

УДК 550.3+550.4

ИЗОТОПНО-ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА о. САХАЛИН И ПРИЛЕГАЮЩЕМ ШЕЛЬФЕ ОХОТСКОГО МОРЯ

© 2012 Р.Б. Шакиров, Н.С. Сырбу, А.И. Обжиров

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток, 690041; ren@poi.dvo.ru*

В работе дана интерпретация основных газогеохимических и геолого-тектонических закономерностей возникновения и распространения восходящих потоков газов разных генетических типов на о. Сахалин и прилегающем шельфе. На основании авторских исследований, а также анализа архивных и литературных материалов на о. Сахалин выделены эколого-газогеохимические зоны первого порядка: Метановая (северо-восточная часть острова Сахалин) и Метаново-Углекислая (запад, юго-запад). Показано, что на мелководном шельфе распространены площадные просачивания метана с высокой долей термогенной компоненты ($\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4$ до -35‰ PDB). Представленные результаты изотопно-газогеохимических исследований важны в фундаментальных аспектах происхождения и рассеяния природных газов и эколого-прикладных – снижения газоопасности населенных территорий.

Ключевые слова: метан, углекислый газ, о. Сахалин, шельф, газогеохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Газообразные соединения углерода широко распространены в земной коре, в гидросфере и атмосфере: восстановленная форма представлена углеводородными газами (главным образом, метан – третий по распространенности газ во Вселенной), а окисленная форма встречается, в основном, в виде диоксида углерода, карбонатных ионов в водных растворах и в виде карбонатных минералов. В зависимости от условий образования метана и углекислого газа (минеральная матрица, тип рассеянного органического вещества, глубина, температура, в том числе влияние магматических и вулканических очагов и др.), мы имеем широкий спектр соотношений стабильных изотопов углерода ^{13}C (распространение 1.11%) и ^{12}C (распространение 98.89%) (Галимов, 1968). Распространенность изотопа ^{13}C в углеводе на поверхности Земли варьирует в пределах 10‰ (Фор, 1989). Из результатов измерений и теоретических расчетов известно, что углерод метана изотопически утяжеляется (растет величина ^{13}C) по мере увеличения глубины его генерации. В свою очередь доказано, что углерод метана поднимаясь в верхнюю часть осадочной

толщи характеризуется уменьшением доли ^{13}C за счет процессов фракционирования в ходе окислительно-восстановительных реакций и смешения с микробиальным газом (подножие о. Садо, Японское море, (Matsumoto, 2011)).

В последние годы интерес к изучению процессов дефлюидизации земной коры вызван исследованиями баланса парниковых газов в атмосфере, что не может быть выполнено без учета эндогенных потоков метана и углекислого газа. За последние десятилетия рост концентрации этих газов в атмосфере составил $\text{CO}_2 - 0.4\%$, $\text{CH}_4 - 0.3-1.2\%$ в год (Etheridge et al., 1998). Исследования баланса метана и углекислого газа также должны учитывать их эмиссию не только из нефтегазовых и угольных залежей и локальных, но также из активных сосредоточенных систем газовой разгрузки (грязевые вулканы, геотермальные системы, водоминеральные источники и другие). Все эти виды углеводородных проявлений развиты на о. Сахалин и присахалинском шельфе. Основное внимание в работе уделено изучению химического и изотопного состава углерода свободных газов из грифонов грязевых вулканов Сахалина – Южно-Сахалинского и Главного Пугачевского,

Дагинской геотермальной системе, Шахтерскому каменноугольному месторождению, ряду нефтегазовых месторождений, Синегорским водно-минеральным источникам и нефтегазоносному шельфу о. Сахалин. Цель статьи: выявить особенности распределения метана и углекислого газа в природных газах о. Сахалин и прилегающем шельфе и охарактеризовать их генезис согласно изотопному составу углерода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сотрудниками лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН в 2001, 2005–2012 гг. проводилось газогеохимическое обследование грязевых вулканов и геотермальных источников Сахалина. Производился отбор проб свободных газов из основных дегазирующих грифонов Южно-Сахалинского (ЮСГВ) и Пугачевского (ПГВ) грязевых вулканов, а также из Дагинского геотермального месторождения. ЮСГВ, как наиболее активный объект, был опробован более детально, причем был выполнен и продолжительный мониторинг количественных и качественных газовых параметров в 2007 г. совместно с Институтом морской геологии и геофизики ДВО РАН (Ершов и др., 2010). Кроме этого использованы материалы исследования газов угольных месторождений Сахалина (Гресов и др., 2009) и результаты авторских изотопно-газогеохимических исследований полученные в период 1998–2004 гг. по Российско-Германскому проекту КОМЭКС (Курило-Охотский Морской Эксперимент). Пробы свободного газа отбирались в стеклянные флаконы методом вытеснения с использованием насыщенного раствора NaCl в качестве буфера и фиксации пробы. Пробы растворенного газа отбирались методами вакуумной дегазации (Обжиров, 1993) и «head space» – метод равновесных концентраций, основанный на растворимости газов (Wiessenburg et al., 1979).

Газовый анализ был выполнен на двухканальных газовых хроматографах с датчиками потока ионизации (FID) и теплопроводности чувствительностью $10^{-5}\%$ (Паспорт ПС 1.010-09 лаборатории газогеохимии ТОИ ДВО РАН). Для калибровки были использованы поверочные газовые смеси с концентрациями метана 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm на 1% объема. Концентрации метана в морской воде приведены в нл/л (нанолитр/литр). Ошибка измерений не превышала 5%. Изотопный состав углерода метана и углерода углекислого газа определялся в лаборатории геохимии стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН на масс-спектрометре Finnigan MAT – 252, в Университете Хоккайдо (профессор Уруму Цуногаи (Urumu Tsunogai), г. Саппоро, Япония)

и в Центре морских исследований (г. Киль, Германия). Были изучены различные геохимические материалы (Гуляева, 1939; Лагунова, Гемп, 1978; Ходькова, Гемп, 1970; Шнюков и др., 1986), в том числе изотопные данные – по углероду метана и углекислого газа (Валяев и др., 1985; Гемп и др., 1970; Ершов и др., 2010; Лагунова, Гемп, 1978; Прасолов и др., 1980; Яновская и др., 1992) для объективной оценки распределения изотопно-газогеохимических параметров в районе исследования.

Определенную сложность представило некоторое разночтение в литературе терминов, касающихся генезиса метана: биогенный (иногда он же микробиальный или бактериальный), катагенный, метаморфогенный, ультратяжелый, ювенильный, термогенный, биохимический, биокаталитический и др. Часто в литературе источник метана с одним и тем же изотопным составом углерода может именоваться по-разному. Упорядочивание этих терминов к газам определенного состава, согласно цитируемым источникам, применительно к о. Сахалин приведено в (Шакиров, Сырбу, 2012). В данной работе приведена обобщенная систематизация, а при детальной интерпретации генезиса газов необходимо рассматривать каждый конкретный объект с учетом комплекса углеводородных коэффициентов. В данной работе пристальное внимание уделено грязевым вулканам о. Сахалин, поскольку их изотопно-газогеохимические особенности были исследованы с участием авторов наиболее детально. Это обусловлено в том числе тем, что метан этих объектов на сегодняшний день является наиболее изотопно «тяжелым» по углероду в районе исследования, что дает своего рода отправную точку в анализе распространения генетически разных углеводородных газов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Грязевые вулканы о. Сахалин. Газогеохимии сахалинских грязевых вулканов уделено особое внимание, поскольку в Дальневосточном регионе это уникальное геологическое явление проявлено только на Сахалине (Мельников, Ильев, 1989; Мельников, Сабиров, 1999). На острове существует две крупных грязевулканических системы – Южно-Сахалинский грязевой вулкан (ЮСГВ) и Пугачевский грязевой вулкан (ПГВ). Кроме них авторам известны также Восточный и Лесновский грязевые вулканы, которые по своей активности ближе к небольшим грязепроявлениям. Грязевулканические проявления также известны на берегу Анивского залива, и, кроме того, есть свидетельства жителей поселка Восточный (западное побережье залива Терпения, о. Сахалин) о трещинном выдавли-

вании глинистой брекчии на береговой террасе во время сейсмо-тектонической активизации (август 2006 г.).

Общеизвестно, что из разгружающихся флюидов подавляющего большинства грязевых вулканов спонтанно выделяется газовая фаза в больших объемах. В ее составе чаще всего преобладает метан, концентрация которого иногда приближается к 100%. Среди основных газов кроме метана и тяжелых углеводородных газов предельного и непредельного рядов присутствуют N_2 (как правило, несколько % об.) и CO_2 . Содержание углекислого газа обычно ниже 10-15%, но местами (Сахалин, вулканы Керчи и западного побережья Тамани) достигает 45% и более. При этом содержание углекислоты варьирует как в соседних газопроявлениях, так и во времени. Например, в различных грифонах ЮСГВ концентрация CO_2 изменялась от 54 до 95% (Валяев и др., 1985). Изменчивость относительных концентраций метана и углекислоты во времени показывает, что, по крайней мере, один из этих газов поступает в грязевулканические эманации то в большем, то в меньшем количестве. Логичнее всего это, по нашему мнению, объясняется участием в формировании грязевулканических флюидов газов из различных источников (резервуаров). Поэтому проблема определения генезиса газов питающих грязевые вулканы также тесно связана с определением глубин залегания питающих их резервуаров. В настоящее время накоплен представительный материал по изотопии углерода в основных C-содержащих газах грязевулканических флюидов. Согласно данным (Валяев и др., 1985; Валяев и др., 1982; Валяев и др., 1980), значения $\delta^{13}C$ в углероде метана варьируют от -36.6 до 61.2‰, концентрируясь главным образом в интервале от -40 до -50‰. По этому показателю метан грязевых вулканов соответствует газам близлежащих пластовых углеводородных залежей. Углекислый газ в грязевых вулканах - постоянный компонент, вошедший в состав газов в результате разнообразных процессов генерации и смешения на путях миграции. Между изотопным составом углекислого газа и его содержаниями (когда они превышают 3-6%) прослеживается закономерная корреляция, которая использована для типизации грязевых вулканов (Валяев и др., 1985). В этой же работе отмечено, что для газов грязевых вулканов характерна изотопно «ультратяжелая» по углероду углекислота, редко встречающаяся в большинстве геологических объектов. Для нее характерен широкий разброс значений $\delta^{13}C$ - от +23.4 до -36.9‰, причем в этом диапазоне выделяют несколько пиков: главный в интервале от +16 до +10‰ («ультратяжелая» CO_2) и два побочных от +2 до -2‰ («ювенильная») и

от -6 до -10‰ («метаморфогенная»). В некоторых метановых источниках, сходных по химизму и геологической позиции с грязевулканическими флюидами, наблюдается нестабильность изотопного состава углекислоты (Яновская и др., 1992). В этой связи отметим, что грязевые вулканы - очень динамичные водонапорные системы, особенностью которых является наличие газовой фазы (преимущественно метановой) на глубине. Это коренным образом отличает их от большинства газифицированных источников, в которых обособление газовой фазы происходит в приповерхностных условиях или непосредственно при разгрузке. На этапах заполнения - разгрузки грязевулканического резервуара соотношение газ-вода из-за значительных перепадов давления постоянно меняется. Многоактность дегазации-растворения CO_2 на фоне ее изотопного обмена с CO_3 - HCO_3 может быть одной из причин изменчивости состава ее углерода. Эти процессы будут усиливаться при миграции такого двухфазного флюида к поверхности из-за различий в скоростях движения жидкой и газообразной составляющей. Изменчивость $\delta^{13}C$ в CO_2 , по-видимому, будет тем сильнее, чем непостояннее и активнее режим работы вулкана. По совокупности литературных и авторских данных в целом можно выделить четыре типа газов грязевых вулканов согласно газовой специализации: метановый (азербайджанский), метаново-углекислый (ЮСГВ), углекисло-метановый переходный тип (южносахалинский, ПГВ) и углекислый (сицилийский). Отметим, что ближайшими по географическому положению к сахалинским вулканам являются грязевые вулканы на о. Хоккайдо (Chigira, Tanaga, 1997). В западной активной окраине Тихого океана также существуют подводные грязевые вулканы, происхождение некоторых из них связывают с «холодными» потоками метана (Холодов, 2002).

Наряду с ними существуют грязевые вулканы, которые выносят в толщу вод разогретые флюиды и, вероятно, углеводородные газы неорганического происхождения. Например, серпентинитовый грязевой вулкан Южный Чаморро (South Chamorro) (Ocean..., 2001; Wheat et al., 2008) находится у южного окончания Марианской островной дуги и является одним из 16 подобных вулканов в этом районе. Их происхождение связывают с геологическими процессами и потоком глубинного вещества, включая метан, обусловленными субдукцией Тихоокеанской плиты под Марианскую плиту, а температуры таких флюидов могут достигать +350°C (Wheat et al., 2008). Грязевые вулканы о. Сахалин, несмотря на признаки наличия глубинных флюидов, по газогеохимическим характеристикам в целом отличаются от вулканов подобного типа.

Особенности распределения стабильных изотопов углерода метана и углекислого газа в природных газах о. Сахалин. Для Сахалина, в отличие от других грязевулканических провинций бывшего СССР, вопрос изотопного состава углерода свободных газов до недавнего времени был слабо изучен. В работе (Валяев и др., 1980) для проб газов, отобранных в 1979 г. на ЮСГВ, приведен следующий изотопный состав: $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа составляет от -4.1 до -3.8‰ PDB, $\delta^{13}\text{C}$ метана составляет от -29.7 до -24.2‰ PDB. Грязевым вулканам о. Сахалин свойственны максимальные концентрации углекислоты среди известных грязевых вулканов современного СНГ. В разных грифонах ЮСГВ при увеличении концентрации CO_2 ее изотопный состав слегка утяжеляется, а среднее значение $\delta^{13}\text{C} = -4.3\%$ близко к таковым для гидротермальных систем и магматических вулканов. Изотопный состав CH_4 находится в диапазоне значений $\delta^{13}\text{C}$ от -24.2 до -31.4‰; среднее значение $\delta^{13}\text{C} = -29\%$ оказывается самым высоким среди всех грязевых вулканов СНГ и также близким по величине к $\delta^{13}\text{C}$ к метану гидротермальных систем.

В 2007 г. с 11 июля по 27 сентября сотрудниками ИМГиГ ДВО РАН и ТОИ ДВО РАН были проведены мониторинговые исследования ЮСГВ. По результатам анализов были изучены вариации концентраций метана, углекислого газа и суммы тяжелых углеводородных газов, а так же диаграммы по изменчивости изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ метана и углекислого газа (Ершов и др., 2011). В августе 2007 г. отбор проб был проведен спустя полчаса после землетрясения магнитудой 6.1 по шкале Рихтера в г. Невельске (Ломтев, 2010). В Южно-Сахалинске в этот момент был зафиксирован толчок силой 4.5 балла. При этом во время землетрясения (2 и 9 августа) произошел скачок концентраций основных газов: уменьшились концентрации CO_2 и увеличились — CH_4 во всех апробируемых грифонах. Так концентрации CH_4 составили около 28.1%, а CO_2 около 69.0%. В период 01.08.07–03.08.07 наблюдался резкий спад концентрации CO_2 , что по времени совпало с землетрясением; и в тоже время, возможно, произошло некоторое уменьшение доли $\text{C}^{13}\text{-CO}_2$ (невозможно сказать точнее из-за недостатка анализов). При сравнении данных изотопного состава $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}\text{-CH}_4$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}\text{-CO}_2$ обнаружилось, что пик утяжеления изотопного состава углерода CH_4 совпадает с наиболее легким изотопным составом углерода CO_2 за весь период наблюдения. Так же выявлено, что сразу после землетрясения (в пределах одного часа) суммарная концентрация углеводородных газов существенно возрастает.

Источники метана и углекислого газа ЮСГВ и ПГВ. Согласно авторским данным изотопный состав углерода метана ЮСГВ находился, как правило, в диапазоне -22 -29.6‰ PDB (в среднем $\delta^{13}\text{C} -27.1\%$ PDB, 161 анализ). Это показатель для ЮСГВ за период исследований достаточно стабилен. Детально изменчивость изотопно-газогеохимических параметров описана в (Ершов и др., 2011). Изотопный состав углерода углекислого газа составил $\delta^{13}\text{C} -4.1$ до -3.8% PDB. Представительный отбор газа на ПГВ всегда осложнен крайне пассивным выходом газов через густую грязевулканическую породу. Поэтому в 2006 г. в рамках совместного гранта РФФИ-Японское общество содействия науки, была организована международная экспедиция (рис. 1) на о. Сахалин с целью отбора газа на Южно-Сахалинском и Пугачевском грязевых вулканах для масс-спектрометрических анализов в Университете Хоккайдо. В результате экспедиции в газах Пугачевского грязевого вулкана был определен $\delta^{13}\text{C}$ метана, который составил от -16.8 до -23.1‰ PDB (10 анализов, август 2006 г.). Соотношение стабильных изотопов углерода метана обоих вулканов указывает на происхождение метана в результате термогенного преобразования органического вещества, и возможно, поступления компонентов глубинного неорганического генезиса. Согласно изотопным и другим геотермометрам глубина источника метана ЮСГВ соответствует 7-8 км при температуре +350° С (Ершов и др., 2011). Нами предлагается рассматривать грязевые вулканы Сахалина как конкретное газо-флюидное проявление в ряду других источников, контролируемых единой флюидодинамической системой, а именно — глубинной сейсмо-активной разломной зоной субмеридионального простирания (Центрально-Сахалинский разлом, ЦСР). В данном аспекте резонно предполагать, что на определенном участке Центрально-Сахалинского разлома источник углекислоты может быть один и тот же: как на ЮСГВ так и, например, на Синегорских водоминеральных источниках, соседних ключах (Аверьев, 1957) и Пугачевском грязевом вулкане (ПГВ). В этих пределах вдоль разлома закономерно изменяются содержания CH_4 и CO_2 (рис. 2).

Холодные водоминеральные источники. Вклад водоминеральных источников в газовый облик юга Сахалина рассмотрим на примере Синегорского месторождения мышьяковистых углекислых вод. Месторождение Синегорских минеральных вод расположено в 21.5 км к северо-западу от г. Южно-Сахалинска и приурочено к восточным отрогам Западно-Сахалинского хребта (Аверьев, 1957). Воды месторождения насыщены свободной углекислотой до 7.5 г/л: растворенный CO_2 — 3 г/л и спонтанный



Рис. 1. Международная экспедиция на о. Сахалин (август 2006): *а* – активный участок Южно-Сахалинского грязевого вулкана; *б* – отбор газовых проб японскими коллегами; *в* – участники экспедиции, в центре (слева направо) к.г.-м.н. Шакиров Р.Б. (ТОИ ДВО РАН) и профессор Уруму Цуногаи (Университет Хоккайдо, Япония).

CO₂ 4.5 г/л (Аверьев, 1957). Спонтанный газ представлен на 99% углекислым газом. В газовой фазе также обнаружен мышьяк в виде арсина – AsH₃ около 0,0001% от общего объема газа. Температура минеральных вод +7°C. В южной части месторождения, прилежащей к пересечению разломов, разведочной наклонной скважиной на глубине 25 и 41 м были вскрыты дайки диабазов. Автор (Аверьев, 1957) указывает, что с удалением от месторождения углекислый газ постепенно уступает место метану: относительное содержание последнего возрастает от 1.3 (скв. 19) до 91.8%. Здесь же отмечено, что происхождение углекислого газа обусловлено молодым термометарморфизмом горных пород. Изотопный состав углекислого газа для Синегорских вод представлен широким разбросом значений (от -2.0 до -22.2‰ PDB) на 5 проб¹. Такой изо-

топный состав свидетельствует как минимум о двух источниках – поступлении глубинного углекислого газа, и его образовании в результате термального воздействия на карбонатные породы. Вскрытые под Синегорскими источниками дайки диабазов – прямые доказательства интрузивного магматизма. То есть по Центрально-Сахалинскому разлому в некоторых местах внедрялись магматические тела. Термальный метаморфизм осадочных пород вероятно и есть процесс, отвечающий за генерацию CO₂ вдоль южной части разлома. Вероятно также, что и сами интрузивные тела являются поставщиком глубинного CO₂. Там, где в зону метаморфизма вовлекаются породы, насыщенные органическим веществом (вероятно верхний мел, быковская свита), к региональному источнику CO₂ добавляется генерация изотопно тяжелого метана и повышенные концентрации ТУВ. Данный вывод нуждается в заверке полевыми и экспериментальными работами вдоль южного участка Центрально-Сахалинского разлома.

¹ Гресов А.И. Разработка принципов прогнозирования внезапных выделений метана на шахтных полях Дальнего Востока со сложным геологическим строением // Отчет о НИР. Владивосток, 1996. Гос. рег. № 25-93-25/3. 389 с.

ИЗОТОПНО-ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

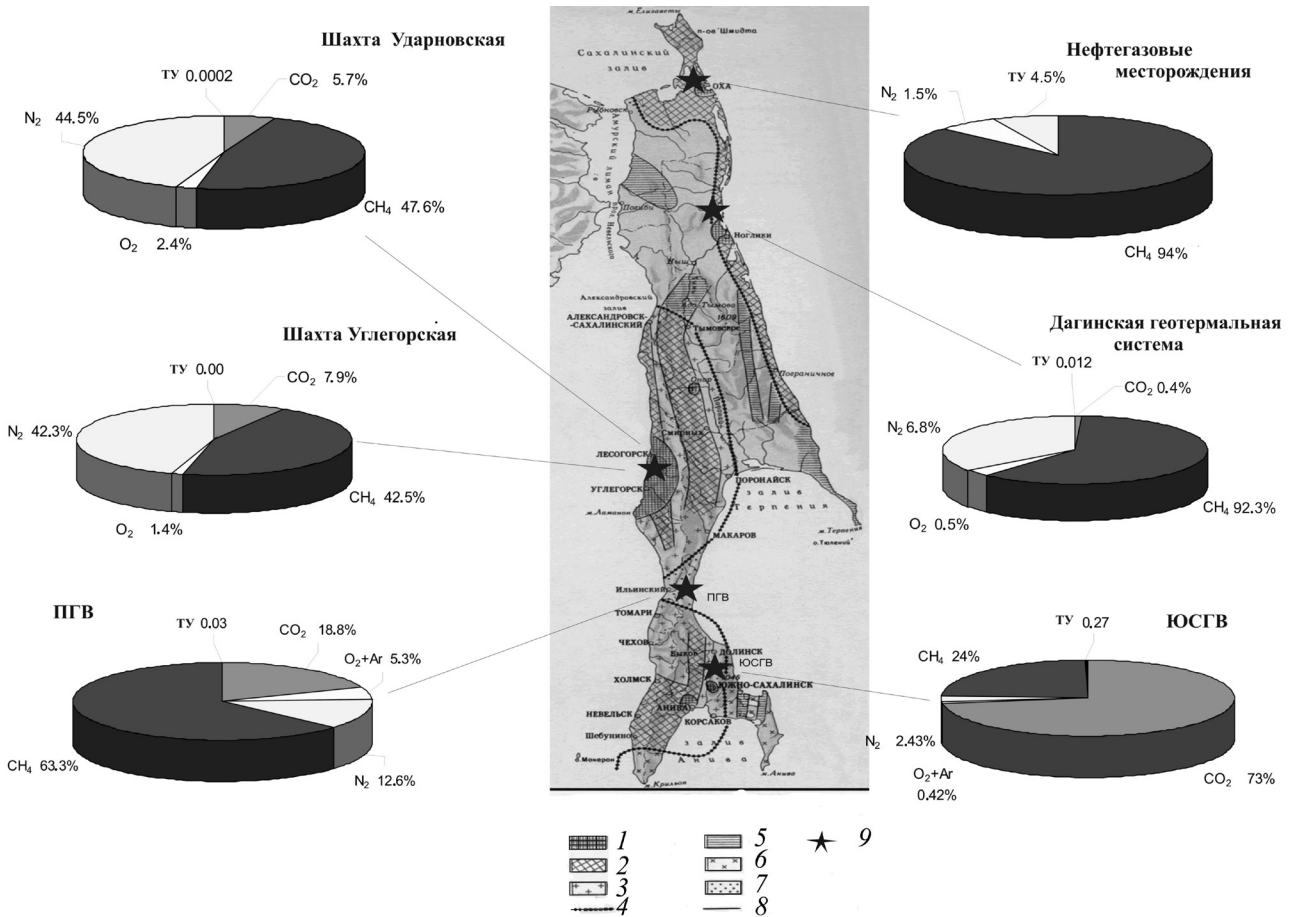


Рис. 2. Распределение основных природных газов в целевых объектах газогеохимических исследований на о. Сахалин за период 2001-2012 гг. Условные обозначения: 1 – сотрясения 7 и более баллов; 2 – наиболее опасные районы в семибалльной зоне; 3 – наименее опасные в семибалльной зоне; 4 – границы зон; 5 – наиболее опасные в шестибалльной зоне; 6 – с возможными 6-4 балльными сотрясениями от глубокофокусных очагов; 7 – наименее опасные в шестибалльной зоне; 8 – границы районов; 9 – целевые объекты исследования. Концентрации природных газов на круговых диаграммах отражают их максимальные концентрации по отношению друг к другу. ПГВ – Пугачевский грязевой вулкан, ЮСГВ – Южно-Сахалинский грязевой вулкан, ДГС – Дагинская геотермальная система.

Угольные месторождения. Были так же рассмотрены особенности распределения стабильного изотопа углерода метана и углекислоты для шахт Ударновская и Углегорская (рис. 2). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в метане варьируют в пределах от -31.1‰ до -56.7‰ . Средние показатели довольно близки и составляют -43.86‰ и -44.87‰ соответственно. Изотопный состав углекислоты данных шахт лежит в широких пределах от -7.7‰ до -30.0‰ PDB. Стоит отметить, что для Ударновской шахты характерен более легкий изотопный состав углерода CO_2 по сравнению с Углегорской. Однако, наши наблюдения, проведенные в июле 2005 года, показали, что изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа в обеих шахтах примерно одинаков и в среднем составляет: для шахты Ударновская -33.47‰ PDB, для Углегорской -33.25‰ PDB. Облегчение $\delta^{13}\text{C}$ углекислоты возможно связано с тем, что пробы 2005 г. были отобраны из поверхностных газопроявлений вероятно с примесью биогенной компоненты.

Газовые и нефтегазовые месторождения. На основе литературных данных (Кудрявцева, Лобков, 1984; Лаврушин и др., 1996) проанализирован химический и изотопный состав газа некоторых газовых месторождений. Так концентрация метана варьирует в пределах от 89.14 % до 98.98 %, содержание тяжелых углеводородов при этом невелико и не достигает 1% (среднее 0.26%). Изотопный состав углерода метана составляет от -35.3 до -53.6‰ PDB, а в среднем около -41.4‰ PDB. Это указывает на термогенное происхождение метана. Для нефтегазовых месторождений Сахалина для проб газа, отобранных в период с 1970 по 1982 гг., приведен следующий изотопный состав: $\delta^{13}\text{C}$ метана составляет от -24.2 до -53.6‰ PDB при средних значениях $\delta^{13}\text{C}$ -38.8‰ PDB.

Газоконденсатные месторождения. Поимеющимся литературным данным нами были рассмотрены газы Астрахановского и Узлового газоконденсатных месторождений (Кудрявцева, Лобков, 1984). Так концентрации метана состав-

ляют 93.87% и 92.45% соответственно. Сумма тяжелых углеводородов в среднем составила 5.1%. Согласно (Кудрявцева, Лобков, 1984) изотопный состав углерода метана практически одинаков и отличается лишь десятками процента (для Астрахановского $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4$ -32.4‰ PDB; для Узлового $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4$ -32.6‰ PDB). Приведенный изотопный состав характерен для большинства нефтяных месторождений и указывает на метаморфогенное происхождение метана.

Геотермальные системы. Изотопный и химический состав газа сахалинских геотермальных систем рассмотрен на примере Дагинской геотермальной системы (рис. 2). Основным компонентом спонтанного газа этой системы является метан (до 93% об.) с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ от -54 до -57‰ PDB (30 анализов). В 2005 г. был проведен следующий эксперимент. На $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ были выполнен анализ проб газа пузырей $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4 = -54.1‰$, термальной воды $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4 = -54.1‰$, морской воды накрывающих термы – в стороне $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4 -54.5‰$ и над самими термами в зоне смешения $\delta^{13}\text{C}_{\text{pdb}}, \text{CH}_4 -53.4‰$. Масс-спектрометрический анализ показал практически один и тот же результат изотопных отношений углерода во всех этих ситуациях. Данное наблюдение позволяет сделать несколько крайне важных выводов для понимания единства процессов газообразования в районе северо-восточного Сахалина и северо-восточного нефтегазоносного островного шельфа. Факт, что пришедшая с приливом морская вода в зоне смешения с термальными водами не изменяет изотопных соотношений углерода, указывает, что геотермальный дагинский метан, имеет тот же генезис, что и метан, насыщающий шельфовые воды (концентрации до 10000 нл/л). По приведенным соотношениям он ближе всего к Айской площади (Кудрявцева, Лобков, 1984; Лаврушин и др., 1996) и попадает в ряд нефтегазовых месторождений северного Сахалина. Это указывает, согласно любым классификациям, на преобладание термогенной компоненты в составе природного газа нефтегазоносных площадей Сахалина и ближайшей акватории. В дагинских источниках авторами также установлено наличие повышенного содержания гелия (20 ppm) и водорода (22 ppm). Гелий в данном случае указывает на значительную глубину заложения разлома, а водород на активность структуры. Необходимо отметить также схожесть химического состава газов Дагинской геотермальной системы и газовых месторождений северного Сахалина (Кудрявцева, Лобков, 1984) и его шельфа (Обжиров, 1993) – наличие метана в качестве основного компонента свободных газов (до 94 %), так называемый «сухой» газ при сумме других углеводородных газов менее

одного процента. Генезис такого газа происходит в результате анаэробного разложения органического вещества на глубинах не менее 2 км.

Газогеохимическое районирование о. Сахалин.

Обобщение особенностей распределения источников метана и углекислого газа на Сахалине позволило авторам выявить следующую закономерность: в северо-восточной и восточной части острова системы газовой разгрузки представлены главным образом метаном, при этом углекислый газ наблюдается в минимальных концентрациях. Также, собственно метановые выходы и нефтепроявления в Восточно-Сахалинских горах были обнаружены предшественниками (Алексеев и др., 1978). Напротив, в западной и юго-западной части острова существуют объекты, в которых углекислый газ является основным компонентом (грязевые вулканы, водоминеральные источники), или составляет значительную часть (угольные залежи).

Эти закономерности позволили выделить две основные эколого-газогеохимические зоны первого порядка (Шакиров, Сырбу, 2012): Метановая (северо-восточная части острова Сахалин) и Метаново-Углекислая (запад, юго-запад) (рис. 3). В дальнейшем предполагается провести детализацию этих работ, и найти геологическое объяснение такой газовой специализации. Не исключено, что высокое содержание углекислого газа в юго-западной части Сахалина в целом обусловлено особенностями развития магматизма и метаморфических процессов, сопровождаемых активным тектогенезом. С этим предположением согласуются высокие концентрации изотопа C^{13} в углероде CH_4 и CO_2 , особенно это выражено в грязевых вулканах Южно-Сахалинском и Пугачевском. Они являются одними из наиболее характерных проявлений сосредоточенной дефлюидизации земной коры на о. Сахалин. Грязевые вулканы Сахалина, как показали, в том числе и наши работы (Ершов и др., 2010; Сорочинская и др., 2008), в периоды интенсивных извержений выбрасывают газообразные, жидкие и твердые продукты, по составу резко отличающиеся от поставляемых при обычных условиях. Основу газового потока из грязевых вулканов составляют метан и углекислый газ, баланс между которыми значительно меняется в периоды активизаций-стагнаций.

Распределение метана на восточном и юго-восточном шельфе о. Сахалин. В океане обычно выделяют три основных типа метана согласно изотопному составу углерода: современный биогенный метан осадков с $\delta^{13}\text{C} = -58.2-87.0‰$; ископаемый метан осадочных отложений различного возраста, поступающий в океан

ИЗОТОПНО-ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

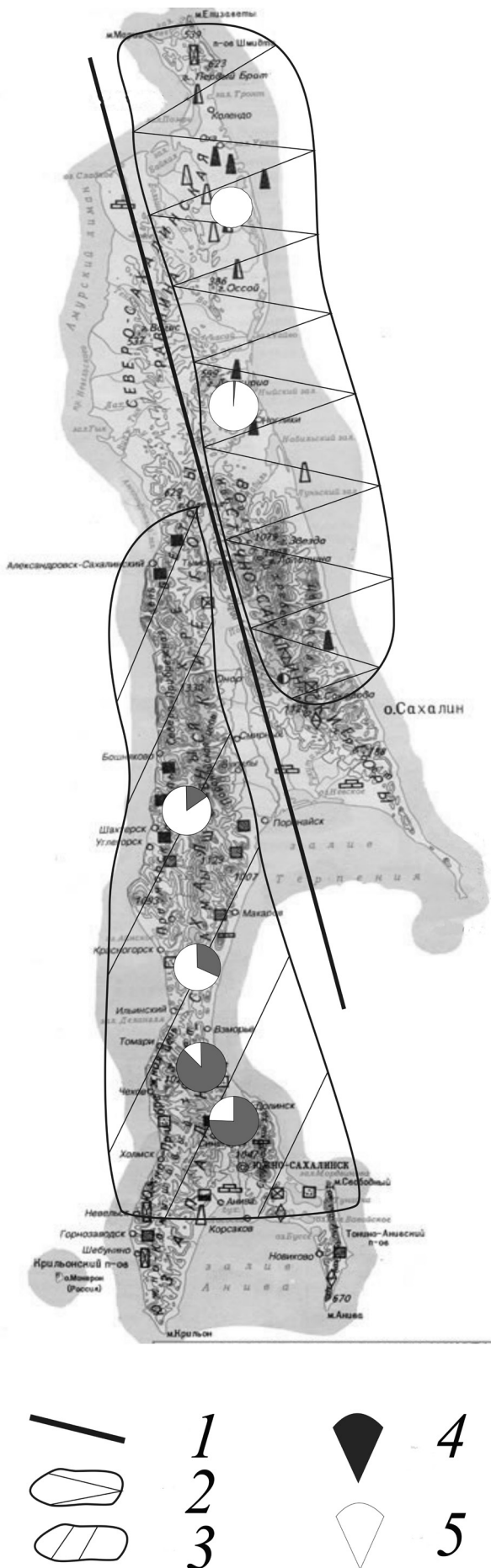


Рис. 3. Схема газогеохимического районирования острова Сахалин. Условные обозначения: 1 – граница Метановой и Углекислотно-Метановой газогеохимических зон; 2 – распространение нефтегазовых месторождений; 3 – распространение угольных месторождений; 4 – углекислый газ в круговых диаграммах; 5 – метан в круговых диаграммах.

в составе сипов – холодных источников с $\delta^{13}\text{C} = -43-71\%$; абиогенный метан гидротермальных флюидов рифтовых зон с $\delta^{13}\text{C} = -15-18.2\%$ (Иванов и др., 1992). Заметно, что в этом ряду должен присутствовать компонент с изотопным составом $-20 - -40\%$. В этот диапазон входят термогенные и метаморфогенные типы метана, которые были обнаружены авторами в осадках и в растворенном виде в морской воде присахалинского шельфа. Нами была составлена карта распределения выходов природного газа разного генезиса на тектонической основе из работы (Харахинов, 1998), которая наглядно показывает закономерности распространения сосредоточенной и площадной разгрузки метана на о. Сахалин и прилегающей акватории Охотского моря (рис. 4).

Северо-Сахалинский прогиб. Обнаружение в водах мелководного северо-восточного шельфа о. Сахалин сквозного устойчивого аномального поля метана 1000-4000 нл/л на протяжении 1998-2004 гг. объясняется потоком метана из мощных осадочных отложений над многочисленными нефтегазоносными и возможно нефтегазоносными структурами. Поступление метана со дна широкой площади северо-восточного и восточного шельфа о. Сахалин обусловлено наличием здесь многочисленных разрывных нарушений, осложняющих локальные структуры (рис. 4а). В пределах рассматриваемого прогиба на С-В побережье о. Сахалин расположена описанная выше Дагинская геотермальная система. Она контролируется субмеридиональной разломной зоной (рис. 4а) и представляет собой площадное пузырьковое поступление из небольших газовых кратеров (до 1.5-3 м в диаметре), относительно равномерно рассеянных по дну. Газ пузырей состоит в основном из метана: 92% об., что хорошо согласуется с существованием сквозных устойчивых аномальных полей концентраций метана (АПКМ) в толще вод С-В мелководного шельфа о. Сахалин. В виде примесей зафиксированы также этан, пропан и бутан. Изложенное выше позволяет предположить, что аномалии метана на шельфе могут формироваться благодаря выходам природного газа, аналогичных Дагинским. Это предположение подкрепляется наличием на С-В шельфе о. Сахалин мелководной структуры подобной грязевому вулкану расположенной в 80 км на С-СВ от Дагинского газопроявления.

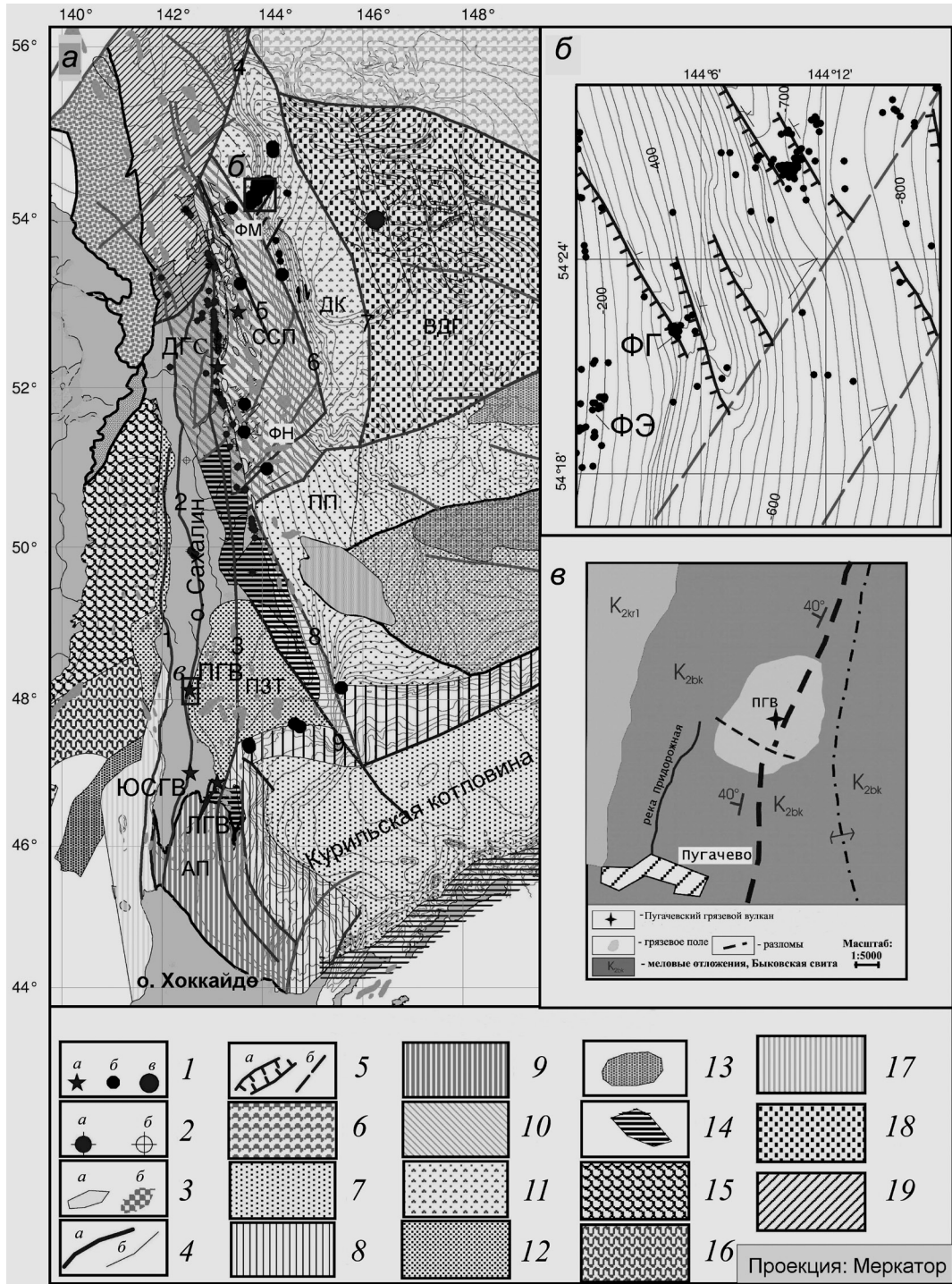


Рис. 4. Расположение выходов природного газа и грязевых вулканов в районе исследований (а) на схеме тектонического районирования В.В. Харахинова (1998); б – расположение факелов на структурной схеме участка с приповерхностными скоплениями газогидратов в осадке; в – структурное положение Пугачевского грязевого вулкана. Условные обозначения: 1: а – грязевые вулканы, б – факелы (ФМ – «Миллениум», ФН – «Николь», ФГ – «Гизелла», ФЭ – «Эрвин»), в – выход метана во впадине Дерюгина (участок «Баритовых Холмов»); 2: а, б – поверхностные нефте- и газопроявления; 3: а – нефтегазовые и газоконденсатные месторождения, б – участок газовых факелов, в – локальные структуры; 4: а – глубинные разломы и разломные зоны (1 – Западно-Сахалинская РЗ, 2 – Центрально-Сахалинская, 3 – Хоккайдо-Сахалинская, 4 – Западно-Охотская, 5 – Восточно-Сахалинская, 6 – Западно-Дерюгинская, 7 – Восточно-Дерюгинская, 8 – Пограничная (Пограничный надвиг), 9 – Вальзинская), б – разрывные нарушения; 5: а – системы взбросов и сбросов, б – сдвиги (предп.); 6 – Центрально-Охотский массив; 7 – Пограничный прогиб; 8 – континентальный склон; 9 – Анивский прогиб; 10 – Северо-Сахалинский прогиб; 11 – Дерюгинская котловина; 12 – прогиб залива Терпения; 13 – поднятия; 14 – зоны абразии; 15 – Северо-Татарский прогиб; 16 – Южно-Татарский прогиб; 17 – прогиб Исикари; 18 – Восточно-Дерюгинский грабен; 19 – Шмидтовская складчато-сдвиговая зона.

Источники метана на присахалинском шельфе. Масс-спектрометрические анализы метана, растворенного в водах присахалинского шельфа в пределах Северо-Сахалинского прогиба были выполнены в проекте КОМЭКС (Россия – Германия) в период 1998-2004 гг. Согласно результатам (52 определения изотопного состава углерода) метан шельфа представлен смесью ярко выраженной термогенной компоненты ($\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4 -35\% \text{ PDB}$) и микробиального газа ($\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4 -77 \text{ ‰ PDB}$) с преобладанием термогенного (нефтяного) газа. В данном диапазоне находится метан Дагинской геотермальной системы с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ от -54 до $-57\% \text{ PDB}$, указывая на результирующую смесь термогенного и микробиального газа. В 2008 г. в ходе выполнения 48 рейса НИС «Академик М.А. Лаврентьев» были взяты пробы донных отложений на шельфе в районе полуострова Шмидта и на СВ склоне о. Сахалин. Масс-спектрометрический анализ экстрагированного газа выявил четкое наличие метана с изотопным составом характерным для термогенного газа: $\delta^{13}\text{C}$ от -30.1 (глубина 89 м) так и со значениями, типичными для микробиального газа $-79.4\% \text{ PDB}$ (16 проб). Характерно, что метан с легким изотопным составом углерода (микробиальный газ) чаще обнаруживался на глубоководных станциях. Изотопный состав углерода углекислого газа показал меньший разброс $\text{C}^{13}\text{-CO}_2$ от -15.9 ‰ PDB до -23.9 ‰ PDB . По этому показателю углекислый газ морских осадков сильно «облегчен» относительно углекислого газа сахалинский грязевых вулканов и может быть характерен для аутигенных карбонатов. Согласно современным данным, источником такой углекислоты может быть органическое вещество, разлагаемое в ходе постседиментационного погружения вмещающих отложений на глубину несколько метров ниже поверхности дна (Расулов, 2010).

Прогиб залива Терпения. Основным источником метана, по-видимому, здесь являются нефтегазоносные структуры. В открытой части залива закартированы локальные структуры, контуры которых расположены среди надвигов, взбросов и сбросов (рис. 5). Наблюдаемое нами устойчивое сквозное АПКМ в мелководной части залива наиболее естественно объясняется миграцией метана по зонам разломов из нефтегазоносных и предположительно нефтегазоносных пород, что подтверждается обнаружением в районе бровки шельфа залива нескольких акустических аномалий типа «факел» (рис. 5).

Анивский прогиб. В этом районе сеть разломов не является частой, и здесь известно всего около десятка локальных структур (рис. 5). Слои осадочных пород без размыва слагают верхнюю

часть осадочного разреза (Снеговской, 1997), что характеризует менее благоприятную обстановку для эмиссии метана в толщу вод. Однако обнаружение вблизи разрывных нарушений аномалий метана порядка 600 нл/л в придонном слое свидетельствует, что его подток из донных отложений, хоть и слабый, но существует. Согласно данным (Куделькин и др., 1986) во внутренних частях и склоне Анивского прогиба в осадочных комплексах на глубинах от 300 м встречаются прослой и линзы углей. В этом случае уголь может быть дополнительным источником, а надвиги и сбросы (рис. 5) дополнительными каналами для эмиссии метана. Этим можно объяснить невысокие, но сквозные АПКМ порядка 200-500 нл/л, которые обнаруживались нами неоднократно.

Пограничный прогиб. Субвертикальная миграция метана из осадков возможна на широкой площади абразионной террасы в Пограничном прогибе. В первую очередь это подтверждается наблюдениями на шельфе восточнее мыса Терпения придонных аномалий метана (1000-2000 нл/л). Здесь, в процессе тектонических движений западного борта кайнозойского бассейна седиментации, была сформирована флексура (Соловьев и др., 1979), в которой осадочные породы палеогенового возраста обнажаются на морском дне в западной части прогиба и образуют абразионную террасу (рис. 5). Южнее м. Белингаузена до поверхности дна прослеживается горизонт (Соловьев и др., 1979), вероятно отражающий кровлю борской свиты (ранний миоцен), которая подстилается пиленгской свитой (олигоцен). В районе юго-восточного Сахалина в пределах Пограничного прогиба пиленгская и нижняя часть борской свиты нефтеносны (Окружное месторождение (Lindquist, 2000), при этом основной объем нефти сосредоточен в органогенно-кремнистых преимущественно кристобалитсодержащих породах. Благодаря обильной трещиноватости они являются хорошими коллекторами для углеводородов. Таким образом, слои осадочных пород, смятые в складки и срезанные волновой эрозией, могут быть каналом для субвертикальной миграции углеводородных газов, вероятно, генерирующихся в основании осадочного чехла Пограничного прогиба. Мощность последнего достигает 2-3 км и достаточна для образования углеводородов.

Подобные геолого-структурные условия, благоприятные для поступления метана, могут быть на шельфе и с восточной стороны Тонино-Анивского полуострова. Здесь на станции 311, 1989 г. (глубина 100 м) была обнаружена придонная аномалия метана 1320 нл/л также над зоной абразии (рис. 3), подтверждаемой разрезами НСП (Снеговской, 1997).

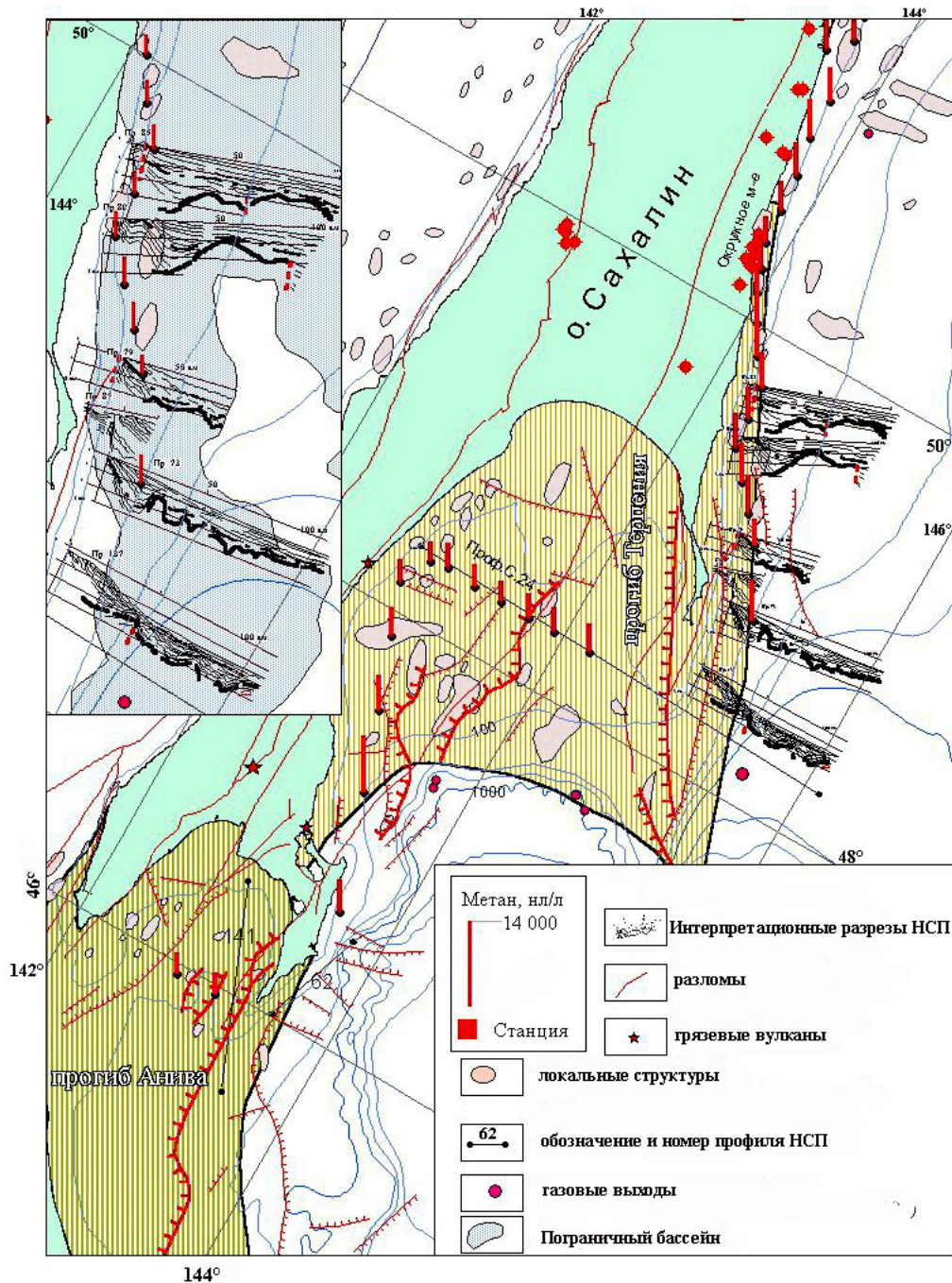


Рис. 5. Распределение аномалий метана в придонном слое юго-восточного шельфа о. Сахалин по результатам рейса НИС «Морской Геофизик», 1989 г., включая заливы Терпения и Анива. Жирные зубчатые линии обозначают фронтальные части надвигов, тонкие зубчатые – сбросы. Столбчатые диаграммы концентраций метана (нл/л) даны в логарифмической шкале. Приведены некоторые профили непрерывного сейсмического профилирования (НСП) (Снеговской, 1997).

ВЫВОДЫ

1. Изотопный состав углерода углекислого газа ($\delta^{13}\text{C} - 2.8$ до -2.7% PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ метана ($- 27.0\%$ PDB), отобранных на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, указывает на образование этих газов в результате глубинного термогенного преобразования органического вещества.

2. Для Дагинского геотермального месторождения основным компонентом спонтанного

газа является метан с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ от -54 до -57% PDB, образование которого происходит в результате анаэробного разложения органического вещества с участием сульфатредуцирующих и метанобразующих бактерий.

3. Грязевой вулканизм о. Сахалин возможно связан с глубинным магматизмом. Источником грязевулканических газов является кора. Аномальный прогрев ее участков - термальный метаморфизм активизирует преобразование

рассеянного органического вещества (термодеструкция). Эти процессы и приводят к масштабной генерации высокотемпературных (изотопно-тяжелых) С-содержащих газов сахалинских грязевых вулканов.

4. Связь газогеохимического режима с геодинамикой региона и сейсмической активностью разломных зон существует, и землетрясения могут оказывать влияние на ускорение начала проявлений извержений, ослабляя зоны продвижения газов к поверхности. Однако, одна из основных задач — предсказание землетрясений, пока так и остается не решенной.

5. После землетрясений, зарегистрированных в г. Невельск 2 и 8 августа 2007 г. изменились концентрации основных газов, а именно уменьшились концентрации CO_2 и увеличились - CH_4 во всех апробируемых грифонах в среднем на 2%. После землетрясения 9 августа был зарегистрирован еще один скачок концентрации метана на всех грифонах ЮГСВ.

6. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ метана и углекислого газа лежащий в пределах от -55‰ до -35‰, а так же высокое содержание тяжелых УВ (до десятков процентов) в угленосных толщах Сахалина (на примере шахт Ударновская и Углегорская), позволяет сказать, что это газы катагенетического происхождения, возникающие в результате преобразования углистого органического вещества, заключенного в осадочных породах.

7. По совокупности имеющихся данных можно наметить, что на о. Сахалин в направлении с севера на юг идет утяжеление изотопного состава углерода метана и лежит в пределах от -58,8‰ (для Дагинского геотермального месторождения) до -27,1‰ (для ЮСГВ). Для уточнения этой особенности, в дальнейшем планируется провести газогеохимическую и изотопную съемку на острове.

8. Тектонические прогибы и ограничивающие их разломы являются основными факторами, определяющими геолого-структурное положение локальных выходов и площадных просачиваний термогенного метана в западной части Охотского моря и на о. Сахалин. Наземные поверхностные нефте- и газопроявления на о. Сахалин также расположены вдоль субмеридиональных разломов. Многочисленные выходы метана на С-В склоне о. Сахалин трассируют локальные разломы, занимающие текущее положение к крупным субмеридиональным разломным зонам. При этом основные скопления факелов, как и грязевые вулканы на о. Сахалин, расположены в узлах пересечений разнонаправленных разломов. Зоны абразии, в пределах которых слои пород складчатых нефтегазоносных или потенциально нефтегазоносных структур

подвергнуты волновой эрозии в области шельфа, могут являться не менее, а, возможно, и более значимыми каналами для подводной разгрузки метана в Охотском море по сравнению с разрывными нарушениями.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8319 «Нетрадиционные ресурсы метана Дальнего Востока России: распределение, генезис, промышленное значение, экология», а также в рамках ФЦП «Мировой Океан», гранта ДВО РАН (12-III-A-07-139) и гранта Президента РФ (МК-332.2011.5). Газохроматографические анализы выполнены при участии О.Ф. Верещагиной и к.г.-м.н. Е.В. Коровицкой, в отборе проб на о. Сахалин участвовали к.г.-м.н. Н.Л. Пестрикова и м.н.с. А.Л. Веникова (ТОИ ДВО РАН). Лаборатория газогеохимии ТОИ ДВО РАН имеет Свидетельство Росстандарта № 49 от 01 августа 2012 г.

Авторы выражают благодарность рецензентам за конструктивные замечания.

Список литературы

- Аверьев В.В.* Углекислые мышьяковистые воды на Южном Сахалине // Бюллетень общества исп. природы. Отдел Геологии. 1957. Т. XXXII (3). С. 143-149.
- Алексеев Ф.А., Войтов Г.И., Лебедев В.С., Несмелова З.Н.* Метан. М.: Недра, 1978. 310 с.
- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др.* Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 85-86.
- Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Прохоров В.С., Титков Г.А.* О зональности изотопного состава углерода газов грязевых вулканов и ее тектоническом контроле // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 5. С. 1222-1225. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М: Недра, 1968. 226 с.
- Валяев Б.М., Прохоров В.С., Гринченко Ю.И. и др.* Изотопный состав углерода газов грязевых вулканов юга СССР в связи с их генезисом // ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 6. С. 1459-1460.
- Гемп С.Д., Дуброва Н.В., Несмелова З.Н. и др.* Изотопный состав углерода углеродсодержащих газов (CH_4 и CO_2) грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1970. № 2. С. 243-247.
- Гресов А.И., Обжиров А.И., Шакиров Р.Б.* Метаноресурсная база угольных бассейнов Дальнего Востока России и перспективы ее промышленного освоения. Том I. Углеметановые бассейны Приморья, Сахалина и Хабаровского края. Владивосток: Дальнаука, 2009. 246 с.

- Гуляева Л.А. Бор грязевых вулканов // Результаты исследований грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. Л.: Изд-во АН ССР, 1939. С. 103-123.
- Фор Г. Основы изотопной геологии. Перевод с англ. И.М. Горохова, Ю.А. Шуколюкова. М: Мир, 1989. 589 с.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Мельников О.А., Копанина А.В. Вариации параметров грязевулканической деятельности и их связь с сейсмичностью юга острова Сахалин // Региональная геология и металлогения. 2010. № 4. С. 49-57.
- Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов южно-сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // ДАН. 2011. Т. 440. № 2. С. 256-261.
- Иванов М.В., Леин А.Ю., Гальченко В.Ф. Глобальный метановый цикл в океане // Геохимия. 1992. № 7. С. 1035-1045.
- Куделькин В.В., Савицкий В.О., Карпей Т.И., Болдырева В.П. Структура и эволюция осадочного чехла присахалинского обрамления Южно-Охотской котловины // Тихоокеанская геология. 1986. № 4. С. 3-13.
- Кудрявцева Е.И., Лобков В.А. Изотопный состав углерода метана как критерий прогнозирования дифференцированных залежей углеводородов // Тихоокеанская геология. 1984. № 3. С. 117-120.
- Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, гидрохимическим и геологическим данным) // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 6. С. 625-647.
- Лагунова И.А., Гемп С.Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Советская геология. 1978. № 8. С. 108-125.
- Ломтев В.Л. Деформации Невельского (02.08.2007 г., М-6,1) шельфового землетрясения (ЮЗ Сахалин) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2010. № 2. С. 35-46.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // Тихоокеанская геология. 1989. № 3. С. 42-49.
- Мельников О.А., Сабиров Р.Н. Новые данные о современном состоянии бывлой активности Южно-Сахалинского газодогрязевого вулкана (о. Сахалин) // Тихоокеанская геология. 1999. Т. 18. № 3. С. 37-46.
- Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
- Прасолов Э.М., Лобков В.А., Якуцени В.П. Интенсивность и глубина генерации метана в земной коре (по изотопным данным) // ДАН СССР. 1980. Т. 252. № 6. С. 1476-1479.
- Расулов А.Т. Источник углерода углекислого газа изотопно-тяжелых конкреционных карбонатов // Литосфера. 2010. №2. С.130-134.
- Снеговской С.С. Особенности осадконакопления и формирования шельфа юго-восточного Сахалина // Тез. докл. Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого океана с Евразией. Южно-Сахалинск. 1997. Т. 4. С. 79-89.
- Соловьев С.Л., Туезов И.К., Снеговской С.С. и др. Глубинное строение Охотоморского шельфа Центрального Сахалина // Геология и геофизика. 1979. № 3. С. 104-116.
- Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. и др. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о. Сахалин // Вестник ДВО РАН. 2008. № 4. С. 58-65.
- Харахинов В.В. Тектоника Охотоморской нефтегазоносной провинции: Дисс. докт. геол.-мин. наук. Оха-на-Сахалине, 1998. 77 с.
- Ходькова И.А., Гемп С.Д. Распространение лития, рубидия и цезия в водах и твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геохимия. 1970. № 12. С. 1495-1503.
- Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 3. С. 227-241.
- Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С. Природные источники метана и углекислого газа на о. Сахалин и их вклад в формирование эколого-газогеохимических зон // Геоэкология. 2012. № 4. С. 344-353.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, 1986. 148 с.
- Яновская Т.С., Войтов Г.И., Карпов В.П. и др. Временные нестабильности химического и изотопного состава газов минеральных источников Аджи (Дагестанский клин) // ДАН. 1992. Т. 324. № 1. С. 81-86.
- Etheridge D.M., Steele L.P., Francey R.J., Langenfelds R.L. Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emission and climatic variability // Geophys. Res. 1998. V. 103. № D13. P. 15979-15993.
- Chigira M., Tanara K. Structural features and the history of mud volcanoes in southern Hokkaido, northern Japan // Journal of Geological society Japan. V. 103. №. 8. 1997. P. 781-791.
- Lindquist S.J. The North Sakhalin Neogene Total Petroleum System of Eastern Russia. Open-File Report 99-50-O. U.S. Geological Survey, Denver. 2000. 18 p.

- Matsumoto R., Ryu B.-J., Lee S.-R et al.* Occurrence and exploration of gas hydrate in the marginal seas and continental margin of the Asia and Oceania region. *Marine and Petroleum Geology*. 2011. Vol. 28. Pp. 1751-1767.
- Ocean Drilling Program. Leg 195. Preliminary Report. Seafloor Observatories and the Kuroshio Current. 2 March-2 May 2001. Site 1200: Serpentine Mud Volcano Geochemical Observatory: Geological Setting. Retrieved 28 July 2010.
- Wheat C.G., Fryer P., Fisher A.T. et al.* Borehole observations of fluid flow from South Chamorro Seamount, an active serpentinite mud volcano in the Mariana forearc // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 267. P. 401-409.
- Wiessenburg D.A., Guinasso N.L.* Equilibrium Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Hydrogen in Water and Sea Water // *Journal of Chemical Engineering Data*. 1979. V. 24. № 4. P. 356-360.

ISOTOPE-GASGEOCHEMICAL FEATURES OF METHANE AND CARBON DIOXIDE DISTRIBUTION ON SAKHALIN ISLAND AND ADJACENT SHELF OF THE SEA OF OKHOTSK

R.B. Shakirov, N.S. Syrбу, A.I. Obzhirov

V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute Far eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 690041, Vladivostok, Baltiyskaya Str., 43; ren@poi.dvo.ru

The present paper gives the approved interpretation of the basic gas geochemical and geological-tectonic relationships of occurrence and distribution of ascending gas currents with various genesis types on Sakhalin Island and adjoining shelf. Basing on author's research and as well as on the analysis of archival and literary materials, zones of the first order were marked out on Sakhalin Island: a methane zone (the northeastern part of Sakhalin Island) and a carbon-dioxide-methane zone (west, southwest). The article shows that on a shallow shelf the areal leakages of methane with a high share of thermogenic component ($\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ up to -35‰ PDB) are widely spread. The presented results of isotope gas geochemical research are important in fundamental aspects of an origin and dispersion of natural gases and ecological-applied aspects – gas hazard reduction in the populated areas.

Keywords: methane, carbon dioxide, Sakhalin Island, shelf, gasgeochemistry.