Трудове на Института по океанология
Том 4. Варна, 2003
Българска академия на науките

Алтернативни суровинни и енергийни ресурси от дъното на Черно море

Димитър П. Димитров, Иван Д. Генов, Емил Д. Кожухаров
Институт по океанология, БАН, Варна; e-mail: dimpetdim@io-bas.bg

Въведение

Сегашното нестабилно състояние на нашата енергетика се определя от многобройни фактори, като на първо място е липсата на собствени енергийни и суровинни ресурси. Идеите за реанимация на уранодобива и възобновяване строителството на АЕЦ "Белене" ще срещнат ожесточена съпротива и са в разрез със съществуващите европейски съглашения за ограничаване на ядрената енергетика. При тези условия нашата наука трябва да търси алтернативни решения в областта на собствени суровинно-енергийни ресурси.

Същност на проблема

В настоящата статия Черно море се разглежда като своеобразен геобиотехнологичен реактор, способен да възпроизвежда ресурси.

Резките климатични промени през кватернера са довели до контрастни промени в биогеохимичния и седиментационен режим на басейна и до формиране на специфични продукти. Към тях могат да се отнесат сапропелните, коколитовите и диатомовите тини, сероводородът, изворите на природен газ и газохидратите. По същество гореизброените продукти представляват нов тип минерални и енергийни ресурси.

Сапропелни, коколитови и диатомови тини

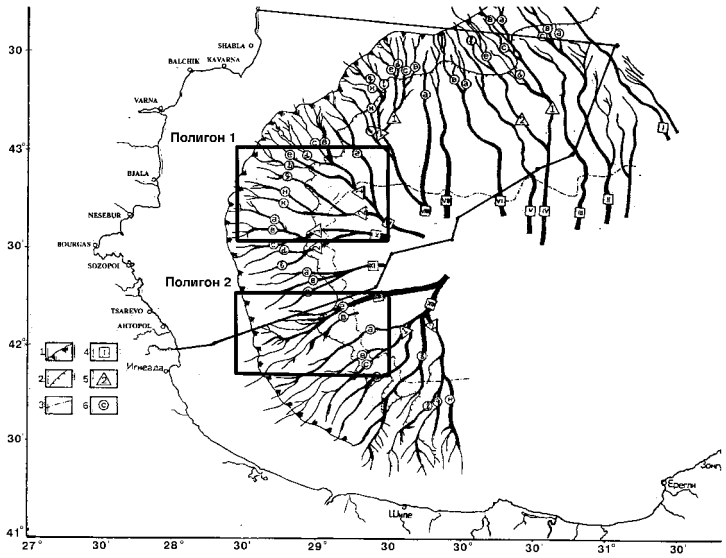
Дълбоководните органогенни-минерални утайки (сапропели) са продукт на разразилите се преди 7600 години геокатастрофални събития. По същество катастрофата е биологична или екологична. Нахлуващите през Босфора солени океански води (38 ‰), богати на биогенни компоненти в сладководното черноморско езеро водят до масови цъфтежи на планктонната биомаса, нейното измиране и отлагане на дъното. Дебелината им варира в широки граници – от 20 cm до 2 m, и се разполагат на дълбочини от 300 до 2240 m. Оконтурени са два полигона и са изчислени запаси на сапропелни и коколитови тини, които възлизат на около 3.5 млрд. m^3 (фиг. 1 a, b, c, фиг. 2).

Сапропелите имат специфичен химичен състав, който ги отличава от вместващите ги утайки (табл. 1).

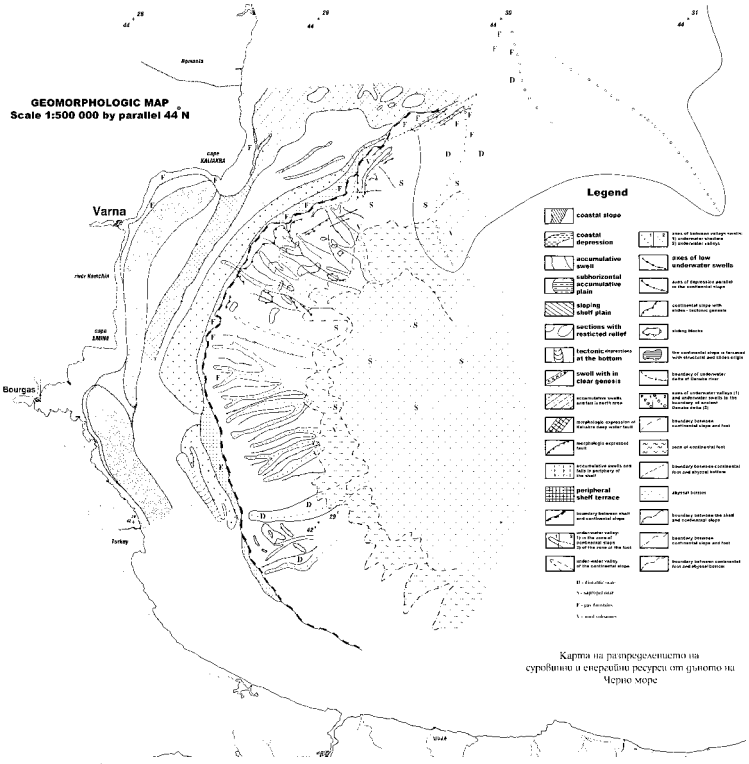
Те представляват сложно съчетание на финодисперсни и колоидни минерални силикати, различни метали и на значително количество органични съединения. Всичко това определя и широкия диапазон за използване на сапропелите. Резултатите от лабораторните вегетационни и полеви опити, проведени през периода 1984 - 2002 г. в Института по почвознание "Пушкаров", Института по пшеницата в Ген. Тошево и Аграрния университет в Пловдив по проекта "Saprotech", показаха качествата на сапропелите като агромелиорант. Те могат да се използват с успех като естествен екологичен тор, за рекултивация на опорочени земи, както и в различни хидропонтни субетрати. В някои случаи те превъзхождат изкуствените торове (Д и м и т р о в, В е л е в, 1988).

Освен като мелиорант сапропелите могат да намерят приложение и в следните области:

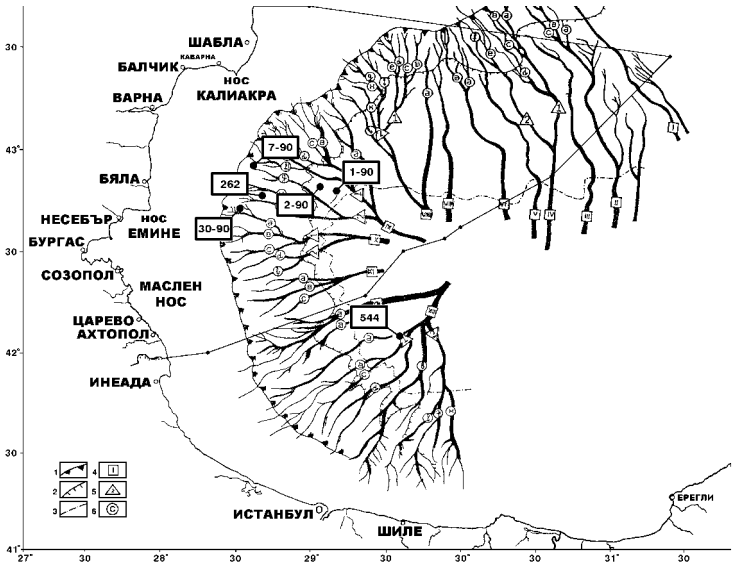
- керамична индустрия, за производство на хидро-, топло-, електро- и звукоизолационни плочи;
- за изготвяне на формовъчна маса за



Фиг. 1a. Разпределение на сапропелови и коколитови тини



Фиг. 1b. Разпределение на газохидрати и газови факели



Фиг. 1с. Схема на опорните сондажи

керамзитови запълнители за производство на леки бетони;

- като сорбенти за изготвяне на филтри за очистка на води (включително и ниско радиоактивни води и др.);

- фармацевтика, козметика и балнеология.

Освен сапропелите като самостоятелна суровина могат да се отделят и висококарбонтните коколитофоридови тини. Те залягат непосредствено на дъното над сапропелите и имат дебелина до 50 cm. Те могат да служат за производство на карбонатни стъкла, суровина за циментовата промишленост, за варуване на кисели почви и др.

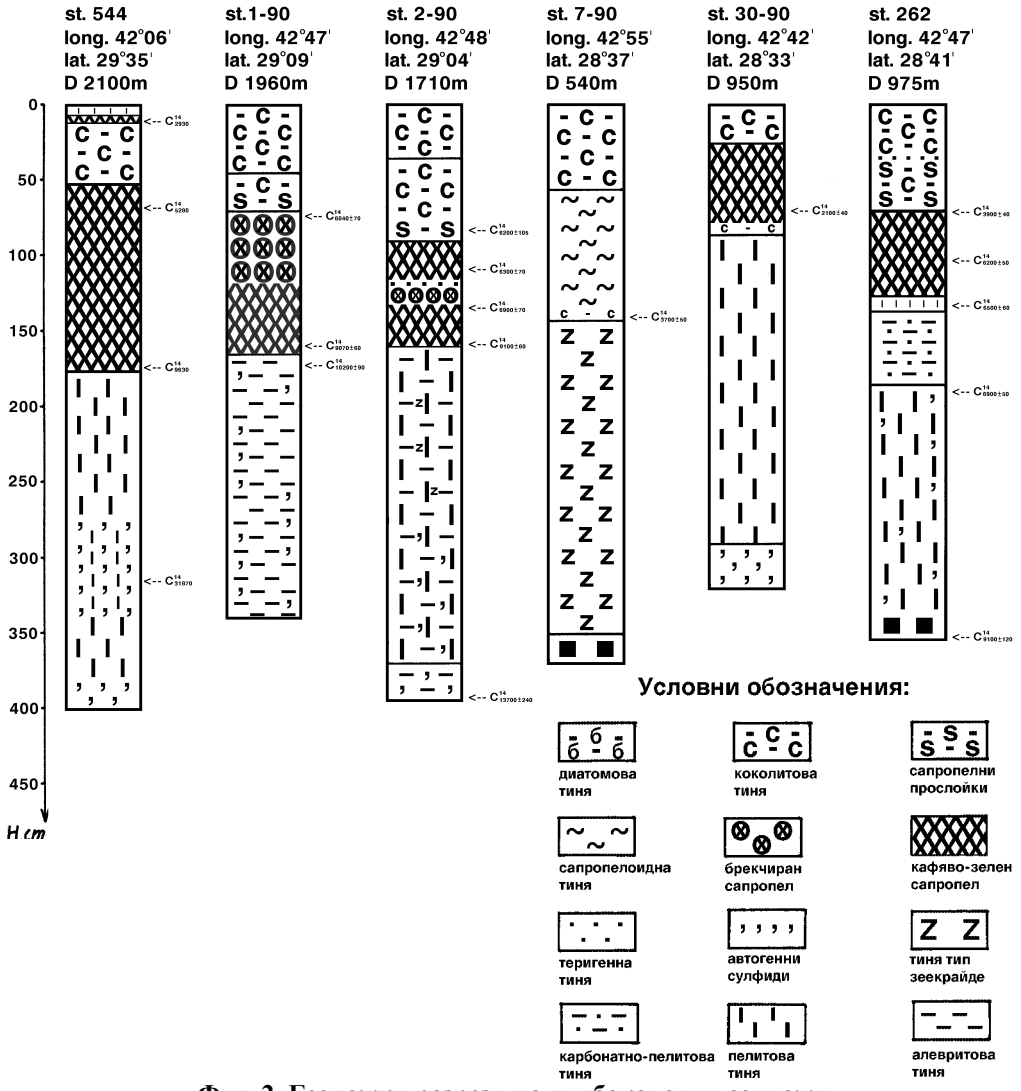
Натрупванията на чисти диатомови тини се разполагат на дълбочини от 200 до 1200 - 1300 m, фиг. 1с. Те могат да се използват за наторяване, за получаване на високоенергетични силикатно-аморфни стъкла и в различни области на химическата индустрия. Досега са оконтурени две полета на диатомити, които се намират в райони с контрастен хидрохимичен режим, а именно в районите на Дунавската и Босфорската долинно-каньонни системи.

Дълбоководните сапропелни, коколитови и диатомови тини от дъното на Черно море са важна потенциална суровина с многоцелево предназначение. Широкото площно разпространение и практически неизчерпаеми (възобновяеми) запаси ги прави конкурентна суровина на изкуствените торове. Те се разполагат на големи дълбочини, което, от една страна, оскъпява добива, но от друга – тяхната експлоатация няма да има негативни последици за морската среда, тъй като се разполагат в сероводородната зона.

Сероводород

В най-новата геоложка история на Черно море образуването на сероводорода е свързано с геокатастрофалните събития, датирани преди 8 хил. години. Главен източник на сероводорода се явяват процесите на разлагане на органичното вещество (ОВ), което се фиксира на дъното под формата на органогенно-минерални утайки (сапропели). Те са продукт на измрялата планктонна биомаса в резултат на потопа. Налице е излишък от огромно количество ОВ, което създава благоприятни условия за развитието на бактериалната сулфатредукция (фиг. 3).

Друг важен доставчик, чиято роля се подценява, са геологическите източници – кални вулкани (фиг. 3), както и разрушаващите се газохидратни залежи, които



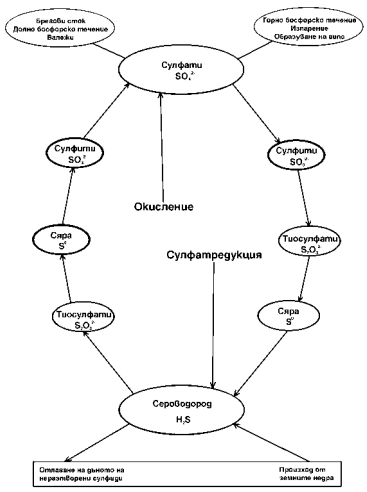
Фиг. 2. Геоложки разрези на дълбоководни сондажи

съдържат сероводород в твърда фаза. Новоевксинското езеро, предшественик на съвременния басейн, е било сладководен добре аериран басейн. Единствен доставчик на сероводород по това време са били калните вулкани. Постъпващият от тях сероводород се усвоява от постъпващото от сушата желязо и се фиксира на дъното като сулфидни конкреции. Част от сероводорода заедно с метана образуват твърди хидратни образувания. Геохимичният режим на сладководното езеро не е позволявал образуване на свободен H_2S по времето на неговото съществуване.

Първоначално, след потопа H_2S е обхванал цялата водна маса от дъното до повърхността на морето. Постепенно със стабилизиране на хидродинамичния и хидрохимичния режим се образува т. нар. кислородна или биотична зона. Ориентировъчно сероводородната зона започва от дълбочини 130 - 140 m, като огромна част

Таблица 1. Състав на дълбоководните черноморски сапропели

№	Компоненти	Съдържание (в %, от-до)	Средна стойност (в%)
1	$C_{орг.}$	3-20	11.5
2	SiO_2(общ.)	28-35	31.5
3	CaO	1-8	4.5
4	MgO	2.30-3.15	2.73
5	Fe_2O_3	3.55-5.20	4.57
6	Al_2O_3	10.4-12.5	11.5
7	P_2O_5	0.50-2.15	1.32
8	TiO_2	0.3-0.5	0.4
9	Хлороформен екстракт при 3 %-но съдържание на $C_{орг.}$	0.2-0.5	0.35
10	Метанол-ацетон-бензолов екстрат	0.02-0.04	0.3
11	Cu	0.01-0.05	0.03
12	Cr	0.010-0.015	0.0125
13	Mn	0.026-0.047	0.0365
14	Zn	0.0076-0.0940	0.0085
15	Mo	0.013-0.022	0.0175
16	Co	0.013-0.018	0.0155
17	Ni	0.0065-0.0081	0.0073
18	Li	0.0021-0.003	0.00255
19	Sr	0.0027-0.0095	0.0061
20	V	0.0076-0.0100	0.0088
21	Rb	0.013-0.020	0.0155

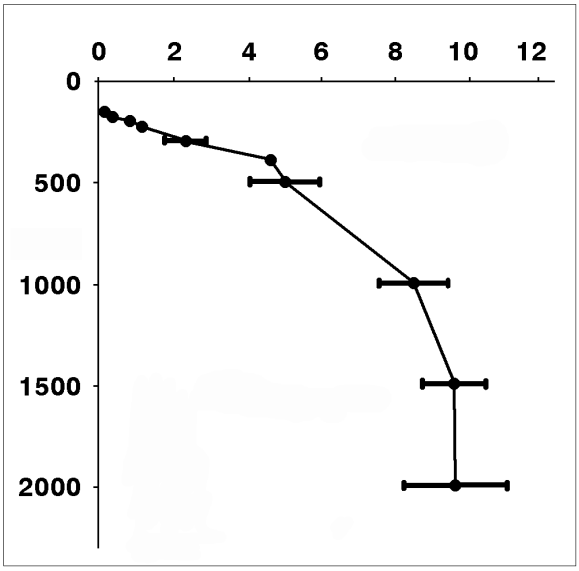


Фиг. 3. Схема на процесите на окисление и редукция на сероводорода в Черно море

(90 %) от водната маса на басейна е необитаема. От 130 - 140 m до 180 - 200 m се разполагат т. нар. редоксслой – зона на съвместно съществуване на кислород и сероводород, а под нея, до максимални дълбочини – абиотичната сероводородна зона. Осредненият вертикален профил на концентрацията на H_2S (фиг. 4) показва постепенно намаляване на количеството му от дъното към повърхността. В дънните утайки съдържанията на H_2S варират от 12 - 16 до 240 mg/l. Разтворената газообразна фаза H_2S достига 0.24 gr/t на дълбочина 300 m и 2.2 gr/t на дълбочина 2000 m. В морската вода H_2S се намира не само в разтворена газова фаза, но и като сулфиди и хидросулфиди. Годишната продукция на H_2S в басейна възлиза на 10^7-10^8 тона.

Идеята за използване на сероводорода като енергиен ресурс е привлекателна от екологична позиция, тъй като е свързана с безотпадна технология. Съпоставката на се-

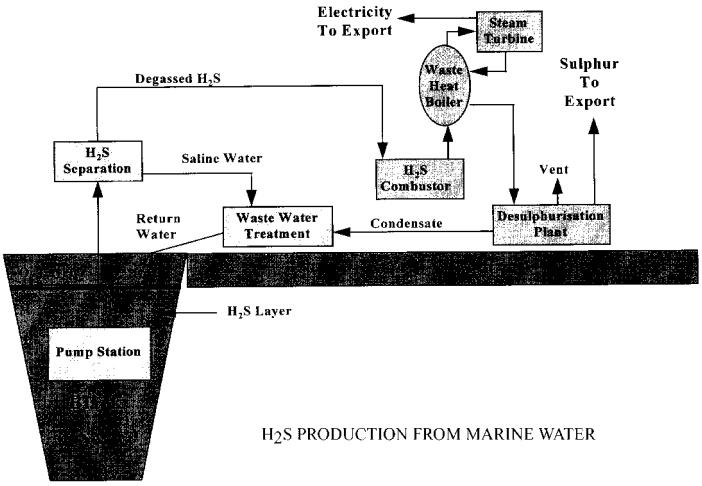
Дълбочина, m	H_2S, mg/l
150	0.19
175	0.40
200	0.83
225	1.14
300	2.34
400	4.64
500	5.02
1000	8.48
1500	9.56
2000	9.60



Фиг. 4. Среден вертикален профил на концентрацията на сероводорода в Черно море

роводорода с такъв висококалоричен енергиен източник като метана показват, че при изгарянето на 1 m^3 метан се отделят 8500 kcal топлина, докато при изгаряне на 1 m^3 сероводород се отделят 5.535 kcal топлина. Следователно H_2S в достатъчно големи количества напълно би оправдал надеждите като енергиен източник. На фиг. 5 е показана принципната технологична схема за добив на енергия и сяра от сероводород.

За съжаление ниските концентрации на



Фиг. 5. Принципна технологична схема за използване на H_2S

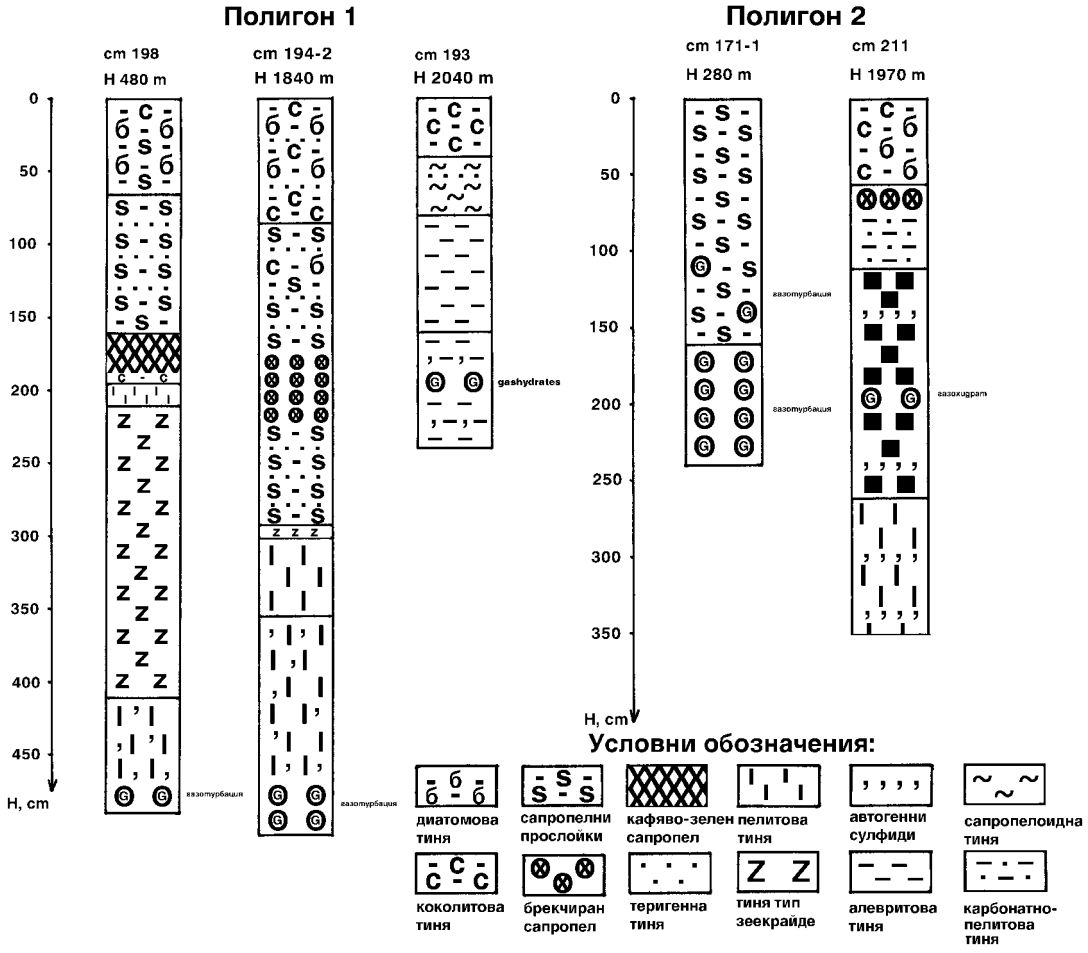
H_2S в морската вода правят добива неизгоден. По-перспективен е добивът на H_2S попътно при извличане на сапропели от дъното при прилагане на същата технологична схема (D i m i t r o v, D i m i t r o v, 1999).

Газохидрати и метанови еманации

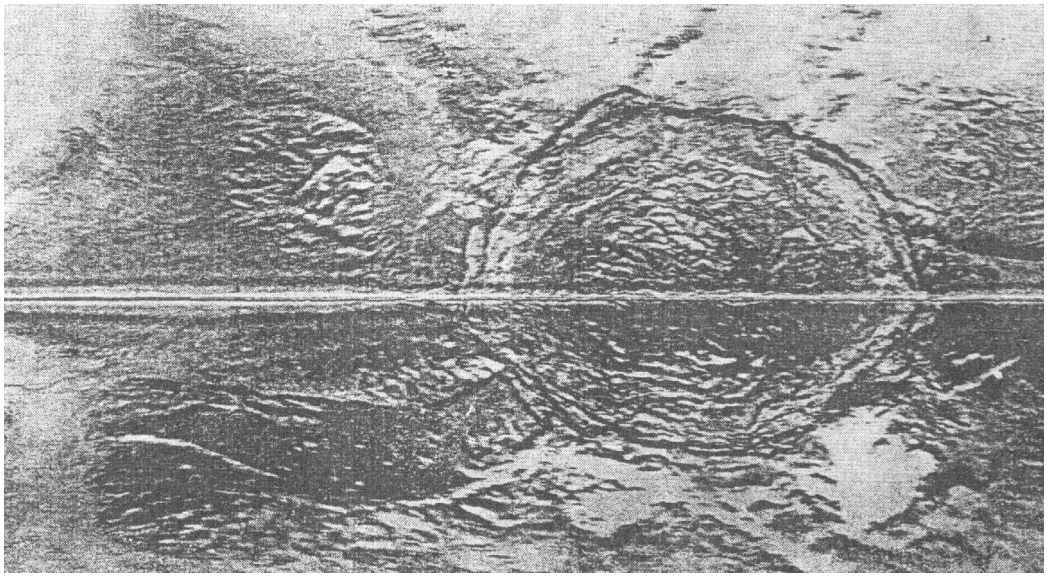
Газохидратите днес се разглеждат като важен източник на метанов газ. Газохидрати са открити на много места в българската икономическа зона (фиг. 1c, б) на дълбочини от 800 до 2200 m. Те се разполагат на дълбочина от 3 - 5 m под дъното.

По пукнатини в черна сулфидно-органична материя се наблюдават бели микрокристални образувания, които бързо се изпаряват с ендотермичен ефект. Газохидратите са образувани в горноплейстоценски утайки, формирани по време на вюрмското заледяване. Те представляват твърдо вещество клатрат и се състоят от водни и газови молекули, преди всичко от метан, но се срещат още етан, пропан, въглероден диоксид, сероводород, азот и други. Счита се, че в 1 m^3 клатрат се съдържат 200 m^3 газове (Г е в о р к ь я н, 1999). Според Т р о ф и м у к, Ч е р с к и й, Ц а р е в (1999) в 1 m^3 пореста утайка се съдържат 36 m^3 метан.

Газохидратните залежи на дълбочини по-големи от 1800 m обикновено са свързани с диапирови гънки, кални вулкани (фиг. 7), тектонски нарушения и поройни конуси.



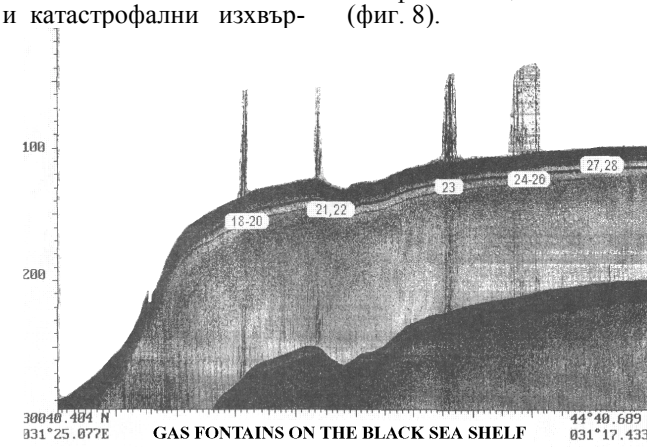
Фиг. 6. Геоложки разрези на газохидратни залежи



Фиг. 7. Черноморски кални вулкани

По прогнозна оценка (К о р с а к о в, Б я к о в, С т у п а к, 1989) запасите на метанохидрати в дълбоководната част на морето възлизат на 25 - 30 трлн. m^3. Не е изключено подводните газови извори на шелфа и факелите от природен газ да са продукт от разрушаването на газохидратни залежи. В състава на газа от газопроявление "Зеленка" (Д и м и т р о в и др., 1979) преобладава метан 92 - 96 %, присъстват още CO_2 – 0.10 - 0.39 %, O_2 – 0.32 - 1.66 %, и N – 3.93 - 5.16 %.

Известни са и катастрофални изхвърляния на метанов газ (Ш н ю к о в и др., 1993). По време на кримското земетресение на 11.09.1927 г. на 50 мили източно от Севастопол са наблюдавани огромни пламъци, следствие на самозапалването на изхвърления от дъното метанов газ. Подводните газови еманации на шелфа и континенталния склон са важен потенциален източник на метанов газ. По предварителна оценка годишните дебити на подводните газови извори само на западния шелф се оценяват на над 1 млрд. m^3 (фиг. 8).



Фиг. 8. Газови фонтани на черноморския шелф

За практическото усвояване на подводните газови извори от дъното на Черно море е необходимо:

1. Детайлна сонарна снимка на газовите огнища, кални вулкани и метанохидратни залежи, геоложка картировка, измерване на техните дебити, изучаване на вещества им състав и др.

2. Създаване на принципно нов тип добивни и каптажни съоръжения и тръбопроводи за улавяне и пренасяне на природния газ.

По изложените проекти могат да се представят допълнителни технологични и икономически разчети, които да илюстрират тяхната реалистичност и обоснованост.

ЛИТЕРАТУРА

Геворкьян, В. Х. 1999. Альтернативные ресурсы энергического сырья Украины-газогидраты углеводородных газов Черного моря. Геология и полезные ископаемые Черного моря. Киев. 117-125.

Димитров, П. С., В. Х. Велев. 1988. Върху възможностите за използване на дълбоководните сапропелни тини на Черно море за агробиологични и промишлени цели. Океанология, 17, 92-95.

Димитров, П. С., В. Ж. Дачев, Х. И. Николов, Д. Г. Пърличев. 1979. Естествени газови извори в акваторията на Балчишкия залив. Океанология, 4, 43-49.

Корсаков, О. Д., С. Н. Ступак, Ю. А. Бяков. 1991. Черноморские газогидраты – нетрадиционный вид углеводородного сырья. Геол.журн. №5, 67-75.

Трофимук, А. А., Н. В. Черский, В. П. Царев. 1979. Газогидраты – новые источники углеводородов. Природа, 18-27.

Шнюков, Е. Ф., Л. И. Митин, С. А. Клещенко, А. В. Григорьев. 1993. Зона акустических аномалий в Черном море близ Севастополя. Геолог. журн. №4, 62-67.

Dimitrov, P. S., D. P. Dimitrov. 1999. Alternative energy resources from the bottom of the black sea. Geology and mineral resources of the Black sea. Kyiv-1999. 223-229.

Постъпила на 19.11.2002 г.

Alternative Resources and Energetic Sources from the Black Sea Bottom

Dimitar Dimitrov, Ivan Genov, Emil Kozhuharov

(Summary)

The reason for the present unstable status of the Bulgarian economy is based on the lack of regional energy resources. This necessities a search for alternative power resources The Black Sea is a natural geobiotechnological reactor, which is a potential source of energy and other natural resources. The sapropel, diatomic and cocolitic muds, hydrogen sulfide, gashydrates, carbon sulfide gases, natural gases and fresh water are the most promising easy alternative power resources. The sapropel, diatomic and cocolitic muds are found from 200 to 2200 m depth. They can be used as natural ecological fertilizers for adding nutrients to poor soils; adsorbents for purification of water (radioactive included.); ceramics: sound-, thermo- and hydroinsulation materials; carbon and amorphous silica glasses; cosmetics, pharmaceuticals etc. Hydrogen sulfide in the Black sea is considered not only as major characteristic, but also as a possible energy source. The comparison between the hydrogen sulfide and a high-calorific energy source such as methane shows that during the combustion of one cubic meter of methane 8500 Kcal of heat are liberated, while from the combustion of 1 cubic meter of hydrogen sulfide 5.535 Kcal are liberated. Therefore H_2S in suitable concentrations can be used as a major energy source. However the technology of its extraction most probably will be economically unprofitable. The bottom sediments are of great interest, because the concentrations of H2S are reaching 240 g/t. The hydrocarbon gashydrates in the Black Sea sediments are a most promising power resource. Compounds are composed of water molecules and different gas molecules (methane, propane, isobutane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, nitrogen, etc.) called clatrates. They are characterized by a high gas concentration in a volume unity of sediment (1 m^3 of porous sediments contains 30 - 36 m^3 methane). Projected reserves are estimated to 20-25 trillion m^3. Degassing structures can be found everywhere on the Black sea bottom. They are accompanied usually by fresh water springs. These sources, after precise mapping and creation of a suitable recovery technology can be used as a low long lasting energy source. The above listed alternative resource sources can be a possible way out of the existing energy crises occurring nowadays in Bulgaria.