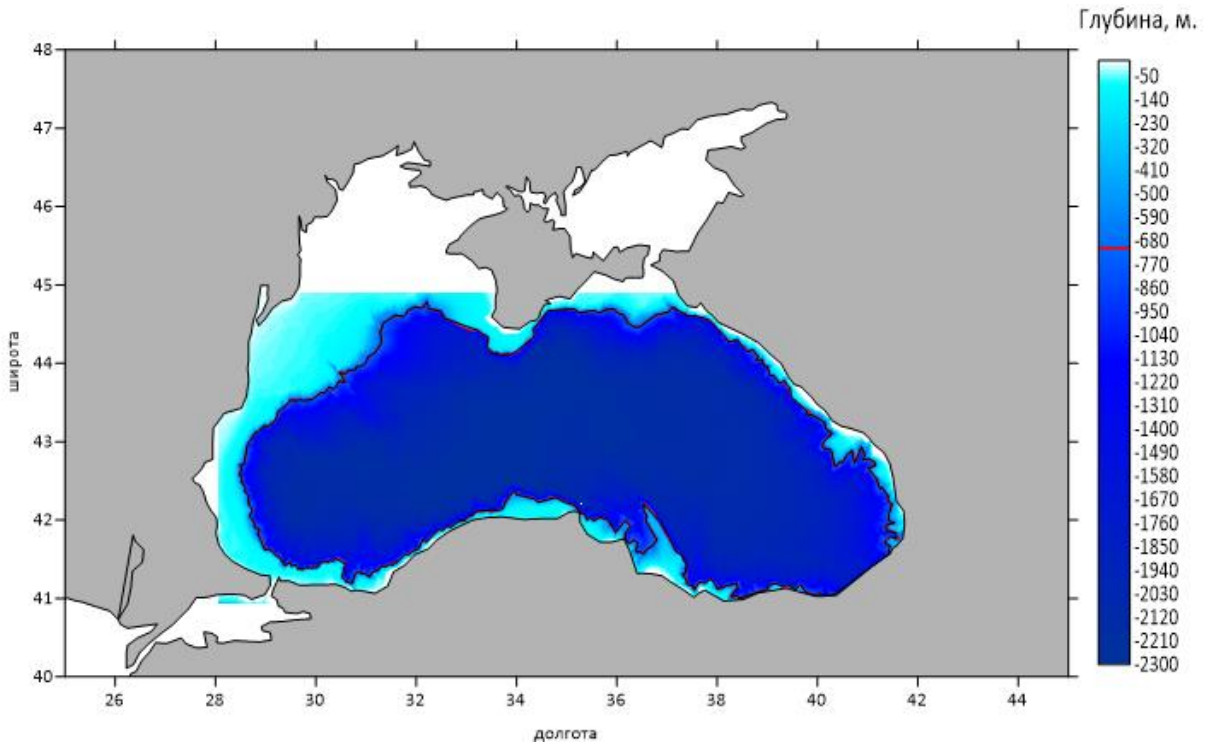


Рисунок 24. Граница зоны стабильности газовых гидратов метана в Черном море

Из рисунка 24 видно, что граница стабильности проходит по глубине 710 м., значения температуры на которой составляют примерно 8,8°С. Она проходит преимущественно по материковому склону, огибая подводные возвышенности. Хорошо видно, как на юге граница описывает контур хребта Архангельского.

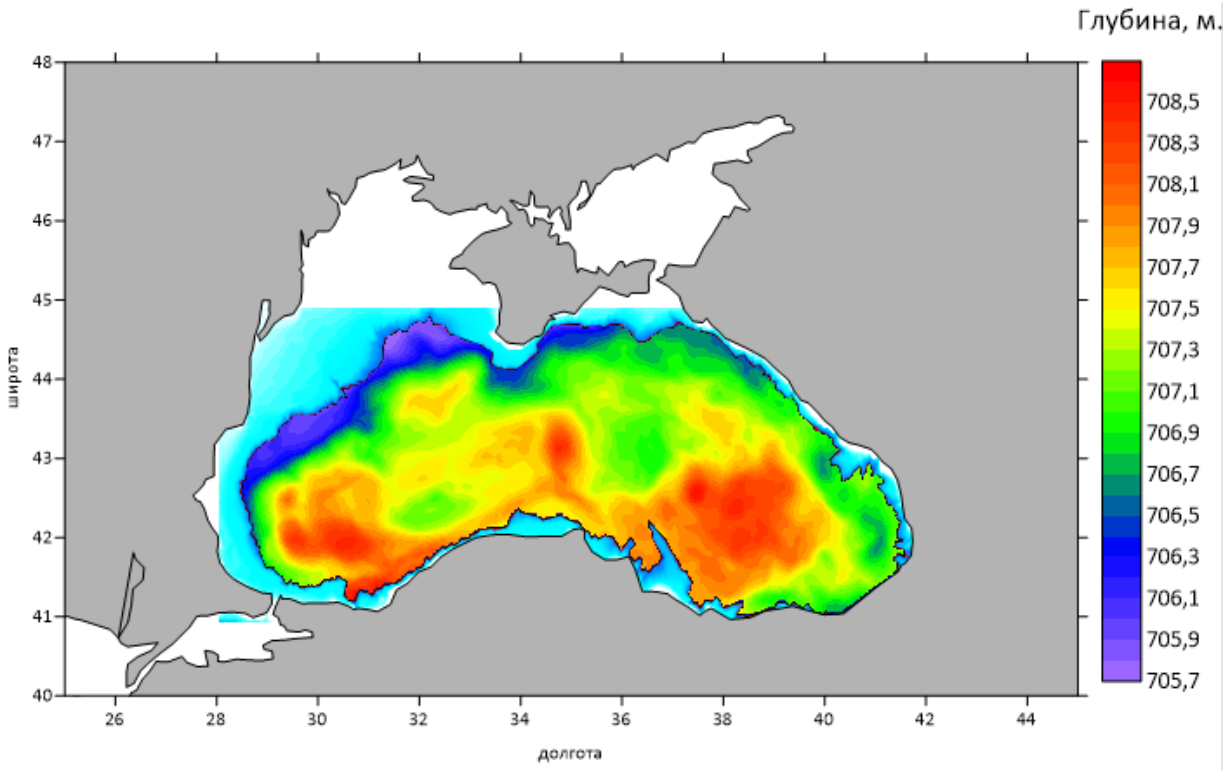


Рисунок 25. Верхняя граница гидратообразования в Черном море

На рисунке 25 видна зависимость глубины нахождения верхней границы от температуры, чем выше температура, тем выше будет давление согласно уравнению (3.6), то есть верхняя граница стабильности гидрата метана будет находится ниже. Для горизонтов с 705 до 708 м. колебания температуры минимальны, но их влияние все же прослеживается на нахождение верхней границы. В северной части акватории на периферии глубина верхней границы находится на 705,7- 706,7 м. В юго-восточной и центральной части на 706,7-

707,6 м. В южных районах близ побережья Турции, к востоку от хребта Архангельского, к северо-востоку от Босфора на глубине 707,6- 708,5 м.

Также в ходе работы выполнены температурные разрезы с горизонта 400 метров до дна, показывающие наглядную зависимость нахождения зоны стабильности от температуры.

На карте ниже представлено их расположение и нумерация

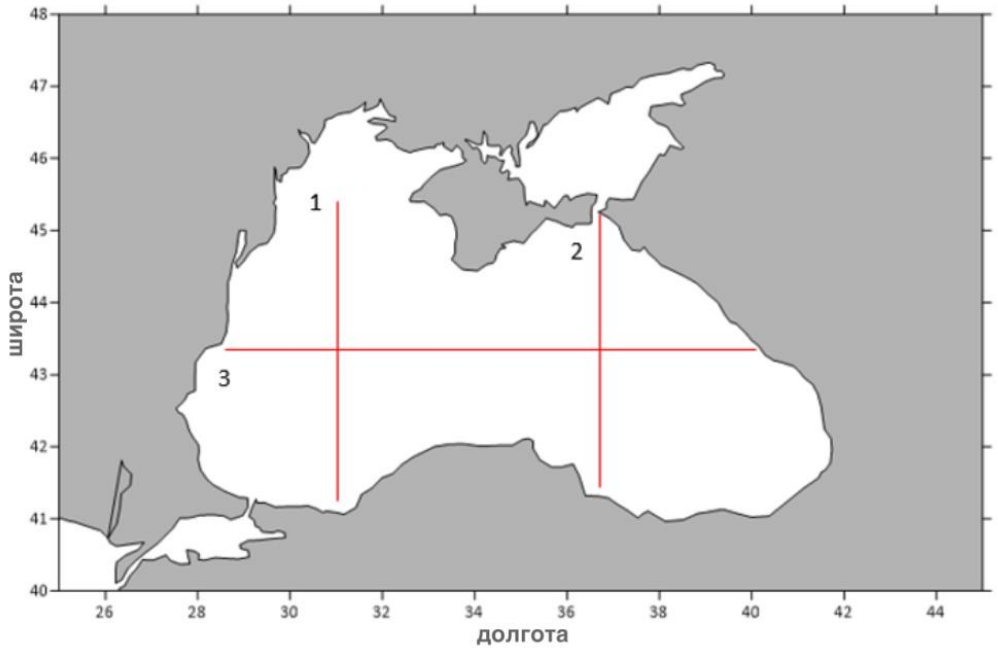


Рисунок 26. Линии разрезов, показывающих вертикальное распределение температуры

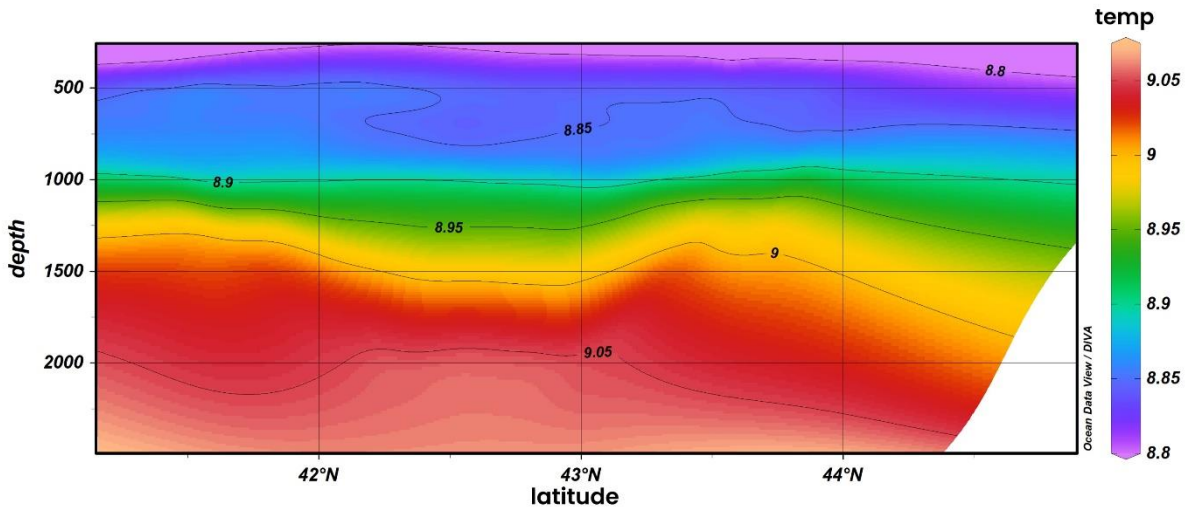


Рисунок 27. Вертикальное распределение температуры на разрезе №1

Разрез 1 (см. рис. 27) выполнен по 31° восточной долготы. Сравнивая данный рисунок с рисунком 25 видно, как температура влияет на нахождение верхней границы стабильности. В северной части акватории горизонт 700 м. пересекает изотерма 8,85°С и зона верхней границы в этой районе составляет глубину 705,7- 706,7 м., тогда как для акватории, располагающейся ближе к экватору, температура на несколько сотых выше, около 8,9°С, а зона стабильности находится глубже, на 707,6- 708,5 м. Верхняя граница стабильности с севера на юг становится глубже, также как и температура увеличивающаяся в данном направлении.

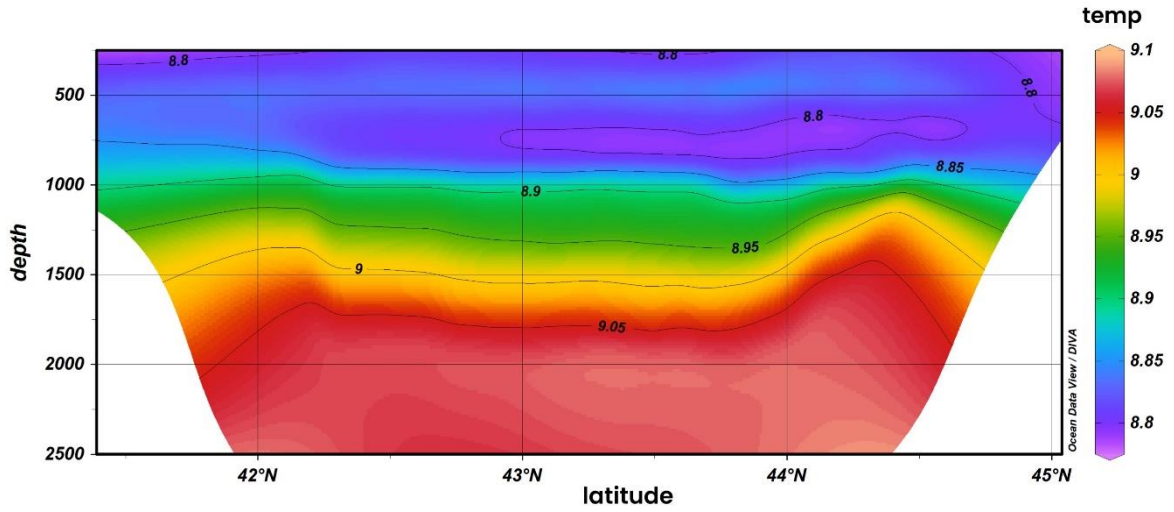


Рисунок 28. Вертикальное распределение температуры на разрезе №2

Для второго разреза (см. рис. 28), выполненного по 37° восточной долготы, видна та же закономерность, что и для предыдущего. В северной части моря на глубине около 700 м. значения температуры находятся вблизи 8,8°С верхняя границы стабильности располагается на 705,7- 706,7 м., тогда как в южном направлении температура ближе подходит к изотерме 8,85°С, а верхняя граница зоны стабильности лежит в пределах 707,6- 708,5 м. Глубина расположения верхней границы стабильности, как и в разрезе 1 увеличивается с севера на юг, также как и температура.

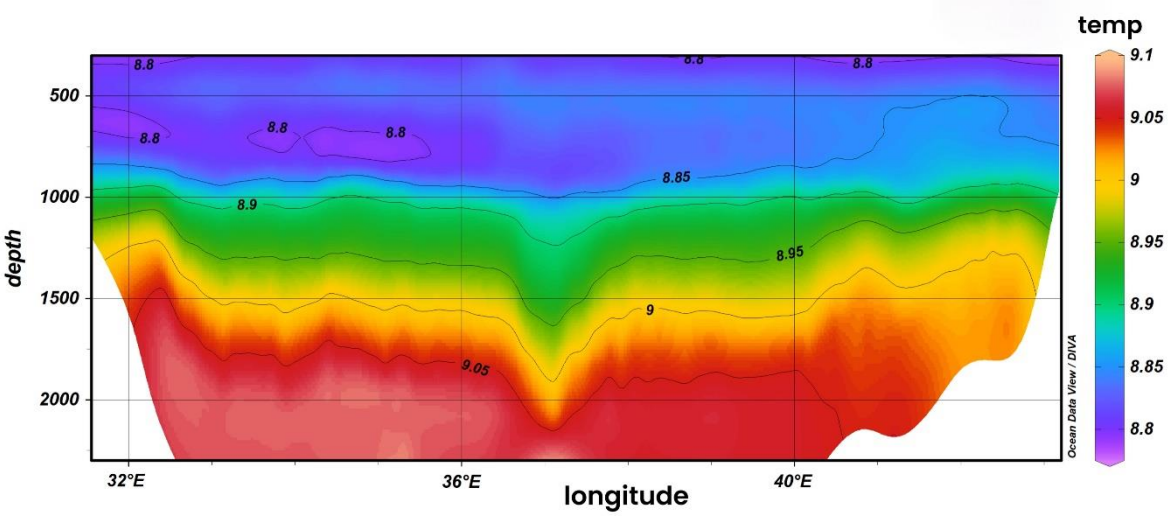


Рисунок 29. Вертикальное распределение температуры на разрезе №3

Разрез №3 (см. рис. 29) выполнен по 43° северной широты. В западной части моря на горизонте 700 метров температура колеблется у значения 8,8°С, глубина верхней границы при этом в данном районе находится между 705,7-706,7 м. Чем дальше двигаться в восточном направлении, тем больше возрастает глубина верхней границы стабильности это также связано с увеличением температуры около данного горизонта.

Несмотря на столь маленькое изменение температуры всего на 0,05°С глубина нахождения верхней границы стабильности газового гидрата метана тоже изменяется. Чем выше температура, тем глубже находится зона стабильности и наоборот.

Под вычисленной верхней границей зоны стабильности потенциально возможно существование больших скоплений газовых гидратов вблизи дна и конечно же в осадочном слое, это подтверждают многочисленные работы авторов [7, 30].

Заключение

В ходе данной работы был разобран большой объем материалов, посвященных газовым гидратам, их различным свойствам, видам, механизмам формирования, а также необходимым условиям их существования, в которые входят высокое давление, низкие температуры, а также наличие газа и воды.

В практической части работы была исследована акватория Черного моря на предмет возможного существования газового гидрата метана. Черное море является одним из перспективных районов в вопросе изучении формирования газовых гидратов, все благодаря своему уникальному химическому составу воды и донных осадков богатых метаном и сероводородом, образующихся путем разложения органики, либо напрямую поступающим из глубинных слоев земли, а также наличии необходимых термобарических условий.

Воспользовавшись методом численного моделирования, была просчитана верхняя граница стабильности газового гидрата в данной акватории. Значения глубины составили 705,7- 708,5 м. Для формирования газового гидрата, важным фактором помимо термобарических условий является наличие газа метана, который может иметь, как биогенное, так и катагенное происхождение. В данной работе этот аспект не затрагивался, так как прямых данных по концентрациям метана, скорости осадконакопления, количества органического вещества, поступающего из фотической зоны, а также поступления метана из тектонических разломов и многих других показателей не было получено.

В будущих исследованиях необходимо подойти к данной теме именно со стороны количества и концентраций поступающего метана в зоны стабильности газового гидрата, для успешного моделирования, и получения количественной оценки данного полезного ископаемого.

Список литературы:

1. Boswell R., Collett T. The gas hydrates resource pyramid // Fire in the ice. NETL Methane hydrates R&D Program newsletter. 2006. Vol. 6. Is. 3. P. 5-7.

2. Добровольский А. Д., Залогин Б. С. Моря СССР. М., Изд-во МГУ, 1982 г. С ил., 192 с.

3. Е.И. Игнатов. Современные представления о рельефе берегов и дна Черного моря// Региональные исследования. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 5. География. 2010. №1. 56-63 с.

4. Г.Н. Бондаренко, И.Л. Колябина, О.В. Маринич. Проблема извлечения сероводорода из глубинных вод черного моря// Полезные ископаемые. Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2009. №2. 92-96 с.

5. И.И. Русанов, С.К. Юсупов, М.В. Иванов, Е.Е. Захарова, Д.Н. Засько, А.Ю. Леин, Н.В. Пименов. Биогеохимический цикл метана в водной толще Черного моря // Гидрохимия Черного моря. 215-246 с.

6. А.Ю. Леин, М.В. Иванов. Крупнейший на земле метановый водоем// Природа. №2. 2005. 19-26 с.

7. Емельянов В., Иваник О., Куковска Т., Федорончук Н., Шураев И., Петрушенко Е. и Гадяцкая К. (2025) Моделирование и прогнозирование распределения газовых гидратов в Черном море: основные принципы и подходы. Front. Earth Sci. 13:1518758. doi: 10.3389/feart.2025.1518758

8. E.G. Hammerschmidt. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines // Industrial and engineering chemistry. 1934. 851-855 с.

9. Ю.Ф. Макагон. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения// Газогидраты. Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2010. №2. 5-20 с.

10. Матвеева Т. В., Крылов А. А., Логвина Е. А., Базалеева М. А., Бекетов Е. В, Цыпин М. А. Отчет о научно-исследовательской работе по базовому проекту 08-Н1-03 «Разработать научно-аналитическое обеспечение

изучения и освоения минерально-сырьевых ресурсов Арктики, Антарктики, Мирового океана». Т3, 2010. — 223 с.

11. А.А. Вареничев, М.П. Громова, И.И. Потапов. Характеристики, условия образования и разрушения газовых гидратов. Обзор (часть 1)// Рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2022. №7. 44-80 с.

12. Жданов Р. К. Численное моделирование термодинамических функций и фазовых равновесий в системах вода-водород-этан/метан/аргон (текст): дис. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н: 02.00.04. 2014. 113 с.

13. Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомин, Т.В. Родионова. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований// Рос. хим. ж. 2003. Том 47. №3. 5-18 с.

14. Гасилова И. В. Моделирование диссипативных процессов в пористых средах с газогидратными отложениями (текст): дис. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н: 05.13.18. М., 2016. 121 с.

15. А.И. Гриценко, В.А. Истомин, А. Н. Кульков, Р. С. Сулейманов. Сбор и промысловая переработка газов на северных месторождениях России. М.: ОАО "Изд-во "Недра", 1999. — 473 с. ил., схем., граф.

16. Лазизбек Эркинжонов, Алина Гимаева. Анализ методов предупреждения и борьбы с гидратообразованием в трубопроводах // Энергетическая политика №5(208). 2025. 100-110 с.

17. Софийский И.Ю., Пухлий В.А., Мирошниченко С.Т. Газовые гидраты и энергосберегающие технологии // Сборник научных трудов СНУЯЭиП. Выпуск 1(37). 2011. 169-177 с.

18. В.С. Якушев, Е.В. Перлова, Н.А. Махонина, Е.В. Чувилин, Е.В. Козлова. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // Рос. хим. ж. 2003. Том 47. №3. 80-89 с.

19. Г.М. Чудаков, И.А. Терещенко, А.В. Поляков, М.С. Степанов, Н.Д. Ханюченко, М.Г. Иванов. Проблемы промышленного освоения природных метаногидратов // Научные труды КубТПУ. №2. 2017. 296-309 с.

20. Смирнов Ю.Ю., Матвеева Т.В., Чазов А.О. (2025). Криогенные газовые гидраты на арктических шельфах – особенности прогноза и ресурсные оценки. Георесурсы, 27(3), с. 64–76. https://doi.org/10.18599/grs.2025.3.25

21. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.

22. European Geosciences Union – URL: https://doi.org/10.5194/gmd-11-2649-2018 (Дата обращения: 24.04.2026).

23. А.Ю. Каллистова, А. Ю. Меркелья, И. Ю. Тарновецкий, Н. В. Пименова. Образование и окисление метана прокариотами // Обзор. Микробиология. 2017. Том 86. №6. 661-683 с.

24. С.В. Букин. Микробные сообщества донных отложений озера Байкал в зоне выхода углеводородных газов на поднятии посольская банка и их роль в деструкции органического вещества (текст): дис. на соиск. уч. ст. к.биол.н: 03.02.08. 2017. 119 с.

25. CCA Energy from Gas Hydrates: Assessing the Opportunities and Challenges for Canada – URL: https://cca-reports.ca/reports/energy-from-gas-hydrates-assessing-the-opportunities-and-challenges-for-canada/ (дата обращения: 15.04.2026).

26. Афанасьева М.А., Самойлова А.В. Роль газогидратообразования в геологических процессах фанерозоя // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 6. С. 36–40. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-6-36-40

27. G.J. Moridis. Numerical studies of gas production from methane hydrates // Conference: SPE Gas Technology Symposium. Calgary, Alberta, Canada, April 2002. P. 12.

28. Gebco – URL: https://download.gebco.net/ (дата обращения: 28.04.2026).

29. Copernicus Marine Servies – URL: https://data.marine.copernicus.eu/products (дата обращения: 28.04.2026).

30. Чернова И.Г., Матвеева Т.В., Чазов А.О., Смирнов Ю.Ю. Вероятностная оценка пространственного распределения ресурсов метана в газовых гидратах в российском секторе Черного моря. Георесурсы. 2025;27(3):51-63. https://doi.org/10.18599/grs.2025.3.4