

УДК (553.981.4:553.04):551.352](260)

О. Н. Сокур¹, В. Х. Геворкьян¹

СТРАТЕГИЧЕСКИЙ РЕЗЕРВ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ XXI СТОЛЕТИЯ — МЕТАНОВЫЕ ГАЗОГИДРАТЫ МОРСКИХ БАССЕЙНОВ

Огромные запасы метана, сконцентрированные в залежах газогидратов — $12,1 \times 10^{16}$ м³, явились основанием для постановки широкомасштабных поисково-разведочных работ такими странами как США, Япония, Канада, Китай, Индия. Газогидраты и результаты их разложения в виде газовыделений широко развиты в пределах украинского сектора Черного моря как в шельфовой, так и в глубоководной зонах. Показано, что только в пределах мелководной зоны суммарные запасы газогидратов составляют 60 трлн м³ газа в метановом эквиваленте.

По современным оценкам запасы газогидратов в донных отложениях Мирового океана оцениваются в $12,1 \times 10^{16}$ м³ в метановом эквиваленте. Предполагается, что залежи газогидратов развиты на огромной площади, занимая 10% шельфовых областей ($1,1 \times 10^6$ км²); 60% континентального склона и материкового подножья ($32,2 \times 10^6$ км²) и 30% океанических котловин и глубоководных желобов ($56,7 \times 10^6$ км²).

Газогидраты в Мировом океане выявлены сейсморазведкой и бурением: в Атлантике — на подводном хребте Блейк Оутер Ридж у побережья США, в Гвинейском и Мексиканском заливах, в прибрежье Колумбии и Панамы, Гренландском, Северном и Норвежском морях; в Индийском океане — в Бенгальском и Оманском заливах; в Северном Ледовитом океане — в Баренцевом море, дельте р. Маккензи и море Бофорта; в Тихом океане — у побережья Центральной Америки от Панамы до Акапулько (Мексика), восточнее Новой Зеландии, в Японском желобе, в Калифорнийском заливе; известны месторождения на суше (Аляска) [16].

Для некоторых районов был выполнен инструментальный подсчет запасов газогидратов. Так, для полярного региона Аляски и Канады запасы газогидратов в метановом эквиваленте составили 10^{16} м³ газа.

Эти данные стимулировали начало широкомасштабных работ по проблеме освоения ресурсов нетрадиционного углеводородного сырья. Так, США, Канада, Япония приступили к реализации своих проектов и программ, связанных с методикой поисков и разведки месторождений газогидратов и разработкой технологий добычи газогидратного метана.

Достаточный опыт по этой проблеме накоплен в США, Канаде, Японии. Управление по вопросам океанических минеральных ресурсов Китая завершило исследование по организации разведки газогидратов на морском шельфе и разработке перспективных технологий их извлечения. Отметим только некоторые из этих проектов.

© О. Н. Сокур¹, В. Х. Геворкьян¹:

¹ Институт геологических наук, Киев.

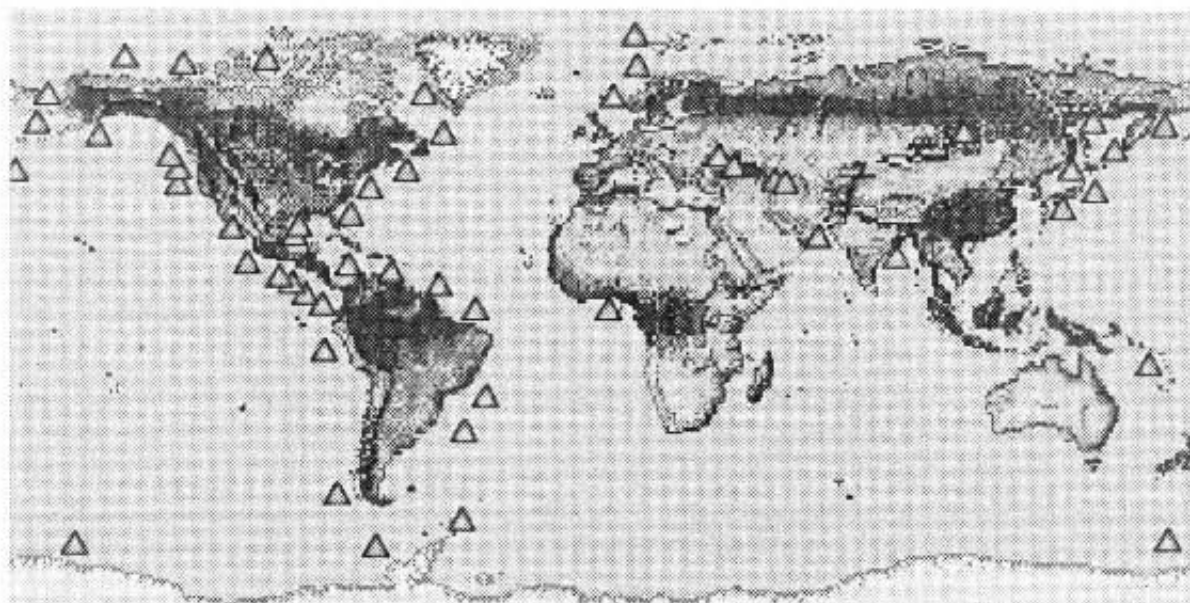


Рис. 1. Карта распространения газогидратов

Крупномасштабные исследования газогидратов были проведены в США в рамках программы глубоководного бурения морского дна DSDP (Deep Sea Drilling Program) с 1963 по 1985 г. и программы бурения на морском шельфе ODP (Oceanic Drilling Program), начатой в 1985 году. Исследования проводились на морском шельфе у побережья штата Каролина, месторождение Black Ridge.

В реализации программы участвовали суда с буровыми установками — “Гломар Челленджер” и “Резолюшн”. Было обследовано около 360 млн км² океанских площадей, большое количество возможных мест распространения газогидратов, пробурено скважин общей протяженностью 250 км, в том числе до глубины 7000 м, из которых 60% были детально исследованы.

В 1982–1991 годах эти исследования были поддержаны Министерством энергетики США. Было подтверждено наличие месторождений клатратов на Аляске, что позволило вплотную подойти к разработке технологических моделей добычи и оборудования для извлечения газогидратов. В ходе исследований были обнаружены месторождения газогидратов в виде пластов толщиной от 0,05 до 1,0 м.

Правительство Японии с 1995 года организовало проведение крупномасштабных работ в рамках реализации госпрограммы разведки газогидратов на морском шельфе и месторождении в Нанкайской впадине. Целью этой программы было обнаружение залежей газогидратов, разработка технологий их извлечения и точное определение рентабельности производства газа из газогидратов и сопутствующего “свободного газа”. В 1996 году весь комплекс геофизических исследований месторождения в Нанкайской впадине, включая сейсмические, был завершен. Реализацию проекта возглавила японская национальная нефтяная корпорация JNOC (Japan National Oil Corporation). В период с 2001 по 2005 г. в Нанкайской впадине было пробурено около 30 скважин, однако данные о залегании, запасах газогидратов и промышленной добыче газа из газогидратов не публиковались.

На расстоянии около 50 км от промышленного пояса Японии на ее тихоокеанском побережье в 1999 году компания JNOC пробурила первую разведочную скважину до глубины 950 м. Зона залежей газогидратов была обнаружена по проявлению BSR на глубине 250 — 300 м от поверхности морского дна.

В 1998 году (февраль-март) компания JNOC вместе с Японской нефте-разведочной компанией JAPEX (Japan Petroleum Exploration Co. LTD) и канадской геологической компанией GSC (Geological Survey of Canada), при участии американской геологической компании USAS (US Aerological Survey) завершила бурение разведочной скважины Mallic 2L-38 на глубине ниже уровня вечной мерзлоты в дельте реки Маккензи, на северо-западе Канады. Работы проводились с целью реализации всесторонней научно-исследовательской программы, предусматривающей изучение технологических, географических и других условий арктических газогидратов. В скважине в пределах глубин 819–1111 метров от дна был обнаружен пласт газогидратов толщиной 110 м, при этом их концентрация на единицу объема среды составила от 70% до 100%. В перспективе правительство Канады планирует начать промышленную разработку этого месторождения.

В России впервые в природных условиях газогидраты были обнаружены в Мессояхском газовом месторождении в Арктическом секторе Западно-Сибирского бассейна в начале шестидесятых годов; впервые в мире проведена опытная эксплуатация этого месторождения [1].

В 1986 году газогидраты были обнаружены в Охотском море. Летом 1986 г. [12] на эхограммах судов зафиксировано изображение факелообразной формы между островами Парамушир и Атласова, относящимися к Курильской островной дуге. В точке с координатами $50^{\circ} 30,8' \text{ с. ш.}$ и $155^{\circ} 18,2' \text{ в. д.}$ самописцы эхолотов прорисовывали темный столб высотой около 500 м при 800-метровой глубине.

Для изучения этого явления была организована экспедиция Института океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР на научно-исследовательском судне “Академик Мстислав Келдыш”, имеющем два подводных аппарата “Пайсис”, способных спускаться на глубину до 2 тыс. метров. После неоднократного погружения аппаратов “Пайсис” на дно появилось твердое убеждение, что факел на записи эхолота возникает над газовыми, а не гидротермальными источниками. Ландшафт дна на этом участке отличается обилием ям, воронок, изрыхленностью грунта. Были взяты пробы грунта трубками прямо из района факела. В двух колонках ила на глубине примерно 1,8 м от поверхности дна четко вырисовывались белые слои сантиметровой толщины, которые на воздухе быстро с шипением разлагались.

Таким образом, в Охотском море был изучен газовый источник, связанный с залежами газогидратов [12].

Для Украины интерес представляет Азово-Черноморский бассейн. Проблема черноморских газогидратов напрямую связана с изучением потоков глубинного вещества, в частности углеводородных газов, что нашло свое отражение в работах В. Х. Геворкьяна и Ю. Г. Чугунного [4]. Сами газогидраты являются частным случаем более общей проблемы выяснения

состава, путей миграции глубинных флюидов, выявления зон их концентрации, влияние на вмещающие породы, водную толщу и атмосферу. А. П. Клименко [13] первым выдвинул идею, что газогидратная оболочка, вероятно, присуща всей оболочке земной коры и формируется как в океанических, так и в континентальных условиях и не зависит от климата; он же был инициатором изучения газогидратов в Украине.

Первые сведения о наличии газогидратов в Черном море приведены в работе А. Г. Ефремовой и Б. П. Жижченко [11]. Была описана колонка грунтов, поднятая с глубины 2 000 м. В осадках на глубине 6,5 м от поверхности дна внутри крупных пустот обнаружены белые инеподобные микрокристаллические нарастания, которые быстро испарились при подъеме на борт судна.

Данные о более широком распространении газогидратных залежей были получены в 1986 г. при анализе сейсмических профилей, пройденных в Туапсинском прогибе и на материковом склоне юго-западнее Анапы. В 1987–1989 гг. получены аналогичные сведения о прикрымской части материкового склона [20, 14].

Было установлено широкое развитие газогидратов в поверхностных слоях осадков в глубоководной феодосийской части прогиба Сорокина, в сводах подводных грязевых вулканов и глинистых диапиров, в Центральной котловине и Западно-Черноморской впадине южнее Крыма [17, 7, 15].

Обнаружение газогидратов на глубинах около 2000 м и их связь с глинистым диапиризмом, грязевыми вулканами, складчатыми зонами, осложненными тектоническими нарушениями, однозначно свидетельствуют о глубинном источнике первичных газов, что позволило А. С. Горшкову и др. [9] выделить два главных типа газогидратных залежей в глубоководных участках Чёрного моря: 1 — газогидраты, связанные с миграционными газами, идущими по разрывам и грязевым вулканам; 2 — газогидраты конусов выноса рек. В. П. Немоконов и С. Н. Ступак [20] пришли к выводу, что зона условий, благоприятных для процессов гидратообразования в Черном море, начинается с глубин 700–750 м. Мощность этой зоны оценивается от 500 м [9] до 1000–1200 м [8].

Учитывая данные сейсморазведки, была дана оценка прогнозных запасов метана в черноморских газогидратных месторождениях, выразившаяся цифрой 25–30 трлн м³ только для глубоководной части моря. Подсчитаны также извлекаемые ресурсы газогидратного метана на основе опыта эксплуатации Мессояхского газогидратного месторождения, где максимальный коэффициент извлечения газа равен 0,5, средний — 0,1. Для Центрального участка они составили (при коэффициенте извлечения 0,1) — 7,0–7,7 трлн м³; для Восточного — 5,7 трлн м³ [15].

При насыщении пор неконсолидированного осадка на 65–70% газогидратом в поверхностных слоях образуется практически непроницаемый слой для нижележащего свободного газа, являющийся идеальной литологической крышкой. Не вдаваясь в детали проведенных расчётов и исходной модели гидратообразования, отметим, что без достаточных оснований площади с глубинами менее 1000 м отнесены к районам, мало перспективным на поиски газогидратных залежей.

Анализ реальной термобарической обстановки по всей акватории, сопоставление её с экспериментальными данными, а также имеющиеся у нас данные о прямых находках газогидратов на малых глубинах и многочисленные косвенные признаки, сопутствующие газогидратным залежам, позволяют значительно расширить область с условиями, благоприятными для формирования газогидратов. Детальные геологические исследования, прямые находки газогидратов и сопутствующих им явлений свидетельствуют, что мелководная зона шельфа площадью примерно 100 тыс. км², находящаяся под юрисдикцией Украины, является гидратоносной с потенциальными запасами газогидратного сырья не ниже, чем в глубоководной части моря.

Экспериментально было установлено, что чистый метан в присутствии воды при температуре +3 °С и давлении 2 МПа образует клатрат метана (метановый газогидрат) [29]. Эти параметры соответствуют глубинам Чёрного моря 200 и более метров. Смесь газообразных углеводородов, соответствующая природному газу, при этой же температуре образует клатрат уже при давлении 0,5 МПа. На это обстоятельство обращал внимание Ю.Ф. Макогон [18], отметивший, что природный газ, являющийся смесью преимущественно метана и некоторого количества его гомологов, образует газогидраты уже на глубинах моря 300–350 м. При повышении температуры до 10 °С начало процесса гидратообразования из чистого метана и воды смещается в область давлений свыше 7 МПа, а при температуре 20 °С — более 20 МПа, однако смесь углеводородных газов (при преобладании метана) в этом случае требует также более низких давлений — 1,3 и 8,0 МПа соответственно.

Это предельные граничные условия существования газогидратов, и малейшие их изменения, такие как снятие давления или повышение температуры приведут к “таянию” газогидрата и, соответственно, выделению свободного метана как в водную толщу, так и в осадочный покров. Причём для снижения давления достаточно нарушения сплошности газогидратной залежи за счёт таких широко развитых в пределах Черноморского бассейна явлений как подводные оползни [5] и землетрясения.

Менее известны более стабильные, но менее активные черноморские газовыделения метана, которые впервые были описаны П. Мандевым в 1975 г. [19] на шельфе Болгарии. В 1979 г. в зоне от мыса Калиакра до траверза Тюленевского нефтяного месторождения были подробно изучены два поля наиболее активных естественных газовыделений: Золотые пески и Зеленка. Кроме того, отмечались единичные газовыделения в районах Балчика, Коварны, Калиакры, Тюленево, в устье р. Камчия [10]. Газ выделяется из алеврито-песчаных отложений в диапазоне глубин 5–20 м. Годовой дебит источников по замерам в 6 точках на поле Золотых песков и 10 — Зеленки в сумме составил 87,5 млн м³. В составе газов преобладает метан 92–96%; присутствуют: диоксид углерода — 0,10–0,39%; кислород — 0,32–1,66%; азот — 3,93–5,16%.

В северо-западной части Чёрного моря сведения об источниках газов стали поступать только в связи с систематическими съёмками подводными обитаемыми аппаратами. Так, в летний период 1985 г., при обследовании мидиевых банок южнее косы Тендровской и острова Джарылгач подводной

лабораторией “Бентос-300” на совершенно ровном дне, сложенном глинисто-алевритовыми илами, на глубине около 20 м были выявлены газовые грифоны, представляющие собой конические сооружения высотой и диаметром 0,5–0,7 м, из вершин которых наблюдалось выделение пузырьков газа. При повторном обследовании акватории в штормовой период ноября-декабря 1985 г. грифоны не были обнаружены. Это было связано с исключительно плохой видимостью в подводных условиях из-за поднятой взвеси во время штормов, локальностью данного явления и недостаточно точным координированием подводного судна, уничтожением самих построек интенсивной волновой деятельностью и придонными течениями, скорость которых составляла в этот период более 1,5 узлов.

В 1987 г. поступили сведения о находке источника газов в дельте Дуная с подводного аппарата “Аргус”. Поле интенсивных газовыделений было открыто Г. Г. Поликарповым и В. Н. Егоровым с сотрудниками во время экспедиции НИС “Профессор Водяницкий” в апреле 1989 г. в зоне перехода шельфа к материковому склону в вершине Дунайского каньона [21,27]. Выходы газа фиксировались как на поверхности, так и в виде “факелов”, исходящих из донного субстрата и рассеивающихся в водной толще не доходя до поверхности. Приурочены они к узкой полосе дна шириной 0,1–1,0 км, протяжённостью до 3-х миль, простирающейся в субмеридиональном направлении. Наряду с метаном, в “факелах” обнаружено присутствие сероводорода.

С целью визуального осмотра полей газовыделений Институтом геологических наук совместно с Севастопольской базой специального флота и подводных аппаратов “Гидронавт” и Институтом биологии южных морей в декабре 1989 г. была организована экспедиция в составе ПЛБ “Бентос-300” и судна обеспечения “Дивный”, в результате работ которой был обнаружен ряд глубоководных “факелов”, новые поля естественных газовыделений и впервые описаны структуры, с которыми связаны потоки газов.

Крупнейшее газовыделение зафиксировано в Евпаторийском каньоне в районе с координатами центра 44° 30,3' с. ш., 32° 14,5' в.д. На экране эхолота горизонтального обзора ПЛБ “Бентос” в подводном положении по горизонту 156 м около часа наблюдались “факелы” в виде отдельных и перекрывающих друг друга столбов шириной десятки метров. Источник газов находится на глубине 1000–1300 м от поверхности, в 150–260 м от дна “факелы” рассеиваются. Здесь же отмечена структурная неоднородность водной толщи, вероятно связанная с изменением плотности воды, сильная реверберация звука с потерей звукоподводной связи.

Одновременно экспедицией 51-го рейса НИС “Михаил Ломоносов” обнаружен вулканический очаг (в 28 милях на запад-юго-запад от Севастополя), характерные формы микрорельефа, присущие подводным грязевым вулканам, обширная акустическая аномалия в виде “облака” размером до 270 м над грунтом в диапазоне глубин 1400–1800 м. С глубины 900 м поднята колонка газонасыщенных илов; возможно, с газогидратами связаны и выявленные участки распреснённых вод [24]. Позднее эти данные были уточнены, в частности выявлено 3 аномальных акустических купола про-

тяжённостью до 1,5 миль и высотой 150–300 м, отмечено повышение теплового потока в центре куполов и повышение содержаний сероводорода в морской воде [25].

Новое поле “факелов”, приуроченное к вершинам пологих поднятий на глубинах 160–270 м, было выявлено примерно в 10 милях восточнее осевой части Дунайского каньона в зоне бровки шельфа. Газовые факелы различной интенсивности, некоторые — прерывистые, начинаются непосредственно у дна, охватывают площадь 50 × 200 м, слегка наклонены на запад и не выходят на поверхность водной толщи, рассеиваясь на глубинах примерно 100 м.

Непосредственное визуальное обследование морского дна в пределах этого поля показало, что наряду с потоками газов в водную толщу и осадки поступает и жидкая высокоминерализованная фаза, что приводит к значительным вторичным преобразованиям осадочного покрова, в результате чего формируются весьма своеобразные структурные элементы морского дна, представленные карбонатными сооружениями в виде пустотелых блоков, плит, тонких покровов сцементированных илов. Плиты и покровы часто увенчаны коралловидными и древовидными постройками высотой до 2 м. Встречаются отдельные вертикально стоящие “трубы” высотой до 1,5 м и более, диаметром 20–25 см. Как правило, все эти постройки расположены в понижениях дна глубиной 1,5 м и диаметром 4–5 м. Расстояние меняется от единиц до десятков метров, понижения покрыты черными пятнами сульфидных выделений и белым налетом бактериальных матов — скоплениями метанперерабатывающих бактерий.

Значительная часть построек пассивна. Газ выделяется, главным образом, из относительно свежих построек, преимущественно из их пустотелых окончаний. Характер выделения газов — гейзерного типа. Период накопления может продолжаться до 60 минут с последующим извержением в нарастающем темпе за 30–60 секунд. В составе газов 96% метана; отмечены: водород, кислород, сероводород, диоксид и оксид углерода. Гомологов метана не обнаружено.

Проведенный химический анализ черноморских “курильщиков” [6] показал, что эти постройки имеют карбонатный состав; в составе газов преобладает метан, сероводород занимает подчиненное место. Генезис черноморских “курильщиков” обусловлен геологическими факторами, одним из которых является поступление продуктов разложения газогидратной залежи по разломам в водную толщу. Проанализированные корки и “курильщики” насчитывают более 40 элементов-примесей, среди которых отмечены такие как Be, Sn, Ni, Bi, Ag, Au, Ti, Hf, Li, Th, As, Sb, которые в осадочной толще встречаются очень редко. Обнаружены в карбонатном веществе корок и теле “курильщиков” в значительных количествах золото до 10 г/т, уран и торий — до 50 г/т. Такой комплекс малых элементов однозначно свидетельствует о глубинном источнике вещества минералообразователя корок и тела “курильщиков”. По данным Е. Ф. Шнюкова возраст трубчатых построек достигает 9050 лет [28].

Заслуживает внимания и такой факт, как обогащенность рудных ассоциаций, формирующихся вблизи геотермальных систем, не только ред-

кими и рассеянными элементами, но и газообразными компонентами: CO_2 , CO , CH_4 , S , H_2O , а также N_2 и O [2].

О размерах поставки эндогенного вещества в океан можно судить по деятельности одного из газогидротермальных вулканов в группе подводных гор Марианских о-вов, где установлено, что в сутки выносятся не менее 13 т Fe, около 3 т Zn, 2 т Cu и 0,2 т Ni. При этом средняя концентрация Fe в глубинном теплоносителе равна в среднем 100 мг/л, а вариации концентрации SiO_2 в виде H_4SiO_2 достигают 400–1700 мг/л [3].

Экспедицией Института биологии южных морей в 1990г., в которой принимали участие сотрудники Института геологических наук, было выявлено более 150 газовых факелов на глубинах 60–650 м практически по всему периметру Чёрного моря, за исключением экономической зоны Турции. Новые данные были получены и для северо-западной части Чёрного моря. В частности, открыто пульсирующее газовыделение на глубине 67 м со скоростью подъёма струй газов 12–14 м/сек. Наблюдениями на ПЛБ “Бентос-300” [22] выявлено новое поле факелов на глубине 226 м, обнаружены газовые факелы в районе Анапы [23].

В процессе выполнения подводных исследований отмечались многочисленные побочные явления, связанные с газовыделениями, такие как просадки грунтов, поверхностное сероводородное заражение, появление скоплений метанперерабатывающих бактерий в виде бактериальных матов [5], а также прямые находки газогидратов на мелководных участках в районе косы Тендровской и в верховьях Дунайского каньона.

Наиболее вероятно, что описанные газовыделения связаны с глубинными процессами разложения газогидратных залежей, обусловленными прежде всего локальным нарушением их сплошности. Масштабы этого процесса могут быть ориентировочно подсчитаны исходя из данных инструментального замера потока метана в пределах двух полей болгарского шельфа, равного 87,5 млн м^3 в год.

В настоящее время, по данным Е. Ф. Шнюкова [26], известно более 300 полей газовыделений различной интенсивности. Можно полагать, что в сумме дно Чёрного моря выделяет в водную толщу $1,640 \times 10^9$ м^3 метана в год. Это свидетельствует об огромном энергетическом ресурсе, сосредоточенном в газогидратных залежах.

На основании геофизических исследований, проведенных в ИГН НАН Украины, а также переинтерпретации данных прошлых лет выявлено три зоны гидратообразования с вероятными запасами по минимальным подсчетам 50–60 трлн м^3 газа. Одна многослойная структура (структура Голубиная, или Альфа) детальными исследованиями подготовлена для постановки буровых работ и бурения параметрической скважины. Ожидаемые запасы только с одного горизонта при коэффициенте добычи 0,1 составят, по нашим подсчетам, 40–60 млрд м^3 газа (глубина моря 80 м).

Таким образом, имеющиеся теоретические разработки и фактические данные настоятельно требуют постановки комплекса фундаментальных и экспериментальных работ для решения актуальной научно-практической проблемы освоения газогидратов Чёрного моря для нужд народного хозяйства Украины.

1. *Богатыренко Р. С.* Особенности разработки и эксплуатации газогидратных месторождений (на примере Мессояхского месторождения): Дис.— М.: МИНХ и ГПИ им. Н.М. Губкина, 1979.— 151с.
2. *Василенко В. Н.* Топоморфные особенности процесса рудообразования в условиях гидротермально-осадочной гравитации // Тез. Докл. V Всесоюз. школы морской геологии. М.: Изд. АН СССР, 1982.— 3.— С. 162–164.
3. *Гавриленко Г. М., Горшков А. П., Скрипко К. А.* Количественная оценка выноса рудных компонентов в процессе газогидротермальной деятельности подводных вулканов // Тез. Докл. V Всесоюз. школы морской геологии. М., 1982.— 3.— С. 164–166.
4. *Геворкьян В. Х., Чугунный Ю. Г., Сорокин А. Л. и др.* Геологические аспекты биологической продуктивности океана.— Мурманск, Мурманское книжное из-во, 1990.— С. 185.
5. *Геворкьян В. Х. и др.* Подводные исследования Каламитского поля конкреций с помощью глубоководного аппарата // ДАН УССР, сер. “Б”.— вып. 1.— 1981.— С. 6–9.
6. *Геворкьян В. Х., Сокур О. Н.* Генетические особенности черноморских “курильщиков” // Геол. журн.— 2005.— № 2.— С. 68–82.
7. *Гинсбург Г.Д., Кремле в.А. Н., Григорьев М. Н. и др.* Открытие фильтрогенных газовых гидратов на Прикрымском континентальном подножии // Докл. АН СССР.— 1989.— 309, № 2.— С. 403–411.
8. *Горчилин В. А.; Лебедев Л. И.* О признаках газогидратов в осадочной толще Черного моря и возможном типе ловушек углеводородов // Геол. журн.— 1991.— № 5.— С. 75–81.
9. *Горшков А. С.; Мейснер Л. Б., Туголесов Д. А.* Перспективы нефтегазоносности Черноморской глубоководной впадины // Геология морей и океанов. Тез. докл. 10 Междунар. школы морской геологии — 3.— М., 1992.— С. 219.
10. *Димитров П. С., Дачев В. Ж., Николов Х. И., Пэршев Д. Г.* Естественни газови извори в акваториата на Балчишкия залив // Океанология.— 1979.— № 4.— С. 43–49.
11. *Ефремова А. Г., Жижченко Б. П.* Обнаружение кристаллогидратов газов в осадках современных акваторий // Докл. АН СССР.— 1974.— 214, № 5.— С. 1179–1181.
12. *Зоненшайн Л. П.* Газовый источник на дне Охотского моря // Природа.— 1987 — № 8 — С. 53–57.
13. *Клименко А. П.* Клатраты (Гидраты газов).— Киев: Наукова думка.— 1989.— 76 с.
14. *Конюхов А. И., Иванов М. К., Кульчицкий Л. М.* О грязевых вулканах и газогидратах в глубоководных районах Черного моря // Литология и полезн. ископаемые.— 1990.— № 3 — С. 12–23.
15. *Корсаков О. Д., Бяков Ю. А., Ступак С. Н.* Газовые гидраты Черноморской впадины // Сов. геология.— 1989.— № 12.— С. 3–9.
16. *Краюшкин В. А.* Газогидраты в подводных недрах Мирового океана // Геол. журн.— 1991.— № 5.— С. 57–66.
17. *Кремле в.А. Н., Гинсбург Г. Д.* Первые результаты поиска субмаринных газовых гидратов в Черном море (21-й рейс НИС “Евпатория”) // Геология и геофизика.— 1989.— № 4.— С. 110–111.
18. *Макогон Ю. Ф.* Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование — М.; Недра.— 1985.— 232 с.
19. *Мандев П.* Геология и геохимия на нефтя и газ.— Техника.— 1975.— 32 с.
20. *Немоконов В. П., Ступак С. Н.* Признаки газогидратных залежей в Черном море // Изв. вузов. Геология и разведка.— 1988.— №3.— С. 72 - 82.
21. *Поликарпов Г. Г., Егоров В. И., Нежданов А. И., Гулин С. Б. и др.* Явление активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря // Докл. АН УССР. Б.— 1989.— № 12.— С. 13–16

22. Поликарпов Г. Г., Егоров В. И.; Гулин С. В., Гулин М. В. Газовые ключи в Черном море // Наука и жизнь.— 1991.— № 8.— С. 28–31.
23. Третьяков М. В. Новые находки предполагаемых грязевых вулканов в акватории Черного моря // Геол. журн.— 1993.— №3.— С. 141.
24. Шнюков Е. Ф., Григорьев А. В., Безбородов А. А., Мавренко Н. И. Экспедиционные исследования в Черном море//Геол. журн.— 1990.— № 6.— С. 130–131.
25. Шнюков Е. Ф., Митин Л. И., Клещенко С. А., Григорьев А. В. Зона акустических аномалий в Черном море близ Севастополя //Геол. журн.— 1993.— № 4.— С. 62–67.
26. Шнюков Е. Ф., Пасынков А. А., Клещенко С. А. и др. Газовые факелы на дне Черного моря // НАНУ Отделение морской геологии и осадочного рудообразования ННМП.— Киев, 1999.— 133 с.
27. Шнюков Е. Ф., Старостенко В. И., Русаков О. М. и др. Глубинная природа газовых факелов западной части Черного моря по результатам геофизических исследований // Геология и полезные ископаемые мирового океана.— 2005.— № 1.— С. 70–82.
28. Шнюков Е. Ф. Газогидраты метана в Черном море // Геология и полезные ископаемые мирового океана.— 2005.— № 2.— С. 41–52.
29. *Antiopy Tzirita*. In situ detection of natural gas hydrates using electrical and thermal properties /Offshore technology research center, 1998.— 219 p.
30. <http://www.netl.doe.gov/scng/hydrate>

Величезні запаси метану сконцентровані в покладах газогідратів — $12,1 \times 10^{16} \text{ м}^3$, що стало основою для постановки широкомасштабних пошуково-розвідувальних робіт такими країнами як США, Японія, Канада, Китай, Індія. Газогідрати і результати їх розкладання у вигляді газовиділення широко розвинуті в межах Українського сектору Чорного моря як у шельфовій, так і глибоководних зонах. Показано, що тільки в межах мілководної зони сумарні запаси газогідратів складають 60 трлн м^3 газу в метановому еквіваленті.

Huge methane reserves are concentrated in gas hydrate accumulations ($12,1 \times 10^{16} \text{ m}^3$) that is a base for organization of wide scale search in such countries as USA, Japan, Canada, China and India. Gas hydrate and result of their decomposition as the gas emanation are wide developed within the Ukrainian sector of the Black Sea both in the shelf and deep-water zones. It is shown that only in the shallow-water zone the overall gas hydrate reserves make up to 60 trln m^3 of gas in the methane equivalent.