

УДК 546.26

ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА CH_4 И CO_2
В ОСАДОЧНОМ РАЗРЕЗЕ БАССЕЙНА ГУАЙМАС
(КАЛИФОРНИЙСКИЙ ЗАЛИВ)

ГАЛИМОВ Э. М., СИМОНЕЙТ Б. Р. Т.

Исследован изотопный состав CH_4 и CO_2 в осадочных отложениях бассейна Гуаймас (Калифорнийский залив). В скважинах с высоким значением теплового потока присутствует обедненный легким изотопом метан ($\delta^{13}\text{C}$ около -40‰), типичный для зрелых стадий превращенности органического вещества. В скважинах с нормальным термоградиентом метан имеет микробиологическое происхождение. Наблюдается корреляция изотопных составов CH_4 и CO_2 .

Бассейн Гуаймас находится в осевой части зоны рифтов и трансформных разломов Калифорнийского залива, соединяющих Восточно-Тихоокеанское поднятие с системой разломов Сан-Андреас (рис. 1). Здесь происходит активное новообразование океанической коры. В пределах бассейна Гуаймас находятся два рифта (северный и южный), разделенные 20 км трансформным разломом. Непосредственно в зоне рифта зафиксированы аномально-большие значения теплового потока, достигающие 20—30 единиц теплового потока (10^{-6} ккал·град/см²) [1]. В то же время в пределах континентального подножия и даже на соседних с активным рифтом участках океанической коры тепловой поток имеет почти нормальное значение.

Своеобразный тепловой режим бассейна Гуаймас создает уникальную возможность исследовать поведение органического вещества, в частности процесс генерации газсв в широком диапазоне температурных воздействий.

Бассейн Гуаймас характеризуется высокой биопродуктивностью, восстановительным режимом в донных осадках, относительно высоким содержанием органического вещества. Подробное исследование геохимии органического вещества в осадочных отложениях этого бассейна изложено в работе [2].

В ходе 64-го рейса бурового судна «Гломар Челленджер» в пределах бассейна Гуаймас было пробурено несколько скважин, из которых одним из авторов (Б. Симонейт) были отобраны образцы газа.

Скважина 477, пробуренная в области южного рифта, вскрыла осадки на глубину 191 м ниже дна океана при глубине моря 2003 м. Осадочные отложения представлены позднечетвертичными диатомовыми илами и турбидитами. На глубине 58 м находится кровля долеритового силла мощностью 50 м. Ниже силла осадки обнаруживают существенные гидротермальные изменения. Обнаружены ассоциации минералов (кварц, альбит, хлорит, эпидот), свидетельствующие о температурах метаморфизма, достигающих 300° С [3]. Современный тепловой поток в основной скважине составляет 20 единиц. Главный источник тепла расположен ниже пробуренной части разреза.

Скважина 478 отстоит на 12 км от скв. 477, к северо-западу от южного рифта. Глубина океана 1889 м. Бурение остановлено на глубине 464 м под дном океана. Осадки пронизаны несколькими долеритовыми интрузивными телами. Тепловой поток заметно ниже, чем в скв. 477, и составляет 3,65 ед. Наиболее древние осадки, вскрытые скважиной, относятся к позднему плейстоцену.

Скважина 481А пробурена в области северо-западного окончания северного рифта на глубине океана 1998 м до глубины 364 м под дном океана. Тепловой поток составляет 4 ед. Позднечетвертичные осадки,

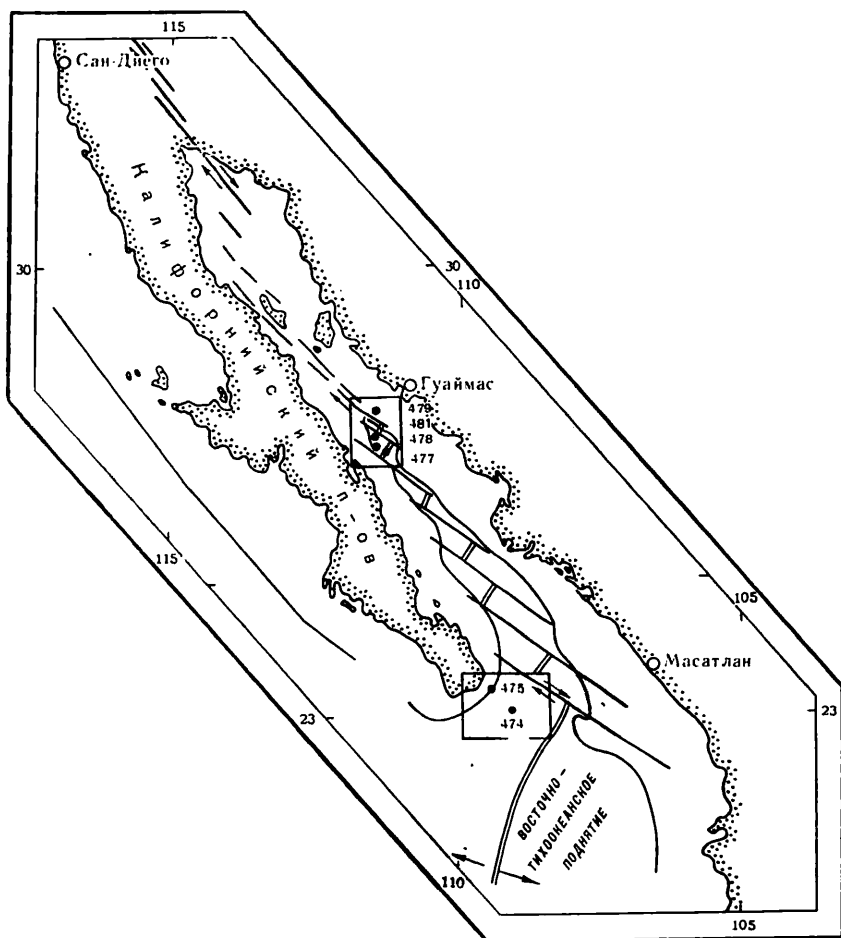


Рис. 1. Схема расположения скважин, пробуренных в бассейне Гуаймас (Калифорнийский залив) во время 64-ой экспедиции Проекта глубоководного бурения

представленные преимущественно диатомовыми илами, пронизаны несколькими шпирцами на глубине 169—197 м, 322—333 м, 350—363 м и 365—366 м под дном океана. Предполагается, что температура в отложениях не превышала 150° С.

Скважина 479 расположена в области континентального склона, в северо-западной части Гуаймасского бассейна. Глубина океана 747 м. Бурение остановлено на глубине 440 м в раннеплейстоценовых отложениях, представленных диатомовыми илами и ленточными известняками. Обстановка осаднения характеризуется невысоким содержанием кислорода в донных осадках, застойным режимом при высокой биологической продуктивности моря. Тепловой поток составляет 2,36 ед.

Образцы газа отбирали из керноотборника сразу после поступления его на борт судна, при помощи вакуумно-плотного шприца из газонаполненных полостей в керне, которые можно было наблюдать через прозрачную стенку вкладыша керноотборника. Из шприца газ переводили в предварительно откаченную пробирку (вакутейнер), в которой газ герметизировали и хранили до анализа в лаборатории. На борту судна производили хроматографический анализ состава газа. Изотопный анализ осуществляли на масс-спектрометре VARIAN-MAT-230 в Лаборатории геохимии углерода ГЕОХИМ АН СССР. Величины $\delta^{13}\text{C}$ измерены с точностью $\pm 0,1\text{‰}$ и отнесены к стандарту PDB. Метан и углекислота разделяли путем связывания CO_2 гидроокисью бария, вводимой в вакутейнер. Подробности методики, а также более полное изложение результатов исследования газов в осадочных отложениях Калифорнийского за-

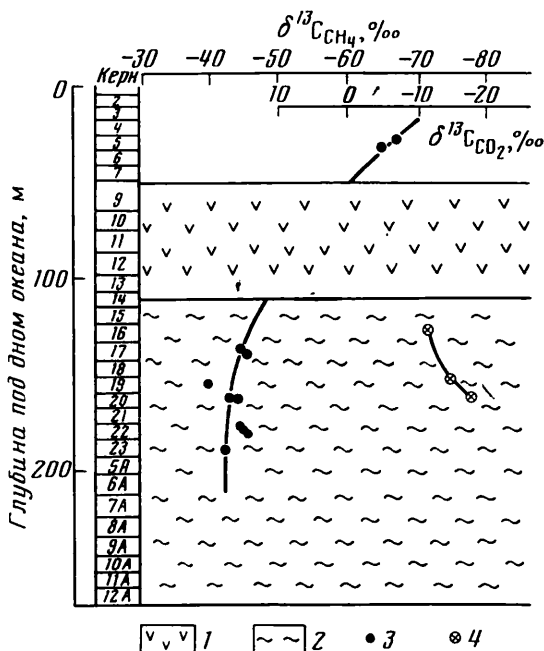


Рис. 2. Изменение изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 в разрезе скв. 477
 1 — долеритовый силл, 2 — гидротермальноизмененные осадочные отложения, 3 — $\delta^{13}C_{CH_4}$, 4 — $\delta^{13}C_{CO_2}$.

лива приведены в нашей работе в 64-м томе «Initial Reports of DSDP» [4].

Геохимия газов в отложениях Калифорнийского залива определяется тремя факторами: 1) интенсивным развитием микробиологических процессов, вызывающих генерацию по всему разрезу биогенного метана; 2) наличием участков с высоким тепловым потоком, где термальное преобразование органического вещества сопровождается отделением хомогенного метана и высокомолекулярных газообразных углеводородов; 3) миграцией газов, обусловленной внедрением интрузивных тел и соответствующим перемещением флюидов в разрезе.

Различное сочетание этих факторов приводит в целом к довольно пестрой картине распределения газов по разрезу как с точки зрения их концентраций, так и с точки зрения химического и изотопного состава.

Примером наиболее ярко выраженного влияния термального фактора является состав газа в скв. 477 (рис. 2). В этой скважине в зоне гидротермальноизмененных осадков, на глубине немногим более 100 м, метан имеет значения $\delta^{13}C$ в диапазоне $-40 \div -44$ ‰. Подобный изотопный состав характерен для метана, генерируемого зрелым органическим веществом. Обычно подобный метан встречается в газах нефтяных месторождений. В то же время в близких к поверхности образцах (кern 477-5) установлен изотопно-легкий метан ($\delta^{13}C -65 \div -67$ ‰).

Сближенные значения изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 (около -28 ‰ по сравнению с величинами $-50 \div -60$ ‰ для других исследованных образцов, см. таблицу) свидетельствуют о том, что метан и углекислота в этом случае, очевидно, не связаны посредством метаболического цикла бактерий.

Углекислота в скв. 477 содержит несколько больше легкого изотопа ($-10 \div -17$ ‰), чем в других скважинах. По-видимому, это результат окислительной деструкции органического вещества в прогретых зонах. Исследования показали, что гидротермально переработанные осадки утратили значительную часть органического вещества [2].

Отложения в разрезе скв. 478 имели гораздо менее напряженную тепловую историю. Сообразно с этим изменение изотопного состава ме-

тана по разрезу происходит достаточно плавно от значения $-79,17$ на глубине 92 м (кern 478-11) до $-59,75\text{‰}$ на глубине 309 м (кern 478-36). Присутствие маломощных интрузивных тел не нарушает монотонного изменения изотопного состава метана по разрезу (см. рис. 3).

Изотопный состав углекислоты колеблется в пределах (от $-6,31$ до $-9,73\text{‰}$), характерных для бикарбоната системы $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$, в которую CO_2 поступает из биологического источника, например путем микробиологического окисления органического углерода

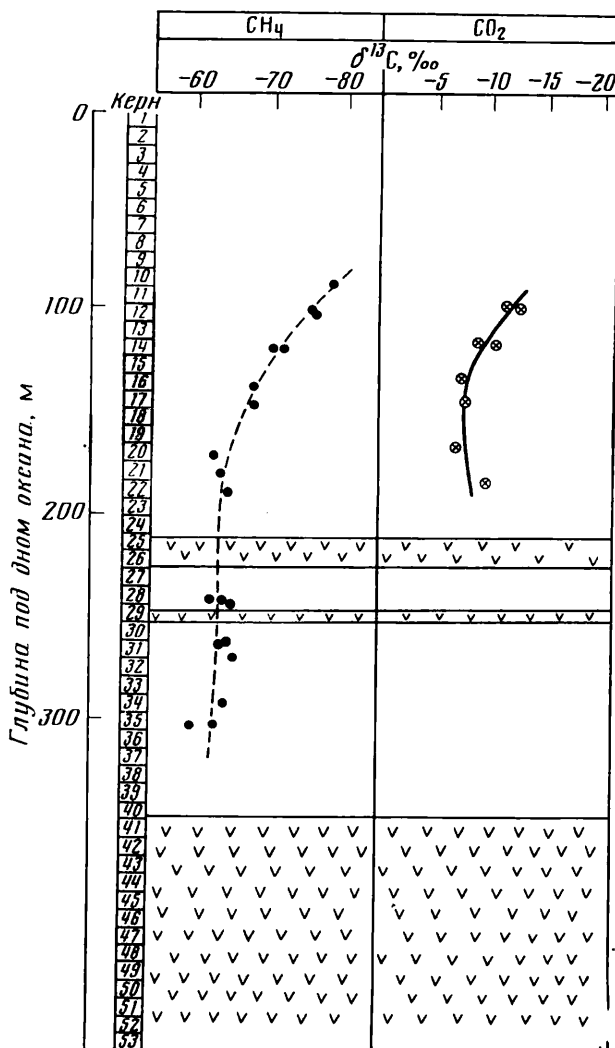


Рис. 3. Изменение изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 в разрезе скв. 478. Усл. обозн. те же, что и на рис. 2

($\delta^{13}\text{C} - 22\text{‰}$), а CO_3^{2-} — из осадочного карбоната. Величина $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4-\text{CO}_2}$ выдерживается в диапазоне $-54 \div -63\text{‰}$, типичном для газа микробиологического происхождения.

Скважина 479 расположена в пределах континентального склона, на относительно небольшой глубине (650 м); здесь, как отмечалось выше, органическое вещество несет следы интенсивной микробиологической переработки. Геохимия газов в этой скважине имеет несколько интересных особенностей:

1) Наблюдается отчетливая корреляция между изотопным составом CH_4 и CO_2 (см. рис. 4); 2) углекислота относительно обеднена легким изотопом, особенно в верхней части разреза; ее изотопный состав изме-

CH₄ и CO₂ в газах из отложений Калифорнийского залива

Керн	Глубина ниже дна океана, м	Концент- рация метана, мг/л	Концент- рация CO ₂ , %	C ₁ /C ₂	δ ¹³ C, ‰		Δ ¹³ C _{CH₄-CO₂}
					CH ₄	CO ₂	
474-3	14,5	375	4	4 350	-75,34	—	—
474A-9	245	355	4	1 230	-49,65	—	—
474A-12	275	83	4	1 670	-40,35	—	—
474A-24	375	361	2	1 000	-59,00	—	—
474A-26	393	221	1	1 230	-59,96	—	—
474A-28	413	267	1	1 280	-53,61	—	—
474A-40	529	0,1	—	—	—	—	—
477-7	50	0,8	0,2	2 000	—	—	—
477-16	117	5,2	8	1 920	—	—	—
477-19	147	118	32	85	-39,99	-10,87	—
477-20	155	74	16	135	-44,40	-11,05	-28,9
477-23	182	62	1,2	160	-42,94	-16,43	-28,0
478-II	92	55	2	10 000	-79,17	—	—
478-14	121	455	12	11 100	-72,38	—	—
478-17	149	378	12	9 090	-68,66	-8,91	-63,5
478-20	170	348	20	7 140	-62,46	-8,09	-60,6
478-22	184	204	6	5 000	-64,36	-6,31	-56,1
478-28	244	285	2	1 200	-61,93	-9,73	-54,6
478-31	260	122	1	1 640	-65,38	—	—
478-33	282	68	2	1 640	—	—	—
478-36	309	99	2	2 130	-59,75	—	—
479-14	125	237	30	2 220	-55,62	+3,29	-58,9
479-18	161	252	38	1 800	-58,41	—	—
479-20	180	281	32	2 130	-61,78	-0,85	-60,9
479-22	198	109	33	770	-55,48	+0,80	-56,3
479-24	217	260	29	2 000	-52,04	+0,06	-52,1
479-25	225	224	33	1 800	-61,78	-2,47	-59,3
479-27	246	246	27	1 430	-61,56	-2,71	-59,3
479-29	266	240	25	1 075	-57,45	-1,78	-55,7
479-31	285	265	24	710	-51,63	-3,77	-47,9
479-34	314	213	41	670	-60,76	-6,57	-54,2
479-36	329	85	44	450	-58,95	-3,67	-55,3
479-40	370	155	33	220	-54,87	-4,63	-50,2
479-43	394	173	15	480	-60,76	-8,53	-52,2
479-47	435	173	25	480	-60,38	-9,57	-50,8
480-21	101	3,6	1,5	3 570	—	—	—
480-25	119	278	6	1 850	-66,96	-4,38	-62,6
481A-4	70,5	233	2	900	-77,32	—	—
4810-5	83	401	5	710	-70,32	-7,28	-63,0
481A-7	106	389	6	830	-69,75	-11,95	-57,8
481A-9	125	109	5	270	—	—	—
481A-10	135	372	7	285	-59,20	—	—
481A-12	152	473	1	90	-54,66	—	—
481A-13	159	485	2	170	-55,22	—	—
481A-13	162	64	1	150	—	—	—
481A-14	169	161	1	480	-44,18	—	—
481A-22	246	423	8	3 300	-59,84	—	—
481A-22	248	263	8	2 850	—	-3,25	—
481A-24	269	491	6	3 570	-57,75	-20,28	-37,5
481A-25	278	495	6	3 300	-44,36	—	—
481A-26	287	434	6	3 200	-56,29	—	—
481A-27	297	459	4	3 570	-56,06	—	—
481A-28	306	366	2	2 560	-61,05	—	—
481A-30	326	125	4	300	-53,66	—	—

няется от δ¹³C = +3,29‰ (479-14) до +0,06‰ (479-24); 3) имеется тренд изотопного состава CO₂ в сторону некоторого обогащения ее легким изотопом вниз по разрезу (до -0,6‰); 4) метан имеет значения δ¹³C (-50÷-60‰) в пределах, характерных для газов микробиологического происхождения. Однако низкие значения (-65÷-80‰), часто присущие биохимическим газам ранней генерации, здесь не отмечаются; 5) отсутствует обычный тренд изотопного состава метана с глубиной в сторону обеднения его легким изотопом (как, например, в скв. 478); 6) в нижней части скважины быстро нарастает содержание этана. Величина

отношения C_1/C_2 снижается приблизительно от 2000 в верхней до 400—500 — в нижней части разреза. При этом изотопный состав метана не изменяется.

Отмеченные особенности, за исключением последней, являются, по-видимому, отражением генетической связи между CH_4 и CO_2 . Величина $\Delta^{13}C_{CH_4-CO_2}$ сохраняется в пределах $-50 \div -60\text{‰}$ по всему разрезу. Относительная обедненность микробиологического метана легким изотопом является следствием соответствующей обедненности легким изотопом CO_2 . Отсутствие обычно наблюдаемого тренда $\delta^{13}C_{CH_4}$ с глубиной обусловлено отсутствием и даже противоположным характером тренда $\delta^{13}C_{CO_2}$.

Что касается последней особенности, то ее трудно объяснить, рассматривая газы как образовавшиеся *in situ*. Скорее имел место подток газа с повышенным содержанием высокомолекулярных компонентов, включая этан, из нижележащих отложений. На изотопном составе метана это обстоятельство могло не отразиться. В самом деле, если величина притока не превышала, например, 1% от общего объема газа, а концентрация этана в поступавшем газе составила 5%, то в осадках, содержащих первоначально газ с 0,01% этана, величина C_1/C_2 возрастет пятикратно, хотя изотопный состав метана в этих условиях изменится не более, чем на доли промилле.

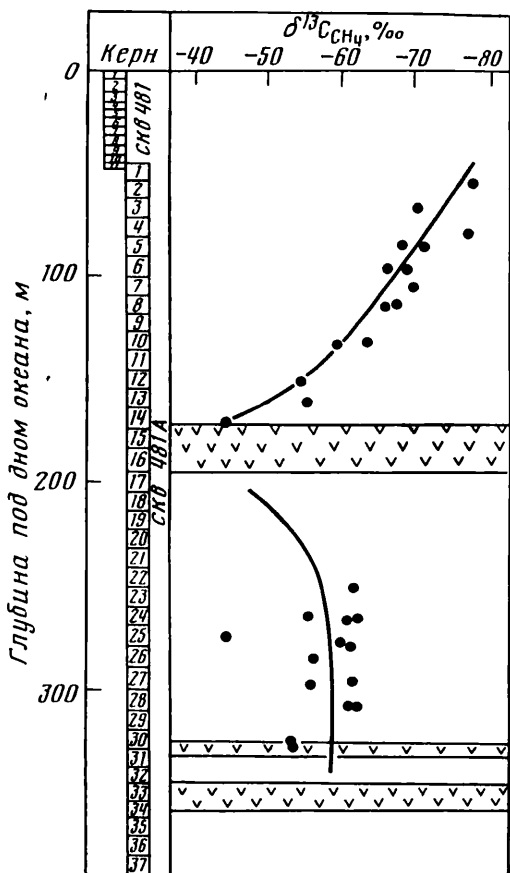


Рис. 4. Изменение изотопного состава углерода CH_4 и CO_2 в разрезе скв. 479. Усл. обозн. те же, что и на рис. 2

Скважина 481 А так же, как и скв. 477, была пробурена на участке с высоким тепловым потоком, хотя несколько меньшим, чем на участке скв. 477. В верхней части разреза этой скважины изотопный состав метана испытывает очень быстрое изменение с глубиной (рис. 5). В интервале 100 м изотопный состав метана последовательно изменяется более чем на 30‰. На глубине 70—80 м присутствует типичный биохимический метан с $\delta^{13}C$ $-70 \div -77\text{‰}$, что сопоставимо с $\delta^{13}C$ -71‰ , установленном для метана в донных осадках Калифорнийского залива ранее [5]. В непосредственной близости от кровли мощного долеритового силла, расположенного на глубине 160 м, метан обедняется легким изотопом до величины $\delta^{13}C$ $-44,2\text{‰}$, отвечающей термогенному газу. Ниже силла величины $\delta^{13}C$ колеблются в пределах $-50 \div -60\text{‰}$.

Изучение газов в отложениях Калифорнийского залива позволяет сделать следующие выводы.

1. Практически по всей толще исследованных отложений Калифорнийского залива присутствуют газы микробиологического происхождения.

2. Существуют свидетельства участия углекислоты в процессе метанообразования, включая прямую корреляцию изотопных составов CO_2 и CH_4 .

3. Метан, образовавшийся в результате термальной деструкции органического вещества, обеднен легким изотопом. Его изотопный состав совпадает с изотопным составом метана, типичного для зрелых стадий превращения органического вещества, часто сопутствующего нефтям.

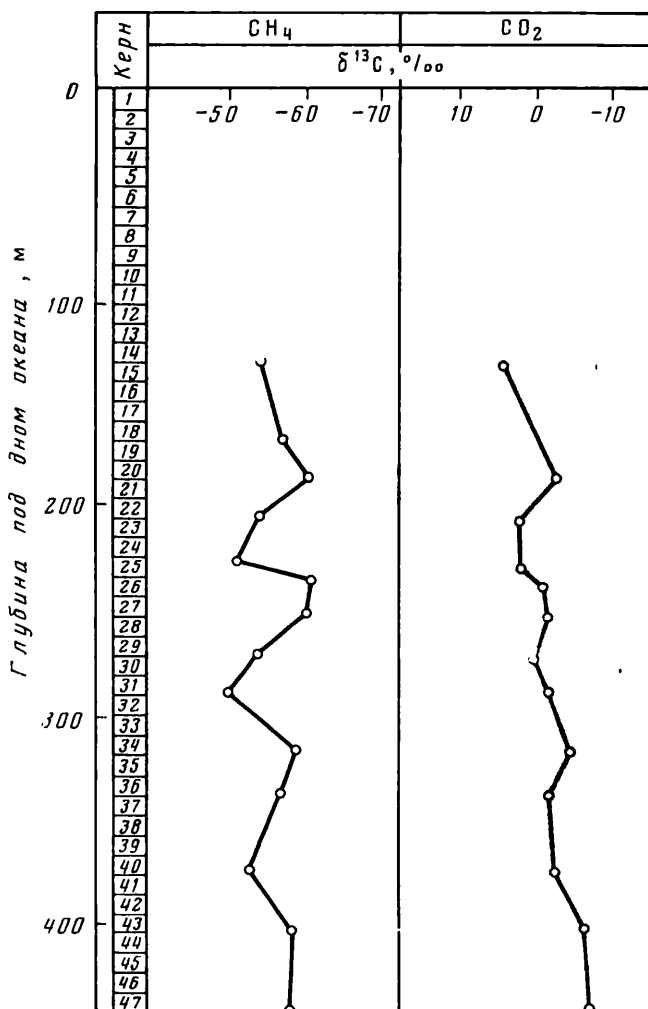


Рис. 5. Изменение изотопного состава углерода CH₄ в разрезе скв. 481 и 481А. Усл. обозн. те же, что и на рис. 2

4. Небольшие интрузии магматического материала не оказывают значительного пертурбирующего влияния на изотопный состав газов в разрезе. По-видимому, лишь установившийся повышенный тепловой поток, пронизывающий всю толщу отложений, способен привести к серьезному изменению состава и поведения газов в разрезе.

5. Роль интрузий более существенна в мобилизации флюидов и развитии миграционных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moore D. G., Curray J. R., Lawler L. A. Tectonics and geological history of the Gulf of California.— CIBCASIO Trans. 3rd., 1978, v. 3, p. 66.
2. Galimov E. M., Kodina L. A., Bogacheva M. P., Shirinsky V. G. Organic Geochemical Studies of samples from DSDP Leg 64 Sites 474, 477, 478, 479 and 481 in the Gulf of California.— In: Initial Reports of Deep Sea Drilling Project. Washington; U. S. Government Printing Office, 1981, v. 64.
3. Einsele G., Gieskes J. M., Curray J. et al. Intrusion of basaltic sills into highly porous sediments and resulting hydrothermal activity.— Nature, 1980, v. 283, p. 441.

4. Galimov E. M., Simoneit B. R. T. Geochemistry of interstitial gases in sedimentary deposits of the Gulf of California, Leg 64.— In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington; U. S. Government Printing Office, 1981, v. 64.
5. Simoneit B. R. T., Mazurek M. A., Brenner S. et al. Organic geochemistry of recent sediments from Guaymas Basin, Gulf of California.— Deep-Sea Res., 1979, v. 26A, p. 879.

Институт геохимии и аналитической
химии АН СССР, Москва,

Калифорнийский университет,
Лос-Анджелес (США)

Поступила в редакцию
14.VIII.1981

VARIATIONS OF CARBON ISOTOPIY OF CH₄ AND CO₂
IN SEDIMENTARY SEQUENCE OF THE GUAYMAS BASIN,
GULF OF CALIFORNIA

GALIMOV E. M., SIMONEIT B. R. T.

Carbon isotopy of CH₄ and CO₂ in sediments of the Guaymas basin (Gulf of California) has been studied. In the holes with high heat flow was determined methane depleted in the light isotope ($\delta^{13}\text{C}$ near to -40%) that is typical for mature stages of transformation of organic material. In the holes with normal thermal gradient methane has microbiological origin. A correlation of isotopic compositions of CH₄ and CO₂ is observed.
