

В.Х. Геворкьян, О.Н. Сокур

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

МЕТАНОГИДРАТЫ — ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕСУРСЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Описаны распространение, поисковые признаки, генезис, запасы газогидратов.

Ключевые слова: газогидраты, подгидратный газ, глубинные флюиды, мантийная дегазация, условия формирования.

Газовые гидраты — один из еще не разрабатываемых источников природного газа на Земле, который может составить реальную конкуренцию традиционным месторождениям в силу огромных ресурсов, широкого распространения, концентрированного состояния в них газа.

В последние годы по газогидратной проблематике проводятся международные конференции. Координация работ исследовательских газогидратных групп и создание информационной системы по газовым гидратам осуществляется в рамках проекта CODATA. Организован ряд постоянно действующих школ (например, начиная с 1996 года два—три раза в год работает международная школа-семинар «Controlling Hydrates, Waxes and Asrhaltenes»). Доклады по различным аспектам газовых гидратов представляются на международные конференции по супрамолекулярной химии, соединениям включения, термодинамике, теплофизике, геокриологии, а также на нефтяных, газовых и геологических симпозиумах и конгрессах.

Следует отметить, что по инициативе научных сотрудников Института геологических наук НАН Украины в конце XX ст. была создана программа промышленного освоения газогидратов. Программа прошла тщательную экспертизу производственными и научно-исследовательскими организациями Украины, Энергетической комиссией ЮНЕСКО, а также некоторыми зарубежными нефтяными компаниями. Программой предусматривалось выполнение всего комплекса научно-исследовательских, поисково-разведочных, инженерных разработок, включая технологические вопросы проведения экологически безопасного разведочного и

опытно-эксплуатационного бурения, создание соответствующего инструментария и т. д. с последующим вводом в экспериментальную эксплуатацию месторождений газогидратов. В 1992 г. программа была передана на рассмотрение в правительственные органы, и в 1993 г. Кабинет Министров Украины принял Постановление от 22.11.1993 г. № 938 «О поисках газогидратного сырья в Черном море и создании эффективных технологий его добычи и переработки» с существенным примечанием — без привлечения бюджетных средств [1].

После опубликования ряда результатов, полученных Геологической службой США, интерес к залежам газогидратов резко возрос. В 1998 г. в Канаде была пробурена экспериментальная скважина Малик (Malik), по данным которой установлено наличие мощного поля скоплений газогидратов.

США, где ресурсы газа газогидратных залежей на суше и шельфе оценены Геологической службой в 6000 трлн м³, была принята программа по изучению газогидратов, и она имеет приоритетный характер наравне с космической и ядерной. Запасы газа в гидратном состоянии на Аляске достигают 66,8 трлн м³; в Мексиканском заливе выявлено 1,03 трлн м³ метана в виде газовых гидратов.

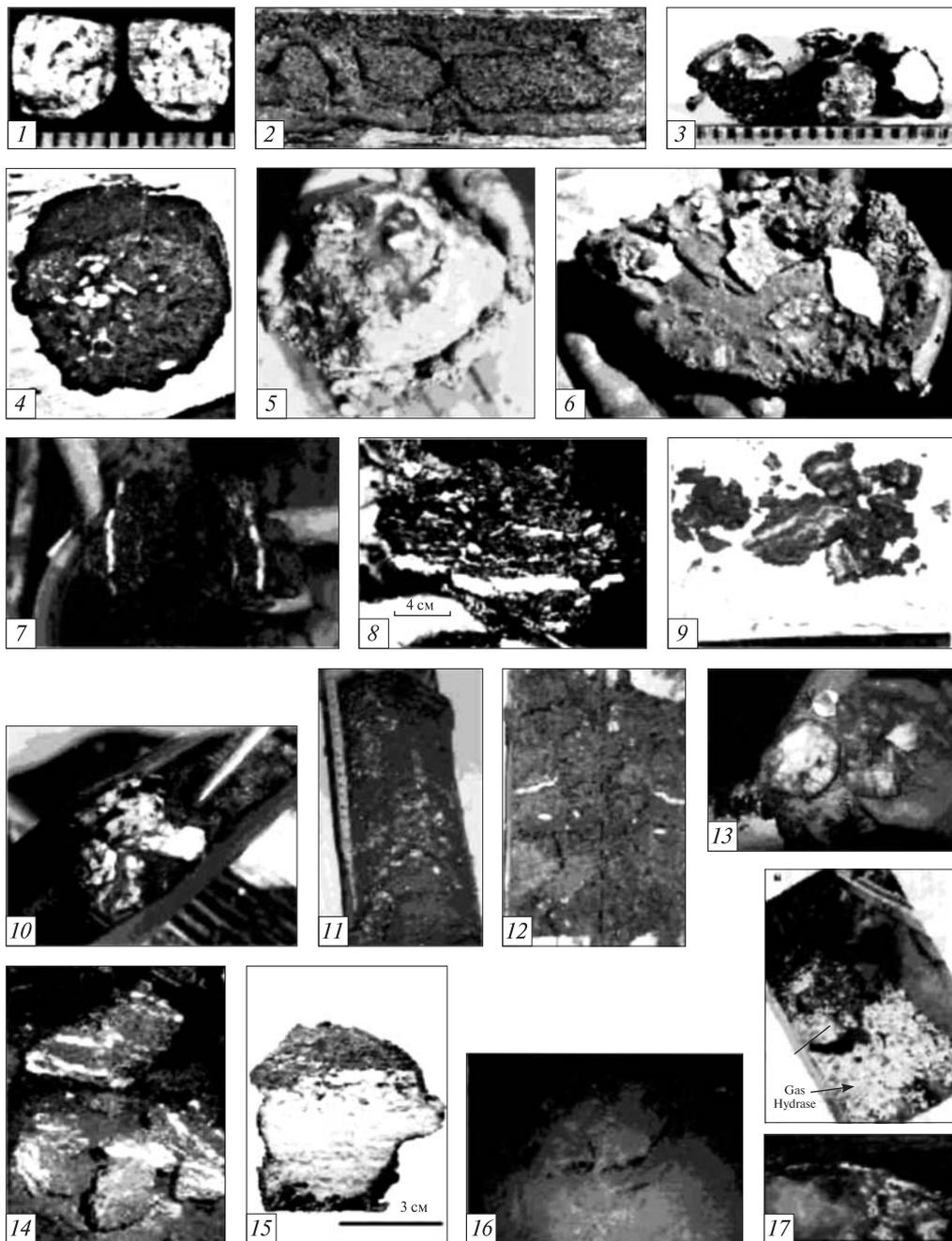
Исследования шельфовой зоны и картирование выявленных гидратопроявлений проводили Japan Petroleum Exploration Co. Ltd. и ряд японских промышленных компаний с участием Геологической службы США, Канады и нескольких университетов.

В Японии, помимо успешной разведки ресурсов гидратного газа, ведется разработка новых высокоточных методов геофизического каротажа и новых технологий добычи газа из залежей газогидратов: с помощью нагрева формаций, уменьшения давления.

Свойство природного газа в определенных условиях образовывать твердые соединения активно используется в сфере новых технологий. Норвежские исследователи, например, разработали технологию преобразования природного газа в газогидрат, позволяющую транспортировать его без использования трубопроводов и хранить в наземных хранилищах при нормальном давлении (газ при этом преобразуют в замороженный гидрат и смешивают с охлажденной нефтью до консистенции жидкой глины). Выход на коммерческий уровень завода по переработке природного газа в газонефтяную смесь планировался еще в 2003 г. Предлагалось также использовать газовые гидраты как химическое сырье для опреснения морской воды и разделения газовых смесей.

Первое обобщение мировых данных по распространению субмаринных газовых гидратов, в котором приводится перечень девяти районов, было опубликовано К. Квенволденом и М. Мак-Менамином в 1980 г. [18]. Внешний вид некоторых образцов природных газогидратов показан на рисунке [10].

В настоящее время известно более 200 пунктов и площадей в Мировом океане, где наблюдались газовые гидраты или их признаки. Газовые гидраты были вскрыты глубоководным бурением, грунтовым пробоботбором и наблюдались визуально. Скопления непосредственно вблизи дна, приуроченные к очагам разгрузки флюидов, оказались наиболее многочисленными; они обнаружены во многих районах Мирового океана и в глубоководных озерах. Скопление газовых гидратов такого типа в прибрежье острова Ванкувер [23] наиболее впечатляюще: более тонны гидратов метана было поднято на борт канадского рыболовного судна донным тралом.



Примеры образцов газовых гидратов, вскрытых глубоководным бурением и грунтовым пробоотбором; 1 — Центральноамериканский желоб в прибрежье Гватемалы, станция 570, 84 рейс DSDP, поддонная глубина (п. г.) около 250 м, глубина воды (г. в.) 1698 м; 2 — там же, станция 498, 67 рейс DSDP, п. г. 307—316 м, г. в. 5478 м; 3 — там же, станция 568, 84 рейс DSDP, п. г. около 400 м, г. в. 2010 м; 4 — Перуанский желоб, станция 688, 112 рейс ODP, п. г. 141 м, г. в. 3820 м; 5, 6 — Черное море, прогиб Сорокина, п. г. 0,4—2,2 м, г. в. 2050 м; 7—9 — Охотское море, побережье Сахалина, п. г. 0,4—1 м, г. в. 710 м; 10—12 — озеро Байкал, Южная впадина, п. г. 0,2 м, г. в. 1380 м; 13 — Мексиканский залив, каньон Миссисипи, п. г. до 8,2 м, г. в. до 1300 м; 14, 15 — Гидратный хребет в прибрежье штата Орегон, гидраты подняты со дна драгированием, г. в. около 800 м; 16 — Мексиканский залив, выходы газовых гидратов на дне (поле снимка — несколько кв. метров); 17 — Тихий океан к югу от о. Ванкувер, гидраты подняты со дна рыболовецким тралом, г. в. 700—800 м [10]

Результаты многочисленных исследований показали, что инверсия полярности отраженного сигнала (это основной признак гидратообусловленного сейсмического горизонта псевдодонного отражения (Bottom Simulating Reflector, BSR) связана, главным образом, с присутствием свободного газа, хотя часто и незначительного, в поровом пространстве ниже подошвы зоны стабильности газовых гидратов. [20, 22, 21], а не с гидратонасыщенностью отложений над этим горизонтом.

Поскольку газ в свободной фазе может существовать только в условиях полного насыщения сосуществующей с ним поровой воды, BSR явно свидетельствует о предельном насыщении газом подземных вод в данном районе, а это — одно из необходимых условий нахождения в относительно стабильном состоянии скоплений газовых гидратов. Таким образом, отражающий горизонт BSR следует рассматривать скорее как признак потенциально газогидратоносных акваторий, в границах которых могут быть скопления газовых гидратов, а не как признак самих скоплений.

Для горизонта BSR характерна прерывистость. Она проявляется регионально (BSR наблюдается, как правило, только на отдельных участках сейсмических профилей) и локально (отмечаются сильные вариации коэффициента отражения в пределах этих участков).

Данные, приведенные в таблице, отражают четыре разных подхода к оценке содержания метана в газовых гидратах Мирового океана. Оценки [15—17, 19] основаны на допущении, что газовые гидраты распространены в пределах термобарической зоны стабильности только там, где отложения достаточно обогащены органическим веществом (содержание органического вещества составляет более 1 %). Расхождения полученных величин от $2 \cdot 10^{16}$ до $1,4 \cdot 10^{17}$ м³ обусловлены в основном некоторыми различиями принятых значений площади гидратоносных акваторий (от $1 \cdot 10^7$ до $3,17 \cdot 10^7$ км²) и коэффициента гидратонасыщения (от 5 до 10 %). Глобальное удельное количество метана в гидратах на единицу площади при таком подходе к оценке должно составить от $2 \cdot 10^9$ до $4,4 \cdot 10^9$ м³/км².

Был сделан вывод, что общее количество газа в скоплениях газовых гидратов Мирового океана может быть оценено величиной 10^{15} м³, а в скоплениях у дна, связанных с очагами разгрузки флюидов, — 10^{14} м³. Последующий анализ по десяти наиболее обеспеченным фактическими данными скоплениям газовых гидратов дал оценки удельного содержания газа в изученных скоплениях газовых гидратов от $2 \cdot 10^8$ до $1,4 \cdot 10^9$ м³/км².

Оценка количества метана в газовых гидратах Мирового океана [14]

Количество метана, м ³	Год	Авторы	Количество метана, м ³	Год	Авторы
$5 \cdot 10^{15}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$	1977	Трофимук и др.	$2,6 \cdot 10^{16}$ — $1,4 \cdot 10^{17}$	1994	Gornitz, Fung [16]
$7,6 \cdot 10^{18}$	1981	Добрынин и др.	$2,3 \cdot 10^{16}$ — $9,1 \cdot 10^{16}$	1995	Harvey, Huang [17]
$3,1 \cdot 10^{15}$	1981	McIver	$1 \cdot 10^{15}$	1995	Гинсбург, Соловьев [15]
$4 \cdot 10^{16}$	1988	Kvenvolden, Claypool			Holbrook et al.
$1 \cdot 10^{16}$	1988	Makogon	$7 \cdot 10^{15}$	1996	Makogon
$2,1 \cdot 10^{16}$	1988	Kvenvolden [19]	$1,5 \cdot 10^{16}$	1997	Dickens et al.
$2,1 \cdot 10^{16}$	1990	McDonald	$2 \cdot 10^{15}$ — $2 \cdot 10^{16}$	1997	Соловьев
$6,0 \cdot 10^{13}$	1994	Геворкьян	$2 \cdot 10^{14}$	1999	

Детальная разведка газогидратных залежей осуществляется посредством геофизических исследований в пробуренных скважинах, а также путем отбора кернов с последующим их комплексным анализом.

Исследования условий образования, стабильного существования и свойств гидратов в природных условиях позволяют уверенно прогнозировать их наличие в различных регионах суши и Мирового океана. Следует подчеркнуть, что целенаправленные поисковые работы, проводимые как на суше, так и в акваториях, всегда выявляли газогидратные залежи. Разумеется, газогидраты не лежат сплошным ковром в термодинамической зоне гидратообразования, соответствующих температуры и давления недостаточно. Огромные перспективные газогидратные залежи выявлены в пределах полярных акваторий на глубинах вод от 200 м, в районах Атлантического, Индийского и Тихого океанов — на глубинах 0—700 м. В пределах Мексиканского залива выявлено более 70 залежей газогидратов. В акватории, прилегающей к Австралии, в районе Новой Каледонии, сейсмическая разведка обнаружила газогидратную залежь общей площадью более 80 тыс. км² на глубине воды от 1 до 4 км [2]. Запасы газа в гидратном состоянии здесь могут быть от 20 до 200 трлн м³.

Только для Североамериканского континента, по данным Департамента геологической службы США, ресурсы газа в газогидратных залежах, выявленные путем сейсмического зондирования и глубокого бурения с отбором керна и полным комплексом геофизических исследований, превышают $9 \cdot 10^{15}$ м³ [22]. Относительно небольшая газогидратная залежь в желобе Нанеси, в акваториях, прилегающих к Японии, при наличии трех пластов общей толщиной в 17 м и коэффициенте гидратонасыщения от 40 до 80 % содержит более $6 \cdot 10^8$ м³/км² метана, а суммарные запасы превышают $20,7 \cdot 10^{12}$ м³ (уже выявлено 14 газогидратных залежей).

В результате геологического изучения была дана оценка прогнозных запасов метана газогидратных месторождений глубоководной части Черного моря, выразившаяся цифрой 25—30 трлн м³ [5].

Геологические запасы газогидратов углеводородных газов только в океанических донных отложениях составляют $121 \cdot 1000$ трлн м³, что в энергетическом эквиваленте в сотни раз превышает ресурсы всех известных на сегодняшний день разведанных месторождений нефти, газа, угля [6, 12]. Для сравнения укажем, что запасы газа для всей Земли, утвержденные XVII Международным газовым конгрессом в 1988 г., составляют $104 \cdot 10^{12}$ м³ без учета клатратов. Каждый гидратообразующий газ имеет свои параметры клатратообразования, что может значительно изменить начальные условия гидратообразования.

В естественных условиях наибольшим распространением пользуется метаногидрат с общей формулой $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (по Ю.Ф. Макогону — $\text{CH}_4 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$), доля воды в котором достигает 86,5 %, при этом удельная плотность воды в гидратном состоянии составляет 1,26—1,32 см³/г, что соответствует плотности метаногидрата при температуре 0 °С — 0,91 г/см³ (по некоторым данным, плотность газогидрата метана варьирует в пределах от 880—890 до 900—950 кг/м³), теплоёмкость — 52 кДж/моль. (Отметим, в состоянии льда плотность воды — 1,09 см³/г.)

Ряд исследователей разрабатывал геологические модели формирования газогидратных залежей: криогенную, эвстатическую, седиментационную, фильтрогенную, диагенетическую. Подробное описание этих моделей приведено в работах Г.Д. Гинсбурга и В.А. Соловьева [2].

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

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 м³ [5], практически исключает возможность формирования крупных газогидратных залежей за счет «биогаза».

Полностью решает проблему первичного источника газов, формирующих газогидратные залежи, только гипотеза подтока глубинных флюидов. Каналы поступления указанных флюидов — глубинные разломные зоны, периодически обновляющиеся.

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

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, чем энергия компонентов системы (в данном случае — метана и воды), находящихся в свободном состоянии. Таким образом, при образовании метаногидратной системы энергия выделяется, процесс гидратообразования экзотермический, что в определенной мере сближает гидратообразование с процессами гидратации, сопровождающимися выделением значительного количества тепловой энергии. Гидратация — это химическая реакция вхождения одного моля H₂O 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 удельная плотность воды на 23—25 %).

Из формулировки понятия энтропия очевидно, что последняя — характеристическая функция, естественными параметрами которой служат 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), более устойчиво [11]. 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 Клапейрона: $pV = RT$ или $R = pV/T$, (p — давление; V — объем; T — температура в градусах Кельвина; R — газовая постоянная), это может компенсироваться низкими температурами и

высокими давлениями. Низких температур в недрах ожидать не приходится, главный фактор в этом процессе — давление.

Учитывая, что сохранность газогидратной залежи обеспечивается высокими показателями давления, отметим особенность поведения метаногидрата, возникающую при вскрытии буровым инструментом гидратоносных слоев. В буровой камере, если рассматривать ее в первом приближении как замкнутое пространство, можно ожидать адиабатическое разложение газогидрата.

Как указано выше, основным источником метана многие исследователи считают газ органического происхождения — биогаз либо продукты дегазации глубоко залегающих месторождений нефти и газа. В крайнем случае допускается, что метан своим происхождением связан с земной корой. Учитывая состав отдельных оболочек земной коры, хорошо видно, что в земной коре (без литосферы) нет места для таких количеств углерода и водорода, которые связываются в метан. Необходимо отметить, что в земной коре существуют условия, при которых возможен синтез метана на основе реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, происходящей при атмосферном давлении и температуре 300 °С. В глубинных газах постоянно присутствуют в реакционно активной форме оксид и диоксид углерода, водород, соединения азота. Все эти газы являются теплоносителями и при температуре до 300 °С — исходными продуктами для синтеза метана и воды. В присутствии в качестве катализаторов оксидов (железа, кобальта и др.) температура реакции снижается до 200—250 °С, и при этом синтезируются углеводородные полимеры с большим количеством атомов углерода в молекуле: этан, пропан вплоть до октана.

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

Однако принятая многими исследователями современная модель внутреннего строения Земли исключает возможность формирования глубинных газов, содержащих водород, углерод и азот. Представления о глубинном строении Земли, составе сферических оболочек, их физико-механическом состоянии, рТ параметрах основываются 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 [8]. Реально в настоящее время можно получить конкретные данные только по самой верхней земной оболочке — литосфере. Для глубоко погруженных сейсмических слоев все их параметры носят гипотетический характер. Предполагается, что до глубины 400 км температура постепенно растет до 1800 °С, на границе с внутренним ядром достигает 3000 °С; давление в ядре достигает $3,5 \cdot 10^3$ кбар [3].

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

При таких значениях давления и температуры 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 [8]. Поэтому, учитывая комплекс геофизических данных, вполне обоснованно полагается, что в ядре нашей планеты сконцентрированы тяжелые металлы, преимущественно железо, никель, кобальт.

Соответственно уменьшаются и температурные показатели в меньшую сторону, очевидно, что и состав геосфер должен отвечать этим параметрам. Поэтому вполне обоснован вывод о внутреннем относительно «холодном» ядре и твердой «холодной» мантии [8, с. 35]. Это положение в определенной мере подтверждает идею Э.В. Собоновича о том, что ядро Земли имеет иную генетическую природу, чем мантия.

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 окисляются водород и углерод с формированием паров воды, оксида и диоксида углерода и ряда других соединений.

Таким образом, донорами всех элементов, способных образовывать газогидраты, служат продукты дегазации глубинных геосфер Земли, а синтез указанных соединений обеспечивается энергией флюидного потока. Такой подход к формированию газогидратов позволяет предполагать, что они могут образовывать скопления при благоприятных горно-геологических условиях практически на любых горизонтах осадочной толщи и в кристаллических породах. В этом отношении заслуживает внимания предположение А.П. Клименко [4] о мощном газогидратном слое, изолирующем литосферу от потоков глубинных веществ.

Как показали экспериментальные исследования, проницаемость газогидратов ниже проницаемости водонасыщенных глин, они практически непроницаемы для молекул воды и газов. Следовательно, газогидратная залежь — практически непроницаемая идеальная покрывка для нижележащих газов, и под нею может скапливаться свободный газ, не включенный в процесс гидратообразования. Количество его может быть достаточно велико и представлять значительный интерес как самостоятельный тип газовых месторождений. Известны примеры залежей нефти непосредственно под гидратонасыщенными пластами, служащими непроницаемой покрывкой для них. Изменение рТ 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 потоки газов создают на морской поверхности эффект «кипящей воды». Это позволяет предположить, что глубинные потоки газов поступают в водную толщу под давлением, значительно превышающим необходимый для образования метановых клатратов минимум в 20 атм.

Во время экспедиции НИС «Профессор Водяницкий», а также и в других рейсах было обнаружено активное выделение газов из донных отложений в северо-западной части черноморского шельфа. В результате прямых наблюдений с

подводного обитаемого аппарата ландшафтной и геологической обстановки на морском дне в пределах полей газовыделений было установлено, что газовая компонента — только часть флюидного потока, формирование которого обусловлено, вероятно, глубинными процессами. Основная часть его приходится на жидкую минерализованную фазу. В морской воде, характеризующейся иными гидрохимическими параметрами, происходит процесс наложенного биохемогенного осаждения из флюидного потока преимущественно карбоната кальция, сопровождающееся карбонатизацией осадочного покрова, образованием на его поверхности корок, монолитных и пустотелых плит и особых структурных форм, названных «черноморскими курильщиками».

Корки и собственно «курильщики» имеют практически идентичный состав, насчитывающий более 40 элементов-примесей, среди которых отмечены Be, Sn, Ni, Bi, Ag, Au, U, Th, Ge, Hf, Li, Th, As, Sb. В осадочной толще они встречаются исключительно редко, что само по себе уникально для черноморских отложений. Обычно в осадках фиксируется незначительное количество каждого из 10—12 компонентов. Особый интерес представляет обнаружение в карбонатном веществе корок и теле «курильщиков» значительного количества золота — до 10 г/т, урана и тория — до 50 г/т. Такой комплекс элементов однозначно свидетельствует о глубинном источнике вещества минералообразователя корок и тела «курильщиков» [9].

По данным Е.Ф. Шнюкова и др. [13], в настоящее время в пределах Черного моря (за исключением экономической зоны Турции) насчитывается более 300 полей газовыделяющих структур. По нашим расчетам, только в пределах выявленных донных полей газвыделяющих структур западной и прикрымской частей Черного моря в водную толщу в год поступает около $50 \cdot 10^9$ м³ газов, преимущественно метана [14]. Освоение газогидратов Азово-Черноморского бассейна относится к числу приоритетных задач Украины в области пополнения энергетических ресурсов. Газогидраты могут обеспечить потребности Украины в энергоносителях на долгое время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геворк'ян В.Х., Шпак П.Ф., Гожик П.Ф. та ін. Газогідрати Чорного моря — новий вид енергетичної сировини України. *Вісник НАН України*. 1994. № 11—12. С. 43—49.
2. Гинсбург Г.Д., Соловьёв В.А. Геологические модели гидратообразования. *Литология и полезные ископаемые*. 1990. № 2. С. 76—87.
3. Джеффрис Г. Земля, ее происхождение, история и строение. М.: ИЛ, 1960. 485 с.
4. Клименко А.П. Клатраты (Гидраты газов). Киев: Наук. думка, 1989. 76 с.
5. Корсаков О.Д., Ступак С.Н., Бяков Ю.А. Черноморские газогидраты — нетрадиционный вид углеводородного сырья. *Геол. журн.* 1991. № 5. С. 67—75.
6. Краюшкин В.А. Газогидраты в подводных недрах Мирового океана. *Геол. журн.* 1991. № 5. С. 57—66.
7. Ларин В.Н. О роли водорода в образовании и развитии Земли. *Научн. собр. мат. ИМГРЭ*. Вып. 6. М., 1971. С. 3 — 67; С. 62— 67.
8. Рудник В.А., Соботович Э.В. Ранняя история Земли. М.: Недра, 1984. 350 с.
9. Сокур О.Н., Геворкьян В.Х. Стратегический резерв углеводородного сырья XXI столетия — метановые газогидраты морских бассейнов. *Геол. и полезн. ископ. Мирового океана*. 2006. № 2. С. 89—97.
10. Соловьёв В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое. *Рос. хим. ж.* 2003. Т. XLVII. С. 59—69.
11. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1. М.: Сов. энцикл. 1988. С. 4.

12. Черский Н.В. Твердый газ — полезное, но не тронутое ископаемое. *Знание — Сила*. 1981. № 10. С. 29—30.
13. Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Клещенко С.А. и др. Газовые факелы на дне Черного моря. Киев, 1999. 133 с.
14. 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.
15. Ginsburg G.D., Soloviev V.A. Submarine gas hydrate estimation: Theoretical and empirical approaches. *27th Annual Offshore Technology Conference*, Houston, Texas. 1995. P. 513—518.
16. Gomitz V., Fung J. *Global Biogeochem. Cycles*, 1994. **8**, № 3. P. 335—347.
17. Harvey L.D., Huang Z.J. *Geophys. Res.*, 1995. **100** (D2). P. 2905—2926.
18. Kvenvolden K.A., McMenamin M.A. *U.S. Geol.Surv.Circ*, 1980. **825**. p. 11.
19. Kvenvolden K.J. *Chem. Geol.*, 1988. **71**. P. 41—51.
20. Miller J.J., Lee M.W., von ffuene R. *AAPG Bull.*. 1991. **75**. № 5. P. 910—924.
21. Minshull T.A., Singh S.C., Westbrook G.K. *Ibid.*, 1994. **99** (B3). P. 4715—4734.
22. Rowe M.M., Gettrust J.F. *J. Geophys. Res.* 1993. **98** (B1). P. 463—473.
23. Spence G.D., Chapman N.R., Hyndman R.D., Cleaty C. *EOS*. 2001. **82**. № 50. P. 621, 627.

Статья поступила 27.07.2015

В.Х. Геворк'ян, О.М. Сокур

МЕТАНОГІДРАТИ — ПЕРСПЕКТИВНІ РЕСУРСИ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

Описано поширення, пошукові ознаки, генезис, запаси газогідратів.

Ключові слова: газогідрати, підгідратний газ, глибинні флюїди, мантійна дегазація, умови формування.

V.H. Gevorkyan, O.M. Sokur

METHANE HYDRATES — PERSPECTIVE HYDROCARBON RAW MATERIAL RESOURCES

Prevalence, seach indications, genesis, recources of gas hydrates are discribed.

Keywords: gas hydrates, underhydrates gas, abyssal fluids, mantle degassing, forming conditions.