

## Gazohydraty – nowy rodzaj paliw kopalnych

Jerzy Zagórski<sup>1</sup>



**Gas hydrates – a new type of fossil fuel.** Prz. Geol., 61: 452–459.

*Abstract. Unconventional hydrocarbon resources in last years draw the attention of petroleum geologists. Significant position take the gas hydrates, first of all due to occurrences in many regions of the world and the size of the potential resources. These accumulations are localized in Arctic regions with permafrost as well as offshore. First gas hydrate discovery occurred in Siberian gas field Messoyakha in permafrost zone and similar accumulations were found in Alaska. Offshore occurrences are located mainly on continental slope. Drillings and samples from permafrost and seabed provided vast amount of data concerned conditions of gas hydrates formation and concentration and allow to better constrain the volume of hydrate-bearing sediments and their gas yield. Resources of hydrocarbons contained in gas hydrate deposits represent a vast energy source potential.*

*Still essential problem is to elaborate efficient commercial production technology. So far positive developments regard only laboratory or semi-commercial scale.*

**Keywords:** gas hydrates, methane, permafrost, mud volcanoes, Mallik, Kuparuk River, Messoyakha, Nankai, submarine landslide, hydrate-bearing sediments, unconventional hydrocarbon resources

Wśród niekonwencjonalnych złóż węglowodorów gazohydraty zajmują dość szczególną pozycję. O ile piaski bitumiczne czy ciężka ropa były znane już w początkach przemysłu naftowego, to historia gazohydratów jako potencjalnego surowca energetycznego liczy tylko nieco ponad 30 lat. Przyciągają one jednak uwagę ze względu na rozprzestrzenienie i wielkość przypuszczalnych zasobów. W kilku rejonach świata badania nad warunkami tworzenia się gazohydratów i metodami rozpoznawania akumulacji są zaawansowane, natomiast opracowanie efektywnych metod eksploatacji jest jeszcze przed nami. Również szacunki zasobów, jakkolwiek bardzo obiecujące, są tylko przybliżonymi wielkościami obciążonymi znacznym marginesem błędów.

Wielkość światowych zasobów ropy naftowej i gazu ziemnego oraz tempo ich wyczerpywania się to stale aktualny problem. Za sprawą otwarcia dla poszukiwań nowych stref i basenów oraz postępu technicznego umożliwiającego dotarcie do głębokowodnych złóż podmorskich, arktycznych, przywysadowych i innych, poprzednio niedostępnych, przewidywania rychłego wyczerpania się zasobów okazały się nieprawdziwe. Być może następnym etapem wydatnie powiększającym światową bazę surowców energetycznych będzie eksploatacja gazohydratów.

Hydraty lub klatraty to rodzaj połączeń chemicznych powstałych przez uwięzienie jednego ze składników w „klatce” sieci krystalicznej drugiego składnika. Historię badań nad hydratami rozpoczynają doświadczenia M. Faradaya i H. Davy'ego z I połowy XIX w. nad mieszaniną wody i chloru, która zamieniała się w ciało stałe w temperaturze powyżej punktu zamarzania wody. Gazohydraty to mieszanina gazów, przede wszystkim metanu i wody. Cząsteczki metanu są bardzo ściśle ułożone w sieci krystalicznej – 1 m<sup>3</sup> hydratu zawiera 164 m<sup>3</sup> metanu w postaci gazowej i około 0,87 m<sup>3</sup> wody. W zależności od tego, czy mamy do czynienia z czystym metanem czy też z metanem z domieszką etanu, siarkowodoru, dwutlenku węgla lub propanu, granica faz hydrat-gaz przesuwa się w kierunku wyższych temperatur i mniejszych głębokości. Z tego powodu na Morzu Kaspijskim, gdzie występuje metan z domieszkami, akumulacje hydratów znajdują się już na

głębokości 50 m, natomiast w Zatoce Meksykańskiej gazohydraty stwierdzono dopiero na głębokości 2200 m. Wynika to z zależności pomiędzy stabilnością hydratów i ich składem chemicznym (Lowrie, 1999). Przy występowaniu czystego metanu graniczną głębokością przechodzenia w fazę hydratu jest 100 m (przy temperaturze –100°C), natomiast w temperaturze 320°C do przejścia z fazy gazowej w fazę hydratu niezbędna jest głębokość 10 000 m (ryc. 1).

Domieszka etanu do metanu znacznie podwyższa granicę temperatury i obniża minimalne wymagane ciśnienie. Już 10-procentowa zawartość etanu w mieszaninie gazów powoduje, że hydraty są stabilne przy ciśnieniu 6 atm. (a więc zaledwie 60 m słupa wody) i temperaturze 60°C, podczas gdy gazohydraty ze 100-procentową zawartością metanu wymagają ciśnienia przekraczającego 40 atm. Oznacza to, że mamy do czynienia z substancją o dużej dynamice, mogącą ulegać dysocjacji przy zmianie tylko jednego parametru ośrodka. Co ważniejsze, rozkład gazohydratów może przebiegać powoli lub szybko.

### GAZOHYDRATY NA LĄDZIE

Zainteresowanie gazohydratami jako źródłem węglowodorów rozpoczęło się od odkrycia w 1964 r. złoża gazu Mesojaka w zachodniej Syberii, w strefie wiecznej zmarzliny (Makogon, 1972). Horyzonty gazonośne występują w serii Dołgan zaliczanej do formacji Pokur (cenoman) na głębokości 720–820 m. Złoże ma formę brachyantykliny o rozmiarach 12,5 × 9 km i powierzchni 238 km<sup>2</sup>. Górna część złoża (dotyczy to gazu wolnego) – około 40 m – znajduje się w przewidywanej strefie stabilności hydratu metanu. Interwał gazohydratowy od podścielającego interwału gazu wolnego rozdziela izoterma 100°C. Jak wynika z obserwacji dokonanych w różnych rejonach arktycznych, na obszarach wiecznej zmarzliny gazohydraty mogą występować od głębokości 130 m do 1000 m, gdzie temperatura osiąga 120°C, niekiedy nawet do 2000 m (ryc. 2).

Liczne wiercenia rozpoznawcze pozwoliły na dość dokładne odtworzenie budowy złoża. Gazohydraty występują w poziomach piaskowcowych o znacznym rozprzestrzenieniu poziomym przeławionych łupkami i mułowcami.

<sup>1</sup>Ul. Czerniakowska 28a, m. 4, 00-714 Warszawa; jzagorski@sasiedzi.pl.

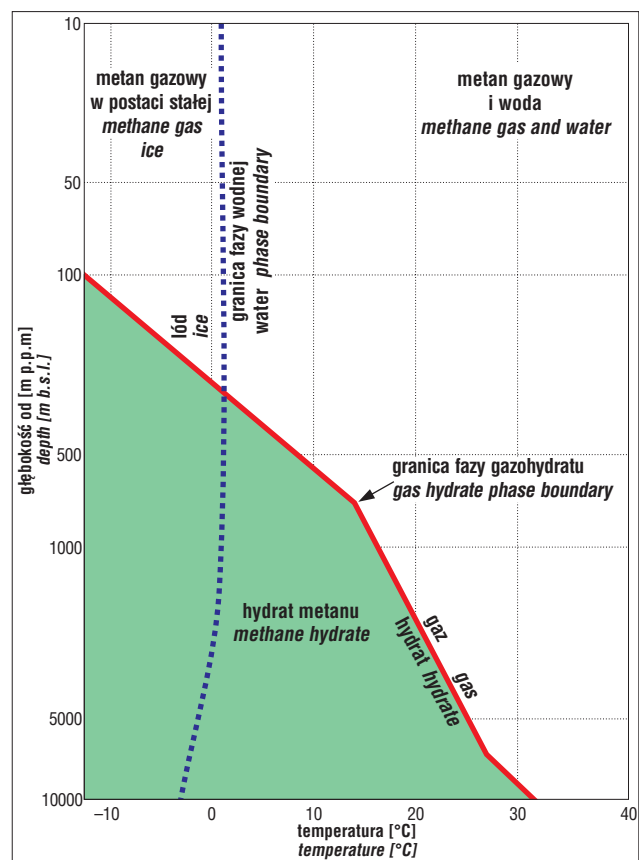
Pierwotne zasoby złoża Mesojaka obliczano na 79 mld m<sup>3</sup>; w tym 1/3 stanowiły gazohydraty. Po rozpoczęciu wydobycia początkowo ciśnienie złożowe obniżało się zgodnie z krzywą teoretyczną, ale od 1971 r. (szczyt produkcji) spadek ciśnienia był niższy niż wynikało to z prognozy. Tłumaczono to stopniowym uwalnianiem gazu z gazohydratów i odpowiednio dostosowano przebieg eksploatacji. Spadek ciśnienia złożowego trwał do 1975 r., ale już wtedy dysocjacja gazohydratów nasilała się. Następnie ciśnienie ustabilizowało się, czemu towarzyszyło szybkie zmniejszanie wydajności (lata 1976–1977). Od 1978 do 1981 r. wskutek zwiększonej dysocjacji gazohydratów i uwalniania coraz większych ilości gazu zarejestrowano wzrost ciśnienia, ale produkcja nadal spadała aż do jej zaprzestania. Od 1982 r. trwa powolna odbudowa wydobycia. Kontakt gaz–woda pozostaje niezmienny przez cały czas. Oblicza się, że ok. 36% gazu wydobytego dotychczas ze złoża, czyli 5,1 mld m<sup>3</sup>, stanowi gaz uwolniony z gazohydratów.

Wspólne badania w zakresie oszacowania potencjalnych zasobów gazohydratów w Arktyce zostały podjęte w 1993 r. przez Służbę Geologiczną USA i Ministerstwo Geologii b. ZSRR i sfinansowane przez amerykański Departament Energii. Informacje ze złoża Mesojaka były wykorzystane do porównań i do opracowania prognozy produkcyjnej w drugim rejonie występowania gazohydratów w strefie wiecznej zmarzliny, czyli Prudhoe Bay – Kuparuk River na Alasce. W 1972 r. odwiercono otwór 2 Northwest Eileen State, w którym stwierdzono występowanie gazohydratów, a pod nimi poziomem gazonośnego z gazem wolnym, podścielonego wodą. Na głębokości 666 m pobrano rdzeń zawierający gazohydraty i jest to dotychczas jedyny pewny dowód występowania gazohydratów w rejonie North Slope. Po opróbowaniu interwału 663–671 m uzyskano przyływ gazu w ilości 112 m<sup>3</sup>/d. Gaz z prób zawierał 93% metanu i 7% azotu, natomiast próbka z rdzenia miała 87–99% metanu. Strefa stabilności hydratu metanowego została wyznaczona w tym otworze na głębokości 210–950 m.

Porównanie profilowań z innych otworów dowodzi, że gazohydraty występują również w innych miejscach (Collett, 1988, 1990, 1992; Dallmore, 2002; Drilling, 2003; Lee, 2011). Specyfika tego regionu, przede wszystkim zaś rozkład temperatur i ciśnienia porowego, skład chemiczny gazu, zasolenie wód porowych i inne parametry powodują, że w rejonie Prudhoe Bay strefa stabilnego występowania gazohydratów przekracza nawet 1000 m. Sukcesem było wyznaczenie kontaktu gazohydrat–gaz wolny w spągowej partii strefy stabilności w zachodniej części pola Prudhoe Bay za pomocą badań sejsmicznych 3-D (Inks, 2009). Również profilowanie w otworach niezarurowanych na tym samym obszarze wskazuje na obecność 4 poziomów gazohydratowych, a pod nimi znacznych ilości gazu wolnego nagromadzonego w pułapkach stratygraficznych. Zasoby gazu związanego w gazohydratach w strefie Prudhoe Bay–Kuparuk River szacowano na 1,04–1,24 bln m<sup>3</sup>. Analizy geochemiczne próbek pobranych z otworów wskazują, że gazohydraty zawierają mieszaninę gazu termogenicznego pochodzącego z głębi i płytkiego gazu biogenicznego. Gaz termogeniczny przypuszczalnie migrował z głębszych poziomów zbiornikowych przez te same dyslokacje, które są uważane za drogi migracji znacznych ilości ciężkiej ropy, występującej w płytkich złożach tego regionu.

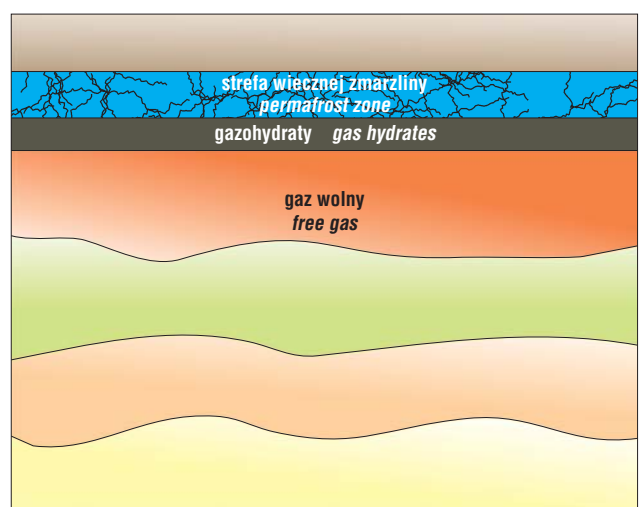
Z kolei w delcie Mackenzie w Kanadzie w 1972 r. odwiercono otwór Mallik L-38, a następnie w 1998 r. Mallik 2L-38

oddalony około 100 m od poprzedniego. Interpretacja profilowań geofizycznych i rdzeni wykazała ścisłą zależność pomiędzy litologią a występowaniem gazohydratów. Gazohydraty występują przeważnie w gruboziarnistych osadach piaszczystych przeławionych drobnoziarnistymi osadami mułowcowymi bez zawartości gazohydratów lub z bardzo niewielkimi ich ilościami. Wydzielono interwał



Ryc. 1. Wykres faz gaz–hydrat pokazujący pola stabilności obszaru systemu woda–lód–metan–hydrat metanu (Lowrie & Max, 1999)

Fig. 1. Gas hydrate phase diagram, showing the stability fields of the water–ice–methane–hydrate system (Lowrie & Max, 1999)



Ryc. 2. Występowanie gazohydratów w strefie wiecznej zmarzliny (Bagirow & Lerche, 1997)

Fig. 2. Gas hydrate occurrences in permafrost region (Bagirow & Lerche, 1997)

gazohydratowy o miąższości ponad 110 m występujący na głębokości 897–1110 m. Na podstawie danych geofizyki wiertniczej ocenia się, że koncentracja gazohydratów jest bardzo wysoka i przekracza 60%, a w niektórych warstwach osiąga nawet 80%. Zasoby metanu w tym rejonie oszacowano na 4,2 mld m<sup>3</sup> na 1 km<sup>2</sup>. Następną fazą badań w ramach Międzynarodowego Programu Kontynentalnych Wierceń Badawczych rozpoczęła się w grudniu 2001 r. (Yamamoto, 2008). Wykonano wiercenie Mallik 3L-38 do głębokości 1158,2 m i 2 pomocnicze otwory kontrolne. Oprócz kompletu pomiarów geofizyki wiertniczej wykonano również tomografię sejsmiczną między otworami kontrolnymi. Jednak najważniejszym osiągnięciem było wykonanie testów produkcyjnych. W otworze Mallik 3L-38 ze względu na warunki miejscowe i koszty nie wykonano długotrwałego testu produkcyjnego, lecz kilka krótszych prób metodą dekompresji i ogrzewania. Trzy testy dekompresji potwierdziły, że gaz może być eksploatowany tą metodą w warunkach zmiennej koncentracji i z różnych skał zbiornikowych. Test ogrzewania również przyniósł pomyślne rezultaty – 5-dniowe ogrzewanie gorącą wodą 17-metrowego interwału zawierającego gazohydraty spowodowało wypływ metanu osiągający 1500 m<sup>3</sup>/d.

W trakcie wiercenia otworu Mallik 2L-38 wykorzystywano aparaturę określoną akronimem GHASTLI (*Gas Hydrate and Sediment Test Laboratory Instrument*) opracowaną w podlegającym Departamentowi Energii Federalnym Centrum Badawczym Energii w Morgantown (Booth, 1999). Urządzenie umożliwia określenie ilości gazohydratu *in situ* na podstawie własności akustycznych ośrodka skalnego i jego znacznego wzrostu wytrzymałości na ścinanie w obecności hydratu. Próbkę z wiercenia Mallik nie zawierającą gazohydratów charakteryzowały się stabilną przewodnością hydrauliczną, natomiast piaski z zawartością gazohydratów wykazywały zmienność przepuszczalności w szerokim zakresie.

W aparaturze GHASTLI cylindryczną próbkę naturalnego gazohydratu lub próbkę skały o pożądanej charakterystyce umieszcza się w komorze ciśnieniowej. Do komory jest dostarczany gaz pod wysokim ciśnieniem imitujący gaz biogeniczny. Komora posiada też układ symulacji ciśnienia hydrostatycznego (do głębokości około 2500 m) i układ symulacji wgłębnych warunków termicznych. Równocześnie dokonywane są pomiary objętości płynów porowych, prędkości fali podłużnej i poprzecznej, oporności elektrycznej, temperatury, ciśnienia porowego, wytrzymałości na ścinanie i przepuszczalności.

Inny pomyślny test produkcji gazu z gazohydratów przeprowadzono w 2011 r. w wierceniu Ignik Sikumi-1 w zachodniej części Prudhoe Bay (Jones, 2012). Na głębokości od 670 m do 791,5 m występuje trzeciorzędowa piaszczysta formacja Sagavanirktok C z 75-procentowym nasyceniem gazohydratami. Po perforacji odsłonięto 9-metrowy interwał, do którego włączano mieszaninę dwutlenku węgla i azotu, a następnie wywoływano produkcję, obniżając ciśnienie za pomocą strumieniowych pomp dennych. Ciśnieniowa metoda uwalniania gazu została opracowana przez Uniwersytet w Bergen i ConocoPhillips. Próby trwały 45 dni przy udziale Departamentu Energii, ConocoPhillips i Japan Oil, Gas and Metals National Corp. i był to pierwszy długotrwały test wykonany w warunkach złożowych.

Jeszcze jednym obszarem występowania gazohydratów na lądzie jest Wyżyna Tybetańska. Chińskie Minister-

stwo Gospodarki Terenami i Zasobami podało, że w rejonach wiecznej zmarzliny w prowincji Qinghai odkryto gazohydraty na głębokości od 130 do 300 m. Wieczna zmarzlina pokrywa w północno-zachodnich Chinach obszar 2,1 mln km<sup>2</sup>. Z wstępnych szacunków wynika, że mogą się tam znajdować zasoby gazohydratów rzędu 35 mld t równoważnika ropy naftowej. Stanowisko gazohydratów znajduje się w trudno dostępnym terenie, na wysokości ponad 4000 m n.p.m., w zlewni Jangcy, więc czynniki geograficzne i ekologiczne będą odgrywać pierwszoplanową rolę przy ewentualnej eksploatacji.

W 2012 r. nadeszły również wiadomości o możliwym występowaniu gazohydratów na Antarktydzie, gdzie grubość pokrywy lodowej wynosi średnio 2300 m (Wadham, 2012). Pod ładolodem panują warunki sprzyjające rozkładowi materii organicznej (pochodzenia roślinnego i zwierzęcego) pogrzebanej w eocenie. Parametry ciśnienia i temperatury, korzystne dla tworzenia się gazohydratów, występują w osadach na głębokości 300 m w zachodniej Antarktydzie i na głębokości 700 m we wschodniej. Tu również szacunki są bardzo optymistyczne – mogą to być ilości metanu porównywalne do akumulacji gazohydratów pod wieczną zmarzliną w Arktyce.

## GAZOHYDRATY W BASENACH MORSKICH

Drugim obszarem występowania gazohydratów są głębokowodne osady oceaniczne wzdłuż krawędzi kontynentów, głównie na skłonie oceanicznym, z reguły poniżej 450 m. Chociaż szelf kontynentalny był intensywnie rozwiercany i przez to dobrze zbadany, to jednak perspektywy występowania gazohydratów w płytkowodnej strefie szelfów oceanicznych są ograniczone z powodu zbyt wysokiej temperatury i zbyt niskich ciśnień. Większość informacji dotyczących występowania gazohydratów została uzyskana drogą pośrednią, np. z badań oceanograficznych. Przykładem może być kanion Baltimore o powierzchni 84 000 km<sup>2</sup>, obejmujący strefę brzeżną kontynentu na Atlantyku u wybrzeży Karoliny Północnej (Krason & Ridley, 1985). Istniały tu warunki do nagromadzenia serii osadowych o bardzo dużej miąższości (prawie 15 000 m), od deltowych do płytkowodnych. Wiek tych osadów waha się od triasu do trzeciorzędu. Głównym składnikiem gazohydratów w warunkach morskich jest metan pochodzenia organicznego, bakteryjnego. Gaz pochodzenia termicznego występuje również w osadach obrzeży kontynentów na Pacyfiku, w Zatoce Meksykańskiej i na Karaibach.

W basenie Baltimore występowanie gazohydratów zostało potwierdzone sejsmicznie. Szczególną rolę odgrywają widoczne na przekrojach sejsmicznych granice refleksyjne zarejestrowane poniżej dna morskiego i w przybliżeniu odwzorowujące jego ukształtowanie (BSR – *Bottom Simulating Reflector*). Jest to spąg strefy gazohydratów. Na rozmieszczenie gazohydratów wpływa także niestabilność osadów na skłonach kontynentalnych, powodująca masowe ruchy osadów w kierunku strefy głębokowodnej, występujące w dużej skali. Pod względem litologicznym strefa gazohydratów i zalegające pod nią osady gazonośne są zbudowane ze skał ilastych o znacznym stopniu kompaktacji. W pobliżu przegięcia szelfu kontynentalnego i wzdłuż podniesień oceanicznych pokrytych głębokowodnymi osadami prądów zawieszinowych perspektywy są większe.



Zawartość substancji organicznej w próbkach osadowych (trias–trzeciorzęd) jest zaledwie wystarczająca do biogenicznego powstania metanu. Wyjątkiem są bogate w substancję organiczną warstwy mioceny, które mogą być źródłem biogenicznego metanu. Powierzchnia zajmowana przez gazohydraty w basenie Baltimore wynosi od 30 000 do 50 000 km<sup>2</sup> w przedziale głębokości wody od 2000 do 3600 m. Zakładając, że gazohydraty wypełniają całą objętość porów w osadach, warstwa gazohidratów o miąższości 1 m może zawierać do 600 mld m<sup>3</sup> metanu w temperaturze 0°C i ciśnieniu atmosferycznym.

Podobne szacunki jak dla regionu Baltimore przeprowadzono dla innych regionów, począwszy od Morza Beauforta przez zachodnie i wschodnie wybrzeża Ameryki Północnej i Południowej, zachodnie wybrzeże Afryki, M. Śródziemne, M. Północne, M. Czarne, Ocean Indyjski, M. Południowochińskie, M. Japońskie aż do Nowej Zelandii (ryc. 3). Należy pamiętać, że baseny objęte analizami stanowią tylko niewielką część powierzchni kontynentalnej strefy brzeżnej.

Dobrze rozpoznany jest też rejon Blake Outer Ridge położony u południowo-wschodnich wybrzeży USA (Karolina Południowa) w wodach o głębokości 2500–3500 m. Szacunki mówią o ilości ponad 28 bln m<sup>3</sup> metanu w jednym złożu. Obserwuje się tam osuwiska podmorskie o znacznych rozmiarach – jedno z nich ma szerokość 75 km – zmieniające rozkład ciśnień w obrębie osadów. Następuje wtedy proces uwalniania gazu, który rozprowadza się w wodzie morskiej, zmniejszając jej gęstość. Dlatego gazohydraty nazywane są niekiedy „wybuchającym lodem”, ponieważ w zetknięciu z wodą proces uwalniania gazu zachodzi bardzo gwałtownie, tworzą się pęcherze gazowe i wiry. Są to zjawiska wysokoenergetyczne powodujące znaczny wzrost temperatury, nawet do 5700°C. Jeśli pamiętamy, że temperatura samozapłonu mieszaniny metanu z powietrzem wynosi 5370°C, to powstawanie potężnych wyrw w dnie morskim może być wytłumaczone eksplozjami gazohidratów, w następstwie których powstają ogromne ilości przegrzanej pary wodnej o bardzo wysokim ciśnieniu (Solheim & Elverhoi, 1993).

W Zatoce Meksykańskiej w ramach etapu Leg II programu Joint Industry Project realizowanego przez Departament Energii USA wspólnie z koncernem Chevron w 2009 r. wykonano 7 wierceń badawczych o głębokości od 340 do 1093 m z pełnym zestawem pomiarów profilowania geofizycznego podczas wiercenia (LWD). Dokładne mapy batymetryczne w połączeniu z badaniami sejsmicznymi 2-D i 3-D umożliwiły wyznaczenie przypuszczalnych stref występowania gazohidratów. Były to bloki Green Canyon, Walker Ridge, Alaminos Canyon i East Breaks (The National Methane, 2009). Wszystkie otwory potwierdziły występowanie interwałów z nasyceniem gazohidratami w granicach od 20% do 80%, jedynie w jednym wierceniu w strefie Green Canyon ilość hydratów była nieznaczna. Wyniki uzyskane w etapie Leg II będą wykorzystane do zaprojektowania następnych wierceń w etapie Leg III z zastosowaniem nowego systemu rdzeniowania pozwalającego na pobieranie próbek z zachowaniem ciśnienia panującego w ośrodku (poprzednio nie pobierano próbek) (Hein, 2006).

Badania nad gazohidratami w Japonii rozpoczęto później niż w USA, ale japońska służba geologiczna uczestniczyła w pracach amerykańskich i kanadyjskich i wykorzystwała te doświadczenia do rozpoznania niecki

Nankai położonej na NE od wyspy Honsiu (Fujii, 2008). Wykonano tam badania sejsmiczne 2-D i 3-D i na podstawie ich wyników zaprojektowano 32 otwory z zadaniem dowieczenia do granicy refleksyjnej związanej ze spagiem strefy stabilności gazohidratów (BSR – *Bottom Simulating Reflector*). Otwory były zgrupowane w 3 lokalizacjach przy głębokości wody od 720 do 2033 m i wiercone do głębokości od 163 do 502 m poniżej dna morskiego, przy czym część z nich przewiercono około 100 m poniżej BSR. W 16 otworach wykonano pomiary geofizyczne podczas wiercenia (LWD – *Logging While Drilling*), które obejmowały kompensacyjne profilowanie neutronowe, akustyczne, oporności, gamma, magnetyczny rezonans jądrowy oraz pomiar ciśnienia, temperatury i trajektorii otworu. Rdzeniowanie przeprowadzono w 12 otworach, ogółem pobrano 600 m rdzeni. Doświadczalny otwór poziomy o głębokości pomiarowej 572 m został odchyłony na głębokości 255 m poniżej dna i przewiercił odcinek 100 m w interwale gazohidratowym o miąższości 50 m. Miąższość poziomów gazohidratowych osiąga 105 m, maksymalne nasycenie dochodziło do 80%. Potwierdza to fotografia palącej się próbki gazohydratu w rękach laboranta (ryc. 4).

Agencja rządowa JAMSTEC (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology) szacuje geologiczne zasoby gazu zawartego w gazohidratach w niecce Nankai na 1,1 biliona m<sup>3</sup> – ilość wystarczającą na pokrycie krajowego zapotrzebowania przez 100 lat przy obecnym poziomie zużycia. Łączne zasoby na wodach wokół wysp japońskich JAMSTEC ocenia na 7 bilionów m<sup>3</sup> gazu.

Kolejne rozpoznane obszary znajdują się na wodach wokół Półwyspu Indyjskiego. Na podstawie dotychczasowych prac geologicznych i geofizycznych wyznaczono 4 rejony badań: w basenie Kriszna-Godawari i w basenie Mahanadi w Zatoce Bengalskiej, w archipelagu Andamanów i w basenie Konkan na Morzu Arabskim. W czasie 4-miesięcznego programu badawczego, realizowanego przez indyjski Generalny Dyrektoriat ds. Węglowodorów i Służbę Geologiczną USA ze statku wiertniczego *Joides Resolution*, pobrano ponad 9100 m próbek osadów dennych z 39 punktów i 494 rdzenie o łącznej długości 2850 m z 21 otworów (Tae Sup Yun i in., 2011). Największe znaczenie ma zbiór 49 rdzeni pobranych *in situ* i zawierających gazohydraty. Najobfitsze akumulacje gazohidratów stwierdzono w basenie Kriszna-Godawari. W pobliżu Andamanów odkryto najgłębsze akumulacje gazohidratów w warstwie popiołów wulkanicznych zalegające 600 m pod dnem morskim. Występowanie gazohidratów potwierdzono też w basenie Mahanadi.

W latach 2001–2002 w basenie Ullung-do na M. Japońskim (Korea) na podstawie badań sejsmicznych 3-D stwierdzono obecność płytkich pułapek sedimentacyjnych zawierających 40% gazohidratów. Pod nimi występują akumulacje wolnego gazu w formie kominów. Wykryto również liczne wypiętrzenia z zapisem sejsmicznym charakterystycznym dla występowania gazohidratów. Obszar objęty zdjęciami sejsmicznymi obejmuje przeszło 25 000 km<sup>2</sup>. Pobrano tam też 28 próbek głębokowodnych, w których zawartość metanu wynosi 98%. Rezultaty są na tyle zachęcające, że Koreański Instytut Geologii, Górniczo i Surowców wspólnie z Korea Gas Corporation przewiduje kontynuację badań i analiz w celu zaprojektowania wiercenia poszukiwawczego.

Do znanych stref występowania gazohidratów dołączyła też Nowa Zelandia. Geofizyk S. Henrys z GNS

Science Institute podaje, że warstwy gazohydratów zalegają na głębokości około 600 m pod dnem morza w obrębie rowu Hikurangi na wschód od Wyspy Północnej (Cruatchley i in., 2010). Zajmują one obszar ponad 50 000 km<sup>2</sup>. Drugi rejon występowania gazohydratów o powierzchni około 2500 km<sup>2</sup> znajduje się po zachodniej stronie Wyspy Południowej w pobliżu Fjordland. W kilku miejscach, m.in. w cieśninie Cooka, stwierdzono na podstawie analizy refleksów odbitych od dna podwyższoną koncentrację metanu, z nasyceniem porów sięgającym 30%. Zasoby metanu zawarte w osadach podmorskich szacuje się na 226 mld m<sup>3</sup>.

Kolejnym regionem, gdzie stwierdzono akumulacje gazohydratów, jest Morze Południowochińskie u południowo-wschodnich wybrzeży Tajwanu. Naukowcy z instytutu oceanografii uniwersytetu w Taipei odkryli złoża gazohydratów o zasobach rzędu 600 mld m<sup>3</sup>. Są to ilości, które mogłyby pokryć zapotrzebowanie na energię 23-milionowej ludności wyspy przez 60 lat. Tajwan importuje 100% zużywanej ropy i gazu. Gazohydraty zalegają około 200 m pod dnem morskim, co w połączeniu ze stosunkowo niewielką głębokością wody stwarza korzystne warunki do opłacalnej eksploatacji.

Występowanie gazohydratów jest nie tylko potencjalnym obfitym źródłem węglowodorów, ale może również być zagrożeniem. E. Bagirow z Akademii Nauk Azerbejdżanu w Baku, omawiając występowanie gazohydratów w różnych warunkach geologicznych, zwrócił uwagę na basen Morza Kaspijskiego, gdzie specyficzne cechy sedimentacji sprzyjające tworzeniu się wulkanów i wysadów błotnych mogą stanowić niebezpieczeństwo dla platform wiertniczych, rurociągów i statków (Bagirow & Lerche, 1997).

W południowej części basenu M. Kaspijskiego występują ogromne miąższości osadów (ponad 30 km) i bardzo szybkie tempo sedimentacji – około 10 km utworów nagromadziło się w ciągu ostatnich 5 milionów lat i towarzyszą im duże nadciśnienia. Wysady błotne osiągają znaczne rozmiary – dziesiątki kilometrów średnicy i wysokość do 30 km i są poważnym źródłem metanu i innych węglowodorów gazowych. Próbkę pobrane z wulkanu Buzdag wykazały zawartość 59–87% metanu, 10–19% etanu, a resztę stanowiły wyższe pochodne. W wulkanach Elm i Abikh stwierdzono 81–96% metanu i 4–19% etanu wraz ze śladowymi ilościami wyższych węglowodorów. Z kolei zawartość gazohydratów w osadach w wulkanie błotnym Elm została określona na 15–20%, w innej strukturze na głębokości 500 m – 5–35%. Rozkład stabilności hydratów rozpoznany w tym rejonie wskazuje, że głębokość 60–100 m jest wystarczająca do zapewnienia stabilności hydratu metan-etan. Regionalny gradient temperatury wynosi 1,8–20°C/100 m, jednak obecność gazu w wysadach obniża pionowy gradient o 0,3–0,50°C i w rezultacie gradient w wysadach i ich otoczeniu wynosi 1,3–1,70 °C/100 m.

Obliczenia przeprowadzone dla dość dobrze rozpoznanego wysadu Wezirow podają, że ciśnienie rozkładu hydratu (90% metanu/10% etanu) wynosiłoby około 130 atm. Jest to wielkość wystarczająca do powstania pęcherza powietrznego, poruszenia ogromnej masy osadów i wyrzucenia ich na wysokość 800 m. Prędkość tego ruchu może wynosić 10–100 m/s. Objętość uwolnionego gazu dla strefy o promieniu 5 km i zasięgu pionowym 500 m wynosiłaby 109 m<sup>3</sup> gazu. Połączone efekty dysocjacji, ruchów osadów i ruchów wody w najbardziej gwałtownym przebiegu doprowadzają do wyrzucenia gazu aż na powierzch-

nię morza, samozapłonu i eksplozji (ryc. 5). Dlatego też np. wiercenie w obrębie wysadu błotnego obarczone jest dużym ryzykiem. Ruch świdra lub krążenie płuczki powoduje podniesienie temperatury i dysocjację hydratów. Gdyby rozwój tych procesów był taki jak opisano wyżej, oczywiste jest zagrożenie dla platformy wiertniczej. Podobne niebezpieczeństwa powstają przy morskich badaniach sejsmicznych, układaniu rurociągów i podwodnych instalacji wydobywczych i innych pracach.

Liczne wielkie kratery w dnie morskim, powstałe w wyniku wybuchowej dysocjacji gazohydratów, stwierdzono także na Morzu Barentsa (Iwanow i in., 2007; Solheim & Elverhoi, 1993).

Wszystkie wyżej opisane liczne wystąpienia gazohydratów na świecie są niestety odległe od nas. Badania geochemiczne osadów południowego Bałtyku wykonane w latach 2005–2009 (Badania, 2009) obejmowały również przeanalizowanie możliwości występowania i tworzenia się gazohydratów, ale wynik był negatywny. Należy przypomnieć, że w Polsce z gazohydratami spotykają się operatorzy gazociągów, ale są to spotkania niepożądane. Gaz wydobywany z otworu pod znacznym ciśnieniem jest przesyłany do instalacji oczyszczania i tam przy redukcji ciśnienia i rozprężeniu następuje szybkie schłodzenie. Metan łączy się wtedy z wodą i mogą tworzyć się korki lodowe blokujące gazociąg.

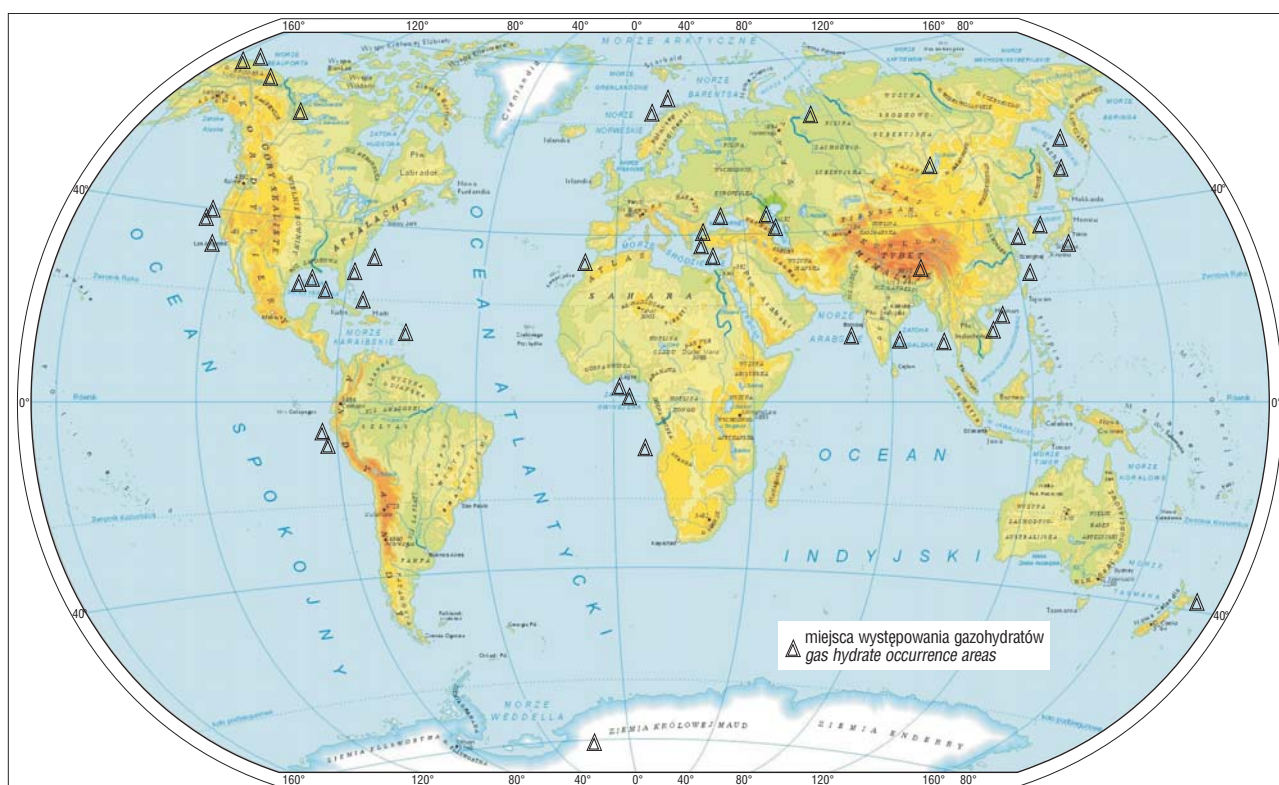
Obecność gazohydratów stanowi użyteczną informację w poszukiwaniach konwencjonalnych złóż ropy i gazu. Gazohydraty wskazują na zachodzącą generację węglowodorów w osadach, są również ważne przy ocenie obecnego strumienia ciepłego i termicznej historii obszaru. Niekiedy konwencjonalne złoża gazu ziemnego lub ropy znajdujące się pod strefą gazohydratów mogą mieć większe znaczenie ekonomiczne niż gaz z gazohydratów.

Należy zwrócić uwagę, że rozmieszczenie gazohydratów jest zupełnie inne niż lokalizacja największych zasobów ropy naftowej i ten fakt ma duże znaczenie geopolityczne. Eksploatacja gazohydratów na dużą skalę pozwoliłaby w znacznym stopniu zmienić kierunki dostaw dla głównych odbiorców i zwiększyć ich bezpieczeństwo. W raportach Departamentu Energii USA (Detection, 2012) omówiono wyniki najnowszych prac studialnych i jednocześnie wskazano kierunki dalszych badań. Dotyczą one takich zagadnień jak:

- poznanie procesów naturalnej dysocjacji gazu ziemnego z gazohydratów i ich roli w globalnych systemach klimatycznych,
- charakterystyka serii zbiornikowych, które mogą wpływać na migrację i akumulację zdysocjowanego gazu ziemnego,
- adaptację konwencjonalnych metod wiercen i wydobycia stosowanych w przemyśle naftowym do potrzeb eksploatacji gazohydratów,
- doskonalenie metodyki rejestracji w badaniach sejsmicznych 3-D i interpretacji wyników w celu wykrywania i kartowania struktur podmorskich mogących stanowić potencjalne akumulacje gazohydratów.

Szacunki zasobów gazohydratów znajdujących się w osadach oceanicznych ulegają zmianom i obecnie są to wielkości znacznie mniejsze od podawanych pod koniec lat 80. XX w. Jest to wynik lepszego rozpoznania stref występowania gazohydratów i stopnia nasycenia gazem. Milkow (Milkow, 2004) ocenia ilość metanu obecnego w akumulacjach podmorskich na świecie w granicach 1015 m<sup>3</sup> do 5 × 1015 m<sup>3</sup> gazu. Wcześniej było to 21 × 1015 m<sup>3</sup> meta-





Ryc. 3. Rozmieszczenie obszarów występowania gazohydratów na świecie (wg www.methanegashydrates.org, 2012)

Fig. 3. Distribution of the gas hydrate occurrence areas over the world (after www.methanegashydrates.org, 2012)

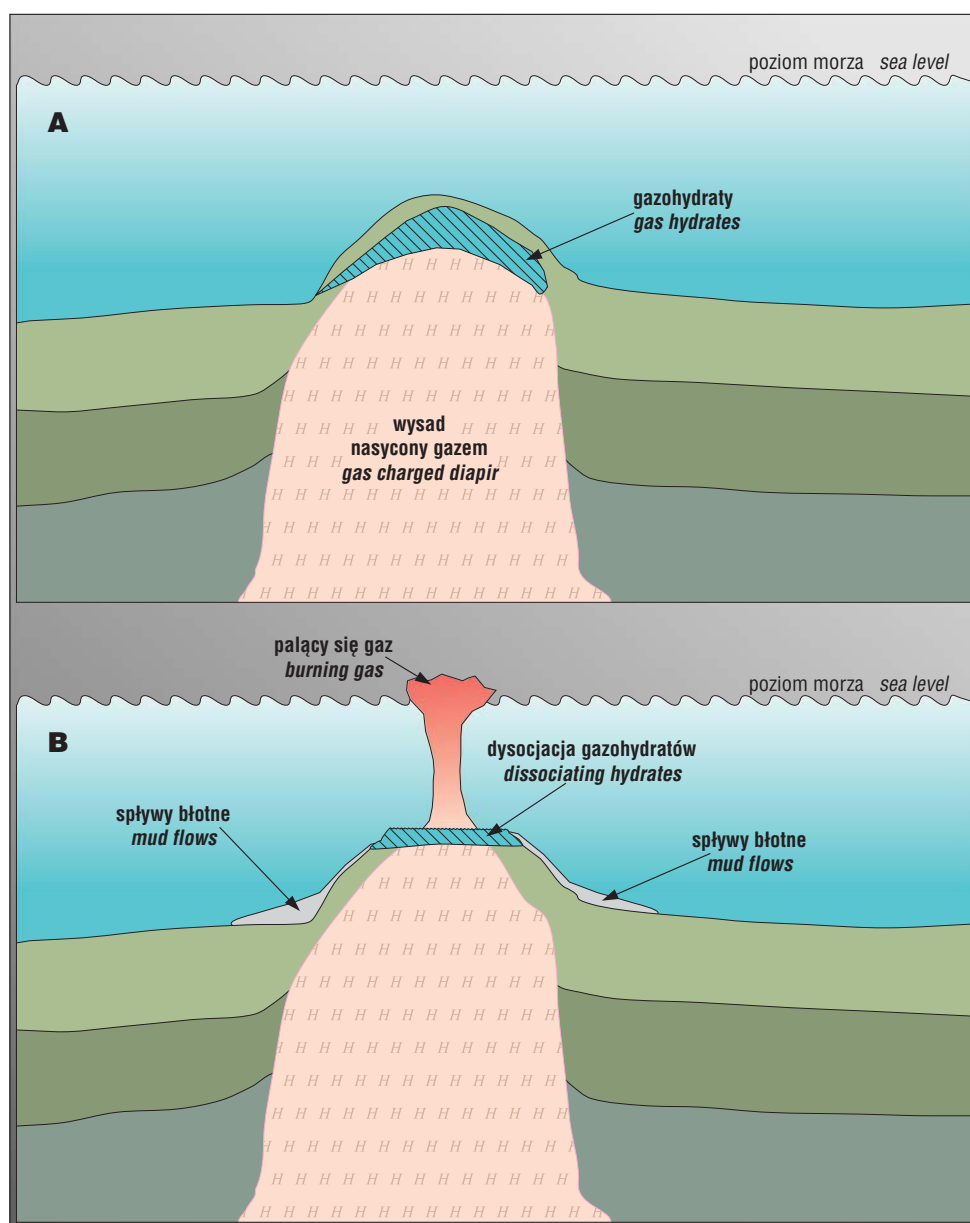


Ryc. 4. Płonąca próbka gazohydratu wydobytego z Pacyfiku. Fot. z arch. IFM-GEOMAR, 2005

Fig. 4. Burning gas hydrate sample recovered from Pacific. Photo from IFM-GEOMAR archives, 2005

nu, a więc różnica jest ogromna, chociaż również te skromniejsze zasoby stanowią ogromny potencjał. Ciekawie przedstawia się porównanie wielkości konwencjonalnych zasobów gazu ziemnego z zasobami gazu zawartego w gazohydratach w USA. W 2009 r. szacowano, że na lądzie i w oceanie w akumulacjach gazohydratów znajduje się od  $3,2 \times 10^{15} \text{ m}^3$  do  $19 \times 10^{15} \text{ m}^3$  gazu, natomiast ilość gazu w złożach konwencjonalnych Służba Geologiczna USA oceniła na  $8,2 \times 10^{12} \text{ m}^3$  (Assessment, 2012). Jednak niezależnie od tego, jakie są rzeczywiste zasoby, podstawowym problemem jest ich udostępnienie, ponieważ do tej pory nie ma sprawdzonych metod eksploatacji gazohydratów w skali przemysłowej. Dotychczas badania nad pozyskaniem metanu z gazohydratów koncentrowały się na udostępnieniu akumulacji otworami wiertniczymi z zastosowaniem standardowych metod dowiercania i wywołaniu dekompresji. W ośrodku ConocoPhillips opracowano inne rozwiązanie polegające na zastąpieniu metanu dwutlenkiem węgla bez dysocjacji metanu z wody w strukturze hydratu, tj. przez podstawianie cząsteczek  $\text{CO}_2$  zamiast cząsteczek metanu w siatce strukturalnej gazohydratu, pozostawiając samą strukturę nienaruszoną. Dodatkową zaletą tej metody byłaby możliwość składowania  $\text{CO}_2$ . Proces został opracowany w skali laboratoryjnej i opatentowany (Detection, 2012). Równolegle, w ramach tego samego programu, próby produkcji metanu z gazohydratów prowadzi BP na złożu Prudhoe Bay. Zastosowano tam metodę obniżania ciśnienia, co prowadzi do stopniowego uwalniania metanu z sieci krystalicznej gazohydratu.

Interesujące rozwiązania proponuje firma Syntroleum Corporation z Tulsy. Uzyskała ona patent dotyczący „uwalniania, odzyskiwania i skraplania gazu z gazohydratów znajdujących się na dnie morskim”. Instalacja jest umieszczona na statku i składa się z urządzeń dennych



**Ryc. 5.** Schemat dysocjacji gazohydratów nad wysadem błotnym. **A** – przed erupcją, **B** – w stadium erupcji (Bagirov & Lerche, 1997)

**Fig. 5.** Dissociation scheme of gas hydrates above mud diapir. **A** – before eruption, **B** – during eruption (Bagirov & Lerche, 1997)

zbierających gazohydraty, przewodów transportujących je na statek, urządzeń rozkładu gazohydratów, linii skraplania uzyskanego w ten sposób gazu i zbiorników magazynowych. Rozkład gazohydratów przebiega wskutek przepływu prądu elektrycznego podgrzewającego hydrat i powodującego uwolnienie gazu. Reakcja jest egzotermiczna i wytworzona para dodatkowo ułatwia zgazyfikowanie (Knott, 1999).

Prognozy z różnych ośrodków badawczych mówią, że opracowania efektywnych metod produkcji gazu w skali laboratoryjnej można się spodziewać w 2015 r., natomiast gazohydraty nie będą istotnym źródłem energii przed rokiem 2030.

Początkowo gazohydraty były traktowane jedynie jako potencjalne nowe źródło energii, obecnie jest to również czynnik, który może wpływać na globalne zmiany klimatu. Jeśli wskutek ocieplenia znacznie podniesie się poziom morza, nastąpią zmiany ciśnienia dennego, a co za tym

idzie destabilizacja osadów i uwalnianie do atmosfery ogromnych ilości metanu

## LITERATURA

- Assessment** of Potential Additions to Conventional Oil and Gas Resources in Discovered Fields of the United States from Reserve Growth, 2012. Department of Interior Press Release August 14, 2012.
- Badania** geochemiczne osadów południowego Bałtyku pod kątem analizy skażeń neogenicznych i poszukiwań naftowych 2009 – MŚ, CAG. BAGIROV E. & LERCHE I. 1997 – Hydrates represent gas source, drilling hazard. *Oil & Gas J.*, 95: 99–104.
- BOOTH J.S., WINTERS W.J. & DILLON W.P. 1999 – Apparatus investigates geological aspects of gas hydrates. *Oil & Gas J.*, 97: 63–70.
- COLLETT T.S. 1992 – Potential of gas hydrates outlined. *Oil & Gas J.*, 90: 84–87.
- COLLETT T.S., BIRD K.J., KVENVOLDEN K.A. & MAGOON L.B. 1988 – Geologic interrelations relative to gas hydrates within the North Slope of Alaska. USGS Open File Report: 88–389.
- COLLETT T.S., KVENVOLDEN K.A. & MAGOON L.B. 1990 – Characterization of hydrocarbon gas within the stratigraphic interval of gas hydrate stability on the North Slope of Alaska. *Applied Geochem.*, 5: 279–287.

- CRUTCHLEY G.J., PECHER I.A., GORMAN A.R., HENRYS S. & GREINERT J. 2010 – Seismic imaging of gas conduits beneath seafloor vent sites in a shallow marine gas hydrate province, Hikurangi Margin, New Zealand. *Mar. Geol.*, 272: 114–126.
- DALLIMORE S.R., COLLETT T.S., WEBER M. & UCHIDA T. 2002 – Drilling Program Investigates Permafrost Gas Hydrates. *American Geophysical Union*, 83: 193.
- Detection** and Production of Methane Hydrate 2012 – NETL Final Report, NT 42960, May 2012.
- Drilling** of US's First Hydrate Well Underway on North Slope Using Anadarko Petroleum's Innovative "Arctic Platform" 2003 – Department of Energy National Energy Technology Laboratory, April 2003.
- FUJII T., SAEKI T., KOBAYASHI T., INAMORI T., HAYASHI M., TAKANO O., TAKAYAMA T., KAWASAKI T., NAKAGUBO S., NAKAMIZU M. & YOKOI K. 2008 – Resource Assessment of Methane Hydrate in the Eastern Nankai Trough, Japan. *Proceedings of 2008 Offshore Technology Conference, OTC 19310*.
- HEIN J., NORMARK B. & GIBBONS H. 2006 – USGS Report of Methane Hydrate Off Southern California Sparks Media Interest. *Geology*, 34: 109–112.
- INKS T. L., LEE M. W., AGENA W. F., TAYLOR D. J., COLLETT T.S., ZYRIANOWA M.W. & HUNTER R.B. 2009 – Seismic prospecting for Gas-hydrate and Associated Free-gas Prospects in the Milne Point Area of Northern Alaska. *AAPG Special Volumes*.
- IWANOW. M., BLINOWA W., KOZŁOWA J., WESTBROOK G., MAZZINI A., MINSHULL T. & NOUZE H. 2007 – First sampling of gas hydrate from the Voring Plateau. *EOS*, 88: 209–212.
- JONES N. 2012 – Gas-hydrate tests to begin in Alaska. *Nature News*, January.
- KNOTT D. 1999 – Syntroleum unveils hydrate recovery process. *Oil & Gas J.*, 97: 40–42.
- KRASON J. & RIDLEY W.I. 1985 – Geological evolution and analysis of confirmed or suspected gas hydrate localities; Baltimore Canyon Trough. *DOE/ME/21181-1950*, 2.
- LEE M.W., AGENA W.F., COLLETT T.S. & INKS T.L. 2011 – Pre- and post-drill comparison of the Mount Elbert gas hydrate prospect, Alaska North Slope. *Marine and Petroleum Geol.*, 26: 578–588.
- LOWRIE A. & MAX M.D. 1999 – The extraordinary promise and challenge of gas hydrates. *World Oil*, 220: 49–55.
- MAKOGON Y.F., TREBIN F.A., TROFIMUK A.A., TSAREV V.P. & CHERSKIY N.V. 1972 – Detection of a pool of natural gas in a solid (hydrate gas) state. *Doklady Akademii Nauk ZSSR, Earth Sci. Section*, 196: 197–200.
- MILKOW A. 2004 – Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? *Earth Sc. Rev.*, 66: 183–197.
- SOLHEIM A. & ELVERHOI A. 1993 – Gas-related seafloor craters in the Barents Sea. *Geo-Marine Letters*, 21: 12–19.
- TAE SUP YUN, FRATTA D. & SANTAMARINA J.C. 2011 – Hydrate-Bearing Sediments from the Krishna-Godavari Basin: Physical Characterization, Pressure Core Testing and Scaled Production Monitoring. *Energy Fuels*.
- The National Methane Hydrate R & D Program**, 2009 Gulf of Mexico JIP Expedition-Leg II. [netl.doe.gov/technologies/oil-gas](http://netl.doe.gov/technologies/oil-gas).
- WADHAM J.L., ARNDT S., TULACZYK S., STIBAL M., TRAUTER M., TELLING J., LIS G.P., LAWSON E., RIDGWELL A., DUBNICK A., SHARP J., ANESIO A.M. & BUTLER C.E.H. 2012 – Potential methane reservoirs beneath Antarctica. *Nature*, 488: 633–637.
- YAMAMOTO K. & DALLIMORE S.L. 2008 – Aurora-JOG-MEC-NRC an Mallik 2006–2008 Gas Hydrate Research Project Progress. *Methane Hydrate Newsletters, National Technology Laboratory, Summer 2008*.
- ZAGÓRSKI J. 2000 – Czy gazohydraty zmieniają bilans zasobów bituminów na świecie. *Nafta & Gaz Biznes*, 4: 66–70.