

## Особенности генезиса метана газогидратов в дальневосточных морях

ШАКИРОВА М.В.<sup>1</sup>, СОКОЛОВА Н.Л.<sup>2</sup>, МАЛЬЦЕВА Е.В.<sup>2</sup>,  
ТЕЛЕГИН Ю.А.<sup>2</sup>, ХОЛМОГОРОВ А.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток  
natap81@mail.ru, mvovna@mail.ru

**Аннотация.** Метан является одним из важных представителей органических веществ в воздушной оболочке Земли. Помимо усиления парникового эффекта увеличение содержания метана в атмосфере может влиять на сокращение концентрации озона в ней, а роль озонового слоя в жизни планеты важна. Одним из важнейших звеньев цикла метана и сопутствующих его потокам других газов являются газовые гидраты. Отношения стабильных изотопов углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) метана и его гомологов – объективные характеристики гидратообразующих газов и связанных с ними газогеохимических полей. Важнейшее значение в оценке изотопных эффектов природных соединений имеет масс-балансное соотношение генетически разнородных соединений. Вопрос масс-балансного эффекта в формировании газогеохимических полей и газогидратов рассмотрен в рамках данной работы. В статье показано, что газогидратоносность Охотского и Японского морей следует рассматривать как проявление газогеохимического зонирования миграции углеводородных газов от их термогенных источников, предопределенных наличием нефтегазоматеринского вещества, тектоническим фактором и сейсмической активностью в регионе. В отдельных случаях вулканическая активность также способна влиять на газовый состав газогидратоносных осадков и газогидратов. Газогидратоносность окраинных морей в целом обусловлена потоками миграционных и микробных газов, которые концентрируются в зонах пересечений разломов на бортах тектонических прогибов. Признаки термогенных флюидов и многоярусное залегание газогидратов указывают на их возобновляемость и возможность использования как важных индикаторов цикла метана и углерода. Основными источниками миграционных углеводородных газов являются нефтегазоносные и угленосные толщи, в зонах проницаемости существует вклад глубинных компонентов.

**Ключевые слова:** метан, газогидраты, источники метана, масс-балансный эффект, дальневосточные моря.

## The features of methane genesis of the gas hydrates in the Far Eastern Seas

SHAKIROVA M.V.<sup>1</sup>, SOKOLOVA N.L.<sup>2</sup>, MAL'TSEVA E.V.<sup>2</sup>, TELEGIN Y.A.<sup>2</sup>,  
KHOLMOGOROV A.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Pacific Geographical Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok

<sup>2</sup> V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok  
natap81@mail.ru, mvovna@mail.ru

**Abstract.** Methane is one of the important representatives of the organic substances in the atmosphere. In addition to enhancing the greenhouse effect, an increase in methane content in the atmosphere can affect the decrease in the ozone concentration in it, and the role of the ozone layer in the life of the planet is important. Gas hydrates are among the most important links in the methane cycle and the accompanying flows of other gases. The ratios of stable carbon isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of methane and its homologues are the objective characteristics of hydrate-forming gases and associated

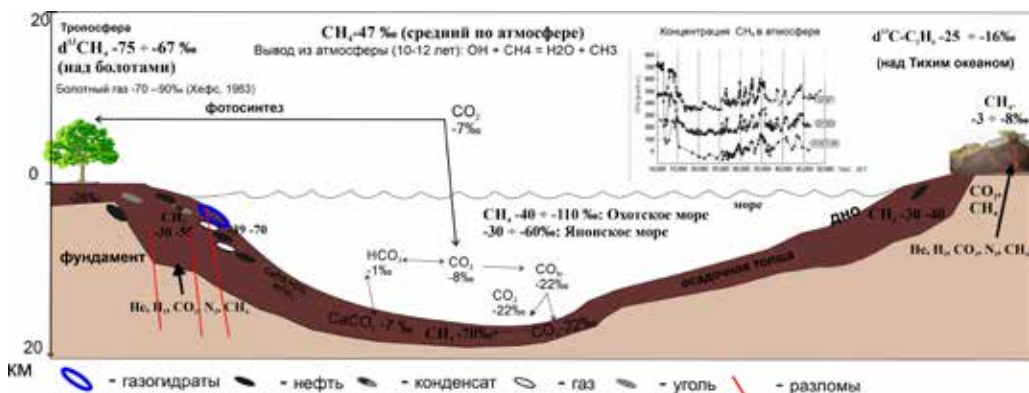
gasgeochemical fields. The mass balance ratio of genetically dissimilar compounds is an importance in assessing the isotope effects of natural compounds. The issue of the mass balance effect in the formation of gasgeochemical fields and gas hydrates is considered within the framework of this paper. It is shown that gas hydrate content in the Seas of Okhotsk and Japan should be considered as a manifestation of gas-geochemical zoning of hydrocarbon gases migration from their thermogenic sources based on a source substance, the tectonic factor and seismic activity in the region. In some cases, volcanic activity can also affect the gas composition of gas-hydrate-bearing sediments and gas hydrates.

The gas-hydrate content of marginal seas is generally determined by the flows of migration and microbial gases, which are concentrated in the zones of intersections of faults on the sides of tectonic deflections. Signs of thermogenic fluids and multi-level occurrence of gas hydrates indicate that they are renewable and can be used as important indicators of the methane and carbon cycle. The main sources of migration of hydrocarbon gases are oil and gas-bearing and coal-bearing strata, and in the zones of permeability there is a contribution of deep components.

**Keywords:** methane, gas hydrates, methane sources, mass-balance effect, the Seas of Far East.

## Введение

В последние годы изучение рассеяния метана стало одним из самых актуальных направлений. Это связано с увеличивающимся ростом знаний о влиянии его потоков и сопутствующих газов на ряд геохимических (аутигенное минералообразование), биологических (формирование донных сообществ микро- и макроорганизмов) и экологических (повышение концентрации парниковых газов) процессов. С потоками метана вовлекаются в миграцию тяжелые углеводородные газы, гелий, радон и др. В этой связи очень важным направлением является изотопная геохимия углерода в нефтегазовой геологии, развитие хроматографических и масс-спектрометрических методов, которые расширили возможности изотопно-газогеохимических исследований [1–4]. В этих и других работах установлено, что углеродсодержащие соединения несут генетическую изотопную метку – характерное распределение стабильных изотопов углерода, дающую возможность диагностики условий их происхождения и преобразования. При этом продукты их преобразования (в том числе метан и его гомологи) продолжают нести эту метку до поверхности земли, морского дна и даже толщи вод и атмосферы. Например, метан продолжает сохранять свои изотопные характеристики и в атмосфере, в которой он является наиболее распространенным представителем органических веществ. Например, в верхней тропосфере Сибири, где выявлено два основных ареала: «болотный»  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  -75 ÷ -67 ‰ и «газонефтяной» около -47 ‰. Последнее значение при этом считается средним для атмосферы [5]. Результаты этих и других исследований позволяют выделить в глобальном цикле углерода его неотъемлемую составляющую – цикл метана (рис. 1). Одним из важнейших звеньев цикла метана и сопутствующих его потокам других газов (газообразных гомологов, гелия, водо-



**Рис. 1.** Схема основных элементов природного цикла метана и изотопные отношения цикла углерода в окраинных морях. Составлено на основе литературных данных [5–8], с дополнениями авторов

**Fig. 1.** Diagram of the main elements of the natural methane cycle and isotopic ratios of the carbon cycle in the marginal seas

рода, углекислого газа и др.), но недостаточно исследованным, являются газовые гидраты (газогидраты). Отношения стабильных изотопов углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) метана и его гомологов являются одними из объективных характеристик гидратообразующих газов и связанных с ними газогеохимических полей. Важную роль в оценке генезиса углеводородных газогеохимических полей также играют качественные и количественные газогенетические критерии, но в данной статье они не рассматриваются.

На современном этапе развития науки повышенный интерес к газогидратам связан также с пониманием их значительной роли в глобальных и региональных природных процессах. Метан как неотъемлемая часть газовых гидратов является и наиболее важным представителем органических веществ в атмосфере. Помимо усиления известного всем парникового эффекта увеличение содержания метана в атмосфере может влиять на сокращение концентрации в ней озона, основного постоянного газового компонента атмосферы, способного поглощать ультрафиолетовое излучение. Опасность последнего заключается в том, что достаточно большая энергия позволяет ему разрывать химические связи в нуклеиновых кислотах организмов, нарушать генетический код и провоцировать мутации. Очевидно, увеличение содержания метана наряду с прочими компонентами в воздушной оболочке Земли способно влиять на протекание химических процессов в последней, что может привести и приводит к ухудшению экологической ситуации на Земле (природные катаклизмы – наводнения, засухи и пр.).

Целью настоящей работы является рассмотрение ключевых вопросов генезиса углеводородных газов газогидратоносных осадков дальневосточных морей на основе авторских и литературных материалов.

В настоящее время взаимосвязь глубинных углеводородных флюидов и нефтегазоносность мезозойского кристаллического фундамента северо-восточного и восточного шельфа Сахалина (Северо-Сахалинский и Пограничный прогибы) установлена и обсуждается как в научных [9], так в научно-производственных работах [10]. Следует отметить важнейшее значение распространения ультраосновных пород, с которыми чаще всего ассоциируются скопления углеводородов (рис. 2). Тела ультраосновных пород, например, картируются на промышленно-нефтегазоносном южном привьетнамском шельфе и склоне [11].

При проведении лабораторных исследований брекчированных серпентинитов Окружного месторождения (60 км на юго-запад от Киринского блока) были установлены характеристики битуминозности, свойственные терригенным коллекторам северного Сахалина. Разуплотненные серпентиниты вскрыты на всем протяжении северо-восточного (СВ) шельфа Сахалина (рис. 2), при этом наиболее перспективными являются зоны серпентинитового меланжа, заполняющего межблоковые полости [10]. В целом зоны серпентинитовых пород океанической коры являются признанным источником углеводородов [12].

Масс-балансный эффект в формировании газогеохимических полей и газогидратов. Важнейшее значение в оценке изотопных эффектов природных соединений имеет масс-балансное соотношение генетически разнородных соединений. Для его расчета существует фундаментальное уравнение [13]:  $r_i c_T = r_1 c_1 + r_2 c_2 + \dots + r_n c_n$  (1), где  $r$  является относительной распространенностью изотопа в пробе  $i$ , которая выражается для углерода:  $^{13}\text{R}_i = ^{13}\text{C}/^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}$ , где  $c_1; \dots; c_n$  – это молярные доли интересующего элемента (или химического вещества) от 1 до  $n$  (сумма обозначена  $T$ ). Это уравнение необходимо для высокоточного расчета масс-баланса (до четвертого и более знаков). В измерениях изотопного состава углерода природного метана аналитическая точность достигает первого знака после запятой (% VPDB<sup>1</sup>). Так как для изучения генетических изотопных меток метана или дру-

---

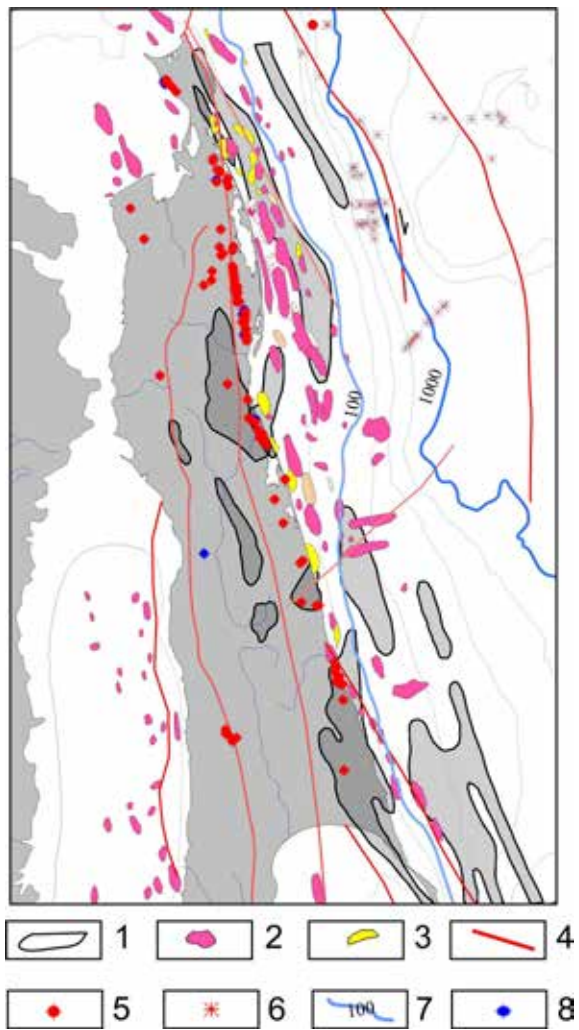
<sup>1</sup> Стандартным образцом для оценки  $\delta^{13}\text{C}$  является «Pee Dee Belemnite» (PDB) из морских окаменелостей мелового периода *Belemnitella americana* формации PeeDee в Южной Каролине. Эти образцы имеют аномально высокое отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (0,0112372) и приняты в качестве эталона нулевого значения  $\delta^{13}\text{C}$ . Использование этого стандарта приводит к отрицательным значениям  $\delta^{13}\text{C}$  для обычных материалов. Стандартные образцы используются для верификации точности методов масс-спектропии. Из-за того, что масс-спектропия получает все большее распространение, ощущается недостаток стандартных образцов, поэтому часто применяются другие стандарты, например VPDB («Vienna PDB»).

гих углеродсодержащих газов этого достаточно, то применяется уравнение, в котором  $\gamma$  заменяется на  $\delta$ :  $\delta_{\tau c_T} = \delta_{1c_1} + \delta_{2c_2} + \dots + \delta_{nc_n}$  (2) [14].

Следуя этому уравнению, вычисляем, например, что если 10 мл (4.5 нмоль) метана с  $\delta^{13}\text{C}$  -40 ‰ смешать со 100 мл метана (45 нмоль)  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  -70 ‰, то получаем результирующую смесь с  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  -67.3 ‰. А если в обоих случаях использовать объем, равный 100 мл, то получаем -55 ‰. Таким образом, узкий диапазон  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  газогидратного метана около -65 ‰, а окружающих вмещающих осадков, колеблющихся до -78 ‰, объясняется «выравниванием» микробных значений  $\delta^{13}\text{C}$  путем добавления в зоне проницаемости потока даже с небольшой долей термогенных (нефтяных) газов. Этот эффект будет сильнее, если в миграционной компоненте присутствует метаморфогенный или магматогенный газ. Добавление 10 мл метана с изотопным составом -65 ‰ к 100 мл метана с изотопным составом -22 ‰ дает в результате бигенетическую смесь с результирующим значением -25.9 ‰.

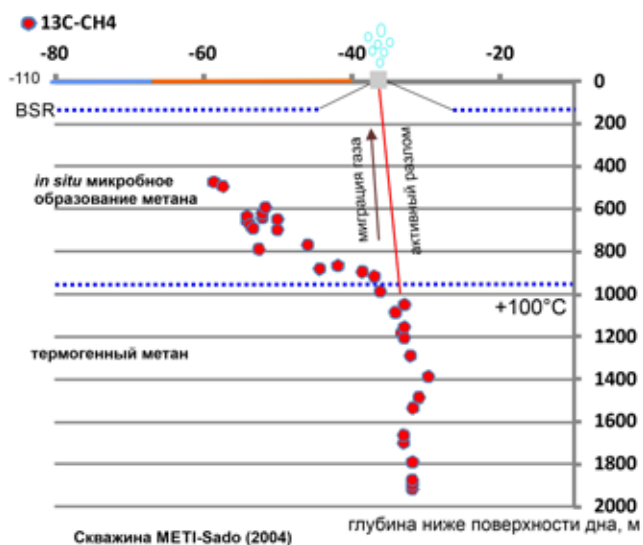
Эти выводы подтверждаются данными натурных измерений на северо-восточном склоне о. Сахалин (западный борт впадины Дерюгина), в южной части Татарского пролива (восточный борт Южно-Татарского прогиба), на склоне залива Терпения (северо-западный борт Курильской котловины) и юго-западном склоне о. Садо (участок Умитака бассейна Уэцу) [15]. В последнем случае на линии северо-северо-восточного (ССВ) простирания в пределах 13 км  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  изменяется от -47 ÷ -54 ‰ в центре участка газовых сипов над газогидратами до -67 ÷ -89 ‰ на расстоянии 2 км по мере удаления от участка на север и юг и -99 ‰ на расстоянии 9 км от ближайшего «газогидратного» сипа (рис. 3).

Этот участок примечателен тем, что в его пределах минимально влияние дельтовых (речных) отложений, которые, как правило, являются источником микробных (бактериальных) газов. Газовые сипы сосредоточены в перекрестии разломов в центре асимметричной антиклинали около 6 км вдоль длинной оси, разбитой сбросами и взбросами. Комбинация разломов, антиклинальной складки и нефтегазоносных подстилающих толщ



**Рис. 2.** Схема размещения нефтегазовых месторождений и офиолитовых аллохтонов Восточного Сахалина и его шельфа: 1 – офиолитовые аллохтоны, преимущественно ультраосновного состава [9]; 2 – локальные структуры; 3 – месторождения нефти и газа; 4 – разломы; 5 – нефтепроявления; 6 – структуры газовых потоков в осадке; 7 – изобаты; 8 – газопроявления на о. Сахалин

**Fig. 2.** Oil and gas fields and ophiolite allochthons of East Sakhalin and its shelf: 1 – ophiolite allochthons [9]; 2 – local structures; 3 – oil and gas fields; 4 – faults; 5 – oil shows; 6 – structures of gas flows in the sediment; 7 – isobaths; 8 – gas shows on Sakhalin Island



**Рис. 3.** Изменение изотопного состава углерода метана при миграции к поверхности дна в скважине (2060 м) в бассейне Уэцу [16] и латеральное облегчение изотопного состава углерода метана при удалении от центра фокусированной разгрузки метана в пределах газогидратоносного района.

**Fig. 3.** Vertical [16] and lateral changes in the isotopic composition of methane carbon in a borehole (2060 m) in the Uetsu basin.

Хаизуме залегает нефтегазоносная формация Нисияма, осложненная системой грабен и горстов [17].

Метан из мелководных газовых гидратов и фильтрационных потоков мигрирует из глубинных термогенных источников, как минимум соответствующих зоне главной стадии нефтегазообразования («нефтяное окно», [18]), что подтверждается изотопными отношениями углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-30$  до  $-40$  ‰ VPDB). Несоответствие между молекулярными и изотопными отношениями, возможно, указывает на эффективное молекулярное фракционирование при длительной миграции газа через глинистые отложения. Таким образом, установлен основной изотопный эффект в зонах проницаемости, отвечающий за облегчение изотопного состава углерода метана при достижении миграционного потока зоны диагенеза. Возможно облегчение изотопного состава углерода в районе Дагинских геотермальных источников при миграции из нефтегазовых залежей на  $-15$  ‰ PDB. Величина изотопного смещения на такие величины в зоне проницаемости при наличии интенсивного газового потока объясняется, в первую очередь, изотопным «масс-балансовым» эффектом (рис. 4).

Данную диаграмму возможно рассчитать для любых объемно-изотопных соотношений полигенетической смеси конкретного газа, в данном случае метана. Точка наиболее крутого перегиба кривой бигенетической смеси газов соответствует двойному превышению объема термогенного газа для данного объема микробного газа (на диаграмме это  $200 \text{ мл } ^{13}\text{C-CH}_4 -40$  ‰, дающая результирующее значение смеси  $-50$  ‰). Эти результаты полностью согласуются с вертикальной зональностью нефтегазообразования (соответствуют верхней катагенетической зоне образования метана), принятой в отечественной геологии [18] (см. табл.).

Идею потока миграционных газов в зону гидратообразования подкрепляют результаты современных исследований их возраста. В последние годы в практику определения возраста гидратообразующих газов введено изучение распределения отношения  $^{129}\text{I}/\text{I}$  – признанного индикатора палеоусловий. Эта величина показывает, что гидратообразующий газ

индуцируют миграцию термогенного газа в центральной части поднятия Умитака. За счет масс-балансного эффекта микробный сигнал в верхних осадках нарушается (или выравнивается) в сторону утяжеления  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ . Антиклиналь сложена в верхней части четвертичной формацией Хаизуме (поздний плейстоцен, глинистые толщи). Граница между областями гидратов и свободных газов в недрах находится полностью в этой формации. Облегчение изотопного состава углерода метана по мере удаления по латерали от центров газовой разгрузки подтверждает существование значительного влияния «масс-балансного эффекта» на полигенетический состав газогеохимических полей. Ниже формации

гораздо древнее, чем вмещающие осадки. Например, по этому показателю возраст проб поровых вод осадков из газогидратоносного Черного Хребта (Атлантика) насчитывает не 1.8 и 6, а 55 млн лет (граница палеоэцена и эоцена) [20]. Сделан вывод, что йод и метан генетически связаны с органическим веществом раннего третичного возраста, которое и является источником гидратообразующего газа. Аналогичные исследования в гидратоносных толщах Нанкайского трога выявили  $^{129}\text{I}/\text{I}$   $180\text{-}520 \times 10^{-15}$ , что соответствует интервалу возрастов 24–28 млн лет (олигоцен), в отличие от вмещающих четвертичных (<2 млн лет) и субдублируемых (<21 млн лет) осадков [21]. Эти исследования подтверждаются данными экспедиционных исследований по проекту SSGH (Sakhalin Slope Gas Hydrate).

В одном из самых активных в Мировом океане районов с самым высоким газовым потоком со дна, западном борту Курильской котловины, были обнаружены минералогические и геохимические признаки газов и флюидов из глубинных горизонтов осадочной толщи, соответствующей диапазону минеральных переходов иллит-сметтит [22]. Данный диапазон соответствует главной зоне образования нефти (мезокатагенез) и занимает среднее

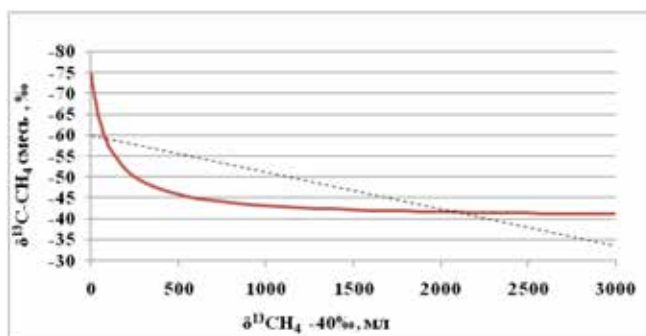


Рис. 4. Изотопный эффект смешения микробного и термогенного газа на основе масс-балансового расчета. При постоянном объеме микробного метана (100 мл, -75 ‰) постепенно добавляется термогенный метан (-40 ‰).

Fig. 4. Isotope effect of mixing the microbial and thermogenic gases on the basis of mass-balance calculation.

Вертикальная зональность нефтегазообразования [18, 19]  
Table. Vertical zoning of oil and gas formation [18, 19]

Таблица

Литогенез		Т °С (примерная)	Примерная глубина, км	Генерация нефти газа	$^{13}\text{C}-\text{CH}_4$
Стадия	Подстадия				
Диагенез				Микробная (биохимическая, метановая)	-60 -110
Катагенез	Протокатагенез	15	0.2–0.5	Верхняя катагенетическая образования метана	-45 -50 (термогенный I)
	Мезокатагенез	60	1.5–3.0	Главная зона образования нефти «нефтяное окно» (термокатализ)	-35 -45 (термогенный II)
	Апокатагенез	150 165	3.0–8.0	Нижняя катагенетическая зона образования газов и газоконденсатов	-30 -35 (термогенный III)
Метагенез	Метаморфогенная	210 300	7.5–15.0	Зона термического образования метана и кислых газов	-20 +/-30 (метаморфогенный газ)
Абиогенез	Магматогенная	500	> 15.0	Абиогенный синтез углеводородов (реакции по типу Фишера-Тропша и др.)	>-17 ювенильный (магматогенный)

значение в газах термогенного генезиса. Установлено [23], что характер диагенетических минеральных преобразований в толще меловых и третичных пород Японских островов и прилегающих акваторий отражается в семи вертикальных зонах. Иллит и смектит, согласно этой и другим работам [24], появляются на глубинах от 2700 м и ниже. Эти глубины также соответствуют нижней зоне «нефтяного окна» и нижней катагенетической зоне образования газов и конденсата. Кроме того, газовый факел контролируется региональным разломом, протягивающимся от о. Хоккайдо вдоль подножия склона Курильской котловины. В осадках этого участка авторами обнаружены высокоинтенсивные аномалии водорода, а ранее на северном продолжении разлома на склоне залива Терпения установлены аномалии гелия в газогидратоносных осадках [25]. Приведенные сведения доказывают наличие устойчивой миграции термогенных газов в западной части Курильской котловины, и, более того, указывают на присутствие магматогенных компонентов.

Роль речных систем в формировании газогидратных скоплений с повышенной долей микробных газов. Анализ распространения некоторых крупных скоплений газогидратов в вечной мерзлоте, морских и озерных осадках показывает, что они, с одной стороны, контролируются геологическими структурами (тектоническими прогибами, разломами разных кинематических типов, литологическим типом осадков), а с другой – располагаются в дельтовых и палеodelьтовых системах крупных рек: р. Амур (Охотское море), р. Жемчужная (Южно-Китайское море, осадочный бассейн), р. Мессояха (Мессояхское месторождение), р. Оленек, р. Большая Чухочья [26], р. Колыма (реликтовые гидраты метана и углекислого газа) [27], р. Маккензи, р. Маханади (Бенгальский залив, авандельта и плиоценовые фаны, месторождение Маллик [28] и др. Эта же особенность справедлива для озера Байкал (дельтовые отложения р. Селенга и др.), внутренних морей (газогидраты палеodelьты р. Днепр, Черное море) [29] и других акваторий. В Японском море газогидраты открыты также в Цусимской котловине, в западной части которой установлены дельтовые (оползневые?) отложения. Газогидраты не найдены в авандельтах рек Желтого и Восточно-Китайского морей, в первую очередь, из-за неблагоприятных термобарических условий для гидратообразования.

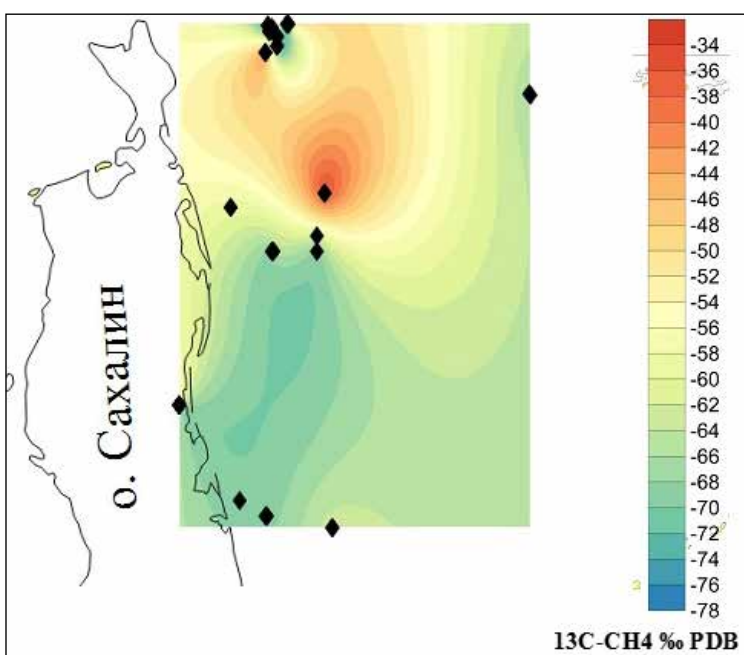
В газогидратах современных и древних авандельтовых систем («дельтовых газогидратов»), в т.ч. на СВ склоне Сахалина, обнаруживается метан с изотопной меткой углерода  $\delta^{13}\text{C}$ , характерной для газов с преобладанием доли микробного генезиса ( $-65 \div -80 \text{ ‰}$ ). Это объясняется интенсивной бактериальной деятельностью в отложениях, богатых смесью терригенной и морской органики. Терригенное органическое вещество (ОВ) поставляется в данном случае выносом р. Амур, при этом на СВ склоне Сахалина сформирована линза молодых осадков, выполненных преимущественно под влиянием этого стока [30]. Микробный сигнал и обнаруживается преимущественно в данной зоне и вокруг нее. Микробные газы по авторским и литературным данным [6, 31] характеризуются широким разбросом значений  $^{13}\text{C}$  метана – от  $-65$  до  $-110 \text{ ‰}$ . Этот же диапазон характерен для скоплений биохимического метана, растворенного в подземных водах метана Японской островной дуги. В 1998–2005 гг. были отобраны и проанализированы пробы морской воды (авторский материал) на распределение  $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  над СВ газогидратоносным склоном и нефтегазоносным шельфом о. Сахалин: разброс изотопных отношений углерода метана составил  $-40 \div -110 \text{ ‰}$ , что указывает на полигенетический набор газов, проникающих в водную толщу (рис. 5).

При наличии нескольких видов органического вещества, еще не претерпевших гомогенизации в результате ката- и метагенеза, в поверхностных отложениях также следовало бы ожидать более широкий ряд изотопных меток. Ситуация усложняется тем, что русла таких рек, как правило, трассируют зоны тектонических, часто активных, разломов. Они являются каналами для миграции термогенных и более глубинных газов и флюидов, характеризующихся более «тяжелыми» изотопными метками. Эти разломы, как правило, входят в структурный план некомпенсированных тектонических прогибов, заложенных в краевых частях морей. По нашему мнению, восходящий поток термогенных газов, сме-



**Рис. 5.** Распределение метана с разным изотопным составом углерода в толще вод северо-восточного шельфа и склона о. Сахалин. Знак «ромб» показывает расположение газогеохимических станций

**Fig. 5.** Distribution of methane with different isotopic composition of methane carbon in the water column of the northeastern shelf and slope of Sakhalin Island. Rhombs show locations of the gasgeochemical stations



шиваясь с микробными, выравнивает изотопный состав углерода метана, в данном случае до диапазона  $-65 \div -70$  ‰. Разброс этих значений увеличивается за пределами восходящих газовых потоков. Кинетическое и биологическое фракционирование, безусловно занимающее важнейшую роль в процессах трансформации органического вещества, в зонах проницаемости играет второстепенную роль в таком газодинамическом явлении, как восходящие потоки природного газа, которые в водной толще регистрируются в виде акустических аномалий типа «факел», в том числе масштабных по площади (скопления факелов) и больших по высоте (2200 м в Курильской котловине). Те скопления газогидратов, где вмещающие осадки накопились без активного участия речного выноса, как правило, характеризуются значительной долей или преобладанием термогенного (нефтяного) распределения изотопных меток метана ( $\delta^{13}\text{C}$ , dH), сопровождающих гомологов и их генезисных коэффициентов. Это газогидраты Татарского пролива, бассейна Уэцу (Японское море), припарамуширские газогидраты, отчасти газогидраты западного борта Курильской котловины (Охотское море). При этом реликтовые газогидраты в палеодельтовых отложениях нижних интервалов опробования северо-западной части Тихого океана (подтверждены до 300 м ниже поверхности дна в северной части Южно-Китайского моря) могут иметь признаки микробных, термогенных и глубинных источников.

## Заключение

Полученные результаты имеют важное значение для исследования цикла метана. В теории и практике поисковых газогидратных исследований следует уделить пристальное внимание опробованию осадочных толщ современных и палеодельт крупных речных систем. Такие речные системы, в том числе палеоруслу и древние авандельты, развиты во многих окраинных морях. В восточно-арктических бассейнах это могут быть дельтовые системы рек Индигирка, Колыма и др. Необходимо также учитывать эффект самоконсервации газогидратов в условиях вечной мерзлоты, который выражается в существовании газогидратов выше их зоны стабильности.

Есть все основания рассматривать газогидратоносность Охотского и Японского морей как проявление газогеохимического зонирования миграции углеводородных газов от их



термогенных источников, предопределенных наличием нефтегазоматеринского вещества, тектоническим фактором и сейсмической активностью. В редких случаях вулканическая активность также оказывает влияние на газовый состав газогидратоносных осадков и газогидратов (Припарамуширский участок). При этом могут также формироваться гидраты углекислого газа (трог Окинава).

Газогидратоносность окраинных морей обусловлена потоками миграционных и микробных газов, которые концентрируются в зонах пересечений разломов на бортах тектонических прогибов. Признаки термогенных флюидов и многоярусное залегание газогидратов указывают на их возобновляемость и возможность использования как важных индикаторов цикла метана и углерода. Основными источниками миграционных углеводородных газов являются нефтегазоносные и угленосные толщи, в зонах проницаемости существует вклад глубинных компонентов.

Кроме широко обсуждаемых вопросов микробиального фракционирования изотопного состава углерода метана, принимающего участие в формировании газогидратов, авторами предлагается учитывать масс-балансный эффект, который определяет результирующий изотопный состав углерода при смешении гетерогенных компонент.

*Фактический материал получен ТОИ ДВО РАН под руководством д.г.-м.н. А.И. Обжирова в международных проектах КОМЕХ (Россия–Германия, 1998–2004), СНАОС (Россия–Япония–Корея, 2003–2006), SSGH (Россия–Япония–Корея, 2007–2015). Исследование поддержано ФНИ РАН № 0271-2016-0008, грантами РФФИ 18-05-00153 и Программы «Дальний Восток» (ВАНТ18-006/QTRU02.01/18-19), а также выполнено в рамках госзадания ТОИ ДВО РАН, номер гос. регистрации АААА-А17-117030110035-4 и АААА-А19-119122090009-2.*

#### Литература

1. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
2. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
3. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 248 с.
4. Clark I.D., Fritz P. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Amsterdam: Elsevier: CRC Press, 1997. 352 p.
5. Gamo T., Tsunogai U., Hirota A., Nakayama N., Kang D.-J., Kim K.-R. First measurements of methane and its carbon isotope ratio in the Japan Sea (East Sea) // Marine Chemistry. 2012. Vol. 128/129. P. 92–99.
6. Леин А.Ю., Сагалевич А.М. Курильщики поля Рейнбоу – район масштабного абиогенного синтеза метана // Природа. 2000. № 8. С. 44–53.
7. Emerson S.R., Hedges J.I. Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle. N.Y.: Cambridge University Press, 2008. 475 p.
8. Saito T., Stein O., Tsunogai U., Kawamura K., Nakatsuka T., Gamo T., Yoshida N. Stable carbon isotope ratios of ethane over the North Pacific: Atmospheric measurements and global chemical transport modeling // J. Geophys. Res. 2011. Vol. 116. DOI: 10.1029/2010JD014602.
9. Разницын Ю.Н. Геодинамика офиолитов и формирование месторождений углеводородов на шельфе Восточного Сахалина // Геотектоника. 2012. № 1. С. 3–18.
10. Черепанов В.В., Рыбальченко В.В., Гогоненков Г.Н. Мезозойский фундамент – перспективное направление поисков углеводородов на шельфе Сахалина // Геология нефти и газа. 2013. № 6. С. 42–46.
11. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
12. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е., Сорохтин О.Г., Донгарян Л.Ш. Серпентиниты океанической коры – источник образования углеводородов // Геология нефти и газа. 2002. № 3. С. 37–41.
13. Hayes J.M. Fractionation et al.: An introduction to isotopic measurement and terminology // Spectra. 1982. Vol. 8, N 4. P. 3–8.
14. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. Chapter 3. Stable Isotope Fractionation // CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series. Vol. 65. Amsterdam, 2001. P. 141–250.
15. Freire F., Matsumoto R., Santos A.L. Structural-stratigraphic control on the Umitaka Spur gas hydrates of Joetsu Basin in the eastern margin of Japan Sea // Marine and Petroleum Geology. 2011. Vol. 28. P. 1967–1978.
16. Matsumoto R., Hiromatsu M. Fluid flow and evolution of gas hydrate mounds of Joetsu basin, eastern margin of Japan sea: constraints from high-resolution geophysical survey by AUV // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00468.pdf> (дата обращения: 11.11.2020).

17. Okui A., Kaneko M., Nakanishi S., Monzawa N., Yamamoto H. An integrated approach to understanding the petroleum system of a Frontier deep-water area, offshore Japan // *Petroleum Geosciences*. 2008. N 14. P. 1–12.
18. Архипова А. Нефть и газ на больших глубинах // *Природа*. 1982. № 10. С. 50–56.
19. Шакиров Р.Б. Газогеохимические поля окраинных морей Восточной Азии. М.: ГЕОС, 2018. 341 с.
20. Fehn U., Snyder G., Egeberg P.K. Dating of pore waters with (129)I: relevance for the origin of marine gas hydrates // *Science*. 2000. Vol. 289, N 5488. P. 2332–2335.
21. Fehn U., Snyder G.T., Matsumoto R., Muramatsu Y., Tomaru H. Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai Area, Japan // *Geology*. 2003. Vol. 31. P. 521–524.
22. Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В., Баринов Н.Н., Можеровский А.В., Минами Х., Хачикубо А., Соджи Х. Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины // *Океанология*. 2015. Т. 55, № 3. С. 432–443.
23. Aoyagi K., Kazama T. Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis // *Sedimentology*. 1980. Vol. 27, iss. 2. P. 179–188.
24. Карношина Е.Е. Осадочные формации в зоне катагенеза нефтегазоносных бассейнов. М.: АО «Институт Гидропроект», 2001. 96 с.
25. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. Распределение гелия и водорода в отложениях и воде на склоне о. Сахалин // *Литология и полезные ископаемые*. 2016. С. 68–81.
26. Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // *Российский химический журнал*. 2003. Т. 47, № 3. С. 80–90.
27. Федосеев С.М. Природные газовые гидраты: перспективы изучения и использования // *Наука и техника в Якутии*. 2010. Т. 18, № 1. С. 14–18.
28. Collet T.S. International Gas Hydrate Research / U.S. Geological Survey. 2014. 79 p. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://energy.usgs.gov> (дата обращения: 28.07.2020).
29. Коболев В.П., Верпаховская А.О. Скопления газовых гидратов в палеодельте Днепра как объект сейсмических исследований // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2014. № 1. С. 81–93.
30. Леликов Е.П., Емельянова Т.А. Строение фундамента дна Охотского моря // *Геология и полезные ископаемые шельфов России* / гл. ред. М.Н. Алексеев. М.: ГЕОС, 2002. С. 314–320.
31. Алексеев Ф.А., Войтов Г.И., Лебедев В.С., Несмелова З.Н. *Метан*. М.: Недра, 1978. 310 с.

## References

1. Galimov E.M. *Geochemistry of stable isotopes of carbon*. Moscow: Nedra, 1968. 226 p. (In Russian)
2. Galimov E.M. *Carbon isotopes in oil and gas geology*. Nedra: Moscow, Russia, 1973. 384 p. (In Russian)
3. Galimov E.M. *The nature of biological isotope fractionation*. Nauka: Moscow, Russia, 1981. 248 p. (In Russian)
4. Clark I.D., Fritz P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Amsterdam: Elsevier: CRC Press, 1997. 352 p.
5. Gamo T., Tsunogai U., Hirota A., Nakayama N., Kang D.-J., Kim K.-R. First measurements of methane and its carbon isotope ratio in the Japan Sea (East Sea). *Marine Chemistry*. 2012. Vol. 128/129. P. 92–99.
6. Lein A. Yu., Sagalevich A.M. Smokers of the Rainbow Field – an area of large-scale abiogenic methane synthesis. *Природа*. 2000. N 8. P. 44–53. (In Russian)
7. Emerson S.R., Hedges J.I. *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*. N.Y.: Cambridge University Press, 2008. 475 p.
8. Saito T., Stein O., Tsunogai U., Kawamura K., Nakatsuka T., Gamo T., Yoshida N. Stable carbon isotope ratios of ethane over the North Pacific: Atmospheric measurements and global chemical transport modeling. *J. Geophys. Res.* 2011. Vol. 116. doi: 10.1029/2010JD014602.
9. Raznitsyn Yu.N. Geodynamics of ophiolites and formation of the hydrocarbon deposits on the shelf of East Sakhalin. *Geotektonika*. 2012. N 1. P. 3–18. (In Russian)
10. Cherepanov V.V., Rybalchenko V.V., Gogonenkov G.N. The Mesozoic foundation is a promising direction of hydrocarbon prospecting on the Sakhalin shelf. *Geology of oil and gas*. 2013. N 6. P. 42–46. (In Russian)
11. Obzhairov A.I. *Gas-geochemical fields of the bottom layer of seas and oceans*. Nauka: Moscow, Russia, 1993. 139 p. (In Russian)
12. Dmitrievsky A.N., Balanyuk I.E., Sorokhtin O.G., Dongaryan L.Sh. Serpentinites of the oceanic crust are a source of hydrocarbon formation. *Geology of Oil and Gas*. 2002. N 3. P. 37–41. (In Russian)
13. Hayes J.M. Fractionation et al.: An introduction to isotopic measurement and terminology. *Spectra*. 1982. Vol. 8, N 4. P. 3–8.
14. Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. Chapter 3. Stable Isotope Fractionation // *CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Oceanography Series. Vol. 65. Amsterdam, 2001. P. 141–250.
15. Freire F., Matsumoto R., Santos A.L. Structural-stratigraphic control on the Umitaka Spur gas hydrates of Joetsu Basin in the eastern margin of Japan Sea. *Marine and Petroleum Geology*. 2011. Vol. 28. P. 1967–1978.
16. Matsumoto R., Hiromatsu M. Fluid flow and evolution of gas hydrate mounds of Joetsu basin, eastern margin of Japan sea: constraints from high-resolution geophysical survey by AUV // *Proceedings of the 7th International*

Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011. Available online: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00468.pdf> (accessed on November 11, 2020).

17. Okui A., Kaneko M., Nakanishi S., Monzawa N., Yamamoto H. An integrated approach to understanding the petroleum system of a Frontier deep-water area, offshore Japan. *Petroleum Geosciences*. 2008. N 14. P. 1–12.
18. Arkhipov A.Ya. Oil and gas at great depths. *Nature*. 1982. N 10. P. 50–56. (In Russian)
19. Shakirov R.B. Gas-geochemical fields of the marginal seas of East Asia. GEOS: Moscow, Russia, 2018. 341 p. (In Russian)
20. Fehn U., Snyder G., Egeberg P.K. Dating of pore waters with (129)I: relevance for the origin of marine gas hydrates. *Science*. 2000. Vol. 289, N 5488. P. 2332–2335.
21. Fehn U., Snyder G.T., Matsumoto R., Muramatsu Y., Tomaru H. Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai Area, Japan. *Geology*. 2003. Vol. 31. P. 521–524.
22. Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., Baranov B.V., Barinov N.N., Mozherovsky A.V., Minami Kh., Hachikubo A., Soji H. Manifestation of carbonate-barite mineralization in the area methane seeps in the Sea of Okhotsk on the western slope of the Kuril Basin. *Oceanology*. 2015. Vol. 55, N 3. P. 432–443. (In Russian)
23. Aoyagi K., Kazama T. Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis. *Sedimentology*. 1980. Vol. 27, iss. 2. P. 179–188.
24. Karnyushina E.E. Sedimentary formations in the zone of katagenesis of oil and gas bearing basins. M: JSC «Institute Hydroproject», 2001. 96 p. (In Russian)
25. Shakirov R.B., Syrbu N.S., Obzhirov A.I. Distribution of helium and hydrogen in sediments and water on the slope of Sakhalin. *Lithology and minerals resources*. 2016. P. 68–81. (In Russian)
26. Yakushev V.S., Perlova E.V., Makhonina N.A., Chuvilin E.M., Kozlova E.V. Gas hydrates in sediments of continents and islands. *Russian Chemical Journal*. 2003. T. 47, N 3. P. 80–90. (In Russian)
27. Fedoseev S.M. Natural gas hydrates: perspectives of study and use. *Science and technology in Yakutia*. 2010. T.18, No 1. P. 14–18. (In Russian)
28. Collet T.S. International Gas Hydrate Research / U.S. Geological Survey. 2014. 79 p. Available online: <http://energy.usgs.gov> (accessed on July 28, 2020).
29. Kobolev V.P., Verpakhovskaya A.O. Accumulations of gas hydrates in the Dnepr river paleodelta as an object of seismic research. *Geology and mineral resources of the World Ocean*. ISSN 1999\_7566. Institute of Geophysics. S.I. Subbotin NAS of Ukraine. 2014. N 1. P. 81–93. (In Russian)
30. Lelikov E.P., Emelyanova T.A. The structure of the Sea of Okhotsk bottom. *Geology and mineral resources of the Russian shelf* / Ch. ed. M.N. Alekseev. GEOS: Moscow, Russia, 2002. P. 314–320. (In Russian)
31. Alekseev F.A., Voitov G.I., Lebedev V.S., Nesmelova Z.N. Methane. Nedra: Moscow, Russia, 1978. 310 p. (In Russian)