УДК 550.40

ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ В ГАЗГИДРАТСОДЕРЖАЩИХ ОТЛОЖЕНИЯХ РАЙОНА БЛЕЙК АУТЕР РИДЖ (АТЛАНТИЧЕСКИЙ ОКЕАН)

ГАЛИМОВ Э. М., КВЕНВОЛДЕН К.

Исследована распространенность и изотопный состав углерода CH₄ и CO₂ в осадочном разрезе дна океана в районе Блейк Аутер Ридж (Атлантический океан). Образцы газов были отобраны в ходе бурения (скв. 533 во время 76-й экспедиции бурового судна «Гломар Челленджер» по Проекту глубоководного бурения в океане (DSDP). Имеются свидетельства присутствия газа в газгидратной форме. Изотопный состав углерода CH₄ изменяется от —94% в приповерхностных осадках до —66% в нижней части 400-метрового разреза. Параллельно этому происходит изменение изотопного состава CO₂ от —25 до —4%. Наблюдаемые величины δ^{13} С газов, а также тесный параллелизм в изменении их изотопного состава согласуется с представлениям СО₂, происходящей из органического вещества. Таким образом, газгидраты в исследованном океаническом разрезе представлены бизенным CH₄ и CO₂.

Блейк Аутер Ридж — крупная подводная структура, превышающая более чем на 1500 м уровень абиссальной равнины Атлантического океана, — образует выступ континентального подножья к юго-востоку от берега Соединенных Штатов (рис. 1). Считается, что эта структура возникла в позднем кайнозое в результате аккреции полупелагических илов, приносимых встречными течениями [1]. Сейсмическое зондирование показывает наличие на глубине около 600 м ниже дна океана отражающего горизонта (рис. 2), параллельного поверхности дна [2—4]. Этот отражающий горизонт (BSR) наблюдается на площади более 80 000 км² в пределах Блєйк Аутер Ридж [5] и рассматривается как отвечающий подошве зоны газгидратов [3, 4, 6].

Более 10 лет назад, в ходе 11-й экспедиции Проекта глубоководного бурения (Leg11, DSDP) были впервые отобраны образцы керна для исследований природы этого отражающего горизонта [6]. Образцы осадков, поднятые из скважин 102, 103 и 104 (см. рис. 1), пробуренных поперек Блейк Аутер Ридж, показали высокую концентрацию газа [7]. Преобладающим компонентом газа был метан, а остальная часть газа состояла главным образом из CO₂ [8]. Хотя никаких прямых свидетельств присутствия газгидратов не было установлено, высокая концентрация газа и наличие аномального сейсмическогс горизонта (BSR) позволили предположить присутствие газгидратов [6, 7].

Скважина 533 76-й экспедиции Проекта глубоководного бурения (Leg76, DSDP) была пробурена с целью получить геохимические доказательства предполагаемого присутствия газгидратов в осадках Блейк Аутер Ридж. Геохимическая программа включала, в частности, подробное изучение газа, выделяемого из кернов. В этой работе мы фокусируем внимание на закономерностях изменения содержания и изотопного состава СН₄ и CO₂ в разрезе Блейк Аутер Ридж в связи с вопросом о происхождении этих газов.

Один из авторов (К. Квенволден) участвовал в 76-м рейсе бурового судна «Гломар Челленджер», отбирал газы и производил первичное изучение их непосредственно на борту судна. Изотопный анализ СН, и СО₂ осуществлялся в ГЕОХИ АН СССР по методике, которая была применена для разделения и изучения газов из скважин DSDP в предшествующей работе Э. М. Галимова и Б. Симонейта [9, 10].



Рис. 1. Карта, показывающая расположение участков 533 (76-я экспедиция), 102, 103, 104 (11-я экспедиция). Показана территория распространенности BSR [5] 1 — область распространенности газгидратов; 2 — изолинии глубин окезна





МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИИ

Газ отбирали из керноотборника сразу после подъема его на борт судна. В процессе расширения газ образовывал в рыхлом керне пустоты (карманы), которые можно было наблюдать сквозь прозрачную пластиковую стенку керноотборника. Стенку протыкали иглой, снабженной вентилем, и солержимое газонаполненного кармана перепускали в небольшую предварительно откаченную пробирку с пробкой (вакутейнер) объемом ~20 см³. Следует отметить, что вакутейнеры иногда содержали остаточный воздух, что влияло на точность волюметрии выделяемых газов.

Подробности методики отбора образцов, в том числе газа, на буровом судне «Гломар Челленджер» описаны в работе [11]. Хроматографическое исследование газов на борту судна началось с 1976 года (47-й рейс [12] и 50-й рейс [13]). С тех пор процедура анализа и применяемая техника практически не изменилась.

Концентрации CH₄ и CO₂ измеряли на борту судна на хроматографе типа Carle Model 800 с катарометром и колонкой (¹/₈ дюйма×5 футов), заполненной 8%-ным карбоваксом 1540 на анахроме ABC до 100 меш. Температуры в колонке поддерживали на уровне 40° С. Для анализа из вакутейнера отбирали образец объемом 250 мкл. Площади пиков на хроматограммах измеряли при помощи интегратора CSI Моdel 38, из величин которых вычисляли концентрации.

Этан (C₂H₆), пропан (C₃H₈), изобутан (*i*-C₄H₁₀), нормальный бутан (*n*-C₄H₁₀), изопентан (*i*-C₅H₁₂) и нормальный пентан (*n*-C₅H₁₂) анализировали на хроматографе Hewlett-Packard 5711, оборудованном двойным пламенно-ионизационным детектором. Анализы проводили на колонке размером ¹/₈ дюйма×4 фута, выполненной сферосилом 40—100 меш, соединенной с колонкой размером ¹/_в дюйма×12 футов, заполненной 20% OV 101 на анахроме AS 100—110 меш. Температуру колонки программировали от 70 до 200° С со скоростью 8° С/мин. В хроматограф вводили 5 мл газа из вакутейнера. Газ пропускали через охлаждаемую петлю (¹/₉ дюйма×8 дюймов), заполненную активированным алюминием 60-80 меш (F-1), снабженную восьмироликовым, двухпозиционным вентилем. Петлю охлаждали до -70°С в ванне с жидким изопропанолом. После двухминутной выдержки, в течение которой метан и воздух выдувались потоком гелия, вентиль перекрывали, петлю нагревали до 90°С в вание с горячей водой, и образец, содержащий смесь тяжелых газообразных углеводородов, следующим поворотом вентиля вводили в хроматограф. Площади пиков, отвечающие разным углеводородам, измеряли при помощи интегратора CSI Model 38, и концентрации определяли из этих величин.

После завершения 76-го рейса вакутейнеры с образцами газов были пересланы в лабораторию геохимии углерода ГЕОХИ АН СССР. Для определения изотопного состава раздельно СН₄ и СО₂, последнюю «связывали» гидроокисью бария, вводимой непосредственно в вакутейнер. Затем СН₄ переводили в вакуумную систему, где сжигали на окиси меди при 800° С с последующей процедурой очистки от закиси азота, воды и пр. Полученную двуокись углерода анализировали на масс-спектрометре. СО₂ из образца газа, предварительно «связанная» гидроокисью бария, высвобождалась под действием ортофосфорной кислоты и также апализировалась на масс-спектрометре. Изотопный состав углерода измеряли на масс-спектрометре VARIAN-MAT-230 с точностью ±0,01%. Результаты представлены в виде величин δ¹²С (⁰/₀₀), отнесенных к стандарту.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На участке 533 были пробурены две скважнны: первая (скв. 533) с непрерывным отбором керна (при помощи гидраелического пробоотборника) от поверхности дна до глубины 168 м ниже дна океана; вторая (скв. 533А) — метолом вращательного бурения с отбором керна, начиная с 57 м и непрерывным отбором — со 143 до 399 м. Керны из близповерхностных отложений (от 0 до 25 км) содержали недостаточное количество газа. Поэтому образцы из этого интервала не удалось отобрать. В интервале от 25 до 50 м газ в кернах встречался спорадически, а глубже 50 м в большинстве кернов наблюдались газонаполненные карманы, из которых отбирали образцы газа для анализа.

На рис. З показано изменение концентрации СО₂, СН₄, С₂Н₆ и суммы более тяжелых углеводородов от С₃Н₈ до С₅Н₁₂ [\sum (С₃---С₅) с глу-

Керн	Глубина ниже уровня моря, м	CH₄		CO2	
		ođ.%	δ¹³C, ⁰/00	06.%	δ ¹³ C, ⁰ / ₀₀
533.9.1 533.9.2 533.11.1 533.15.2 533.16.3 533.17.2 533.21.1 533.21.1 533.22.1 533.22.2 533.23.2 533.24.2 533.24.2 533.24.2 533.29.1 533.30.2 533.30.2 533.31.2 533.32.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.33.1 533.34.1 533.34.2 533.4.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.5 533A.11.5 533A.11.5 533A.11.5 533A.11.5 533A.11.5 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.11.4 533A.12.6 533A.21.6 533A.22	$ \begin{array}{ } 24,9-26,4\\ 26,4-27,9\\ 33,9-35,4\\ 53,0-54,5\\ 58,0-59,5\\ 61,0-62,5\\ 64,5-66,0\\ 73,0-74,5\\ 77,5-79,0\\ 82,0-83,5\\ 88,0-89,5\\ 92,5-94,0\\ 97,0-98,5\\ 100,0-101,5\\ 106,0-107,5\\ 112,0-113,5\\ 113,5-115,0\\ 119,5-121,0\\ 124,0-125,5\\ 127,0-128,5\\ 131,5-133,0\\ 136,0-137,5\\ 146,5-148,0\\ 151,0-152,5\\ 153,5-154,0?\\ 154,0?-154,5\\ 157,5-159,0\\ 160,0-161,5\\ 164,5-166,0\\ 154,0?-154,5\\ 157,5-275,0\\ 237,5-239,0\\ 258,0-259,5\\ 273,5-275,0\\ 289,5-291,0\\ 303,5-304,0\\ 312,0-348,5\\ 353,0-379,5\\ 392,5-394,0\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 4\\ 10\\ 7\\ 80\\ 5\\ 880\\ 90\\ 99\\ 72\\ 76\\ 60\\ 97\\ 476\\ 69\\ 85\\ 49\\ 835\\ 835\\ 80\\ 57\\ 70\\ 63\\ 41\\ 77\\ 82\\ 84\\ 76\\ 81\\ 48\\ 70\\ 95\\ 49\\ 71\\ 77\\ 82\\ 84\\ 76\\ 81\\ 48\\ 70\\ 95\\ 97\\ 69\\ 71\\ 82\\ 81\\ 70\\ 81\\ 81\\ 70\\ 81\\ 81\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 80\\ 70\\ 81\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 70\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 80\\ 8$	$\begin{array}{c} -93,8\\ -89,3\\ -91,3\\ -84,0\\ -81,6\\ -81,3\\ -80,6\\ -79,7\\ -79,2\\ -78,9\\ -78,9\\ -778,9\\ -778,9\\ -775,0\\ -76,7\\ -76,7\\ -75,4\\ -775,0\\ -775,4\\ -775,0\\ -772,3\\ -772,3\\ -71,8\\ -71,2\\ -70,1\\ -67,4\\ -68,6\\ -66,5\\ -66,5\\ -66,5\\ -66,7\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -66,6\\ -66,7\\ -66,9\\ -65,9\\ -66,19\\ -66,19\\ -65,9\\ -66,19\\ -66,19\\ -66,19\\ -66,19\\ -65,1$	0,0,3,8,3,7,8,5,9,1,1,3,3,5,4,3,9,4,2,5,5,4,2,9,5,5,7,4,5,8,5,7,7,8,8,3,8,3,2,4,5,6,4,2,2,6,0,1,0,1,1,1,2,1,1,1,1,1,1,1,1,2,2,2,1,4,2,2,4,3,1,0,4,1,3,5,9,7,4,5,9,0,4,6,6,6,5,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0	$\begin{array}{c} -24,5 \\ -23,4 \\ -17,4 \\ -14,5 \\ -23,4 \\ -17,4 \\ -14,5 \\ -23,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -12,7 \\ -24,8 \\ -24,6 \\ -9,5 \\ -7,8 \\ -7,6 \\ -9,5 \\ -7,8 \\ -7,6 \\ -7,2 \\ -5,8 \\ -7,6 \\ -7,2 \\ -5,8 \\ -7,6 \\ -7,2 \\ -5,8 \\ -7,6 \\ -7,2 \\ -5,8 \\ -7,6 \\ -7,2 \\ -5,9 \\ -4,6 \\ -5,9 \\ -4,6 \\ -2,4 \\ -4,2 \\ -5,0 \\ -4,5 \\ -5,0 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -6,0 \\ -3,5 \\ -2,0 \\$

Концентрация и изотопный состав углерода CH₄ и CO₂ (Блейк Аутер Ридж, участок 533)

биной. Концентрация C_2H_6 , $\sum (C_3-C_5)$, а также CO_2 нарастает с глубиной. В таблице содержатся результаты измерений содержаний CH_4 и CO_2 в исследованных пробах газа. Общая концентрация этих газов изменяется от 4,2 до 99,2%. Остальное составляет воздух, который частично представляет остаточный воздух вакутейнера, частично — воздух, захваченный в процессе отбора керна и во время анализа. Поэтому величины концентраций CH_4 и CO_2 являются полуколичественными и относительными, но наблюдаемые тренды с глубиной, по-видимому, являются реальными. Содержание CH_4 изменяется от 4 до 98%, причем ниже 50 м концентрация CH_4 по всему разрезу, за исключением трех случаев, превышает 47%. CO_2 имеет значительно меньшую распространенность: от 0,2 до 10%. Ниже 50 м концентрация CO_2 , за исключением четырех случаев, везде выше 1% и обнаруживает тенденцию к нарастанию с глубиной.



Рис. 3. Изменение концептрации СН₄, С₂Н₆, суммы С₃Н₆, *i*-С₄H₁₀, *n*-С₄H₁₀, *n*-С₄H₁₀, *n*-С₅H₁₂, а также СО₂ с глубиной скважины на участке 533



Рис. 4. Вариации изотопного состава углерода СН₄ и СО₂ в разрезе участка 533

В таблице представлены также результаты изотопных анализов. На величину $\delta^{13}C_{CH_4}$ присутствие воздуха практически не влияет. Однако величина $\delta^{13}C_{CO_2}$ в некоторой степени может быть изменена примесью воздушной CO₂, особенис в образцах из верхних 60 м осадков, где воздух составляет до 90% газа. В этих образцах 10—15% CO₂ может иметь атмосферное происхождение ($\delta^{13}C_{CO_2} - 7^{0}/_{00}$). Поэтому, например, углерод CO₂ приповерхностного образца может быть на 2—3°/₀₀ легче, чем дает измерение (—24,50°/₀₀). Величина $\delta^{13}C_{CH_4}$ увеличивается от —94°/₀₀ на глубине 25 м до —66°/₀₀ на глубине 399 м. Увеличение имеет систематический, хотя и не линейный характер до глубины ~250 м, ниже которой величина $\delta^{13}C_{CH_4}$ остается более или менее постоянной и —66°/₀₀. Величины $\delta^{13}C_{CO_2}$ также увеличиваются с глубиной и следуют тренду, который обнаруживает тесный параллелизм с трендом величин $\delta^{13}C_{CH_4}$. Изотопный состав CO₂ изменяется от приблизительно —25 до $-4^{\circ}/_{00}$. Различие между изотопным составом CH₄ и CO₂ постепенно уменьшается: от 68°/₀₀ в приповерхностных образцах до 61°/₀₀ в более глубоких осадках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бурение в 76-м рейсе «Гломар Челленджер» обещало весьма благоприятную возможность для изучения гидратной формы газа в океанических осадках. Скважины 533 и 533А расположены на участке, где глубина океана составляет 3184 м, недалеко от сводовой части структуры Блейк Аутер Ридж, ~50 км к северо-западу от скважины 102, 103 и 104 (рис. 1), где ранее огмечались высокие концентрации метана [6, 7]. Сейсмический профиль, пересекающий участок 533, подтверждает наличне аномального отражающего горизонта (рис. 2) Изменения температур в скважине дало величину 19°C на глубине 399 м при геотермальном градненте 36°/км [14]. Таким образом, давления и температуры на этом участке находятся в пределах поля стабильности гидратной формы СН. [15]. Поэтому высокая концентрация СН. в осадках скв. 533 и 533А не была сюрпризом. Гораздо сложнее обстоит, однако, дело с прямыми наблюдениями газгидратов. Фактически только в одном случае удалось наблюдать небольшой, размером около 25 см³, фрагмент осадка, содержащий газгидрат. Осадок был поднят с глубины 238 м. В других случаях только разрывы в осадках (особенно в кернах с глубин от 152 до 240 м) могли свидетельствовать о присутствии газгидратов, распавшихся во время подъема керна [16]. Газгидраты на этом участке, вероятно, распространены неравномерно и тонко диспергированы в осадке. СН, и СО2, наблюдаемые в осадках, могут быть связаны с газгидратами, но как и в какой части, остается неизвестным. Точно также не ясно, связаны ли с газгидратами углеводороды, более тяжелые, чем СН₄.

Чрезвычайно изотопно-легкий метан (δ¹³C_{сн,} до —94⁰/₀₀) в приповерхностных образцах имеет определенно микробиологическое происхождение [17], а весьма изотопно-легкая CO₂ (до —25⁰/₀₀), по-видимому, образовалась путем окисления органического вещества. Изотопный состав последнего в скв. 533 характеризуется величинами от —21 до —25⁰/₀₀ [18].

Тесный параллелизм в распределении величин $\delta^{13}C_{ch}$, и $\delta^{13}C_{co_2}$ по разрезу скв. 533 и 533А согласуется с представлением об образовании СН₄ в анаэробных условиях за счет микробиологического восстановления CO₂ [19]. Считается, что это происходит следующим образом: CO₂, первоначально генерированная в процессе сульфатредукции за счет органического вещества, становится исходной для образования CH₄ после исчерпания сульфата. CO₂ должна иметь на этой стадии изотопный состав, близкий к изотопному составу органического вещества, т. е. от —20 до —25°/₀₀. Образование CH₄ из CO₂ происходит со значительным изотопным фракционированием, приводящим к обогащению CH₄ изотопом ¹²C на 60—70°/₀₀ отпосительно CO₂. По мере течения этого процесса CO₂ должна обедняться изотопом ¹²C, как следствие, должно происходить также обеднение легким изотопом CH₄.

Если бы этот процесс был единственным, то из соображений изотопного баланса следовало бы ожидать уменьшение концентрации СО2 с глубиной при увеличении в ней содержания изотопа ¹³С. Однако, напротив, концентрация СО₂ в осадках скв. 533 с глубиной увеличивается. Кроме того, наблюдаемое асимптотическое приближение величин δ¹³С_{сн}, и δ¹³С_{со2} к значениям —66 и —4⁰/₀₀ соответственно с этой точки зрения не имеет оснований. Скорость изменения величин б¹³Ссн, и б¹³Ссо₂. скорее должна была бы возрастать, а не уменьшаться с глубиной, если бы дело сводилось к престому превращению СО2 в СН4. Поэтому процесс, очевидно, является более сложным, чем это представляется, и, как минимум, должен включать дополнительную генерацию СО₂ в ходе формпрования СН4.

Различие между величинами δ¹³С для CH₄ и CO₂ в осадках на данной глубине постепенно уменьшается от 68% в приповерхностных осадках до ~61°/00 в нижней части скважины. Уменьшение, вероятно, является отражением температурной зависимости изотопного эффекта.

Включение СН₄ и СО₂ в состав газгидрата, по-видимому, не отражается непосредственно на их изотопном составе. Однако будучи связанными в гидратной форме, газы в меньшей степени способны мигрировать из осадка. Обычно метан, накапливающийся в породе, представляет продукт разных стадий газогенерации. На самой ранней стадии образуется наиболее изотопно-легкий СН,, на более поздних он все более обедняется легким изотопом. Метан ранней генерации утрачивается породой в ходе ее геологической истории, но в газгидратной форме он может быть удержан. Поэтому можно ожидать, что последний при прочих равных условиях, будет обогащен изотопом ¹²С.

Весьма легкий углерод метана (б ¹³С -94⁰/₀₀), зарегистрированный в приповерхностных осадках скв. 533, может быть результатом сочетания нескольких обстоятельств. Во-первых, источником углерода метана здесь является изотопно-легкая CO₂ (б¹³C -25⁹/₀₀), формирующаяся в процессе сульфатредукции. Во-вторых, низкая температура, характерная для приповерхностных осадков дна океана, предполагает максимальный характер дейструющих изотопных эффектов. В-третьих, присутствие газгидрата может предотвратить утрату метана самой ранней генерации, способствуя тем самым максимальной обогащенности газа легким изотопом.

ЛИТЕРАТУРА

- Heezen B. C., Hollister C. D., Ruddiman W. F. Shaping of the continental rise by deep geostrophic contour currents.— Science, 1966, v. 152, p. 502.
 Markl R. G., Bryan G. M., Ewing J. I. Structure of the Blake-Bahama Outer Ridge.— J. Geophys. Res., 1970, v. 75, p. 4539.
 Tucholke B. E., Bryan G. M., Ewing J. I. Gas-hydrate horizons detected in seismic profile data from the western North Atlantic.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1977, v. 61, p. 608.
- v. 61, p. 698.
 4. Shipley T. H., Houston M. H., Buffler R. T. et al. Seismic reflection evidence for widespread occurrence of possible gas hydrate horizons on continental slopes and

- widespread occurence of possible gas hydrate horizons on continental slopes and rises.— Amer. Assoc. Petrol. Geologists Bull., 1979, v. 63, p. 2204.
 5. Dillon W. P., Grow J. A., Paull C. K. Unconventional gas hydrate seals may trap gas off souheast U. S.— Oil and Gas J., 1980, v. 78, Ne 1, p. 124.
 6. Ewing J. I., Hollister C. H. Regional aspects of deep sea drilling in the western North Alantic.— In: Init. Reports DSDP, Washington, 1972, v. 11, p. 951.
 7. Lancelot Y., Ewing J. I. Correlation of natural gas zonation and carbonate diagenesis in Tertiary sediments from the north-west Atlantic.— In: Init. Reports DSDP. Washington, 1972, v. 11, p. 791.
 8. Claypool G. E., Prestey B. J., Kaplan I. R. Gas analysis of sediment samples from Legs 10, 11, 13, 14, 15, 18 and 19.
 9. Galimov E. M., Sumoneit B. R. T. Geochemistry of interstitial gases in sedimentary deposits of the Gulf of California, Leg 64.— In: Init. Reports DSDP, Washington, 1982, v. 64, p. 781.

- 1982, v. 64, р. 781. 10. Галимов Э. М., Симонейт Б. Вариации изотопного состава углерода СН₄ и СО₂. в осадочном разрезе бассейна Гуаймас (Калифорнийский залив).— Геохимия, № 7, 1982, c. 1027.
- 11. Галимов Э. М., Кодина Л. А. Исследование органического вещества и газов в оса-
- дочной толще дна Мирового океана. М.: Наука, 1982. 220 с. 12. Whelan J. K. C₁ to C₇ hydrocarbons from IPOD Holes 397 and 397A.— In: Init. Reports DSDP, Washington, 1979, v. 47, Pt. 1. p. 531.

- 13. Galimov E. M., Chinenov V. A., Ivanov Y. N. Isotopic composition of methane carbon and the relative content of gaseous hydrocarbons in the deposits of the Moroccan Basin of the Atlantic ocean, DSDP Sites 415 and 416.— In: Init. Reports DSDP, Washington, 1980, v. 50, p. 615.
- 14. Sheridan R. E., Gradstein F. et al. Site chapter, Site 533 In: Init. Reports, DSDP,

- Sheridan R. E., Gradstein F. et al. Site chapter, Site 533.— In: Init. Reports, DSDP, Washington, 1983, v. 76.
 Katz D. L., Cornell D., Kobayshi R. et al. Handbook of Natural Gas Engineering. New York; McGraw-Hill, 1959. 802 p.
 Kvenvolden K. A., Branard L. A. Gas Hydrates at Site 533, DSDP, Leg 76.— In: Init. Reports DSDP, Washington, 1983, v. 76.
 Rosenfeld W. D., Silverman S. R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane.— Science, 1959, v. 130, p. 1658.
 Brooks J. M., Barnard L. A., Wiesenburg D. A. et al. Molecular and isotopic compositions of hydrocarbons at Site 533, DSDP Leg 76.— In: Init. Reports. DSDP, Washington, 1983, v. 76. shington, 1983, v. 76.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва Геологическая служба США (Калифорния, Менло-Парк)

Поступила в редакцию. 22.XI.1982

GEOCHEMISTRY OF GASES IN THE GASHYDRATE-BEARING SEDIMENTS OF THE BLAKE OUTER RIDGE AREA, ATLANTIC OCEAN

GALIMOV E. M., KVENVOLDEN K.

Distribution and isotopic composition of carbon of CH₄ and CO₂ in the sedimentary sequence of the sea floor at the Blake Outer Ridge area, Atlantic Ocean, have been studied. Gas sampling was made in the process of drilling of the hole 533 during 76 leg of the drillship Glomar Challenger (DSDP). Some evidences of presence of the gases in the gashydrate form were obtained. Isotopic composition of carbon of CH4 varies from - 94% in the near-surface sediments to $-66^{\circ}/_{\circ\circ}$ in lower part of the 400-meters sequence. In parallel with this variation the isotopic composition of CO_2 varies from -25 to $-4^{\circ}/_{00}$. The observed values of δ^{13} C of the gases and close parallelism of their variations are in accordance with the conception of formation of CH₄ as the result of microbiological reduction of CO₂ which was derived from organic matter. Thus gashydrates in the studied sea-floor sequence are presented by biogenic CH₄ and CO₂.