



## MARINE GAS HYDRATES: ACTUALITY

**Abstract:** Gas hydrates (GHs) could solve two global problems – energy and climate warming; they are part of the global carbon budget and factor for the seabed stability.

The best European GH deposit (GHD) is in the Bulgarian EEZ of the Black Sea. IO-BAS innovative results show new geothermal methods for GHD search, exploration, and production (FNI project GEOHydrate).

To produce methane from GHs replacing it with the EU flue gas needs to develop the Danube transport corridor. The fastest way for Bulgaria to ensure its energy independence but also to become a leading EU country is the GH development.

### Author information:

#### Atanas Vasilev

Assoc. Prof., Dr.

Institute of Oceanology – Bulgarian Academy of Sciences

✉ [gasberg@mail.bg](mailto:gasberg@mail.bg)

🌐 Bulgaria

#### Keywords:

gas hydrates, methane, CO<sub>2</sub>, energy,  
climate, Black Sea

#### Nikola Botoucharov

Assoc. Prof. Dr.

Sofia University "Kliment Ohridski"

✉ [gasberg@mail.bg](mailto:gasberg@mail.bg)

🌐 Bulgaria

#### Rositsa Pehlivanova

Institute of Oceanology – Bulgarian Academy of Sciences

✉ [rosica\\_ivanova22@abv.bg](mailto:rosica_ivanova22@abv.bg)

🌐 Bulgaria

#### Eva Marinovska,

Sofia University "Kliment Ohridski"

✉ [evamarinovska@gmail.com](mailto:evamarinovska@gmail.com)

🌐 Bulgaria

#### Petar Petsinski

Institute of Oceanology – Bulgarian Academy of Sciences

✉ [geotec@mail.bg](mailto:geotec@mail.bg)

🌐 Bulgaria

#### Emanuil Kozhuharov

Dr. Jes E Ltd.

✉ [jes-e@inet.bg](mailto:jes-e@inet.bg)

🌐 Bulgaria

## Въведение

Цел на този труд е доказване на изключителното значение на природните метанови хидрати за света, ЕС и най-вече за България, изискващо ускорено разработване и изпълнение на Национална програма за разработване на ГХ (НПРГХ).

Природните газови хидрати (ГХ) са най-изследваните гео-обекти днес. За пръв път природни газови хидрати са открити в района на дълбоководната палеodelта на Дунав [1]. Те са

предимно метанови, като метанът в тях е най-мощният енергиен ресурс на планетата. Като основна част във въглеродния бюджет и стабилни на малки дълбочини (под дъното в дълбоководните водни басейни и на сушата в полярните области) ГХ са климатичен фактор – заплаха за човечеството от непоносимо климатично затопляне. ГХ са и геориск за мащабни инфраструктурни проекти, защото при топенето на 1 обем ГХ се отделят до 168,27 обема метан, но и 0,8 обема вода, която оводнява пластовете и намалява стабилността им.

Формирането и дисоциацията/топенето на ГХ са съответно екзо- и ендотермични (съпроводени с отделяне и приемане на топлина) реакции. Обмена на енергия при тези процеси е основа за разработване на разнообразни иновативни приложения за бита и промишлеността, при които е необходимо затопляне, охлаждане и акумулиране на студ. Измерената топлина на дисоциация на метан хидрат остава постоянна  $54,44 \pm 1,45$  kJ/mol газ за налягания до 20 MPa и не показва температурна зависимост до 292 °K ( $504,07 \pm 13,48$  J/gm вода или  $438,54 \pm 13,78$  J/gm хидрат; [2]). Тази енергия е толкова значима, че топящи се малки ГХ включени в седименти, вдигнати на борда на кораб с геоложки пробоотборник, понижават температурата им от 9 °C (температурата на дъното на Черно море на дълбочини над 500 m е постоянна за повече от век измервания –  $9.0 \pm 0.15$  °C; [3]) до отрицателни и в пробите се появява скреж от замръзнала вода.

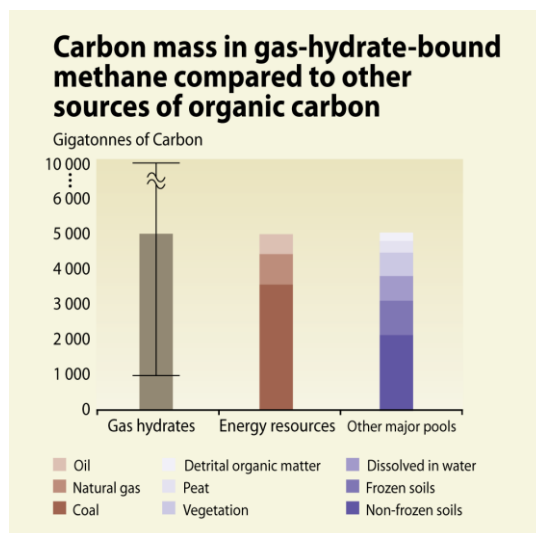
ГХ крият 2-10 пъти повече енергия от глобалните резерви от въглища нефт и газ, а ГХ в пясъчни колектори, достъпни за технологиите за добив от конвенционални газови находища - половината от енергията във въглищните ресурси, която е повече от тази от нефт и газ (Фиг. 1). Географското разпространение на ГХ ще преобрази геополитическата карта на света, защото големи и перспективни ГХ находища (ГХН) притежават не само днешните лидери по добив и запаси от нефт и газ САЩ и Русия, но и големи енергийно зависими държави като Индия, Китай, Корея и Япония.

#### **ГХ: глобално значение**

ГХ са от изключително значение за близкото бъдеще на човечеството (21 век):

- в тях се крие огромно количество метан, което премахва заплахата от изчерпване на природните горива. Количеството въглерод в ГХ е  $\sim 10,000$  Gt (гигатона) [5];

- въглеродът в ГХ е  $\sim 100-500$  пъти повече, отколкото се отделя годишно в атмосферата при изгаряне на изкопаеми горива (въглища, нефт и газ; 2010). Глобалното затопляне топи ГХ и освобождава метана в тях, който е вторият най-разпространен антропогенен парников газ (ПГ) след въглеродния диоксид ( $\text{CO}_2$ ), представляващ  $\sim 20\%$  от глобалните емисии. Метанът затопля атмосферата  $>25$  пъти повече от  $\text{CO}_2$ . През последните два века концентрацията на метан в атмосферата се е увеличила  $>2$  пъти и основната му част е антропогенен. Тъй като метанът в сравнение с  $\text{CO}_2$  е мощен, но и краткотраен ПГ, значителното му намаление би имало бърз и значителен охлаждащ ефект на атмосферата. Остават неустановени количествата дестабилизиращи ГХ, каква част от освободения метан може да постъпи в атмосферата и доколко това застрашава живота на планетата [6];



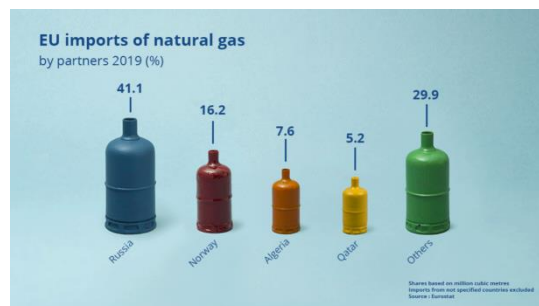
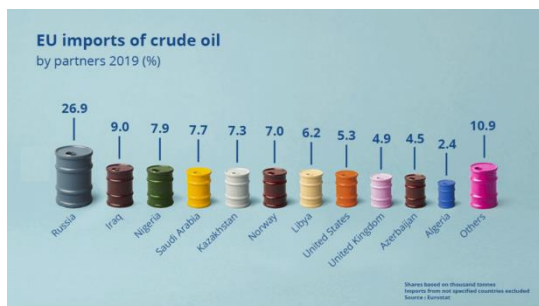
**Фиг. 1.** Маса на въглерода в ГХ сравнена с останалите източници на органичен въглерод [4].

• експлоатацията на ГХ ще промени геополитическата карта на света по-драстично от „революцията“ с шистовия газ, направила САЩ най-голям производител на нефт и газ и разклатила монополите в Европа, Азия и Южна Америка. Първоначално ще се сблъскат пазарните интереси на монополите на конвенционални горива с тези на национални компании, експлоатиращи богати ГХН. Затова днес може да предскажем „проблеми“ в разработваните технологии за добив на метан от ГХ, обусловени от *status quo* икономически интереси.

### ГХ: значение за ЕС

Геополитическите граници в Европа днес се определят от ресурсите на фосилни горива. Основната граница е между богатата на нефт и газ Руска Федерация и бедния ЕС.

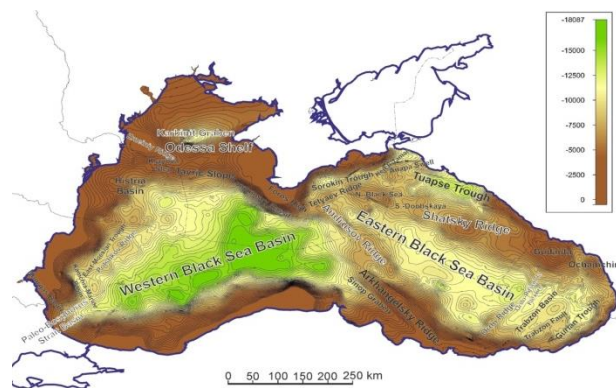
През 2019 г. в ЕС енергийният импорт на петролни продукти (основно суров петрол) представлява почти две трети от вноса на енергия, следван от газ (27%) и твърди изкопаеми горива (6%). Фиг. 2 показва процентния дял на страни с експорт на нефт и газ за ЕС.



**Фиг. 2.** Импорт на нефт и газ в ЕС - дял в проценти на импортиращите държави [4].

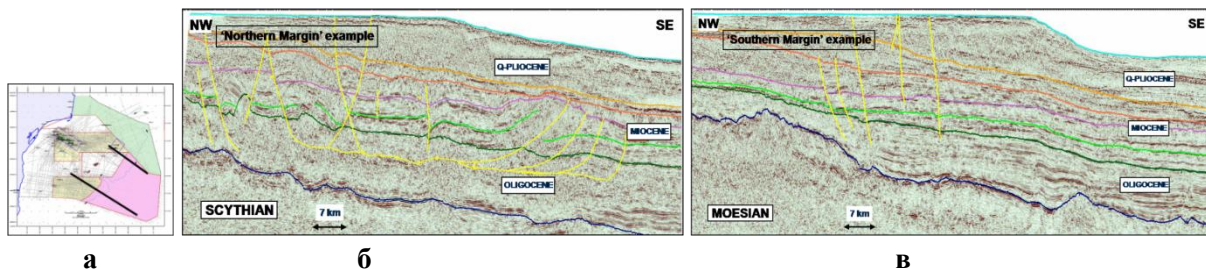
Основните причини палеоделтата на Дунав да е с най-подходящи условия за ГХН са:

- седиментен слой с мощност >16 km (Фиг. 3);



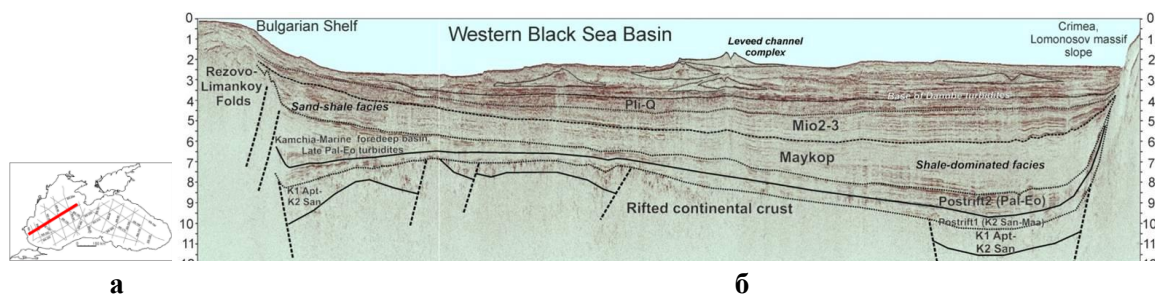
**Фиг. 3.** Релеф на седиментния фундамент на Черно море по 18 s-сеизмични профили на R/V Mezen по проект на консорциум на черноморските държави „Геология без граници“ (максимална дълбочина под морското ниво 18 087 m; [7, 8])

- разнообразна и контрастна тектоника в румънската (Фиг. 4б) и БИИЗ (Фиг. 4в);



**Фиг. 4.** Сеизмични разрези илюстриращи контрастната тектоника на Дунавски фан: **а)** карта на сеизмичните линии; **б)** Скифска платформа: мозайка от структурни стилове; на натиск, нагъване, нагъвателни пояси и нарастване, дължащи се на тектоника, задвижвана от гравитацията основно в миоценско време; **в)** спокоен район с предимно нормални разломи (наклонени блокове), свързани с растежа [9].

- системата от палеорусла на Дунав (Фиг. 5);



**Фиг. 5.** Геоложка интерпретация на сеизмичен профил: **а)** сеизмична линия BS-230; **б)** мощен комплекс от палеорусла на континенталния склон между България и Крим. Основата на този комплекс е близо до границата миоцен/плиоцен. Делтата на Дунав е образувана близо до Месинското ерозионното събитие [7].

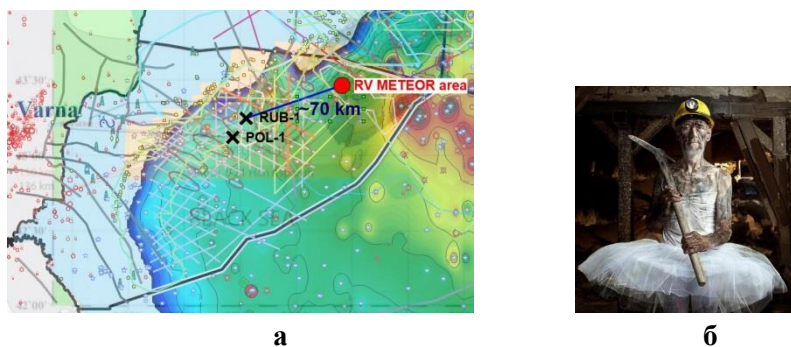
## ГХ: значение за България

Какво е значението на ГХ за България? ГХН в БИИЗ на Черно море е най-подходящо за експлоатация в ЕС по:

- очаквани масивни пясъчни колектори;
- относително малки дълбочини до дъното (800-1800 м) и до находището (50-350 м);
- вероятно най-голямо в света отношение годишно потребление на енергия към енергиен ресурс на ГХН (за ниво 2020 достатъчно за >3 Ка);
- солиден енергиен ресурс от 3 400 bcm метан в ГХ и 132 bcm като свободен газ, екраниран от ГХ на долната граница на ЗСГХ. Сравнено с конвенционални газови находища българското ГХН (БГ ГХН) е 10% от най-голямото Южен Парс/Северен Дом, Иран/Катар с 35 000 bcm, >40-80 пъти по-голямо от най-голямото доказано в Черно море – Домино, Румъния, (42-84 bcm; милиарда кубически метра; 1 bcm=1 km<sup>3</sup>; открито 2012; начало на разработка 2014; производство на 6.5 bcm от 2020) и би било 5 конвенционално газово находище в света след Хаси Р'Мел, Алжир с 3 900 bcm природен газ, чийто основен добив по тръбопровод захранва южна Европа след 1956, но преди Щокман, Русия с 3 900 bcm, което е първото открито голямо морско газово находище; 1992);
- особено перспективно е прилагането на технология за добив на метан от ГХ посредством заместването му в ГХ с CO<sub>2</sub>. Надеждното погребване на голяма част от CO<sub>2</sub> на ЕС ще поевтини драстично технологията за добив и дори може да направи цената на добивания така метан отрицателна!
- и не на последно място, експлоатацията на БГ ГХН ще е възможно най-екологичното в света поради плитки залежи; по-ниски работни налягания; почти пълно отсъствие на живот в сероводородната зона в Черно море (87% от водния обем), метанотрофни бактерии в нея, окисляващи метана и разтварянето му в морската вода. В допълнение, разработваните технологии за добив са чисти, погребват парникови газове и за разлика от технологиите за добив на шистов газ не прилагат пневматични удари и токсични химикали.

Защо не се работи активно за разработване на най-перспективното ГХН на ЕС? Основните обективни и субективни причини са:

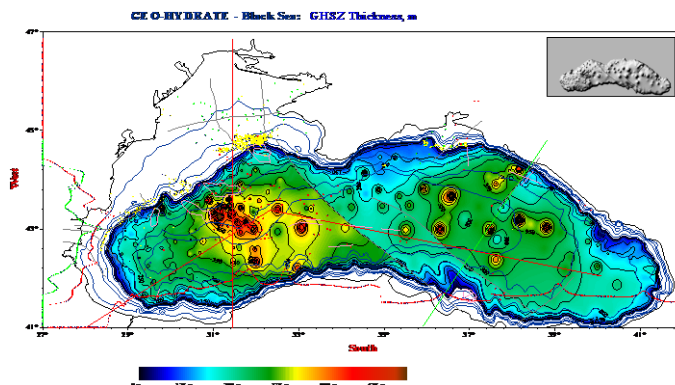
- съществени количествени и качествени параметри на БГГХН са резултат от нееднозначна интерпретация на геофизични данни и не са доказани и определени с преки анализи на проби от сондиране. Тази обективна причина е резултат от субективни действия и бездействия на ниво министерства. С участието на първия автор през 2017 беше организирана експедиция по немския проект SUGAR (изследване, добив и транспорт на ГХ) с R/V Meteor за научно сондиране с роботизирана сондажна система MARUM-MeBo200 (транспорт в 1-4 стандартни 20'-контейнера; максимално тегло във въздух 16 t; подводна дълбочина до 2.7 km; 150 ->200 m херметизирани проби с *in situ* налягане с дължина 3.5 m и диаметър 54-101 mm; пълен комплект за каротажни изследвания). Експедицията на стойност >5 М€ планираше проверка на геофизичната интерпретация в БИИЗ не бе разрешена след неодобрение от 2 министерства (МОСВ и МЕ) и писмо от оператор в северен дълбоководен лицензионен „Блок 1-21 Хан Аспарух“ за търсене и проучване на нефт и газ. Изтъкнатата причина, че планираните сондиране и експедиционни дейности на R/V Meteor могат да попречат на сондаж Rubin-1 на оператора, е несъстоятелна, защото разстоянието между сондаж Rubin-1 и заявения район на изследване на R/V Meteor е >40 nm (~70 km; Фиг. 6).



Фиг. 6. а) Схема на планирания район на работа на R/V Meteor, Германия и сондажи Полшков-1 и Рубин-1. б) тон на неодобрителните писма.

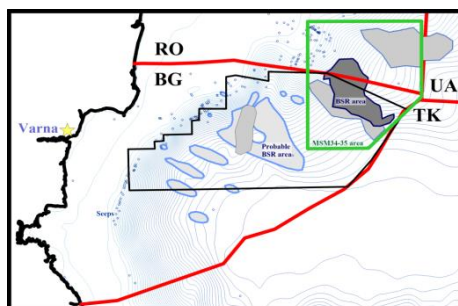
### ГХ: състояние на изследванията в Черно море; фокус на БИИЗ

Първата оценка на ГХ в Черно море, резултат от 27-параметрични оптимистични и песимистични модели на ЗСГХ, е направена в ИО-БАН. Според оптимистичния модел (Фиг. 7), метанът в ГХ в Черно море е 44,000 bcm, а според песимистичния – 500 bcm [3]. Съществуващите данни определят оптимистичния модел за приложим на континенталния склон, а песимистичния – на абисала на Черно море.



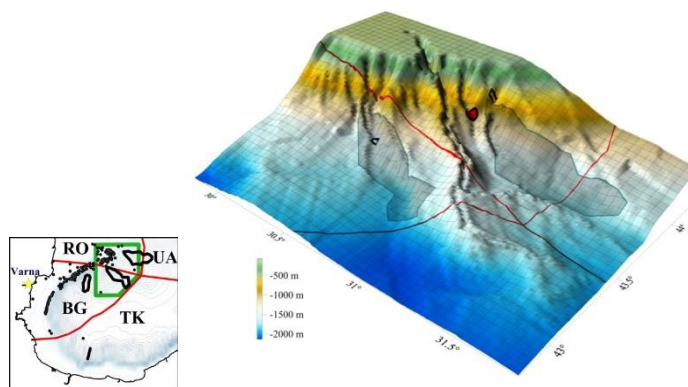
Фиг. 7. Оптимистичен модел на ЗСГХ в Черно море [3].

Детайлизиран модел на ЗСГХ оценява метана в ГХ в БИИЗ на 7,800 bcm  $\pm$ 25% (Фиг. 8; метод за експресна оценка, базиран на видима cimentация на пластове от ГХ на сеизмични записи; [10]).



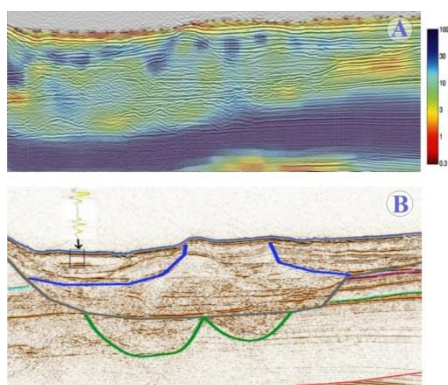
Фиг. 8. Възможни ГХН в БИИЗ [10].

Най-добре изучени са 2 ГХН в палеоделтата на Дунав (Фиг. 9). Те са открити на 2D сеизмични профили получени по проект на EC ASSEMBLAGE [11].



**Фиг. 9.** ГХН в палеоделтата на Дунав и релеф на континенталния склон; по данни на [11].

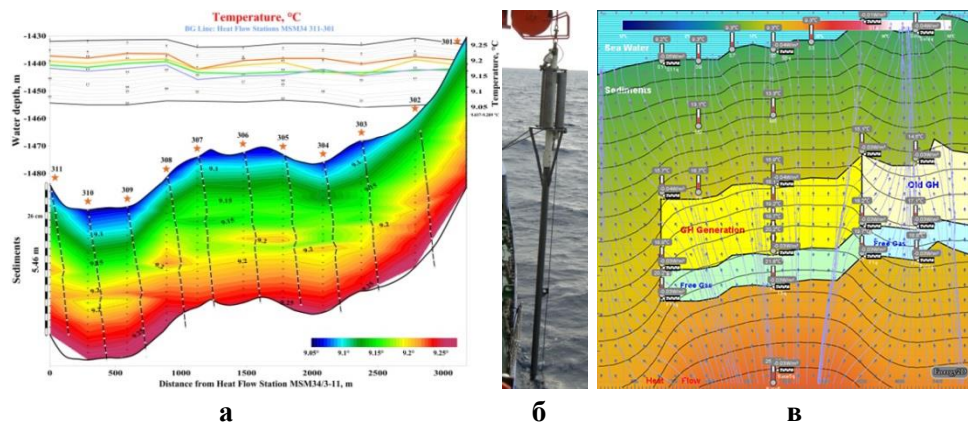
Детайлно ГХН са изследвани при изпълнение на 3 немски проекта SUGAR. Приложените експедиционни методи включват 2D и 3D сеизмика и сеизмоакустика, 2D и 3D CSEM, пробоотбор (Фиг. 10), ROV, UAV, топлинен поток и научно сондиране с каротаж с роботизирана система MARUM-МеВо. Средната наситеност на ГХН в БИИЗ в района на уникалните 5-кратни BSR (5 вертикално разположини ЗСГХ) е оценена на 30-50%.



**Фиг. 10. а)** Съвместна интерпретация на сеизмични и CSEM данни. Тъмносиният цвят отговаря на високи стойности на електрическо съпротивление, което може да се обясни с наситеност на седиментите с ГХ >50%; **б)** достъпни за МеВо200 обеми с ГХ над основния пласт с ГХ на ГХН.

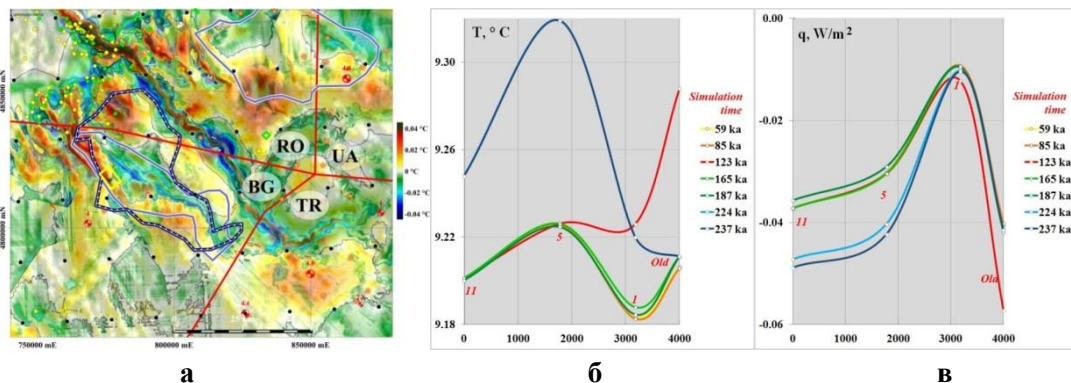
### **ГХ: иновативни резултати по ФНИ проект ГЕОХидрат на Институт по океанология „Проф. Фритъф Хансен“ – БАН, Варна (ИО-БАН)**

Основна цел на приключилия Етап 1 на финансирания от ФНИ проект ГЕОХидрат беше доказване на иновативната идея, че на дъното над ГХН съществуват измерими топлинни аномалии, резултат от образуването на ГХН и екзотермичния процес на формиране на ГХ. Използвани са резултати от *in situ* измерване на топлинен поток (Фиг. 11а) по немския проект SUGAR, получени с термосонда, измерваща температури и коефициенти на топлопроводимост на 22 нива на дълбочина 5.5 m под дъното (Фиг. 11б) за калибриране на модел на седем-степенен процес на нарастване на ГХН (Фиг. 11в)



**Фиг. 11. а)** Графично представяне на резултати от измерване на температура на 11 станции в района на 5-кратни BSR; **б)** термосонда Fielax; **в)** модел на седем-степенен процес на нарастване на ГХН в БИИЗ [12].

Резултатите от този предварителен модел показаха измерими топлинни аномалии на дъното над ГХН в БИИЗ (Фиг. 12а) и измененията на температурата (Фиг. 12б) и топлинния поток (Фиг. 12в) в процеса на формиране на ГХН.



**Фиг. 12. а)** Температурни аномалии над ГХН в БИИЗ; **б)** изменение на температурата на дъното в процеса на формиране на ГХН; **в)** изменение на топлинния поток [12].

С обратна геотермична е определена наситеността на седиментите с ГХ и е определен метанът в ГХ на 3,400  $\text{bcm}$  и свободен газ под ЗСГХ от 132  $\text{bcm}$ .

Работната хипотеза на проект ГЕОХидрат беше доказана и с разработения в GEOMAR, Кил, Германия с PetroMod™ (Schlumberger) модел за басейнов анализ на западната част на Черно море, моделиращ последните 94 Ма от формирането на басейна [13].

## Заклучение

Защо ГХ са с изключително значение за света, ЕС и България?

**Отрицателен въглероден отпечатък:** Парадоксално е, че новото изкопаемо гориво може да спаси света от ефектите на изкопаемите горива. ГХ могат да спасят човечеството от глобалното затопляне, защото метанът тях е единственият енергиен източник с отрицателен въглероден отпечатък в атмосферата (при добива му се погребва повече  $\text{CO}_2$ , отколкото при изгарянето му).

**Погребване на  $\text{CO}_2$ :** Големите ГХН са още по-големи резервоари за погребване на  $\text{CO}_2$ .

**Отрицателна цена на гориво! ( $\text{CH}_4$ ):** Цената на новото старо гориво ( $\text{CH}_4$  от ГХ) може да бъде дори отрицателна (ще получите пари за изгарянето му), при цени за погребване на  $\text{CO}_2$  над добивните.



Безплатен бездвигателен климатик: Иновативни ГХ климатични системи, задвижвани от климата. Многобройни приложения за дома и бизнеса използващи топлинните процеси на фазовите преходи на ГХ.

#### Интересът на България:

• печалба от погребване на CO<sub>2</sub> от ЕС, за което трябва да бъде разработен Дунавския транспортен коридор;

• патенти и ноу-хау;

• конкурентна икономика основана на ниски енергийни цени и иновативни ГХ приложения;

• високотехнологично и високообразовано население;

• край на безработицата;

• българите –най-високо платени в света, а България - най-добра страна за живот.

#### **Благодарности/Финансиране**

Funding thanks to the Bulgarian Science Fund Project KP-06-OPR04/7 GEOHydrate

Представените резултати са получени по 2 научни проекта:

• ГЕОХидрат: Геотермична еволюция на морски находища на газови хидрати – палеоделтата на Дунав, Черно море (KP-06-OPR04/7; 2018-2023), финансиран от Фонд “Научни изследвания“;

• DOORS: Developing Optimal and Open Research Support for the Black Sea (101000518; 2021-2025), финансиран по програма „Horizon 2020“ на Европейския съюз.

#### **References:**

1. Yefremova, A. G., B. P. Zhizhchenko, 1974. Occurrence of crystal hydrates of gases in sediments of modern marine basins. – Dokl. Akad. Nauk SSSR, Earth Sci. Sect., 214, 5, 1179–1181 (in Russian).
2. Gupta, A., J. Lachance, E.D. Sloan, C. Koh, 2008. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry, Chemical Engineering Science, 63 (24), 5848-5853.
3. Vassilev, A., 2006. Optimistic and pessimistic model assessments of the Black Sea gas hydrates. C. R. Acad. Bulg. Sci., 59, 5, 543–550.
4. <https://www.grida.no/resources/6628> (Jan. 16, 2022)
5. [https://worldoceanreview.com/wp-content/downloads/wor1/WOR1\\_en\\_chapter\\_7.pdf](https://worldoceanreview.com/wp-content/downloads/wor1/WOR1_en_chapter_7.pdf) (Jan. 1, 2022)
6. <https://www.epa.gov/gmi/importance-methane> (June 30, 2021)
7. Nikishin, A. M., A. Okay, O. Tüysüz, A. Demirer, N. Amelin, E. Petrov, 2015a. The Black Sea basins structure and history: new model based on new deep penetration regional seismic data. Part 1: Basins structure and fill. Mar. Pet. Geol., 59, 638–655.
8. Nikishin, A. M., A. Okay, O. Tüysüz, A. Demirer, M. Wannier, N. Amelin, E. Petrov, 2015b. The Black Sea basins structure and history: new model based on new deep penetration regional seismic data. Part 2: Tectonic history and paleogeography. Mar. Pet. Geol., 59, 656–670.
9. Bega, Z., F. Ho, R. Rusby, G. Ion, 2010. Neogene geology and exploration challenges of the NW Black Sea region, offshore Romania. AAPG conf., Kiev, Oct. 17-19. PPT presentation, slide 11.

10. Vasilev, A., 2010. First Bulgarian Gas Hydrates: Assessment from Probable BSRs. *Geology and Mineral Resources of the World Ocean*, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2, 22-26.
11. Popescu, I., M. De Batist, G. Lericolais, H. Nouzé, J. Poort, N. Panin, W. Versteeg, H. Gillet, 2006. Multiple bottom-simulating reflections in the Black Sea: potential proxies of past climate conditions. *Mar. Geol.*, 227, 163–176.
12. Vasilev, A., 2015. Geothermal evolution of gas hydrate deposits: BEEZ in the Black Sea. *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 68, 9, 1135–1144.
13. Burwicz, E., M. Haeckel, 2019. Basin-scale estimates on the petroleum components generation in the Western Black Sea basin based on the 3-D numerical model. *Mar. Pet. Geol.*, 113, 104–122.